

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102003998 A

(43) 申请公布日 2011.04.06

(21) 申请号 201010286025.4

(22) 申请日 2010.09.17

(71) 申请人 中国科学院上海技术物理研究所

地址 200083 上海市玉田路 500 号

(72) 发明人 王建禄 孟祥建 孙璟兰 褚君浩

韩莉

(74) 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司

31213

代理人 郭英

(51) Int. Cl.

G01J 5/00 (2006.01)

G01J 5/10 (2006.01)

G01J 5/02 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

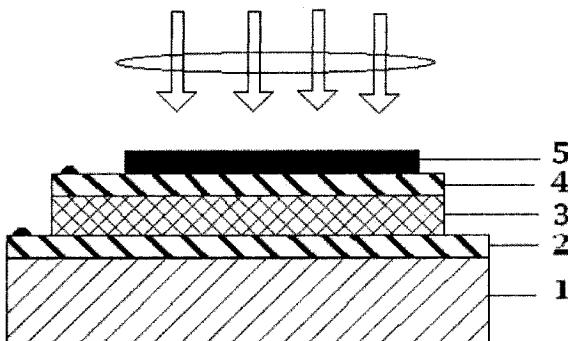
一种高灵敏非制冷红外探测器

(57) 摘要

本发明公开一种高灵敏非制冷红外探测器。

本发明用聚偏二氟乙烯和三氟乙烯的共聚物作为热释电材料，并将其运用郎缪尔-布拉吉特方法生长在制备好金属底电极的聚酯材料衬底上，然后在材料上表面生长金属上电极，形成电容器结构，并在上电极上生长聚 3, 4- 乙烯二氧噻吩 / 聚苯乙烯磺酸导电聚合物作为红外吸收层。

红外辐射



1. 一种非制冷红外探测器,其结构自衬底(1)向上依次为底电极(2)、光敏元(3)、上电极(4)和红外吸收层(5),其特征在于:所述的光敏元(3)采用厚度为100-200纳米的P(VDF_x-TrFE_y)热释电材料薄膜,材料的摩尔比x+y=100,50≤x≤100,0≤y≤50;所述的红外吸收层(5)采用厚度为100-200纳米的聚3,4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸薄膜。

一种高灵敏非制冷红外探测器

技术领域

[0001] 本发明涉及红外探测器技术,具体指一种高灵敏非制冷红外探测器。

背景技术

[0002] 非制冷红外探测技术是无需制冷系统对红外辐射感知输出的技术,可广泛应用于国防、航天、医学、生产监控等众多领域。热释电效应是热释电材料由于自发极化随温度变化而产生的。热释电探测器正是基于热释电效应发展起来的一种热敏探测器。热释电探测器是热释电材料通过吸收红外线把热转换为电信号,从而判定红外辐射是否存在。热释电探测器是一种性能优良的非制冷红外探测器,因其轻便、结构简单而用于各种传感技术中。锆钛酸铅(简称PZT)陶瓷是一种优良的热释电材料,目前广泛应用于各种红外传感器中。然而,PZT陶瓷在制备、加工过程中工艺较为复杂,例如陶瓷片厚度要求减薄到20微米以下,不但成本高,均匀性和成品率也大受影响。另外,基于PZT陶瓷片的红外探测器的抗冲击力不强,所以应用环境受到一定限制。因此,发展性能优良、易加工、强度大的热释电材料是非常必要的。除了上述技术的需要,PZT陶瓷因为含铅元素,在其原料的生产、陶瓷的制备和加工过程中对环境造成污染。欧盟和日本等国家已经立法禁止加工、生长含铅电器和电子产品,我国也颁布相关法律条款对含六种有毒有害物质的电子产品限制使用或禁止使用,其中之一就是含铅电子产品。目前,投放市场的国家重点监管目录内的电子信息产品将不会含有铅、汞、镉等六类有害物质。加强电子信息产品污染防治,保护环境,已经成为新世纪世界各国不可回避的问题。由此可见,发展PZT陶瓷的替代电子材料成为必然。聚偏二氟乙烯和三氟乙烯的共聚物[简称P(VDF-TrFE)]是一种性能优良的铁电聚合物材料,加工过程简单,且无污染,可用于研制非制冷红外探测器。国际上虽然有利用P(VDF-TrFE)研制红外探测器的报道[Sensors and Actuators A :Physical, 22, (1989) 503],但由于探测器的热隔离和红外吸收层结构设计不合理,难以获得高灵敏的探测器,并且工艺复杂,增加了成本。本文描述一种基于P(VDF-TrFE)材料的结构简单而高灵敏的非制冷红外探测器。

