

CCD 紫外增强薄膜旋涂法工艺优化

冯宇祥^{1,2}, 孟银霞², 张国玉², 吴一辉¹, 郝 鹏^{1*}

1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033

2. 长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130033

摘 要 在硅基探测器的入射窗上制备荧光下转换薄膜, 是一种有效降低成本的紫外荧光增强技术。从理论上探讨了由聚二甲基硅氧烷与颜料黄 101 混合胶体的紫外荧光薄膜旋涂工艺参数与性能之间关系, 搭建紫外荧光薄膜应用于光谱分析的性能测试实验平台, 对紫外荧光增强薄膜旋涂工艺参数质量配比、旋涂转速进行优化。光谱分析探测器有两个主要指标, 光谱响应灵敏度和光谱分辨率, 分析与实验结果表明, 利用旋涂法制备紫外增强荧光薄膜, 旋涂转速将直接影响薄膜的厚度、表面粗糙度和荧光物质的分布, 从而影响光谱分析系统的分辨率; 紫外荧光增强薄膜的增强效率与荧光溶剂聚二甲基硅氧烷与荧光物质颜料黄 101 的质量比密切相关, 质量比低无法满足对紫外响应效率的提高, 但高质量比, 荧光物质处在聚集态荧光自猝灭严重, 也不利于增强薄膜的紫外响应效率。最终, 在薄膜旋涂工艺优化的基础上, 旋涂转速 $2\ 500\sim 3\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 荧光物质与荧光溶剂质量比为 $7:100$ 制备出紫外荧光增强薄膜。汞灯特征光谱测试结果表明该薄膜 $313\ \text{nm}$ 紫外波长处探测响应灵敏度提高了 1.6 倍左右, 对比分析镀膜前后特征光谱的半波带宽, 镀制紫外增强荧光薄膜对其影响很小。

关键词 紫外增强; 旋涂法; 荧光薄膜; 工艺优化

中图分类号: TN247 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2017)09-2826-06

引 言

由于硅基成像器件的衬底对紫外光的吸收作用, 紫外响应效率不高, 目前解决的方法有两种, 一种是对硅基成像器件重新设计(背照式 CCD), 但其制造工艺复杂成本高, 不适合用于一些小型化的集成系统; 另一种是采用镀膜的方法提高硅基 CCD 的紫外响应效率, 其原理和方法是, 利用一些有机物或者无机物可以吸收紫外光并激发出可见光的荧光下转换特性, 采用旋涂法或蒸镀法制备薄膜放置在像元前的光路中, 提高 CCD 的紫外响应效率。相对于背照式 CCD, 薄膜工艺简单且成本较低, 性质稳定可以长期保持荧光增强效果, 适合应用于小型化分析系统的光谱仪探测器中, 扩大光谱分析范围^[1-2]。

本研究主要针对旋涂法制备工艺的优化进行探讨, 相比于蒸镀法制备薄膜, 其对实验设备要求不苛刻, 工艺流程简单。旋涂法制备荧光薄膜的过程中, 荧光物质, 荧光溶剂

的选取, 两者质量的配比, 旋涂转速的设置都会对制备薄膜的光学特性和物理特性产生影响。为了在提高光谱系统的紫外响应的同时保持分辨率不降低, 需要优化制膜工艺^[4]。

1 理论分析

小型光谱仪系统由分光光学系统和探测器构成, 为了有效地对紫外部分的光谱进行分析, 需要提高探测器的紫外响应效率, 通过使用镀有紫外荧光增强薄膜的石英玻璃替换 CCD 像元前的保护窗, 使紫外光下转换为可见光, 这样就可以利用 CCD 对可见光的高响应效率去探测紫外光, 紫外响应效率可以得到明显的提高, 紫外增强 CCD 如图 1 所示。

入射光透过薄膜时会有能量损失, 当荧光薄膜激发出的可见光在探测器响应灵敏度中高于紫外光, 能弥补且高于透过薄膜时的能量损失, 就达到了紫外荧光增强的效果。光谱分析探测器有两个主要指标, 光谱响应灵敏度和光谱分辨率, 紫外增强探测器在探测器确定后, 荧光增强薄膜影响探

