

优化HAD结构提高CCD紫外谱段量子效率的研究

王小东¹, 汪朝敏¹, 付智红², 王 杰²

(1. 重庆光电技术研究所, 重庆 400060; 2. 中国空间技术研究院, 北京 100094)

摘 要: 硅基正照式 CCD 探测器的紫外谱段响应普遍较低。针对如何提高正照式 CCD 在 340 nm~390 nm 谱段的紫外光探测性能进行了研究。在研究中, 对正照式紫外线阵 CCD 进行了透射膜层优化, 达到了光敏区表面对紫外波段光减少反射的效果; 对 CCD 光敏区的结构进行了设计优化, 达到光敏区降低界面态干扰的目的; 对 HAD 结构的结构参数进行了优化, 获得了极浅结的 HAD 结构。通过减反射膜、光敏区结构、HAD 结构等三个方面的优化, 较大程度地提升了正照式 CCD 紫外谱段的相互作用量子效率, 从而提升了 CCD 对紫外谱光探测的量子效率。研究结果表明, 正照式紫外线阵 CCD 探测器在 300 nm~400 nm 谱段范围内平均量子效率达到 46.13%, 其中 340 nm~390 nm 谱段范围内平均量子效率从 8.6% 提高到了 47.48%。

关键词: 正照式电荷耦合器件; 紫外谱段; 量子效率; 减反射; 空穴收集二极管

中图分类号: TN386.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-488X(2020)03-0195-06

Research on Technology to Enhance the Quantum Efficiency in Ultraviolet Spectral Range of CCD

WANG Xiaodong¹, WANG Chaomin¹, FU Zhihong², WANG Jie²

(1. Chongqing Optoelectronics Research Institute, Chongqing 400060, CHN; 2. China Academy of Space Technology, Beijing 100094, CHN)

Abstract: Front-illuminated charge-coupled devices (CCD) based on silicon substrate always have a lower response in ultraviolet spectral range. Research of enhancing the quantum efficiency performance of the front-illuminated CCD in ultraviolet spectral range was presented. The better result of the transmission film in ultraviolet spectral range at photo sensitive surface, the reduction of interference by surface state at photo-sensitive area and the ultra thin-film hole-accumulation diode (HAD) have been achieved based on the optimization design of anti-reflecting film, the photo-sensitive structure of front-illuminated CCD, as well as the structure and process parameter optimization of HAD that were carried on during the research. The beneficial effect of the greater increase in quantum efficiency performance of the front-illuminated CCD in ultraviolet spectral range detect came from the optimization of anti-reflecting film, the photo sensitive area and the HAD structure, as well as promoting the interacting quantum efficiency of the CCD. The research result indicates that the linear CCD has reached an average quantum efficiency of 46.13% in the spectral range that covers 300 nm~400 nm,

收稿日期: 2020-04-20

作者简介: 王小东(1984—), 男, 工程师, 主要从事光电探测器方面的研究; (E-mail: xiao309436932@126.com)

汪朝敏(1971—), 男, 高级工程师, 研究员, 从事光电子探测器设计;

付智红(1981—), 女, 工程师, 从事航天电子系统设计。

and the average quantum efficiency has increased from 8.6% to 47.48% in 340 nm~390 nm spectral range.

Key words: front-illuminated CCD; ultraviolet spectral range; quantum efficiency; anti-reflecting; hole-accumulation diode(HAD)

引 言

线阵电荷耦合器件(charge-coupled device, CCD)占空比可达100%,在蓝光响应方面有一定优势,同时具有高量子效率、低暗电流、高速输出等优点。并且,由于紫外CCD的特殊工作原理和特殊用途,在国防和民用中的作用越来越重要。在军事上,紫外探测器主要用于紫外告警、紫外通讯、紫外/红外复合制导等方面;在医学上,紫外CCD用来检测癌细胞、微生物、血液、细胞核等;紫外CCD在公安刑侦、纸币与证件等防伪检测方面均有很好的应用^[1-2]。

硅基正照式CCD探测器对紫外谱段的响应普遍较低,基于航天系统对CCD高紫外量子效率的应用要求,开展了线阵CCD提高紫外波段量子效率的技术研究。通过对线阵CCD光敏区表面透射膜的优化、对光敏区结构的特殊设计、对HAD结构的参数优化,使线阵CCD在紫外谱段响应增强,有效提高了线阵CCD在紫外谱段300 nm~400 nm范围内的平均量子效率。

