**文章编号:** 1672-8785(2015)12-0008-05

# 地平仪用薄膜型红外热敏探测器 的制备研究

贾嘉1,2 李向阳1,2 侯云3 黄志明3 蔡愚4

(1. 中国科学院上海技术物理研究所传感技术国家重点实验室,上海 200083;
2. 中国科学院上海技术物理研究所中国科学院红外成像材料与器件重点实验室,上海 200083;
3. 中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室,上海 200083;
4. 中国科学院上海技术物理研究所热敏探测器组,上海 200083)

**摘 要:** 红外地平仪是卫星姿态控制系统的重要设备之一, 而热敏电阻红外探头又是 红外地平仪的一个关键部件, 其质量会直接影响地平仪的性能和可靠性。随着近代空 间技术的不断发展, 下一代红外地平仪对研制高可靠性、长线列的红外热敏探测器的 需求日益迫切。近年来, 人们采用化学溶液法在制备锰钴镍氧 (Mn-Co-Ni-O 或 MCN) 薄膜材料方面取得了突破。该材料的致密性远远超过陶瓷体材料, 可以为长寿命、高 可靠性的热敏器件提供一个很好的解决方案。而 MCN 薄膜型探测器的类微电子制备 技术也为实现长线列的多元热敏探测器奠定了基础。采用微电子工艺制作了地平仪用 锰钴镍薄膜型红外热敏探测器, 并对其中的一些关键工艺 (如刻蚀和退火等) 进行了颇 有裨益的研究。这些新工艺和新方法对于实现薄膜热敏红外探测器在我国空间观测与 遥感技术领域的工程应用以及提高红外地平仪的可靠性和使用寿命都有着重要意义。

关键词: 锰钴镍氧; 薄膜; 热敏探测器; 红外地平仪; 制备技术

中图分类号: TB43 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2015.12.002

# Research on Fabrication Technologies of Thin Film Infrared Thermistor Detectors for Horizon Sensors

JIA Jia  $^{1,2}$ , LI Xiang-Yang  $^{1,2}$ , HOU Yun  $^3$ , HUANG Zhi-Ming  $^3$ , CAI Yu  $^4$ 

(1. State Key Laboratory of Transducer Technology, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China; 2. Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China; 3. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China; 4. Thermistor Detector Group, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China; 6. Chinese Academy of Sciences, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China; 7. Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China

**Abstract:** An infrared horizon sensor is one of the important equipment of a satellite attitude control system. And yet, an infrared thermistor detector is the key unit of the infrared horizon sensor. Its quality is directly related to the performance and reliability of the infrared horizon sensor. With the continuous

**收稿日期**: 2015–11–02

**作者简介:** 贾嘉 (1976-),男,山东安邱人,硕士,副研究员,主要从事红外光电探测器的制备研究。 E-mail: jiasitp@sohu.com development of modern space technology, the next generation of infrared horizon sensors have an urgent demand for high-reliability long linear array infrared thermistor detectors. In recent years, researchers have made a great breakthrough in synthesizing Mn–Co–Ni–O (MCN) thin films by a novel chemical solution deposition (CSD) method. Since the compactness of MCN films is much better than that of sintering ceramic materials, it is possible to use it to fabricate long life and high-reliability infrared thermistor detectors. In addition, the similarity between the fabrication technology of MCN thin film detector arrays. High quality MCN thin film infrared thermistor detectors are fabricated by microelectronic processes. Some key processes such as etching and annealing are studied. These new technologies and methods are of significance both to the application of thin film infrared thermistor detectors in the fields of space observation and remote sensing of our country and to the improvement of reliability and lifetime of horizon sensors.

Key words: Mn–Co–Ni–O; thin film; thermistor detector; infrared horizon sensor; preparation technology

# 0 引言

Mn、Co、Ni 过渡金属元素氧化物 (Mn-Co-Ni-O或MCN) 具有半导体性质。在低温下,氧化物材料的载流子数目较少,导致电阻值较高;随着温度的不断升高,载流子数目逐渐增加,导致电阻值不断降低。由于具有电阻温度系数大、光响应波段宽 (0.2 ~ 50 μm)、性能稳定以及使用温区宽广等特点, Mn-Co-Ni-O 材料凭借其热敏特性在热探测器件上获得了成功应用<sup>[1]</sup>。

热敏电阻是地平仪用红外探测器的核心部分,其性能优劣直接决定探测器的质量。随着近代空间技术的不断发展,下一代红外地平仪对研制高可靠性、长线列的红外热敏探测器的需求日益迫切,这就要求热敏电阻进一步提高可靠性,减小尺寸,并向多元线列发展<sup>[2]</sup>。但利用由传统高温烧结方法制备的 Mn-Co-Ni-O 陶瓷体材料制成的器件成品率低,而且在使用寿命和工艺兼容性等方面都存在不足。近年来,人们采用化学溶液法在制备锰钴镍氧薄膜材料方面取得了突破。该材料的致密性远远超过陶瓷体材料,用其制备的薄膜器件在使用寿命和可靠性方面也有望超越传统的体材料器件<sup>[3]</sup>。地平仪用薄膜型红外热敏探测器的制备研究正是瞄准这一需求而开展的。