收稿日期: 2016-07-19, 修订日期: 2016-11-16

基金项目: 国家(863)计划项目(2015AA042402), 吉林省自然科学基金项目(20160101272JC), 吉林省科技发展计划项目(20140201011GX), 国家自然科学基金青年基金项目(61504143)资助

作者简介: 冯宇祥, 1991 年生, 中国科学院长春光学精密仪器与物理研究所与长春理工大学联合培养硕士研究生

e-mail: 1542871512@qq.com *通讯联系人 e-mail: hp312@126.com

测效果,薄膜制备工艺中,荧光物质与荧光溶剂的质量配比会影响薄膜对紫外光的吸收进而影响荧光发射的强度,所以在选定材料的情况下,荧光物质与荧光溶剂之间的质量配比与响应灵敏度密切相关。旋涂是成膜的关键步骤,旋涂时的转速直接影响薄膜的厚度和表面粗糙度进而影响薄膜的散射,散射是造成分辨率下降的主要原因。为了得到高灵敏度的同时分辨率不降低,分别从旋涂的转速和荧光物质与荧光溶剂质量比这两个角度分析制备的荧光薄膜^[4-8]。

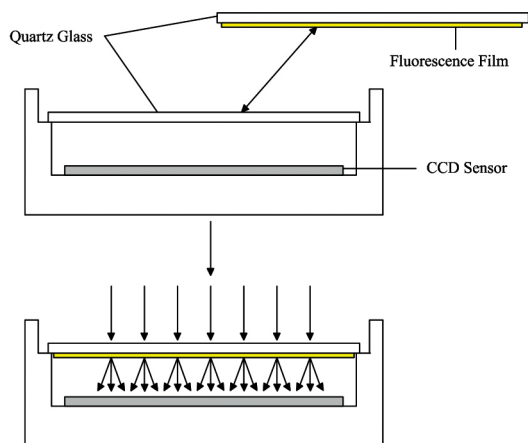


图1 紫外增强 CCD 结构

Fig 1 UV-responsive sensitivity enhancement CCD structure

从薄膜紫外响应灵敏度增强方面分析,选取荧光发射光位于探测器响应最好波段的荧光物质。常用的荧光染料有晕苯、Lumogen、四苯基-丁二烯以及水杨酸钠等物质,不同物质各有特点^[9],本文荧光物质选取与 Lumogen 荧光染料具有相同成分的国产荧光物质颜料黄 101,其发射峰位于 525 nm,与 CCD 探测器最大响应波长相同。荧光溶剂应选取紫外透过率高且可以对荧光物质起到保护作用的材料,聚二甲基硅氧烷与固化剂混合溶液(后文中统称为 PDMS 溶液)是一种高分子化合物,紫外透过率高,性质非常稳定,将荧光物质与 PDMS 溶液混合组成共混体系,旋涂后加热固化成膜,固化的 PDMS 可以把荧光物质包裹在其中与外界隔离开,避免接触氧等荧光猝灭剂,长期保持荧光特性。

在共混体系中荧光溶剂包裹着荧光物质,充斥在荧光物质之间彼此是相互独立的,荧光物质与荧光溶剂掺杂的质量比低,更多的荧光溶剂填充在荧光物质之间,激发光线通过单位面积的薄膜照射到较少荧光物质,紫外光没能充分的下转化为可见光,这不利于薄膜紫外响应效率的提高;同样的掺杂质量比高,较少的荧光溶剂填充在荧光物质之间,荧光物质处在聚集态,荧光自猝灭严重,也不利于增强薄膜的紫外响应效率,为了提高紫外响应效率需要优化质量比。

从薄膜对光谱分析系统分辨率影响方面分析,造成分辨率下降的主要原因是光线的散射,散射大致可以分为界面粗糙度所致与薄膜体内介质不均匀所致,如图 2 所示为光通过薄膜微观示意图,图中平行光入射到薄膜,在薄膜内部进入的光线小部分从荧光物质的间隙透射,大部分紫外光被荧光物质吸收,激发出荧光,可见光在到达薄膜空气界面过程