1 原理分析

CCD探测器的量子效率^[3-4]是衡量CCD光电信号转换效率的量化表示方式之一。量子效率(quantum efficiency, QE)定义为量子产额 η 和相互作用量子效率 QE_i 的乘积^[5]:

$$QE = \eta_i \cdot QE_i \quad (1)$$

其中, QE为量子效率(单位:%); η_i 为量子产额(e^- /相互作用光子); QE_i 为相互作用量子效率(单位:%)。

量子产额是指单位相互作用的光量子产生光电子的数量,与光量子的能量相关;相互作用量子效率是指相互作用的人射光子被CCD吸收后,由光电效应^[6-7]转换产生的光电子数量,与半导体的光电转换机理相关。

线阵CCD由于光敏区占空比为100%,与背照式结构相当,其相互作用量子效率^[8]可表示为:

$$QE_{Bi} = CCE(1 - R_{REF}) \cdot (1 - e^{-\frac{x_{epi}}{L_A}}) \quad (2)$$

其中, CCE(charge collection efficiency)为电荷收集效率(单位:%); R_{REF} 为硅衬底对光的反射系数(单位:cm); x_{epi} 为外延层厚度(单位:cm); L_A 为特定波长的光子吸收长度(单位:cm)。

由式(2)可知,在衬底材料特定的情况下,提高紫外CCD的相互作用量子效率,需从两方面入手:一方面减少光的反射;另一方面提高电荷收集效率。

1.1 减反射膜优化

根据光波的衍射原理,特定厚度的透射膜,对不同波长光子具有不同的增透、减小反射的作用。光敏区表面为 $SiO_2/Si_3N_4/SiO_2$ 体系的传统CCD器件结构如图1所示^[8],针对不同谱段范围,合理优化各膜层的厚度,使得光敏区介质膜对不同谱段的光波平均透射率值最优,从而提高量子效率。

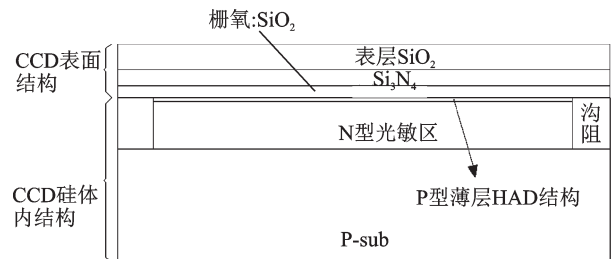


图1 传统CCD器件光敏区结构

Fig.1 Photo-sensitive region structure of traditional CCD

根据膜系增透的基本原理进行了光学仿真,得出了不同厚度 Si_3N_4 和表层 SiO_2 对应的透射率曲线如图2和图3、表1所示。

由图2和图3可以得出,随着 Si_3N_4 和表层 SiO_2 厚度不同,对应波长的光透射率也不同。在3 nm~400 nm谱段内, Si_3N_4 和表层 SiO_2 的厚度分别在20 nm和0 nm情况下透射率最高,不同波长透射率数值如表1所示。

根据300 nm~400 nm谱段的平均透射率光学仿真结果可知,固定栅氧化层厚度的情况下,20 nm Si_3N_4 、0 nm表层 SiO_2 厚度的膜系组合为最优组合。

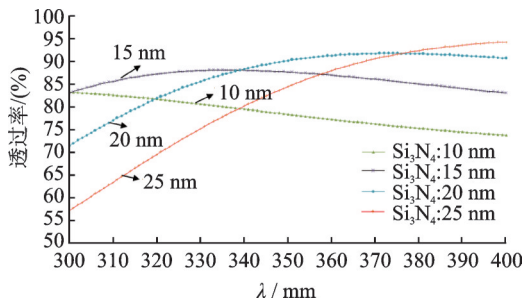


图2 不同厚度Si₃N₄的透射率曲线

Fig.2 Transmittance curves of different silicon nitride thicknesses

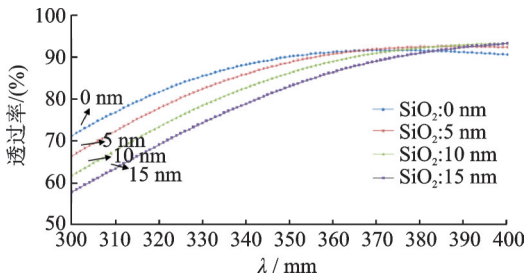


图3 不同厚度表层SiO₂的透射率曲线

Fig.3 Transmittance curves of different silicon oxide thicknesses

在紫外线阵CCD的实际工艺制作时,成熟工艺下的膜系结构为:100 nm Si₃N₄、2 000 nm的表层SiO₂。为得到最优的膜系组合,需要增加Si₃N₄/表层SiO₂刻蚀工艺。经过工艺优化,表层SiO₂厚度可

