硅基 PZT 热释电厚膜红外探测器的研制

曹家强¹,吴传贵¹,彭强祥¹,罗文博¹,张万里¹,王书安²

(1. 电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室,四川 成都 610054;2. 四川汇源科技股份有限公司,四川 成都 610054)

摘 要:在(100)单晶 Si 衬底上,采用 MEMS 工艺和丝网印刷方法制作了锆钛酸铅(PZT)厚膜热释电 红外探测器,深入研究了 PZT 厚膜材料的制备方法与器件加工工艺。采用四甲基氢氧化铵(TMAH)溶 液腐蚀 Si 衬底制备硅杯结构。为防止 Pb 和 Si 相互扩散,在 Pt 底电极与 SiO₂/Si 衬底之间通过射频反 应溅射制备了 Al₂O₃ 薄膜阻挡层。采用丝网印刷在硅杯中制备了 30 µm 厚的 PZT 材料,并用冷等静压 技术提高厚膜的致密度,实现了 PZT 厚膜在 850 ℃的低温烧结。PZT 厚膜在 1 kHz、25 ℃下的相对介电 常数与损耗角正切分别为 210 和 0.017 动态法测得热释电系数为 1.5×10^{-8} Ccm⁻²K⁻¹。最后制备了敏感元 为 3 mm×3 mm 的单元红外探测器,使用由斩波器调制的黑体辐射,在调制频率为 112.9 Hz 时测得器 件的探测率达到最大值 7.4×10⁷ cmHz^{1/2}W⁻¹。

关键词: PZT 厚膜; 红外探测器; 丝网印刷; MEMS 中图分类号: TN215 文献标志码: A 文章编号: 1007-2276(2011)12-2323-05

Preparation of Si-based PZT pyroelectric thick film infrared detector

Cao Jiaqiang¹, Wu Chuangui¹, Peng Qiangxiang¹, Luo Wenbo¹, Zhang Wanli¹, Wang Shu'an²

 State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China; 2. Sichuan Huiyuan Science & Technology Co. Ltd, Chengdu 610054, China)

Abstract: Lead zirconate titanate (PbZr_{0.3}Ti_{0.7}O₃) thick films and single element detectors for pyroelectric applications were fabricated on Si (100) substrates by MEMS and screen-printing technology. The preparation method and device processing technology were studied in detail. Firstly, the silicon-cup was etched by tetra-methyl ammonium hydroxide (TMAH) solution. Secondly, the Al₂O₃ barrier layer was prepared to prevent Si diffusion between PZT/Si through reactive radio frequency (RF) sputtering. Cool isostatic pressing experiments were conducted in order to increase the density of PZT thick films. Finally, the PZT ceramic thick films about 30 μ m were achieved at a low sintering temperature about 850 °C. The dielectric permittivity and loss angle tangent tested at 1 kHz under 25 °C were 210 and 0.017 respectively. By using dynamic current method, pyroelectric coefficient of the PZT thick film was determined to be

收稿日期:2011-04-11; 修订日期:2011-05-26

基金项目:工业与信息化部电子信息产业发展基金(2010301)

作者简介:曹家强(1986-),男,硕士生,主要从事非制冷红外探测器的研究。Email:caojiaqiang815@163.com

导师简介:吴传贵(1979-),男,副教授,博士,主要从事电子薄膜与集成器件的教学和研究工作。Email:cgwu@uestc.edu.cn

 1.5×10^{-8} Ccm⁻²K⁻¹. The detectivity of detector with 3 mm ×3 mm area was measured by mechanically chopped blackbody radiation as the function of frequency. The results show that the single element detector obtains its maximum detectivity 7.4×10^7 cmHz^{1/2}W⁻¹ at 112.9 Hz.

Key words: PZT thick film; infrared detector; screen-printing; MEMS

0 引言

PZT 材料具有优异的铁电、压电、热释电性能, 广泛用于制备各种传感器、换能器与驱动器。作为常 用的热释电材料,PZT 陶瓷、薄膜、厚膜的制备与应 用技术在近几十年得到了大量研究^[1-3]。

在某些领域中,如测量大功率激光器的辐射功 率时,常要求热释电探测器具有较大的敏感面积,这 对热释电材料与器件的制备技术提出了更高的要 求。传统陶瓷材料虽具有良好性能,但在制作器件 时,需经过减薄、抛光、刻蚀等处理,工艺技术难度 大,成品率低,导致器件成本偏高,在制作大面积探 测器时更为困难。薄膜制备技术虽然加工精度高,但 难以制备出高质量的大面积器件^[4]。丝网印刷作为一 种传统的厚膜制备技术,其工艺过程简单,成膜面积 大,成本低,易于批量生产,制备出的厚膜性能与陶 瓷材料接近,在制作大面积红外探测器时更具优势。 随着 MEMS 技术的发展与成熟,人们开始采用硅基 片来制备 PZT 热释电厚膜,以实现大批量、高精度、 低成本的热释电红外探测器^[5-6]。