[0003] 本发明在于使用P(VDF-TrFE)薄膜热释电材料,该类材料具有制备温度低,工艺相对简单。另外克服了传统使用大热容的硅衬底材料,而是运用聚酯薄膜作为衬底材料,其热容相对较小,而且聚酯衬底薄膜和P(VDF-TrFE)同为柔性材料,从而可以制备成为不同形状的热释电探测器,拓宽探测器的应用。另外该器件易于与其他波段的探测器集成,可制备宽波段的探测器。

发明内容

[0004] 本发明的主要目的是制备一种基于P(VDF-TrFE)铁电聚合物材料的非制冷红外探测器。工艺简单,成本低,无需制冷,器件原型外形多样,灵敏度较高,可集成性强且易于和其他波段探测器集成。

[0005] 本发明是这样实现的:

[0006] 探测器的结构从下至上分别为,衬底1,底电极2,光敏元3,上电极4,红外吸收层

5。

[0007] 衬底1选用2-5微米厚度的聚酯膜。底电极2为宽度0.2-1毫米,厚度为50-100纳米的金属电极。光敏元3为P(VDF_x-TrFE_y) (摩尔比x+y=100,50≤x≤100,0≤y≤50),该材料的分子式[-(CH₂-CF₂)_x-(CHF-CF₂)_y]_n,厚度100-200纳米。上电极4为宽度为0.2-1毫米,厚度为20-50纳米的金属电极。红外吸收层5为厚度100-200纳米的聚3,4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸。

[0008] 具体器件制备步骤为:

[0009] (1) 底电极制备

[0010] 在厚度2-5微米的聚酯膜衬底上蒸镀一层金属膜作为底电极,电极为条形,宽度为0.2-0.5毫米,厚度在50-100纳米之间,电极可以使用包括铝,金,银,铂,镍等金属。

[0011] (2) 光敏元制备

[0012] 光敏元P(VDF-TrFE)薄膜材料运用朗谬尔-布拉吉特(Langmuir-Blodgett,简称LB)技术方法,将其生长在已经有底电极的聚酯膜衬底上。具体地,称取一定量的P(VDF-TrFE)(0.01-0.02克),转移到250毫升烧瓶中,加入100-200毫升二甲基亚砜(DMSO),在50-80℃下搅拌3-5小时,冷却至室温。采用LB薄膜制备系统来生长P(VDF-TrFE)聚合物薄膜,方法为水平提拉法。单层膜在表面压2-5毫牛顿/米下进行提拉,单层膜厚度在1-2纳米之间,得到薄膜厚度100-200纳米,最后薄膜在120-140℃退火2-5小时。

[0013] (3) 上电极制备

[0014] 利用蒸发镀膜方法制备金属膜作为上电极,上电极为条形,宽度为0.2-0.5毫米,上电极需要制备成半透膜,厚度在20-40纳米。上下电极交叉,交叠部分为探测器敏感元,形成电容器结构。

[0015] (4) 红外吸收层制备

[0016] 利用聚3,4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸(简称PEDOT-PSS)导电聚合物作为红外吸收层,将PEDOT-PSS溶液旋涂在上电极上,厚度100-200纳米,在80℃下烘烤30分钟,形成红外吸收层结构。

[0017] 薄膜的电压响应可由公式(1)表述:

$$[0018] R_v = \frac{p\eta\omega AR_p}{G\sqrt{1+\omega^2\tau_T^2}\sqrt{1+\omega^2\tau_e^2}} \quad (1)$$

[0019] 其中p为热释电系数,η为吸收率,ω为频率,A为探测元面积,R_p为探测元的等效电阻,G为热导,τ_T为热学时间常数,τ_e为电学时间常数。

[0020] 噪声电压由公式(2)求得,

$$[0021] \Delta V_N = \sqrt{\sum_i \frac{(n_i - n_{is})^2}{N}} \quad (2)$$

[0022] 其中,n_i为测量噪声曲线的电压值,n_{is}为经过平滑后的响应曲线上的电压值,ΔV_N为所求的噪声电压,考虑测试系统的带宽为 $\sqrt{\Delta f}$,则探测率为

$$[0023] D* = \frac{\sqrt{A}}{NEP} = \sqrt{A} \frac{R_v}{\Delta V_N / \sqrt{\Delta f}} = \sqrt{A} \sqrt{\Delta f} \frac{V_r}{W_0 \Delta V_N} \quad (3)$$

