

CCD 紫外敏感 Lumogen 薄膜制备与光谱表征

张大伟, 田鑫, 黄元申, 倪争技, 庄松林

上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093

摘要 传统的 CCD 和 CMOS 成像传感器对紫外区域响应比较弱, 这是因为多晶硅栅对紫外光有强的吸收能力, 从而阻碍了紫外光进入 CCD 沟道。为了提高探测器对紫外辐射的敏感性, 可行的一种办法是在器件上镀一层可以将紫外光转化为可见光的变频膜。采用真空蒸发法制备了有机 Lumogen 薄膜, 并用发光官能团分析、椭圆偏振技术研究了 Lumogen 薄膜的发光原理与光学常数。分析与实验结果表明: Lumogen 可连续光致发光原因是其分子具有四类双键结构; 椭圆偏振法测得该 Lumogen 薄膜折射率在 1.3 左右, 说明该膜具有增透效果。同时, 通过测量 Lumogen 薄膜的透射光谱、吸收光谱、光致发光发射谱和激发谱, 表征了 Lumogen 薄膜的光谱性质, 发现 Lumogen 薄膜在可见波段 ($> 470\text{ nm}$) 有较好的透过性, 用紫外光激发会产生较强的黄绿光 (中心波长位于 523 nm), 且激发光谱宽 ($240\sim 490\text{ nm}$)。结论表明 Lumogen 薄膜的发射光谱能够与 CCD 等传统硅基成像器件的响应光谱匹配, 是一种符合实际要求的紫外敏感薄膜。

关键词 Lumogen 薄膜; 紫外敏感; 真空蒸发法; 光谱表征

中图分类号: TN247; O433 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)05-1171-04

引言

目前最常用的光接收成像传感器, 有前照式 CCD (FI CCD)、CMOS 等^[1]。但固有的硅基结构限制了它们可探测的光谱范围, 即此类器件在紫外区域不能探测包括紫外区域的整个光谱。这是因为紫外线在硅栅中的穿透能力很弱, 从而使得 CCD 等器件对在紫外区域的量子效率和敏感度衰减很大。

为弥补上面的不足, 国际上在成像器件紫外探测方面做了大量的技术研究。背照式 CCD (BI CCD) 是其中一个选择, 这是因为此类 CCD 采用减薄背照明技术, 硅衬底厚度只有 $10\sim 15\text{ }\mu\text{m}$, 且允许光信号从背面进入感光区阵列, 对波长从 $0.1\sim 1\,000\text{ nm}$ 的光子都很灵敏^[2-4]。背照式 CCD 虽然性能优越, 但制作工艺极其复杂, 尤其是减薄工艺的控制与装配难度很大, 从而使得成本大大增加。另一种方法是对前照式 CCD 镀膜, 所用荧光材料可将吸收的紫外光转化为可见光, 满足 CCD 探测范围需要^[5-11]。

国外镀膜紫外敏感薄膜使用最多的是 Lumogen Yellow S0790 染料^[12-14]。Lumogen Yellow S0790 是德国 BASF 公司生产的一种偶氮甲碱基商业染料, 可以用来增强 CCD 探

测紫外区域的能力。由于国内在此领域并未打破国外的技术与工艺封锁, 导致国内的紫外敏感 CCD 销售成本非常高。本文通过使用真空蒸发镀膜 (Vacuum Evaporation) 的方法, 在熔融石英基片上制备 Lumogen 薄膜, 并测量其透射光谱、吸收光谱、光致发光激发谱和发射谱, 对薄膜进行光谱表征, 进一步研究 Lumogen 薄膜应用于紫外敏感 CCD 的可行性。本研究方法对打破国外的技术封锁, 提高国家在该领域自主研发的能力都具有重要意义。