中,要经过介质不均匀的薄膜产生散射,薄膜越厚散射越严重。

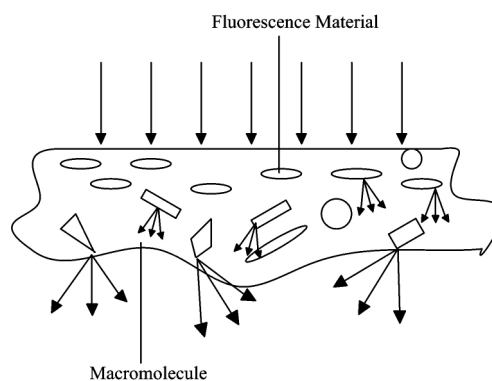


图2 光穿透薄膜的示意图

Fig 2 Abridged general view of light through the film

在两种散射产生的过程中,荧光激发出的光是散射光,且荧光薄膜无法做到荧光物质在荧光溶剂中分布绝对均匀,膜内散射不可避免,只能使薄膜尽量做薄,光通过较薄的不均匀介质薄膜减少散射。薄膜空气界面的散射可以通过控制转速改善,由于荧光物质是以小颗粒的形式包裹在荧光溶剂当中,如果薄膜太薄荧光溶剂包裹不住荧光物质就会在薄膜表面形成凸起,造成表面散射。使用的荧光物质颗粒越小,需要包裹住它的薄膜就可以做的越薄。荧光物质化学的制备工艺中,使用前进行充分的研磨,配制胶体时搅拌的时长都会影响荧光颗粒的大小,选择控制转速以旋涂出适应不同荧光颗粒大小合适的膜厚,使得荧光溶剂可以充分地包裹住荧光物质,就可以降低表面产生的散射。综合响应灵敏度和分辨率的要求,实验中研究旋涂转速对表面粗糙度和膜厚的影响,以及荧光物质同荧光溶剂掺杂的质量比对薄膜紫外增强效果的影响这两个问题。成功通过优化后的工艺参数制备了紫外荧光增强薄膜样品,给紫外荧光增强薄膜的制备提供了新的思路。

2 实验部分

称取适量的颜料黄 101 粉末,对颜料黄 101 粉末进行充分的研磨;四氢呋喃同颜料黄 101 混合搅拌;清洗融石英基片,规格 40 mm×40 mm×0.5 mm,使用沾有乙醇的棉球擦洗后超声;配制 PDMS 溶液,化学式(C₂H₆OSi)_n,分子结构如图 3 所示;将颜料黄 101 与四氢呋喃的混合液与 PDMS 溶液混合,搅拌、挥发最后得到荧光高分子共混体系胶体;检查 KW-4A 型旋涂仪气路和电路没问题以后,设置好旋涂速

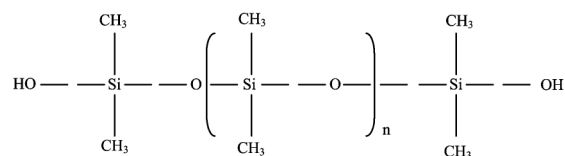


图3 PDMS 的化学结构

Fig 3 The chemical structure of PDMS

度和时间进行旋涂；将涂有胶体的基片放入烘箱中烘干，最终得到聚二甲基硅氧烷和颜料黄 101 组合的紫外增强荧光薄膜。

紫外增强荧光薄膜的表面特性和薄膜的厚度会对作用在薄膜上的光波产生影响，对薄膜表面特性的表征和膜厚的测定可以为制膜工艺的优化提供依据。利用日本精工 SPI3800N 型原子力显微镜对制备薄膜的表面形貌进行表征，测定薄膜表面的粗糙度 R_q ，使用 KLA-TENCOR P16+ 台阶仪测定薄膜厚度，超景深显微镜观测荧光物质的分布情况。