- [0024] 使用本发明制备的红外探测器,将具有如下优点:
- [0025] 1、探测器制备工艺简单、成本低,加工过程和探测器本身对环境不造成任何污染。
- [0026] 2、探测器具有良好的稳定性和可靠性,且工作过程无需制冷。
- [0027] 3、P(VDF-TrFE) 该材料可制备成为阵列元件,可实现对红外目标源的影像测量。

附图说明

[0028] 图 1 为探测器截面结构示意图,图中,1 衬底,2 底电极,3 光敏元,4 上电极,5 红外吸收层。

具体实施方式

- [0029] 下面将是结合附图 1,表述本发明的具体实施方法:
- [0030] (1) 选用厚度 2.5 微米的聚酯膜作为衬底(见图 1 中 1)。
- [0031] (2) 底电极制备,在衬底膜上蒸发度一层金属铝膜作为底电极,电极为条形,宽度为 0.5 毫米,厚度 70 纳米,(见图 1 中 2)。
- [0032] (3) P(VDF-TrFE) 薄膜制备, 将 P(VDF-TrFE) 薄膜材料运用 Langmuir-Blodgett(LB) 技术方法,生长在已经制备有底电极的聚酯膜衬底上。具体地,称取 P(VDF-TrFE, 70 : 30mol%) 0.02 克,转移到一 250 毫升烧瓶中,加入 100 毫升二甲基亚砜(DMSO),在 80℃下搅拌 3 小时,冷却至室温。采用 LB 薄膜生长系统来生长 P(VDF-TrFE) 聚合物薄膜,单层膜在表面压 5 毫牛顿 / 米下进行提拉薄膜,单层膜厚度 1.8 纳米,多次提拉得到厚度 100 纳米的薄膜(见图 1 中 3),最后薄膜在 140℃退火 5 小时。
- [0033] (4) 上电极制备,利用蒸发镀膜制备铝薄膜作为上电极,形成电容器结构,上电极为条形,宽度为 0.4 毫米,上电极需要制备成半透膜,厚度 20 纳米(见图 1 中 4),上电极与底电极交叉,交叠部分为探测器敏感元。
- [0034] (5) 红外吸收层制备,利用聚 3,4- 乙烯二氧噻吩 / 聚苯乙烯磺酸(PEDOT-PSS) 导电聚合物作为红外吸收层(见图 1 中 5)。将 PEDOT-PSS 溶液旋涂在上电极铝表面,厚度 200 纳米,在 80℃下烘烤 30 分钟,形成红外吸收层结构。

红外辐射

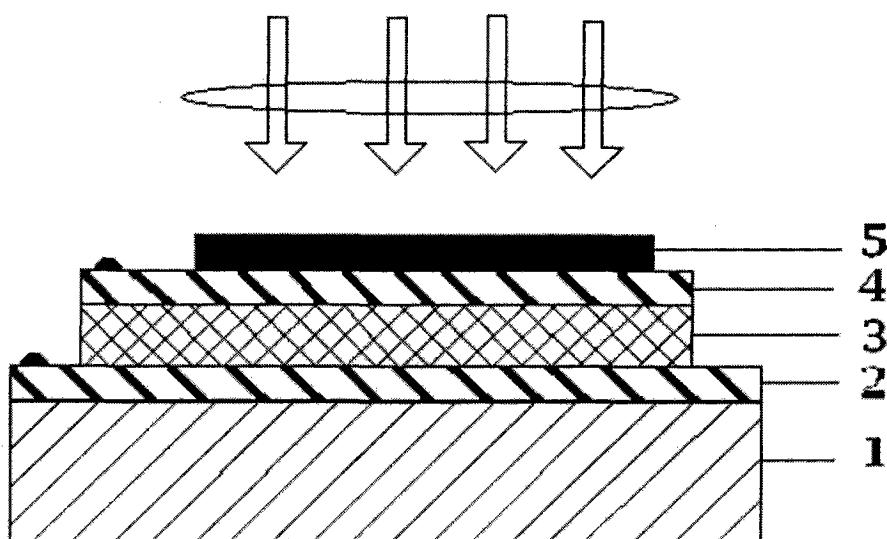


图 1