全部刻蚀, Si₃N₄厚度可控制在15 nm~25 nm,从而最大限度提高线阵CCD的谱段透射率,提高量子效率。

1.2 提高相互作用量子效率

由于不同波长的光子在硅体内穿透深度、硅材料对不同波长光子的有效吸收深度不同,因此,短波紫外谱段的光子在光敏区表面薄层光电转换时,须优化表面结构,以减小硅表面的表面态复合有效光电子电荷。为此,线阵CCD器件一般设计采用HAD(hole-accumulation diode)^[9]结构。HAD为光敏区表面的高浓度P型薄层,与衬底相连接,其电势为“0”V,工作时实现0 V的表面钳位,因此HAD可以吸收、复合光敏区表面因表面态随机产生的杂散电子电荷;光敏区为N型掺杂,HAD与光敏区形成二极管的PN结构,工作时光敏区二极管的PN结处于耗尽状态,因此HAD产生的耗尽区可以将光敏区的光电荷收集区与表面态隔离开,从而减小表面态的影响。

紫外谱段的波长较短,在硅体内的吸收深度较浅,不同波长光在硅体内吸收深度^[8]如表2所示,HAD的结深对紫外谱段光电荷的产生及收集影响较大,CCE表征光电荷的产生及收集过程,因此,HAD结深对紫外谱段光子的相互作用量子效率影响较大。

表1 波长300 nm~400 nm范围内不同厚度膜层的平均透射率

Tab.1 Average transmittance by different film thicknesses between 300 nm ~400 nm spectrum range

		不同厚度Si ₃ N ₄ 的平均透射率								
Si ₃ N ₄ 厚度/nm		0	5	10	15	20	25	30	35	40
300 nm~400 nm	平均透射率/(%)	56.729	67.212	78.281	85.958	86.782	81.074	71.844	62.109	53.683
		20 nm Si ₃ N ₄ ,不同厚度表层SiO ₂ 的平均透射率								
表层SiO ₂ 厚度/nm		0	5	10	15	20	25	30	35	40
300 nm~400 nm	平均透射率/(%)	86.782	85.343	83.064	80.224	77.106	73.967	71.021	68.431	66.320

表2 硅衬底材料对不同波长光子吸收特性

Tab.2 Silicon absorption depth as a function of wavelength

谱段	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
波长范围/nm	300~325	325~350	350~375	375~400	400~450	450~500	500~600	600~700	700~800	800~900
中心波长/nm	315	340	365	390	425	475	550	650	750	850
谱段增量/nm	25	25	25	25	50	50	100	100	100	100
反射系数	0.58	0.60	0.61	0.48	0.44	0.42	0.38	0.35	0.35	0.35
吸收深度/m	0.008	0.011	0.021	0.133	0.364	0.678	1.547	3.229	7.063	17.038

2 试 验

2.1 光敏区无 HAD 结构 CCD 探测器

根据原理分析, CCD 的表面即为硅衬底的晶格截止面, CCD 光敏二极管表面也位于晶格截止面处, 因此光敏二极管表面存在大量缺陷、杂质、悬挂键^[10]。这些缺陷、杂质、悬挂键会引入大量界面态^[11], 这些界面态最终会较大程度地影响紫外谱段光电荷的产生及收集。无 HAD 结构的线阵 CCD 器件, 由于光敏二极管表面处的界面态没有 HAD 隔离, 因此线阵 CCD 对紫外谱段光探测的量子效率损失较大。无 HAD 结构的线阵 CCD 器件量子效率及光敏区结构如图 4 所示, 340 nm~390 nm 谱段平均量子效率约 8.6%。