薄膜的光学特性，使用 Lambda 950 可见-紫外分光光度计搭配积分球模块，检测薄膜的透过率谱线；使用日立 F-7000 FL 型荧光光谱仪检测薄膜的荧光激发谱线和荧光发射谱线。验证薄膜对 CCD 荧光紫外增强的实际效果，搭建使用荧光增强薄膜的传感器测试平台进行实验。平台使用汞灯作为光源，CT 式分光光路，如图 4，分出的单色光入射到图 1 经过改装的 Sony ILX554B 探测器像元上。使用微型光谱仪实验平台分析荧光薄膜对 CCD 的紫外增强特性，以此为依

据优化薄膜制备工艺参数。

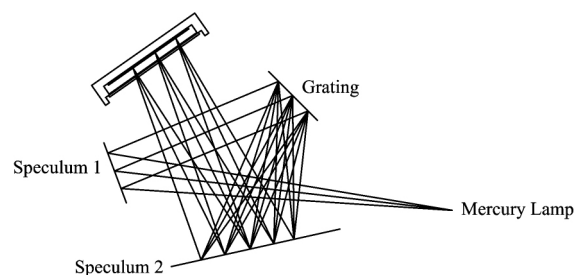


图 4 CT 式微型光度计和 CCD 模块

Fig 4 Czerny-Turner microspectrometer model and CCD

3 结果与讨论

3.1 旋涂转速优化

以旋涂转速作为变量，制备了转速在 1 000, 2 500, 3 000 和 4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 旋涂的薄膜，图 5 是四种转速下薄膜的原子力显微成像图。