1 实验

Lumogen 薄膜的制备采用真空蒸发镀膜系统 (DM-450C 型) 在熔融石英基片上蒸镀 Lumogen Yellow S0790。Lumogen Yellow S0790 中文名称为 2-羟基-1-萘甲醛 [(2-羟基-1-萘基) 亚甲基] 腈 (1-Naphthalenecarboxaldehyde, 2-hydroxy-, [(2-hydroxy-1-naphthalenyl) methylene] hydrazone), 分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$, 是德国 BASF 生产的一种有机黄绿色染料, 呈粉末状^[15]。为使蒸镀时膜材不突然受热飞溅, 在不破坏 Lumogen 化学成分的前提下, 本实验对 Lumogen 粉末进行了成膜化处理。熔融石英基片清洗前先浸入浓硫酸与双氧水 (30%) 混合溶液 (体积比为 3:1) 30 min, 然后浸入超

收稿日期: 2009-08-02, 修订日期: 2009-11-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (60908021), 上海市科委课题项目 (07DZ22026, 08DZ2272800, 08ZR1415400, 09QA1404200) 和上海市研究生创新基金项目 (JWCXSL0902) 资助

作者简介: 张大伟, 1977 年生, 上海理工大学光电学院副教授 e-mail: dwzhang@usst.edu.cn

纯水 1 h, 同时超声振荡 15 min, 最后将基片旋干, 转速为 $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 时间 2 min。镀膜时, 真空室的系统真空度 $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 用通电钨舟来蒸发块状 Lumogen, Lumogen 被沉淀在熔融石英衬底上。同时, 样品托盘保持转动使得膜层均匀。在 Lumogen 薄膜的沉积过程中, 采用光学监控法, 对蒸发源的蒸发速率和沉积厚度进行实时监控。

Lumogen 薄膜的透射光谱和吸收光谱用 SP-1702 型紫外分光光度计测量; 光致发光发射光谱 (PL) 和激发光谱 (PLE) 用 ZLX-PL-1 型荧光光谱测试系统测量; 膜厚用 Ellips SC630 型椭圆偏振光谱仪测量, 入射角为 70° , 并计算出了 Lumogen 薄膜的折射率和消光系数。

2 结果与讨论

2.1 透射光谱与吸收光谱分析

Lumogen 薄膜的透射光谱采用 UV-Vis-NIR 谱, 在正入射条件下获得, 波长范围 190~800 nm, 如图 1 所示。从图 1 可以看出, Lumogen 薄膜在 190~470 nm 范围内透过率相对较低, 其中在 219 和 425 nm 存在两个明显的透射谷, 另外在 336 nm 处也存在一个透射谷。从 470 nm 以后薄膜的透过率保持在一个较高值。这说明 Lumogen 薄膜紫外光透过困难, 而对 $\lambda > 470 \text{ nm}$ 的可见光以及近红外衰减较小。

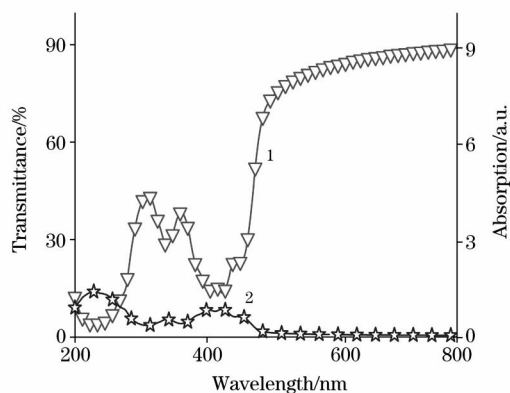


Fig 1 Transmittance and absorption spectra of Lumogen coating sample

1: Transmittance; 2: Absorption spectrum

Lumogen 薄膜对各波长的吸光度 A_λ 可由

$$A_\lambda = 2 - \log(\%T_\lambda) \quad (1)$$

求出。其中 T_λ 为 Lumogen 薄膜对各波长透射值。从 Lumogen 薄膜的吸收光谱 (图 1) 可以看出, Lumogen 薄膜在 190~450 nm 间的吸光度较大, $\lambda > 500 \text{ nm}$ 后, 薄膜吸光度明显降低。