文中采用 MEMS 技术和丝网印刷方法在硅基 片上制备了敏感元面积为 3 mm×3 mm 的 PZT 热释 电厚膜与器件,研究了材料的显微结构、介电性能、 热释电性能与单元器件的红外探测性能。

1 实验方法

1.1 PZT 浆料的配置

实验选用商品 PZT 粉料(日本林化学)作为主 要原料。为了避开 PbZrO₃-PbTiO₃ 二元体系中的各个 相变区域,减小压电信号的干扰,使器件可以稳定工 作在较宽的温度范围内,选用 PbZr_{0.3}Ti_{0.7}O₃ 粉料。加 入各 3 mol%的 Li₂CO₃、Bi₂O₃ 作为助烧剂,将粉体球 磨 6 h,使其混合均匀。以松油醇、乙基纤维素作为有 机载体,将粉体与载体按质量比 2:1 混合,球磨 24 h, 制得厚膜浆料^[7]。 1.2 红外探测器的制作

探测器制作流程如图1所示。

(1) 将双面抛光的 (100) 晶向的 n-Si 基片清洗干 净,高温热氧化生长一层 SiO₂ 薄层,厚度约为 500 nm。

(2) 在硅片的一面利用光刻工艺开出 4 mm×4 mm 的腐蚀窗口,以 49 %的 HF 溶液:NH4F:去离子水= 3 ml:6g:10 ml 的比例配制出 BOE 溶液,将做好光刻 胶掩膜的 Si 片置入 BOE 溶液中腐蚀 15 min,得到以 SiO₂ 为掩膜的腐蚀窗口。



Fig.1 Schematic diagram of detector fabrication process

(3) 配置 25 wt.% 的 TMAH 溶液对基片进行各向异性腐蚀,按 3 g/100 ml 的比例加入(NH₄)S₂O₀,溶液温度为 80 ℃,腐蚀时间 1 h,用台阶仪测得硅杯深度约为 30 μm。

(4) 在硅杯面热氧化生长一层 SiO₂ 热绝缘薄层,厚度约为1μm。

(5) 在硅杯面射频反应溅射 Al₂O₃ 薄膜作为 Pb

与 Si 的扩散阻挡层^[8],工艺参数如表 1 所示。

表1 射频反应溅射工艺参数

Tab.1 Technological parameters of reactive

DE		
KF.	sputtering	

Target	Sputter gas	Reactive gas	Sputter pressure / Pa	Sputter power / W	Tempera- ture / °C
Al	Ar	O_2	0.5	120	30

(6) 在 Al₂O₃ 阻挡层上直流溅射 Pt/Ti 底电极,Ti 膜和 Pt 膜的厚度分别为 30 nm 和 200 nm。

(7) 在硅杯上丝网印刷 PZT 浆料,静置流平一段 时间后放入烧结炉中缓慢加热至 400℃,烘干 30 min。

(8) 冷等静压烘干成型后的 PZT 厚膜,压强为 300 MPa,保压时间 30 s。

(9) 将 PZT 厚膜放入烧结炉中,在 850 ℃下烧结,保温时间 30 min。

(10) 在厚膜上直流溅射 Ni/Cr 上电极, 厚度约为 200 nm, 面积为 3 mm×3 mm。

(11) 将制备的厚膜在 150 ℃下极化 15 min,极 化场强为 5 MV/m。

(12)激光刻蚀单元器件的隔离槽与背面硅杯热<
绝缘结构。刻蚀用激光器采用 LM-22 型 YAG 激光器,激光波长为1064 nm,刻蚀功率为10W,重复频率为1.343 kHz。

2 结果与讨论

2.1 PZT 厚膜材料

图 2 是 Al₂O₃ 薄膜和 PZT 厚膜的 XRD 图谱。在 Al₂O₃ 薄膜的 XRD 图谱中没有衍射峰出现,说明 Si 基片上射频反应溅射的 Al₂O₃ 为无定型的非晶结构。 通过 PZT 厚膜的 XRD 图谱,可以看到,经过 850 ℃ 烧结 30 min 后的 PZT 为钙钛矿结构,无焦绿石相。