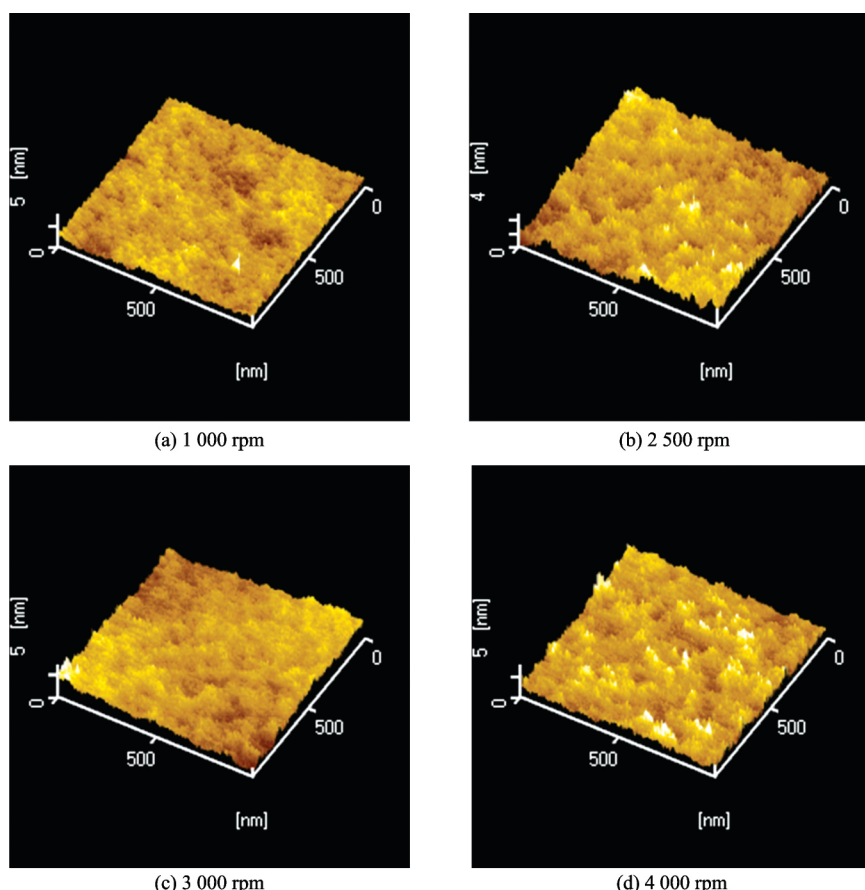


图 5 不同转速下薄膜表面形貌

Fig 5 Surface morphology of films with different rotate speed

四种转速下的薄膜厚度、表面粗糙度 R_q 如表 1 所示。

分析表 1，随着转速的增加薄膜的厚度降低，表面粗糙度 R_q 变差。荧光物质颗粒的大小在微米级，低转速厚膜的时候，荧光溶剂可以将荧光物质完全包裹住，旋涂过程中只

体现了胶体的流动性几乎没有荧光颗粒的滚动，所以荧光颗粒分布均匀表面特性好，但薄膜较厚，通过较厚的不均匀介质造成膜散射变大；随着提高转速到 3 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上，薄膜厚度变薄，荧光溶剂渐渐不能完全包裹住荧光物质，

表 1 表面粗糙度和薄膜厚度
Table 1 Surface roughness and film thickness

转速/(r · min ⁻¹)	膜厚/μm	表面粗糙度 R _q /nm
1 000	33.791 6	0.493 6
2 500	19.126 5	0.58
3 000	18.624 4	0.653 6
4 000	13.140 3	0.769 5

旋涂过程中既有胶体流动同时在一些局部又有荧光颗粒的滚



(a) 2 500 rpm



(b) 4 000 rpm

图 6 2 500 和 4 000 r · min⁻¹ 下荧光物质的分布

Fig 6 Fluorescent material distribution with 2 500 and 4 000 r · min⁻¹

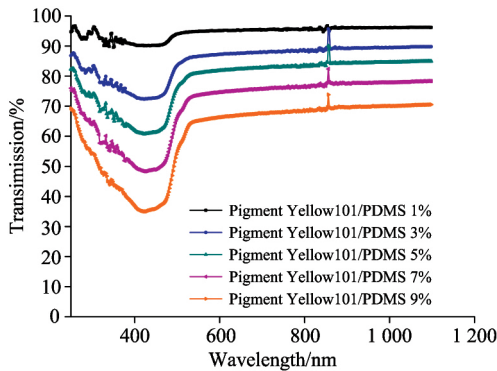


图 7 颜料黄 101/PDMS 不同质量比的透射光谱

Fig 7 Transmission spectra of Pigment Yellow 101/PDMS films with different mass ratio

从图 7 可以看到,随着质量比的增加,透过率不断降低,而且不同区域降低的程度不同,500 nm 以上的光谱,在通过荧光薄膜时不会激发出紫外光,透过率的降低主要是因为散射造成的,质量比变高散射变大透过率下降;而在 250~500 nm 光谱范围内,随着质量比的增大透过率急剧下降,这部分光谱可以被薄膜吸收激发出荧光,所以不仅是由于散射导致下降还有薄膜的吸收目的。根据理论分析,质量比低的紫外增强荧光薄膜荧光效果不够强不能达到荧光增强的作用,但质量比很高的紫外增强荧光薄膜,一方面因为质量比高导致可见光部分透过率下降影响探测,另一方面荧光物质聚集导致自猝灭,荧光增强效果受影响。

汞灯特征谱线中 313 nm 的线状谱接近荧光激发峰,所以在同一光谱图中以 313 nm 的光强分别与 435 和 576 nm 的

动,如图 6 使用超景深显微镜观察到转速过高导致薄膜中荧光颗粒分布不均匀且表面特性差。

3. 2 荧光物质与荧光溶剂质量比优化

控制其他条件保持一致,分别按照颜料黄 101 和 PDMS 溶液质量比 1%, 3%, 5%, 7%, 9% 配制了荧光共混体系,按照优化后的膜厚设置旋涂参数,制备了优化膜厚的不同荧光物质质量比的薄膜。使用 Lambda 950 配装积分球附件检测了各浓度下的透过率曲线,透射光谱如图 7 所示。