综合分析之, Lumogen 薄膜能基本满足其增强 CCD 紫外敏感性的基本要求: 强吸收紫外光, 弱吸收可见光及红外光, 即在增强紫外响应的同时不削弱或尽可能小地影响对可见波段的响应。

2.2 光致发光发射光谱与激发光谱分析

Lumogen Yellow S0790 属于一种偶氮甲碱染料, 其分子结构如图 2 所示。

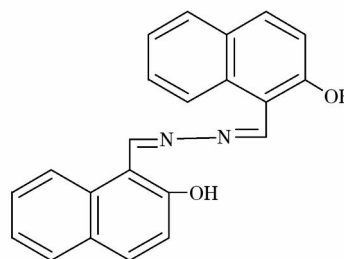


Fig 2 Chemical structure of Lumogen Yellow S0790

有机分子发生光致发光的一个必要条件, 是该分子结构中必须具有能吸收激发光的结构, 通常是共轭双键结构, 如结构式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{R}$ 等^[16]。Lumogen 分子中含有偶氮甲碱结构和多个双键, 这成为其能够吸收紫外光, 发射可见光的主要原因。

在测试过程中, Lumogen 薄膜在紫外光照射下呈现出明亮的黄绿色。为了能准确表征该薄膜的发射光谱, 测试选取从 190 nm 开始的不连续紫外单色光来激发 Lumogen 薄膜, 在室温条件下得到了 Lumogen 薄膜的 PL 发射光谱 (图 3)。从图 3 中可以得到, Lumogen 薄膜在个单色紫外光激发下有相似的发射光谱, 发射出较强的可见光, 光谱较宽: 510~570 nm; 其中在 523 nm 附近的黄绿光发射峰, 与实际观察到黄绿光相吻合。

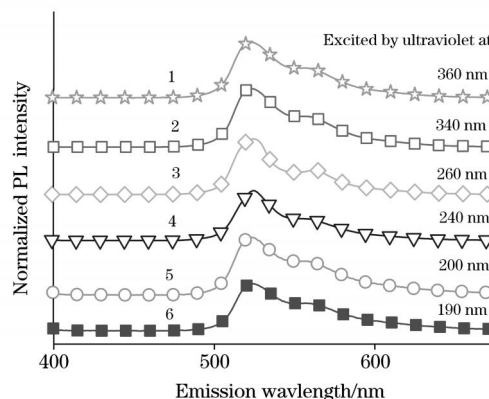


Fig 3 Photoluminescence emission spectra of Lumogen coating excited by monochromatic ultraviolet lights

1: 360 nm; 2: 340 nm; 3: 260 nm;
4: 240 nm; 5: 200 nm; 6: 190 nm

为表征 Lumogen 薄膜的光致发光对激发波长的独立性, 实验在室温条件下, 测量了薄膜分别在 521, 523 和 525 nm 不同发射光时的 PL 激发谱 (PLE), 如图 4 所示。从图中可以发现, 对于不同发射光的 PLE 谱, 激发谱范围很宽, 为 240~490 nm (2.53~5.17 eV), 在 465 nm 处有一激发峰。其实 Lumogen 薄膜在 190 nm 也是有激发的 (见图 3), 只是强度较弱些。这说明 Lumogen 薄膜被波长在 190~400 nm 内的紫外光激发时, 均可产生光致发光, 发射光波长聚集在 523 nm 附近。Lumogen 薄膜发光不受激发光波长的限制。从理论上来看, 对于波长小于 190 nm 的紫外光 ($> 6.52 \text{ eV}$) 也能够使分子从基态或低能态跃迁到高能态, 然后发生辐射跃

