

文章编号: 1672-8785(2020)09-0025-06

衬底热导对 Mn-Co-Ni-O 薄膜热敏 红外探测器性能的影响

张 飞^{1,2}

(1. 上海海事大学海洋科学与工程学院, 上海 201306;

2. 上海海事大学上海深远海洋装备材料工程技术研究中心, 上海 201306)

摘 要: 研究了用 Mn-Co-Ni-O 薄膜材料制备的热敏红外探测器件, 并主要通过调控衬底热导改进了器件性能。对于较薄的探测元, 研究了具有微桥结构的红外器件。结果表明, 该器件的响应率比非微桥器件高 80% 左右, 探测率高 44% 左右。这主要是因其独特的结构形式降低了器件热导, 且对光的全反射效应提高了探测元对光的吸收率。对于较厚的探测元, 在衬底上增加了抛光的散热铜片, 使器件衬底的导热系数提高了 47% 左右, 但响应电压降低了 50% 左右。因此需要合理选择散热铜片, 以获得合适的时间常数和响应率。

关键词: Mn-Co-Ni-O 薄膜; 红外探测器; 微桥; 导热系数; 响应率

中图分类号: TN215 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2020.09.004

Influence of Substrate Thermal Conductivity on the Performance of Mn-Co-Ni-O Thin Film Thermal Detector

ZHANG Fei^{1,2}

(1. College of Ocean Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China;

2. Shanghai Engineering Technology Research Center of Deep Offshore Material,
Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

Abstract: The thermal infrared detector based on Mn-Co-Ni-O thin film is studied. The properties of the detector can be improved by adjusting the thermal conductivity of the substrate. For the thinner detection unit, a new kind of micro-bridge infrared detector is studied. It is find that the responsivity is about 80% higher than that of the non-microbridge device, and the detection rate is about 44% higher. This is mainly because its unique structural form reduces the thermal conductivity of the device, and the total reflection effect of light improves the light absorption rate of the detection element. For the thicker detection unit, a polished copper sheet is added to the substrate, which increases the thermal conductivity of the substrate by about 47%, but the response voltage is reduced by about 50%. Therefore, a reasonable choice of heat dissipation copper is required to obtain a suitable time constant and responsivity.

收稿日期: 2020-08-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(61805042); 上海市自然科学基金面上项目(20ZR1423400)

作者简介: 张飞(1986-), 男, 河南商丘人, 讲师, 主要从事光电材料物理及器件研究。

E-mail: zhangfei@shmtu.edu.cn

Key words: Mn-Co-Ni-O thin film; infrared detector; micro-bridge; thermal conductivity; responsivity

0 引言

非制冷型微测辐射热计具有重要的军事和民用应用,其制作材料多为具有负电阻温度特性的氧化物^[1-3]。Mn-Co-Ni-O 薄膜材料具有较高的室温负电阻温度系数和较低的电阻率。与氧化钒等红外探测器材料相比,它的热稳定性更优异^[3-5],是制作热敏红外探测器的重要材料,而且已经得到了广泛应用^[6-7]。但 Mn-Co-Ni-O 薄膜红外探测器的各项性能仍有待提高,其线列和面阵红外探测器的制作还面临一些问题,比如响应率低、响应率不均匀以及响应时间长等。这些问题限制了 Mn-Co-Ni-O 薄膜红外探测器的发展^[3,8]。随着 Mn-Co-Ni-O 薄膜材料研究的深入,材料生长和热处理工艺趋于成熟,材料特性不断优化,器件性能也不断提高^[4-6]。因此,器件制作工艺逐渐成为制约器件发展的束缚条件,且目前缺乏这方面的研究。

衬底热导调控是改进器件性能的重要手段。不同的导热系数可以使基于 Mn-Co-Ni-O 薄膜材料的热敏红外探测器具有不同的时间常数与响应率^[9-11]。本文采用磁控溅射法生长 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_1\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (MCNO) 薄膜并制备红外探测器,然后分别研究微桥结构和衬底的散热 Cu 片对器件性能的影响,并分析它们对红外探测器响应时间 τ 和响应率 R_V 的影响,以期对基于 MCNO 薄膜的高性能线列或面阵热敏红外探测器的制备具有一定的参考价值。