光强相除得到相对光强,并用不同质量比下的相对光强同玻璃基片下的相对光强做比较,得到了浓度和提高程度的曲线图,如图 8 所示。

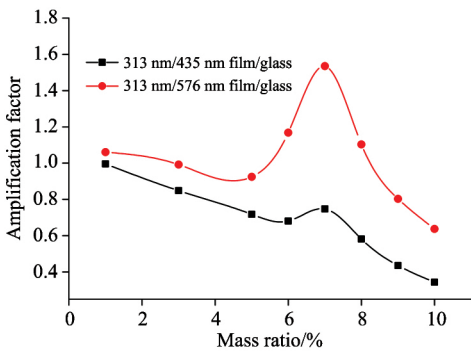


图 8 不同质量比下 313 nm 相对光强的放大倍率

Fig 8 313 nm relative intensity Amplification factor with different mass ratio

分析图 8,质量比在 1%~5% 时,荧光物质少荧光发射强度弱,而随着质量比的增加薄膜透过率降低,发射光强度无法弥补透过率下降,所以这部分曲线呈下降趋势。313/576 nm 相对光强曲线在质量比为 6% 开始上升,这段曲线上荧光物质适量,分布均匀,荧光发射足够强,高于薄膜透过率下降,所以曲线出现了上升趋势,虽然 313/435 nm 相对光强曲线上也有峰,但是由于 435 nm 处有荧光激发,分子分母都在增加所以相对强度不高。质量比继续增加,随着荧光物质在掺杂体系中浓度增大,其自身的猝灭将变得十分明显,所以质量比达到 7% 后,荧光增强效果反而会随着质量

比的增加而下降,因此在质量比为 7% 的位置出现了增强的峰值。实验结果表明质量比为 7% 的荧光薄膜确实使得 CCD

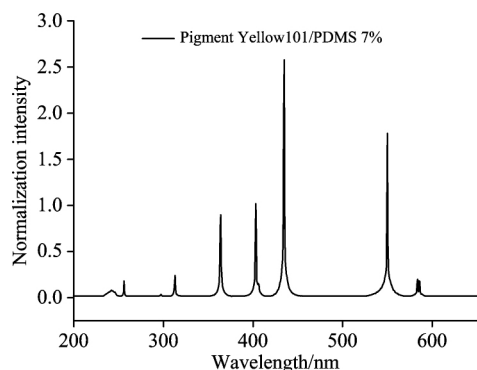


图 9 通过质量比为 7% 薄膜测试的汞灯特征光谱

Fig 9 Mercury lamp spectra by CCD with 7% mass ratio film

表 2 不同质量比薄膜测试光谱的半波带宽

Table 2 FWHM of spectra with different mass ratio film

	313 nm 谱线		365 nm 谱线	
	FWHM	像元	FWHM	像元
不镀膜	2.09	3	2.41	3
3%	2.25	3	2.43	3
5%	2.76	3	2.78	3
7%	2.83	3	2.84	3
10%	3.23	4	3.15	4

在紫外波段相对于可见波段响应有所提高。质量比为 7% 的汞灯光谱如图 9 所示。

未镀膜, 3%, 5%, 7% 和 10% 的 313 和 365 nm 汞灯光谱的半波带宽 (FWHM), 和近似占用的像元如表 2 所示。从表 2 中可以看出, 7% 以下质量比的薄膜半波带宽都在 3 个像元, 质量比的增加对半波带宽影响较小。

5 结 论

旋涂转速和荧光物质与荧光溶剂的质量比, 这两个工艺参数对荧光薄膜的物理性质和光学性质影响很大, 优化后可以在提高 CCD 的紫外响应效率的同时保持光谱的分辨率不下降。旋涂转速直接影响薄膜的厚度和表面粗糙度, 进而影响光谱分析系统的分辨率, 优化实验综合考虑薄膜的厚度、表面粗糙度和荧光颗粒的分布情况, 控制了膜内散射和界面散射; 在优化转速基础上, 通过比较汞灯特征光谱紫外波段 CCD 探测的相对光强, 进一步优化荧光物质与荧光溶剂的质量比, 质量比为 7% 的荧光薄膜 313 nm 紫外波长处探测响应灵敏度提高了 1.6 倍。研究优化了紫外荧光增强薄膜旋涂法制备工艺, 为 CCD 探测器紫外增强提供了一种可行的方法和手段。在接下来的实验中, 使用 Lumogen 作为荧光物质, 荧光颗粒更小纯度更高量子效率更好, 将薄膜设计放置在离探测器更近的位置进一步减少散射对探测的影响, 这些方法的改进配合旋涂法制膜工艺的优化会进一步提高 CCD 的紫外响应效率。