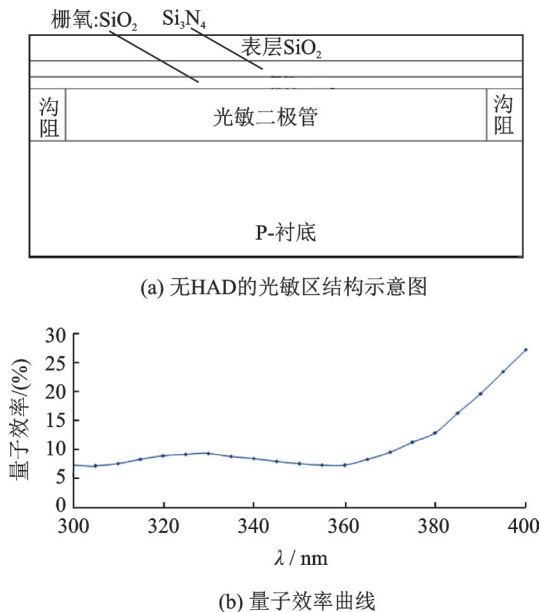


图 4 无 HAD 结构的线阵 CCD 器件响应

Fig.4 Linear CCD response without HAD structure

2.2 有 HAD 结构的 CCD 探测器

有 HAD 结构的 CCD 探测器光敏区仿真结构如图 5(a) 所示。采用固化的 SiO_2 栅氧/ Si_3N_4 介质层生长工艺, 生长之后进行离子注入形成浅结的 HAD 结构, 再经过后工序淀积表层 SiO_2 。经工艺仿真, 在 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 基础上 HAD 注入, 其结深约为 0.15 μm , 峰值浓度为 $4.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。对于 315 nm 的紫外光谱段来说, 硅衬底的有效吸收深度约 0.008 μm , 相比较之下 HAD 的结深仍然较深, 影响光电子信号的收集, 导致量子效率较低。工艺仿真图及对应工艺条件下的线阵 CCD 器件量子效率测试曲线

如图 5(b) 所示。

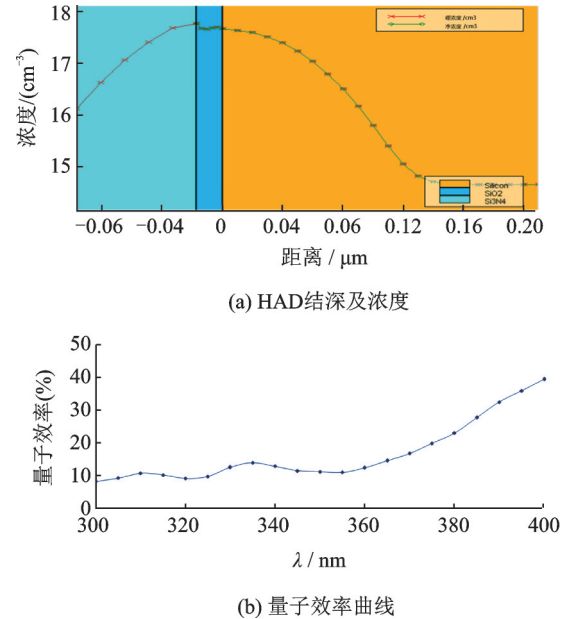


图 5 有 HAD 结构的线阵 CCD 器件响应

Fig.5 Linear CCD response with HAD structure

2.3 HAD 优化试验

根据固化工艺, 先生长栅氧 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 介质层, 再进行 HAD 结构的离子注入, 则 HAD 结构离子注入时由于介质层较厚, 能量和剂量无法降低。

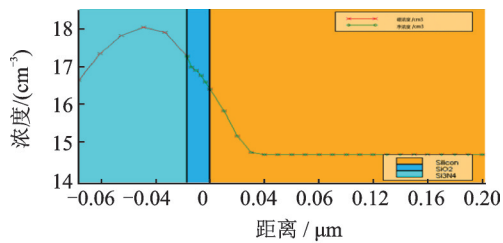
1) 如果能量太低, 会导致注入的峰值浓度在介质层中, 光敏区 Si 表面 HAD 结构的浓度太低不能错位, 起不到降低界面态影响的作用, 如图 6(a) 中的仿真结果, 峰值约 $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$;

2) 如果剂量太高, 则峰值浓度过高, 且在后续的高温工艺中, 再分布时扩散较快, 最终导致 HAD 结深较深, 影响紫外谱段光子的浅结吸收; 并且, 栅介质中正离子数量过多, 会影响 CCD 器件工作特性, 如图 6(b) 中仿真结果, 结深约 0.16 μm , 峰值浓度约 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。