迁产生荧光^[17]。

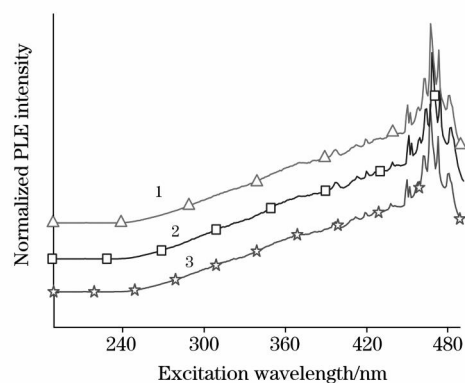


Fig 4 Photoluminescence excitation spectra of Lumogen coating emitted at separate radiations
1: 525 nm; 2: 523 nm; 3: 521 nm

2.3 椭圆偏振法测量薄膜折射率

椭圆偏振法是根据偏振光被薄膜反射前后的偏振状态变化(包括振幅和相位的变化),来确定样品表面的光学特性。实验中由得到的椭圆偏参量 Ψ 和 Δ , 根据反射系数比公式(椭圆偏公式)

$$\tilde{R}_p / \tilde{R}_s = \tan \Psi \exp(i\Delta) \quad (2)$$

以及相关公式,得到了薄膜的折射率和消光系数与波长的函数关系,如图5所示。图5表明,Lumogen薄膜的折射率 < 1.5。由于CCD等器件光敏元的材质为Si,其折射率为4.24,可见Lumogen薄膜的折射率要小于Si光敏元的折射率,在可见光范围有增透的效果,这在一定程度上增强了CCD在可见光的灵敏性。

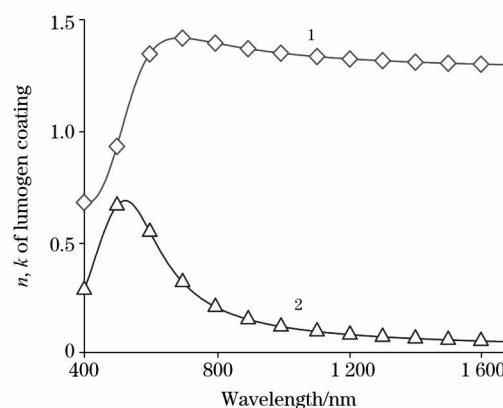


Fig 5 Relations of the refractive index and extinction coefficient with wavelength for Lumogen coating
1: Refractive index; 2: Extinction coefficient

3 结 论

自从 Kristianpoller 和 Dutton^[18]发现 Lumogen Yellow S0790 的波长转换功能以来,国外已经使用这种荧光染料研制了一系列的紫外增强型成像器件。本实验选用 Lumogen Yellow S0790 制备了符合器件要求的紫外增强薄膜。该薄膜呈现出强吸收、高效率、宽光谱的良好光学特性,且发射光谱基本不受激发波长的限制。Lumogen 薄膜在紫外光照射时,能够发射出很强的黄绿可见光,并且不影响可见光在薄膜中的透过性。其发射光谱与探测器响应光谱基本匹配,可以考虑用于增强成像器件的紫外响应。这为研制国产增强型紫外 CCD 成像器件提供了理论与技术依据。

