[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 31/00 (2006.01)
G01J 1/02 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510009027.8

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100433369C

[22] 申请日 2005.2.16
[21] 申请号 200510009027.8
[30] 优先权
[32] 2004. 2.16 [33] JP [31] 39083/04
[73] 专利权人 株式会社神户制钢所
地址 日本兵库县神户市
[72] 发明人 林和志 橘武史 横田嘉宏
川上信之
[56] 参考文献
US6080378A 2000.6.27
JP11 - 24858531A 1999.9.17
WO03/071570A1 2003.8.28
JP5 - 335613A 1993.12.17
审查员 高铭洁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张雪梅 梁 永

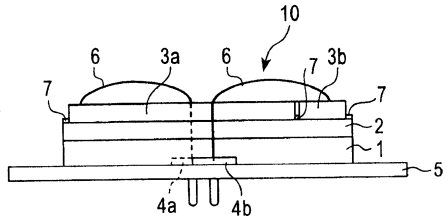
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 4 页

[54] 发明名称

紫外线传感器及其制造方法

[57] 摘要

一种紫外线传感器，它包括衬底；位于衬底上用作探测器的金刚石层；以及至少一对排列在金刚石层上的表面电极。 此金刚石层的表面处具有探测区，此探测器具有至少一个从表面电极暴露的子区，且此子区具有位于其上的由氧化物或氟化物组成的覆盖层。 一种制造紫外线传感器的方法，它包括下列步骤：在衬底上形成用作探测器的金刚石层；在金刚石层上形成至少一对表面电极；以及在存在于金刚石层表面处的探测区的至少一个子区上，形成由氧化物或氟化物组成的覆盖层，此子区被从表面电极暴露。



1. 一种紫外线传感器，它包含:

衬底;

位于衬底上用作探测器的金刚石层；以及

至少一对排列在金刚石层上的表面电极，

其中，此金刚石层的表面处具有探测区，此探测区具有至少一个从表面电极暴露的子区，且此子区具有位于其上的由氧化物或氟化物组成的覆盖层。

2. 根据权利要求 1 的紫外线传感器，其中，氧化物是选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆组成的组中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 的紫外线传感器，其中，氟化物是氟化钙和氟化镁中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 的紫外线传感器，其中，金刚石层是多晶。

5. 根据权利要求 1 的紫外线传感器，其中，金刚石层具有（100）表面以及排列在（100）表面处的晶粒，这些晶粒沿单一方向取向，且其共平面方向彼此对准。

6. 一种制造根据权利要求 1 的紫外线传感器的方法，它包含下列步骤:

在衬底上形成用作探测器的金刚石层;

在金刚石层上形成至少一对表面电极；以及

在存在于金刚石层表面处的探测区的至少一个子区上，形成由氧化物或氟化物组成的覆盖层，此子区被从表面电极暴露，

其中，用溅射工艺、气相淀积工艺、激光烧蚀工艺、或化学气相淀积工艺，来形成覆盖层。

7. 一种制造根据权利要求 1 的紫外线传感器的方法，它包含下列步骤:

在衬底上形成用作探测器的金刚石层;

在金刚石层上形成至少一对表面电极；以及

在存在于金刚石层表面处的探测区的至少一个子区上，形成由氧化物或氟化物组成的覆盖层，此子区被从表面电极暴露，

其中，用气相生长工艺来形成金刚石层。

紫外线传感器及其制造方法

技术领域

本发明涉及到紫外线传感器及其制造方法，此紫外线传感器包括金刚石膜，用来探测紫外光而不受太阳光的影响。确切地说，本发明涉及到包括高度定向的金刚石膜的紫外线传感器及其制造方法。