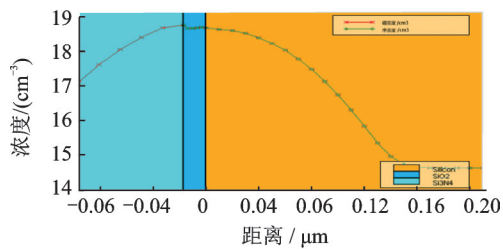
2.3.1 优化试验 1——刻蚀氮化硅后 HAD 结构离子注入

刻蚀氮化硅后 HAD 结构离子注入, 可以保证离子注入时需穿透的介质层较薄, 可以优化 HAD 注入的能量和剂量, 使得 HAD 结深较浅、浓度适当。因此优化试验后, CCD 膜系理想结构为: 固定厚度的栅氧化层、20 nm Si_3N_4 、20 nm 表层 SiO_2 。如图 7 所示, 工艺仿真结果表明, 优化后 HAD 结深为 0.06 μm , 浓度 $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 对应工艺条件下的线阵 CCD 器件的平均量子效率有一定提高。

刻蚀氮化硅试验后, 在测试验证时发现, 所有



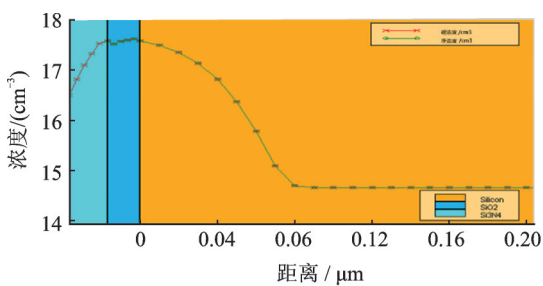
(a) HAD低能量注入:结深浅浓度低



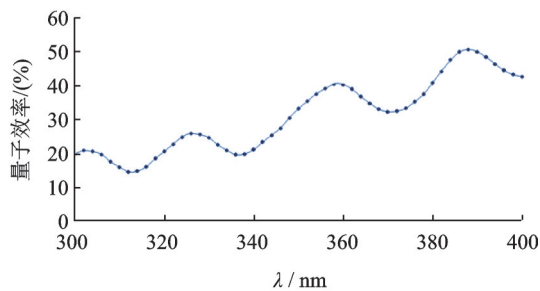
(b) HAD高剂量注入:结深较深浓度高

图6 不同剂量能量的注入结果

Fig.6 Results of ion-implant with different dose and energy



(a) HAD低能量注入优化



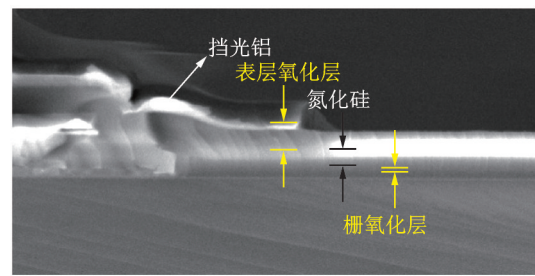
(b) 量子效率曲线

图7 优化后的注入结果

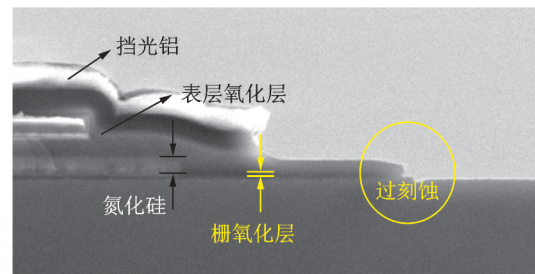
Fig.7 Results of ion-implant after optimizing the energy and dose

经过刻蚀的CCD器件的暗电流均变大:由刻蚀前的0.42 nA/cm²突变为39.57 nA/cm²~86.64 nA/cm²,各谱段量子效率提升不明显,不符合理论预期。需要对此异常现象进行问题分析。

经分析得出结论为:由于栅氧化层很薄,刻蚀Si₃N₄试验时发生局部过刻蚀现象,如图8所示,CCD的光敏区光电二极管表面受损伤,这导致硅表面产生大量界面态。理论分析得出:300 nm~



(a) 刻蚀前



(b) 刻蚀后

图8 刻蚀氮化硅前后光敏区断面SEM照片

Fig.8 SEM pictures before and after silicon nitride etching

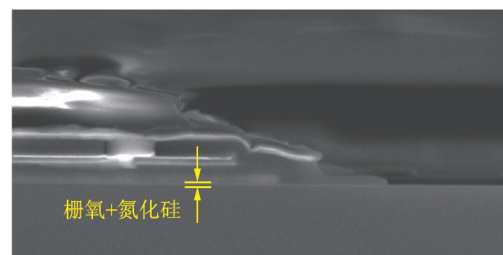
400 nm 波长范围内的光子在硅表面浅层发生光电效应,产生的有效光电荷被硅表面的界面态大量复合,降低了电荷收集效率,从而影响了紫外谱段的量子效率。