1 微桥器件研究

若要获得高探测率的非制冷红外探测器阵列,则需将阵列器件中单个探测元的面积尽量减小^[12]。在低频段(小于 100 Hz),器件主要存在与电流平方成正比的 $1/f$ 噪声^[13]。因此,在减小探测元面积的同时还需减小厚度,这样才能使器件的噪声较小。但是探测元的面积和

厚度的减小会导致热容也减小,从而使响应时间 τ 变长、响应率 R_V 减小。这就有必要降低衬底热导 G_c 以保证快速的响应时间,进而提高器件的响应率和探测率^[12]。

微桥结构可以有效减小衬底热导,是提高器件性能的重要方法^[14-15]。本实验中,我们将微桥结构与红外探测器相结合,制备出了一种具有微桥结构的单元红外探测器,以探索这一结构对红外器件探测性能的影响。

1.1 MCNO 薄膜器件(微桥结构)的制作

首先在低阻硅片上旋涂一层厚 $2\text{ }\mu\text{m}$ 左右的光敏聚酰亚胺薄膜(ZKPI)并将其作为牺牲层。在对聚酰亚胺进行亚胺化后,曝光、显影以进行图形转移,最终制作出 $70\text{ }\mu\text{m} \times 70\text{ }\mu\text{m}$ 的平台。采用等离子增强化学气相沉积(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)法依次沉积厚 150 nm 的 Si_3N_4 和厚 150 nm 的 SiO_2 ,使 Si_3N_4 的拉应力和 SiO_2 的压应力达到应力平衡^[16]。采用磁控溅射法常温溅射一层厚度为 750 nm 的 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_1\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 薄膜材料。经光刻和腐蚀后在聚酰亚胺平台上制作出 $50\text{ }\mu\text{m} \times 35\text{ }\mu\text{m}$ 的 MCNO 薄膜探测元,并采用双离子溅射法镀 $\text{Cr}(10\text{ nm})/\text{Au}(50\text{ nm})$ 电极。用丙酮洗去光刻胶后,在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的温度下将整个器件加热 10 min ,使聚酰亚胺分解气化以去除部分聚酰亚胺。然后将该器件自然冷却至室温。最终制作的微桥结构如图 1 所示。其中,聚酰亚胺成拱形以支撑上部结构。

1.2 MCNO 薄膜器件(微桥结构)的性能研究

为了便于对比,我们在低阻硅上镀同样厚度的 Si_3N_4 和 SiO_2 薄膜,然后采用磁控溅射法常温溅射一层厚度为 750 nm 的 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_1\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 薄膜材料,并对其进行同样的退火处理,最后制作成热敏红外探测器。从图 2 中可以看

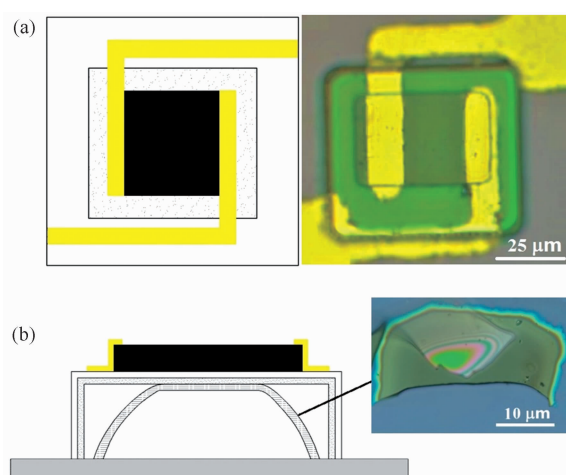


图 1 (a)微桥红外探测器件结构的俯视图(左图为示意图, 右图为光学显微图片)。(b)微桥红外探测器件结构的剖面图(从下到上依次为低阻硅衬底、聚酰亚胺拱形结构、 Si_3N_4 、 SiO_2 、MCNO 薄膜)。其中, 左图为示意图, 右图为拱形结构的光学显微图像, 顶部为残留的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 复合层