## 1 器件的结构设计

图 1 为一个传统的热敏电阻探测器单元器 件的结构示意图。在 MCN 薄片的两边蒸发金电 极,然后采用焊接或其他方法将金属引线从金 电极区两边引出。金电极区的中间部分就是用 于接收红外辐射的灵敏面。如果我们用 A<sub>cont</sub> 表 示金电极区的面积,用 A<sub>a</sub> 表示灵敏面的面积, 那么我们就可以从热敏探测器的时间常数 τ 的 计算公式中得到<sup>[4]</sup>:

$$\tau = \frac{C}{K_e} = \frac{cA \cdot d}{K_e} = \frac{c(A_{cont} + A_d)d}{K_e}$$
(1)

式中, C 为热敏材料的热容; c 为材料的定容比热; A 为面积; d 为厚度, 则  $A \cdot d$  为材料的体积;  $K_e$  为热敏元件工作时的动态热导。



图1 传统热敏电阻单元器件的结构示意图

在*A<sub>a</sub>*一定的情况下,为了将时间常数*τ* 减至 最小,我们应当尽量缩小电极区的面积 *A<sub>cont</sub>*。 另外,在其他条件不变的情况下,热敏电阻的信 号(或者响应率)与元件所施加的电压成正比。 因此,为了获得较大的探测器响应率,应当适当 增加热敏电阻的阻抗,以尽可能地提高探测器 的工作电压。基于以上考虑,我们首先将热敏薄

#### 红外



图 2 (a) 改进型芯片的结构示意图; (b) 改进型芯片的实物图

膜电阻探测器的结构设计改为图 2 所示的改进 型结构。

10

与传统的结构芯片相比,这种改进的 S 型 结构芯片作了以下改进:采用刻蚀工艺将原本 与灵敏面完全相连的电极区去除一部分,只留 下很窄的一个接触区和一个焊盘区(见图 2)。这 样,热敏薄膜电阻探测器的电极区面积 A<sub>cont</sub> 就 会大大减小,电极与灵敏面之间的热传导损耗 也会减少。基于这种改进型结构制备的薄膜热 敏芯片的信号 S 更大,噪声 N 更小,器件信噪 比 S/N 比传统器件的大 3 至 4 倍,可见其性能 提升作用十分显著。

接着再介绍一下我们设计的另一种热敏薄 膜电阻探测器的新型结构(见图3)。基于这种 结构制备的薄膜热敏电阻具有两大优势:(1)基 于半导体工艺形成的焊盘和金属连接区可以达 到0.1 mm 量级,大大减小了电极区的面积,使 整个材料的面积也相应减小,因此热敏探测器 的时间常数  $\tau$  将会降低;(2)基于刻蚀工艺形成 的沟槽将原来的灵敏面面积  $A_a$  分割成了 3 块, 使薄膜热敏电阻的理论阻抗值提高到了原来的 9 倍,因而可以施加更高的电压,并可获得更大 的探测器响应率。但对于这种结构的芯片我们 做得比较少,并且也没有对其性能进行过多的 分析和比较,所以该芯片在提升器件性能上的 实际效果还不十分明显。而且要在工艺上形成 2 条深宽比较高的刻蚀槽是实现这种新型热敏薄 膜电阻结构的最大难点,这将在下文中加以阐 述。



### 2 器件的工艺改进

### 2.1 增透膜的设计和制备

为了区别于传统的热敏电阻工艺,我们在 薄膜热敏电阻的工艺流程中,增加了增透膜的 制备。从热敏体材料薄片(10 μm)裸片的反射、 透射和吸收曲线(见图 4)中可以看出,在地平仪 的工作波段(10~16.5 μm),热敏电阻的最大吸 收效率不足 80%,而在最低的 10 μm 处也只有 不到 50%。因为在做成探测器后,透过薄片的辐 射能在衬底或介质表面上又会反射回来,然后 热敏薄片会对其进行再吸收,所以总的吸收效 率不高。因此,为了提高热敏电阻的吸收效率,



需要生长必不可少的吸收层。传统方法是采用 表面黑化工艺,即把由颜料和染料配成的涂黑 材料加上适量香蕉水研匀后,用毛笔将其涂敷 在元件的灵敏面上。涂层要薄且均匀,否则就会 增加探测器的响应时间<sup>[4]</sup>。可以想象,用这种 手工方法进行表面黑化是很难达到所要求的一 致性和平整度的,而且这样的表面涂层很容易 剥落, 难以实现目前地平仪 8 至 10 年的使用寿 命。因此,我们采用半导体工艺在热敏电阻的灵 敏面区域上生长出一定厚度的硫化锌 (ZnS) 膜或 硒化锌 (ZnSe) 介质层。这层介质膜既是吸收层 又是钝化层,既可以提高热敏电阻对信号的吸 收效率,又可以增加热敏电阻表面的长期稳定 性,这对提高热敏电阻的性能及可靠性具有很 大帮助<sup>[5]</sup>。图 5 所示为经计算得到的 ZnS 增透 膜的透射谱曲线。可以看到, ZnS 在 10~16.5 μm 波段的透射率在 70% 左右。图 6 为具有 ZnS 增 透膜的 MCN 薄膜热敏电阻芯片的实物照片。