参 考 文 献

- [1] Thomas GB, Katherine C, Herwig K, et al. The Optics Encyclopedia: Basic Foundations and Practical Applications. Weinheim: Wiley-VCH, C2004. 815.
- [2] Naletto G, Tondello G, Bonanno G, et al. Opt. Eng., 1994, 33(8): 2544.
- [3] Morrissey P F, McCandliss S R, Feldman P D. Appl. Opt., 1995, 34: 4640.
- [4] Thomas GB, Katherine C, Herwig K, et al. The Optics Encyclopedia: Basic Foundations and Practical Applications. Weinheim: Wiley-VCH, C2004. 556.
- [5] Pritchard H O, Nicholls R W, Lakshmi A. Appl. Opt., 1979, 18(13): 2085.
- [6] E2v Technologies. Technical note on UV Conversion Coatings. E2v Technologies, Limited, 2003. 507.
- [7] Franks W A R, Kiik M J, Nathan A. IEEE Transactions on Electron Devices, 2003, 50(2): 352.
- [8] Morissey P F, McCandliss S R, Feldman P D, et al. Appl. Opt., 1994, 33(13): 2534.
- [9] Blouke M M, Cowens M W, Hall J E, et al. Appl. Opt., 1980, 19(19): 3318.
- [10] Alexander S J. Phosphor Coated UV-Responsive CCD Image Sensors, Waterloo: University of Waterloo, 2002.
- [11] Franks W A R, Kiik M J, Nathan A. Proc. SPIE, 2000, 3965: 33.
- [12] Damento A M, Barcellos A A, Schempp V W. Proc. SPIE, 1995, 2415: 204.
- [13] Cowens M W, Blouke M M, Fairchild T, et al. Appl. Opt., 1980, 19(22): 3727.
- [14] Trauger John T. In: CCDs in Astronomy; Proceedings of the Conference, Tucson, AZ, Astronomical Society of the Pacific, 1990. 217.
- [15] BASF Aktiengesellschaft. Technical Information: Lumogen Yellow S0790. Germany: BASE SE, 2005. 1.
- [16] Blout Elkan R, Gofstein Ralph M. J. Am. Chem. Soc., 1945, 67(1): 13.
- [17] FAN Mei-gong, YAO Jian-nian, TONG Zhen-he, et al (樊美公, 姚建年, 佟振合, 等). Molecular Photochemistry and Optical Functional

Materials Science(分子光化学与光功能材料科学). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2009. 32.

[18] Kristianpoller N, Dutton David. Appl. Opt., 1964, 3(2): 287.

Preparation and Spectral Characterization of Lumogen Coatings for UV-Responsive CCD Image Sensors

ZHANG Da-wei, TIAN Xin, HUANG Yuan-shen, NI Zheng-ji, ZHUANG Song-lin

Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

Abstract Traditional charge-coupled devices (usually front-illuminated CCDs) and complementary metal oxide semiconductor (CMOS) have lower response in ultraviolet region particularly. The reason is that polysilicon gate material absorbs the ultraviolet radiation highly, which leads to a barricade of the radiation penetrating the gate to the channel of CCD. To enhance the detective responsibility of CCD in the ultraviolet region, a feasible method is to coat the surface of CCD polysilicon gate with a thin film. The thin film should have the ability of converting the ultraviolet to visible in order to enable the UV radiation to “penetrate” the polysilicon gate. An organic coating to convert the UV radiation to visible has been developed in the present paper. Lumogen thin films were deposited on fused silica substrates by vacuum evaporation of an organic dye called Lumogen Yellow S0790. Analysis of organic functional groups was used to study the luminescence mechanism of Lumogen. The optical constants of coatings were calculated by spectroscopic ellipsometry. The results indicate that Lumogen exhibits photoluminescence continuously owing to four kinds of double bonds in each Lumogen molecule. The refractive index of Lumogen film was ~ 1.3 , which indicates that this film could be considered an antireflection coating. Finally, the spectral properties of Lumogen coatings were characterized by transmission, absorption, photoluminescence emission, and excitation spectra. It is showed that these coatings were transmitted well in visible region ($\lambda > 470$ nm), and emitted a yellowish green glow centered at ~ 523 nm together with a wide excitation spectrum field from 240 nm to 490 nm. The synthesis shows that Lumogen coatings match accurately with the detected spectrum of conventional silicon-based image sensors, which makes this kind of thin films an ultraviolet responsive coating for sensors.

Keywords Lumogen coatings; Ultraviolet responsive; Vacuum evaporation; Spectral characterization

(Received Aug. 2, 2009; accepted Nov. 6, 2009)