图 3 和图 4 分别为 PZT 厚膜截面的 SEM 照片 和 EDS 能谱图。观察底电极的情况发现, Al₂O₃ 扩散 阻挡层与 Pt/Ti 底电极同基片与厚膜的附着性良好, 没有明显的穿孔与扩散反应。烧结后的 PZT 晶化良 好, 孔洞较少, 致密度较高。对样品截面做 EDS 分 析, 发现厚膜中不存在 Si 元素, 说明射频反应溅射 制备的 Al₂O₃ 薄膜能够有效阻挡 Si 扩散。

PZT 厚膜的介电性能采用高精度 LCR 阻抗分 析仪 HP4284 A 来测试,测得厚膜在 1 kHz、25 ℃下的 相对介电常数与损耗角正切为 210 与 0.017。



图 3 PZT 厚膜的 SEM 截面图 Fig.3 Cross-sectional SEM image of PZT thick film



2.2 器件的热释电响应

PZT 厚膜的热释电系数采用动态法测试⁽⁹⁾。实际 测试采用基准温度 25℃,变温周期 1 min,幅值 1℃的 正弦交变温度,得到热释电电流信号为余弦曲线,测试 结果如图 5 所示。由器件敏感元面积 3 mm×3 mm 计算



得到 PZT 厚膜的热释电系数为 1.5×10⁻⁸ Ccm⁻²K⁻¹。

器件探测率的测试采用由斩波器调制的黑体辐射。黑体温度为 500K,器件表面与辐射源间距 8.5 cm, 响应信号经过放大器,由示波器输出,器件噪声由锁 相放大器测出,器件的探测率 *D** 由响应信号、噪 声、器件尺寸与测试系统的参数计算得到,探测率 *D** 的计算式为:

$$D^* = \frac{\sqrt{A_{\rm D}}\Delta f}{P} \frac{V_{\rm s}}{V_{\rm N}} \tag{1}$$

式中: $A_{\rm D}$ 为探测器的敏感面积; Δf 为系统的等效噪 声带宽; $V_{\rm s}$ 为响应信号电压; $V_{\rm N}$ 为噪声电压。 $V_{\rm s}$ 与 $V_{\rm N}/\sqrt{\Delta f}$ 的值可直接由锁相放大器测出。P代表探 测器吸收的红外辐射功率,可由下式计算:

$$P = C_{\rm RMS} \frac{\varepsilon \sigma (T_{\rm BB}^4 - T_{\rm C}^4)}{\pi d^2} A_{\rm S} A_{\rm D}$$
(2)

表 2 列出了上式中各物理量代表的含义以及实 验的测试参数。

表 2 各物理量代表的含义及测试参数

Tab.2 Meaning of the physical quantities and test parameters

Physical quantity	Meaning	Value	Unit
$C_{\rm RMS}$	Conversion factor of power's RMS	0.447	
ε	Blackbody emissivity	0.98	
σ	Boltzmann constant	5.67×10^{-12}	Wcm ⁻² K ⁻⁴
$T_{\rm BB}$	Blackbody temperature	500	К
$T_{\rm C}$	Chopper surface Temperature	298	К
d	Distance of detector and aperture	8.5	cm
$A_{\rm S}$	Diaphragm opening area	0.096	cm^2
$A_{\rm D}$	Sensing area	0.04	cm^2

图 6 是 PZT 热释电厚膜红外探测器的红外响应 波形图。图中的余弦曲线为探测器的电压响应,方波 信号为斩波器的频率信号。由图可见,探测器的输出 电压与斩波器同频率变化,因此,探测器的电压响应 是由 PZT 厚膜的热释电引起的光电响应曲线。

根据实验数据, 计算出单元探测器的探测率 *D** 在调制频率为112.9 Hz 时达到最大值 7.4×10⁷ cmHz^{1/2}W⁻¹。由测试结果可知, MEMS 工艺和 丝网印刷方法制备的 PZT 热释电厚膜与单元探测 器具有良好的性能,能够满足红外探测应用的需要。



Fig.6 Voltage response of single element detector

3 结论

采用MEMS 工艺和丝网印刷方法制备了大面积 的 PZT 热释电厚膜与单元红外探测器。通过射频反 应溅射制备的 Al₂O₃ 薄膜作为 PZT/ Si 的扩散阻挡层 具有良好的特性,冷等静压技术能有效提高厚膜的 致密度,降低厚膜的烧结温度。厚膜在 1 kHz、25 ℃下 的相对介电常数与损耗角正切分别为 210 与 0.017, 厚膜的热释电系数为 1.5×10⁻⁸ Ccm⁻²K⁻¹,在调制频 率为 112.9 Hz 时,单元器件的探测率达到最大值 7.4×10⁷ cmHz^{1/2}W⁻¹。实验结果表明,由丝网印刷法制 备的硅基 PZT 热释电厚膜单元器件具有良好的性 能,能够满足大面积热释电红外探测器的应用要求。

参考文献:

- [1] Zhang Yan, Wang Nili, Sun Jinglan, et al. New AlGaN/PZT ultraviolet/infrared dual-band detector [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2009, 38(2): 210–212. (in Chinese)
 张燕, 王妮丽, 孙璟兰, 等. 新型的 AIGaN/PZT 材料紫外/红 外双波段探测器[J]. 红外与激光工程, 2009, 38(2): 210–212.
- [2] Meng Xiangjian, Han Li, Sun Jinglan, et al. Stable pyroelectric coeifcient induced from self-polarization in solgel derived 0.7 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3})03-0.3 PbTiO₃ thin films
 [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2009, 38(6): 964–965. (in Chinese)

孟祥建,韩莉,孙璟兰,等. 0.7 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})03-0.3 PbTiO₃ 薄膜中自极化效应诱导的稳定热释电系数 [J]. 红外与激 光工程,2009,38(6):964-965.

2327

- [3] Chang C C, Tang C S, Integrated pyroelectric infrared sensor with a PZT thin film[J]. *Sens Actuators*, A, 1998, 65: 171–174.
- [4] Wang Z, Miao J, Zhu W. Piezoelectric thick films and their application in MEMS [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27: 3759–3764.
- [5] Xia Donglin, Liu Meidong, Zeng Yike, et al. Study of the structure designment and etching micropattern of PZT thick film ferroelectric sonar transducer [J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2004, 26(3): 196–199. (in Chinese) 夏冬林, 刘梅冬, 曾亦可, 等. 铁电厚膜声纳换能器阵列的研制[J]. 压电与声光, 2004, 26(3): 196–199.
- [6] Zeng Yike, Liu Meidong, Huang Yanqiu, et al. Infrared detector array with PLZT thick films on silicon-based microstructure tunnels [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2004, 18(3): 308-314. (in Chinese)
 曾亦可,刘梅冬,黄焱球. Si 基微绝热结构 PLZT 厚膜红

外探测器阵列[J]. 材料研究学报, 2004, 18(3): 308-314.

- [7] Wang Wei, Liu Xiaowei, Mo Bing, et al. Investigation of PZT piezoelectric thick-film made by screen printing compatible with MEMS [J]. *Micro-nano Electronic Technology*, 2003, 7(8): 432-434. (in Chinese)
 王蔚,刘晓为,莫冰,等. MEMS 兼容丝网印刷 PZT 压电厚膜研究[J]. 微纳电子技术, 2003, 7(8): 432-434.
- [8] Liu Jian, Yang Dong. Preparation of Al₂O₃ polycrystaline films and study of sputtering technique [J]. *Vacuum and Cryogenics*, 2000, 6(1): 15–18. (in Chinese) 刘建,杨东. 多晶 Al₂O₃ 薄膜的制备及工艺研究[J]. 真空与低温, 2000, 6(1): 15–18.
- [9] Wu C G, Zhang W L, Li Y R, et al. Measurement of induced pyroelectric coefficient using dynamic method: theory and experiments [J]. J Appl Phys, 2006, 45 (4A): 2674–2677.

(上接第 2322 页)

(in Chinese)

丁全心, 刘华. 红外成像系统仿真、测试与评价的发展与 思考[J]. 红外与激光工程. 2009, 38(5): 753-758.

[4] Fan Jinxiang, Xie Wenlong. Development of infrared imaging seeker simulation system and technologies for ballistic missile defense KKV[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2009, 38(6): 941–945. (in Chinese)

范晋祥,谢文龙.弹道导弹防御动能拦截弹红外成像导引头 仿真系统与技术的发展 [J].红外与激光工程,2009,38(6): 941-945.

[5] Wu Yonggang, Cui Bin, Wu Genshui, et al. The infrared dynamic image system based on the MOS-resistance arrays
 [J]. *Measurement & Control Technology*, 1996, 15(5): 55–

57. (in Chinese)

吴永刚,崔彬,吴根水,等.基于 MOS-电阻阵列的红外动 态图像生成系统[J].测控技术,1996,15(5):55-57.

- [6] Ma Bin, Liang Pingzhi, Si Junjie, et al. An improved CMOS-compatible bulk-silicon-micromachined microemitter for dynamic infrared scene projector [C]// Proceedings of the 8th International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology, IEEE, 2006: 623–625.
- [7] Xiao Yunpeng, Ma Bin, Liang Pingzhi. Development and status of MOS resistor arrays dynamic infrared scene projector of China [J]. *Infrared Technology*, 2006, 28(5): 266-270. (in Chinese)
 肖云鹏, 马斌, 梁平治. 国产电阻阵列动态红外景像投射器研制进展[J]. 红外技术, 2006, 28(5): 266-270.