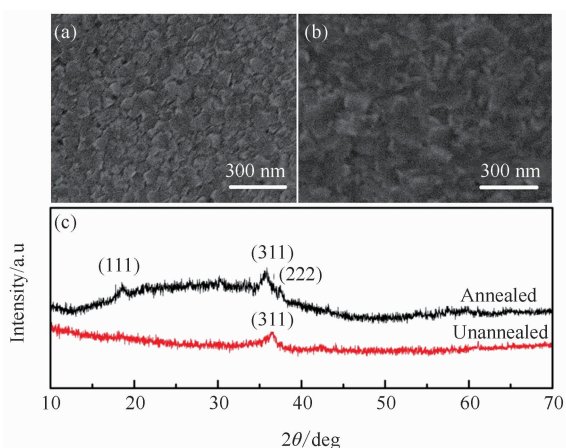


图 2 用扫描电子显微镜观察到的表面形貌:(a)未退火试样;(b)退火试样。(c)试样的 XRD 衍射图, 退火试样的晶粒尺寸更大, 晶型更好。图 2(c)是 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)图。可以看出, 未退火试样只有(311)衍射峰, 而退火试样则存在(111)、(311)和(222)衍射峰, 且(311)衍射峰整体左移, 说明退火后的 $\text{Mn}_{1.5}\text{CO}_1\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 薄膜受到了来自衬底的拉应力。对器件进行了 I-V 曲线测试。未退火器件的电阻值为 $0.15 \text{ M}\Omega$, 而退火后则为 $0.09 \text{ M}\Omega$, 表明退火有效降低了薄膜材料的电阻。

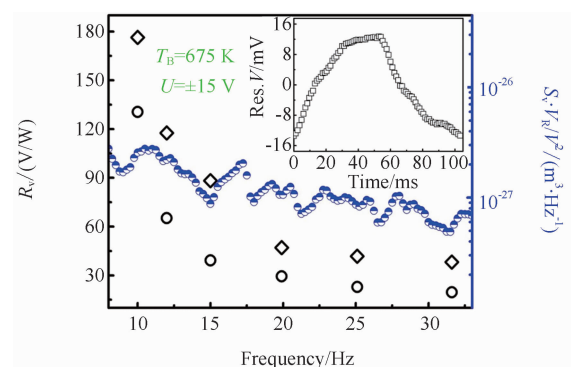


图 3 微桥(空心菱形)和非微桥(空心圆形)红外探测器件在 $\pm 15 \text{ V}$ 外加偏压下的响应率随时频 f 的变化。黑体温度为 675 K , 前置放大器放大 100 倍。蓝色的半实心圆形为微桥器件的归一化器件噪声谱, 对应于右边纵轴。右上角插图为一个完整的响应周期波形, 纵轴为响应电压

对器件进行了性能测试。黑体温度为 675 K , 所加偏置电压为 $\pm 15 \text{ V}$ 。由图 3 可知, 微桥器件的响应率比非微桥器件平均提高了 80% 左右。这主要是由于微桥器件热导系数的降低提高了器件的响应率(见表 1)。由图 3 插图显示的一个响应周期可知, 微桥器件的时间常数为 17 ms , 可以满足红外探测需求。为分析器件的探测性能, 我们计算了归一化探测率 D^* (见表 1)。结果表明, $10 \text{ Hz}^{1/2}$ 下非微桥器件的归一化探测率为 $1.51 \times 10^6 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$, 而微桥器件的归一化探测率为 $2.17 \times 10^6 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$, 比非微桥器件提高约 44%。主要原因是微桥器件具有较低的衬底热导, 另一个原因是微桥独特的结构对光线吸收的影响。对于厚 750 nm 的 MCNO 薄膜材料, 在 $2.5 \mu\text{m}$ 时透射率达到最大值 67%; 在 $2 \mu\text{m}$ 附近, 由于存在共振吸收峰, 透过率急剧降低, 但也高达 44% 左右(见图 4); 直到可见光处, 透射率才逐渐减小为零^[17]。由于微桥结构的 Si_3N_4 底部大部分为空气, 当红外光穿透 Si_3N_4 或部分聚酰亚胺时会形成全反射, 大大增强了衬底微桥部分的红外反射率, 也提高了探测元对红外反射光的吸收以及对红外入射光的整体吸收率, 从而提高了红外器件的响应率和探测率。