#### 2.2 分割槽的设计和实现

如上所述,在实现各种形状的器件的工艺 过程中,将不需要的锰钴镍氧薄膜部分去除。比 如,要在灵敏面上形成2条深宽比较高的沟槽就 是锰钴镍氧热敏薄膜芯片工艺中的最大难点。 在以前的实验中,当 MCN 薄膜的膜层厚度较大 (8 μm 以上)时,我们通常采用干法和湿法相结 合的刻蚀工艺<sup>[6]</sup>。一方面,采用湿法腐蚀方法 可以提高器件的制作效率;另一方面,为了确保 MCN 微台面具有足够高的图形精度,我们在器





图 6 具有 ZnS 增透膜的薄膜热敏电阻芯片

件制作过程中还需采用干法刻蚀工艺。

试验结果表明,采用具有强还原性的 HBr 溶液作为湿法腐蚀液, 虽可实现较高的刻蚀速 率, 但腐蚀液对 MCN 薄膜材料的腐蚀速率对环 境条件十分敏感, 且侧向钻蚀作用较大。例如, 腐蚀速率会随工艺温度的升高而加快, 依次为 220 nm/min (28 °C)、340 nm/min (33 °C) 和 420 nm/min (38 ℃);腐蚀完成后,图形失真严重。 对于工程级地平仪用 MCN 薄膜电阻来说, 需要 具有深度准确、深宽比一定的沟槽才行,因此 只能使用干法刻蚀。但干法刻蚀的速度较慢,在 300 eV 刻蚀能量下的刻蚀速率只有 25 nm/min 左 右。对于厚度在 8 μm 以上的 MCN 薄膜膜层而 言,干法刻蚀又显得过慢了。若进行长时间、高 能量的刻蚀,那么积累的热量会使基片温度升高 过快,光刻胶无法承受进而发生碳化并产生空 洞,最终导致工艺失败甚至器件报废(见图7)。

http://journal.sitp.ac.cn/hw

INFRARED (MONTHLY)/VOL.36, NO.12, DEC 2015



图 7 用 500 eV 干法刻蚀 2 h 后得到的报废芯片

经过多次实验,我们终于找到了一种刻蚀 速度较快而基片温度又不太高的方法,并将其 具体应用到了我们常用的 AZ4620 型光刻胶上。 当刻蚀能量为 400 eV 时,离子束对 MCN 薄膜和 光刻胶的选择比约为 1,一般单次能耐受的最 大时长为 60 min。因此,每次干法刻蚀的具体 步骤为: (1) 光刻 (AZ4620 型光刻胶,胶厚大于 8 μm); (2) 用 400 eV 干法刻蚀 60 min; (3) 关闭离 子源,散热 30 min; (4) 打开离子源,再刻蚀 60 min; (5) 重复步骤 (2) ~ (4),直至刻蚀完成。这 样,对于厚度在 8 μm 以下的 MCN 薄膜器件, 光刻一次就可以完成制备流程,而且刻蚀速度 稳定 (约为 1 μm/h),刻蚀槽线条清晰、深宽比 大,效果十分理想(见图 3),因此能够满足工程 批量生产的需求。

#### 2.3 电极制备和退火

在基于用传统的高温烧结方法制备的陶瓷 体材料制作热敏电阻时,采用热蒸发或者其他 工艺将金蒸镀到热敏电阻的电极区上之后,通 常还要对其进行退火处理。除了增加金电极的 牢固度之外,退火工艺还会起到消除内应力、减 少缺陷、调整氧含量等作用。在制备锰钴镍氧热 敏薄膜电阻的工艺探索中,我们改用离子束溅 射工艺来制备金电极,但是首次生长的电极经 过退火工序后焊盘区的金层会发暗, 以至于不 容易再利用键压工艺在其表面压上金丝电极。 因此,为了便于压焊,需要在后续工序中再生长 一层新鲜光亮的金层,即2次电极(见图8(b))。 通过多次对比实验可以发现, 与体材料的状况 不同, 锰钴镍薄膜材料生长电极后是否进行退 火处理与最后的芯片性能之间没有必然联系, 有时退火反而会引起噪声变大, 所以从简化工 艺的角度考虑,我们最终放弃了电极退火工艺。

## 3 可靠性试验

我们采用 Mn-Co-Ni-O 薄膜材料和类微电 子工艺制备了光敏面积为 0.18×0.18 mm<sup>2</sup> 的热敏 电阻。



图 8 (a) 未退火的芯片; (b) 退火后生长 2 次电极的芯片

<sup>(</sup>下转第17页)