2.3.2 优化试验2——优化刻蚀氮化硅工艺后HAD结构离子注入,再刻蚀表层SiO₂

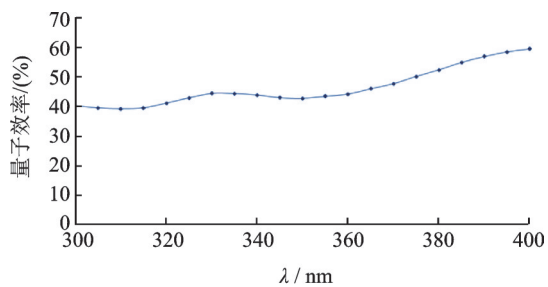
总结了第一次刻蚀试验的经验,重新设计优化了刻蚀参数,在腐蚀液配比、刻蚀温度、刻蚀速率等方面进行了调整。刻蚀后对CCD器件Si₃N₄表面平整度进行了统计与筛选,选取刻蚀效果较好的圆片进行下一步工艺;又对表层SiO₂刻蚀的工艺进行优化,选取刻蚀效果较好的CCD器件进行测试。

刻蚀试验优化后,CCD膜系理想结构为:一定厚度的SiO₂栅氧,20 nm Si₃N₄,0 nm的表层SiO₂,优化试验后的断面结构及测得的量子效率曲线如图9所示。

图9(b)中优化刻蚀后量子效率的测试结果表明,300 nm~400 nm 波长范围内的平均量子效率由



(a) 优化刻蚀后SEM照片



(b) 量子效率曲线

图9 优化刻蚀氮化后的结果

Fig.9 Result of optimization of silicon nitride etching



图10 紫外线阵CCD实物照片

Fig.10 The photo of ultraviolet linear CCD

27.35% 提高到了 46.13%，其中 340 nm~390 nm 波段范围内，平均量子效率可达 47.48%，提升幅度较大；暗电流水平由 $39.57 \text{ nA/cm}^2 \sim 86.64 \text{ nA/cm}^2$ 减小到 $1 \text{ nA/cm}^2 \sim 3 \text{ nA/cm}^2$ ，CCD 探测器的整体性能有较大幅度提升。试验验证了通过光敏区结构及工艺的优化可提升紫外波段相互作用量子效率的结论。

3 结 论

针对正照式硅基线阵 CCD 器件紫外波段量子

效率响应较低的问题，通过对光敏区增透膜系、HAD 离子注入工艺的仿真和优化，确定了提高 CCD 器件紫外量子效率的实施方案；通过对紫外线阵 CCD 光敏区增透膜系、HAD 结构及工艺的单项试验和参数优化，使得该器件的紫外波段量子效率有较大提升，300 nm~400 nm 波段范围内平均量子效率达到 46.13%，其中 340 nm~390 nm 波段范围内平均量子效率从传统 CCD 的 8.6% 提高到了 47.48%，满足了工程应用的要求，进一步验证了结构及工艺优化的合理性。

参 考 文 献

- [1] 王以铭. 电荷耦合器件原理与应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 8-14.
- [2] 孙亚英. 线阵 CCD 在工业检测中的应用[J]. 电子技术与软件工程, 2014, 5(16): 1-2.
- [3] 浦昭邦, 赵 辉. 普通高等教育测控信息技术规划教材光电测试技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005: 45.
- [4] 曾光宇, 张志伟, 张存林. 光电检测技术[M]. 北京: 清华大学出版社, 2009: 87.
- [5] Janesick James R. Scientific charge-coupled devices [M]. Washington: SPIE Press Bellingham, 2001: 167.
- [6] 姚启钧. 光学教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008: 309-311.
- [7] 诸圣麟. 原子物理学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1997: 56.
- [8] Janesick James R. Scientific charge-coupled devices [M]. Washington: SPIE Press Bellingham, 2001: 170-173.
- [9] Theuwissen Albert J P. Solid-state imaging with charge-coupled devices [M]. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002: 223.
- [10] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋升, 等. 半导体物理学[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 197.
- [11] 庄同曾, 张安康, 黄兰芳. 集成电路制造技术原理与实践[M]. 北京: 电子工业出版社, 1987: 61-66.