References

- [1] DU Chen-guang, SUN Li-qun, DING Zhi-tian (杜晨光, 孙利群, 丁志田). Optic Technique(光学技术), 2010, 36(5): 753.
- [2] HE Liang, ZHANG Da-wei, TAO Chun-xian, et al(何 梁, 张大伟, 陶春先, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2014, 34(5): 1319.
- [3] WANG Dong, LIU Hong-ying, HE Jun-hui, et al(王 东, 刘红缨, 贺军辉, 等). Imaging Science and Photochemistry(影像科学与光化学), 2012, 30(2): 91.
- [4] Zheng Gong, Brandon K Chen, Jun Liu, et al. Light: Science & Applications, 2014, 10.1038/lsa.2014.105.
- [5] Michael A Damento, Andrew A Barcellos, William V Schempp. SPIE, 2011, 2415: 204.
- [6] Lin Chunche, Chen Weiting, et al. Light: Science & Applications, 2016, 10.1038/lsa.2016.66.
- [7] TANG Jin-fa, GU Pei-fu, LIU Xu, et al(唐晋发, 顾培夫, 刘 旭, 等). Modern Optical Thin Technology(现代光学薄膜技术). Hangzhou: Zhejiang University Press(杭州: 浙江大学出版社), 2006. 193.
- [8] SHI Shun-xiang, WANG Xue-en, LIU Jin-song(石顺祥, 王学恩, 刘劲松). Physical Optics and Applied Optics(物理光学和应用光学). Xi'an: Xidian University Press(西安: 西安电子科技大学出版社), 2008. 299.
- [9] WANG Li-hui, WANG Xiao-kun, CHEN Bo(王丽辉, 王孝坤, 陈 波). Optic Technique(光学技术), 2006, 32: 479.

Process Optimization of CCD UV-Responsive Sensitivity Enhancement by Spin-Coating

FENG Yu-xiang^{1, 2}, MENG Yin-xia², ZHANG Guo-yu², WU Yi-hui¹, HAO Peng^{1*}

1. State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China
2. Changchun University of Science and Technology, Photoelectricity Engineering Academy, Changchun 130033, China

Abstract Fluorescence conversion film produced through the entrance window of silicon substrate detector is an effective method to reduce the cost of ultraviolet fluorescence enhancement technology. We theoretically discussed the relationship between spin-coating process parameters and properties of UV fluorescence film, a colloid admixture of polydimethylsiloxane and pigment yellow 101. To make further efforts, we set up an experimental platform for the performance measurement of UV fluorescent films, then optimized the mass ratio and spin speed of the spin coating process parameters for the films. There are two primary parameters evaluating spectral analysis detector: one is spectral response sensitivity, the other is spectral resolution. The analysis and experimental results show that the spin speed of making fluorescence films by spin-coating will directly affect the thickness, surface roughness of the film and distribution of fluorescence material, which then affects the resolution of the spectrum analysis system. The efficiency of the UV fluorescence enhanced film is closely related to the mass ratio of fluorescent solvent polydimethylsiloxane and fluorescent material pigment yellow 101. Low mass ratio cannot enhance UV-responsive sensitivity, but high mass ratio and the self fluorescence-quencher effect will reduce it. Eventually, we prepared UV fluorescence enhancement films based on the optimization of film spin coating process. The spin-coating speed was 2 500 to 3 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ and the mass ratio of the fluorescent substance to the fluorescent solvent was 7%. The characteristic spectrum testing results of the mercury lamp indicated that after coating films, UV-responsive sensitivity was improved nearly 1.6 times at 313 nm. Analyzing FWHM of characteristic spectrum with and without coating film, we discovered that there was no effect after coating.

Keywords UV-enhance; Spin-coating; Fluorescent Films; Process Optimization

(Received Jul. 19, 2016; accepted Nov. 16, 2016)

* Corresponding author