表 1 微桥器件和非微桥器件的衬底热导 G_e 和归一化探测率 D^*

	微桥器件	非微桥器件
$G_e/(W/K)$	1.15×10^{-6}	2.07×10^{-6}
$D^* @ 10\text{Hz}/(\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/W)$	2.17×10^6	1.51×10^6

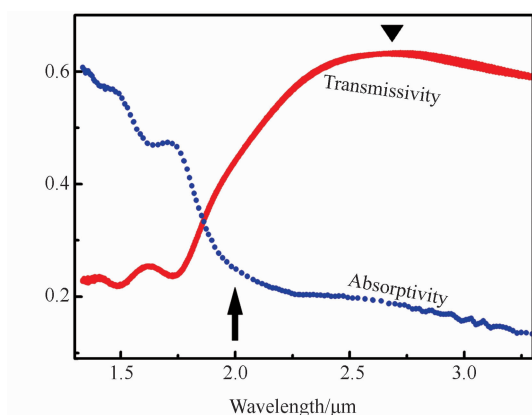


图 4 厚 750 nm 的 MCNO 薄膜材料的透射率和吸收率

2 散热铜片对 MCNO 薄膜器件性能的影响

对于非成像的热敏红外探测器来说,往往只需制作基于单个探测元的热敏红外探测器。这就需实现较大面积和较大厚度的探测元,以获得高响应率和探测率。而较大的探测元热容则需提高衬底热导,这样才能保证较高的器件灵敏度。我们一般通过用双抛的非晶 Al_2O_3 衬底沉积 MCNO 薄膜材料来制作这一器件。但由于器件封装中的管座表面凹凸不

平,用银胶直接将 Al_2O_3 衬底粘在管座上时会导致中间银胶层的厚度增大(见图 5(a)),进而会减小器件衬底方向上的导热系数。因此,我们拟用银胶直接将 Al_2O_3 衬底粘在表面抛光的铜片上(见图 5(b)),以增加器件热导和提高器件的灵敏度。

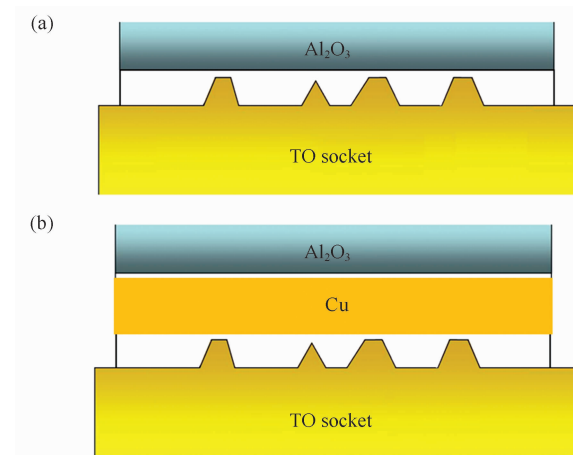


图 5 (a)通过银胶直接将 Al_2O_3 衬底粘到凹凸不平的管座上;(b)将 Al_2O_3 衬底直接粘到表面抛光的铜片上(TO socket 表示晶体管外壳的管座)

采用磁控溅射方法在 Al_2O_3 衬底上生长 $2\mu\text{m}$ 厚的 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_1\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 薄膜材料,并将其在 750°C 下退火 15 min。从图 6(a)中可以看出, $2\mu\text{m}$ 厚的薄膜材料在近红外波段的透射率比 $0.75\mu\text{m}$ 厚的薄膜材料低,但两条曲线的总体趋势是一致的。通过计算得到的带隙宽度分别为 0.635 eV 和 0.645 eV ,在误差范围内基本一致,因此厚度对薄膜的电学性能影响不大。分别制备了有散热铜片(表面抛光)和无散

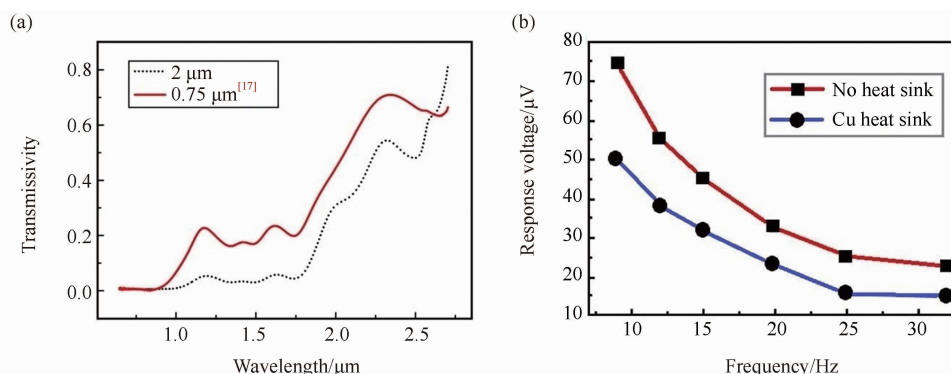


图 6 (a)厚度为 $0.75\mu\text{m}$ 与 $2\mu\text{m}$ 的 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_1\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 薄膜材料的透射率;(b)加入抛光 Cu 片后器件响应率的变化

热铜片的两种红外探测器, 其探测元尺寸都为 $1.75\text{ mm} \times 1.75\text{ mm}$, 所加散热铜片的厚度为 1.5 mm 、直径为 6 mm 。然后对这两种器件的性能进行了测试。测试的黑体温度为 675 K , 所加偏压为 $\pm 15\text{ V}$ 。其响应率曲线如图 6(b) 所示。测试结果表明, 无散热铜片器件的响应时间 τ_1 为 22 ms , 有散热铜片器件的响应时间 τ_2 为 15 ms 。由 $\tau = C/G_e$ 可知, 无散热铜片器件的导热系数与有散热铜片器件的导热系数的比值为 $G_{e1}:G_{e2} = 15:22$ 。由此可知, 在管座与芯片之间放一层抛光的铜片, 可以将热导系数提高 47% , 但响应电压会降低 50% 左右 (见图 6(b))。因此, 应当合理选择散热铜片, 以获得合适的时间常数和响应率。

3 结束语

针对阵列型红外探测器中较小面积的探测元, 我们采用磁控溅射法溅射了一层厚度为 750 nm 的 $\text{Mn}_{1.5}\text{CO}_1\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 薄膜, 制备了具有微桥结构的红外探测器, 改变了器件的衬底热导和光吸收特性。结果表明, 该探测器的响应率比非微桥器件平均提高了 80% 左右, 探测率比非微桥器件提高了 44% 左右。针对非成像的较大探测元面积的单元红外探测器, 我们在 Al_2O_3 衬底上生长了 $2\text{ }\mu\text{m}$ 厚的 $\text{Mn}_{1.5}\text{CO}_1\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 薄膜材料, 并制备了红外器件; 在衬底上增加散热铜片, 可以将器件衬底的导热系数提高 47% 左右, 但响应电压会降低 50% 左右。因此, 应当合理选择散热铜片, 以获得合适的时间常数和响应率。本文结论揭示了衬底热导对器件性能的影响特点, 为我们制备高效稳定的阵列型红外探测器提供了理论依据。

参考文献

- [1] Chen C, Yi X, Zhao X, et al. Characterizations of VO_2 -based Uncooled Microbolometer Linear Array [J]. *Sensor Actuat A*, 2001, **90**(3): 212–214.
- [2] Tong F M, Ravindra N M, Ganapathi L, et al. High T_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ Superconducting Transition-edge Microbolometers [J]. *Infrared Phys Techn*, 1995, **36**(7): 1053–1058.
- [3] Baliga S, Jain A L. Hopping Conduction in Sputtered Ni–Co–Mn–O Spinel Films [J]. *Mater Lett*, 1991, **11**(5): 226–228.
- [4] Zhou W, Wu J, Ouyang C, et al. Optical Properties of Mn–Co–Ni–O Thin Films Prepared by Radio Frequency Sputtering Deposition [J]. *J Appl Phys*, 2014, **115**(9): 093512–1.
- [5] He L, Ling Z Y, Ling D X, et al. Role of Film Thickness on the Microstructure and Electrical Properties of Mn–Co–Ni–O Thin Film Thermistors [J]. *Mat Sci Eng B*, 2015, **198**: 20–24.
- [6] Ouyang C, Zhou W, Wu J, et al. Uncooled Bolometer Based on $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ Thin Films for Infrared Detection and Thermal Imaging [J]. *Appl Phys Lett*, 2014, **105**(2): 022105.
- [7] Karanth S, Sumesh M A, Shobha V, et al. Infrared Detectors Based on Thin Film the Thermistor of Ternary Mn–Co–Ni–O on Micro-machined Thermal Isolation Structure [J]. *Sensor Actuat A-Phys*, 2009, **153**(1): 69–75.
- [8] Moonho L, Mina Y. Detectivity of Thin-film NTC Thermal Sensors [J]. *Sensor Actuat A-Phys*, 2002, **96**(2): 97–104.
- [9] Gao Y Q, Huang Z M, Hou Y, et al. Crystallization-dependent Magnetic Properties of $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ Thin Films [J]. *Appl Surf Sci*, 2010, **256**(8): 2552–2556.
- [10] Andrea C, Jean-Luc B, Vincent S, et al. High Temperature Thermal Conductivity of Amorphous Al_2O_3 Thin Films Grown by Low Temperature ALD [J]. *Adv Eng Mater*, 2013, **15**(11): 1046–1050.
- [11] Cai A, Yang L P, Chen J P, et al. Thermal Conductivity of Anodic Alumina Film at (220 to 480) K by Laser Flash Technique [J]. *J Chem Eng Data*, 2010, **55** (11): 4840–4843.
- [12] Zhang F, Huang Z M, Effect of Substrate Thermal Conductivity on the Properties of Mn–Co–Ni–O Thin Film Thermo-sensitive Infrared Detector [J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2018, **215**(14): 1800040.

- [13] 周炜, 欧阳程, 吴敬, 等. 锰钴镍铜氧薄膜红外探测器制备与性能研究 [J]. *红外与激光工程*, 2014, **43**(4): 1073–1079.
- [14] 郑兴, 刘子骥, 顾德恩, 等. 基于 DOE 策略的多层薄膜残余应力对太赫兹微桥形变的影响 [J]. *红外与毫米波学报*, 2016, **35**(3): 326–331.
- [15] Masashi U, Yasuhiro k, Takaki S. 640×480 Pixel Uncooled Infrared Infrared FPA with SOI Diode Detectors [C]. *SPIE*, 2005, **5783**: 556–567.
- [16] 王宏臣. 氧化钒薄膜及其非致冷红外探测器阵列研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2005.
- [17] Zhang F, Huang Z M. Study on the Optical Properties of Mn–Co–Ni–O Thin Films [J]. *Opt Mat Express*, 2018, **8**(9): 2815–2822.