背景技术

近年来，已经提出了各种紫外线传感器（例如见日本未经审查的专利申请公开 No.5-335613 和 11-248531；论文 UV Photodetectors from Thin Film Diamond, Phys.Stat.Sol. (a), 1996, vol.154, pp.445-454; Diamond UV photodetectors: sensitivity and speed for visible blind applications; Diamond and Related Materials, 1998, vol.7, pp.513-518 ; Polycrystalline diamond photoconductive device with high UV-visible discrimination; 以及 Appl.Phys.Lett., 1995, vol.67, pp.2117-2119）。由于这种金刚石膜具有高的抗高温能力、耐用性、以及宽带隙半导体元素的性质，故可以被用来以低的成本制造高度可靠的传感器。与包括滤波器和窄带隙的硅膜之类的熟知传感器器件相比，包括金刚石膜的半导体传感器在耐用性方面是优异的。而且，与包括光电管之类的熟知传感器相比，存在着半导体传感器不需要包括复杂电路且尺寸更小和重量更轻的优点。

为了降低制造成本，上述文献中公开的紫外线传感器通常包括用气相淀积工艺形成的多个多晶金刚石膜，且各包括例如排列在其上的一对电极。图 5 是示意剖面图，示出了具有共平面结构的一种熟知的紫外线传感器 100。例如，此熟知的紫外线传感器 100 包括由 Al_2O_3 之类组成的绝缘衬底 101；位于其上的多晶金刚石层 102；以及位于多晶金刚石层 102 上由金之类组成的一对叉指电极 103。

当此紫外线传感器 100 被光照射时，在多晶金刚石层 102 中就产生电子-空穴对。若偏压被施加在叉指电极 103 之间，则叉指电极 103 收集这些电子和空穴，以便输出电信号。通常称为光敏电阻的这种类型的紫外线传感器在不被光照射时是电绝缘的，但当被光照射时，则

是导电的。

在上述各种熟知的紫外线传感器中，用作探测器的多晶金刚石膜被暴露于电极之间。因此，为了测量诸如波长为 200nm 或以下的紫外光之类的短波长的光，这些熟知的紫外线传感器就有下列问题。

第一个问题是，存在于大气中的有机化合物在照射过程中由于短波长光的高能而被分解，且分解的产物粘附到传感器的表面。分解产物在传感器表面上的粘附减少了入射光量，从而降低了被探测信号的强度。第二个问题是，若吸附在传感器表面上的潮气被强烈的紫外光照射，则潮气被分解成离子。这些离子由于施加在电极之间的电场而容易在传感器表面上缓慢地迁移，从而引起电阻降低。在此情况下，由于传感器的输出在紫外线照射开始或结束时的几百秒钟内变化，故无法得到对应于光强度的输出。

为了解决这些问题，日本未经审查的专利申请 No.11-248531 所公开的紫外线传感器被置于气密性密封且其中的大气被诸如氮气之类的惰性气体取代的封装件中，从而免去了环境气氛的不利影响。但这种密封封装件的使用使得制造步骤的数目增加以及光学元件数目增加，从而导致制造成本增加。而且，由于基本上不可能预先完全清除粘附在封装件内部表面上的潮气和有机化合物，故潮气和有机化合物半永久性地保留在封装件中，在封装件中引起沾污，从而在某些情况下引起特性退化。对于传感器，密封的封装件具有由透紫外线的玻璃或蓝宝石组成的窗口，用来将紫外光引入到封装件中。由于在某些情况下窗口吸收紫外光，故得到的输出依赖于紫外光的波长而小于没有密封结构的传感器的输出。

通常，包含诸如硅之类的半导体材料而不是金刚石的光电二极管型的传感器，包括由于肖特基结或 pn 结造成的耗尽层。这种类型的传感器具有下列优点：用作探测器的耗尽层由于位于固体二极管内而很少受到干扰的影响；由于大电场仅仅被施加到耗尽层，故能够得到满意的特性；等等。但这种肖特基结或 pn 结基本上无法在任何金刚石膜中形成；因此，不存在包括任何金刚石膜的光电二极管型传感器能够被使用。

垂直紫外线传感器是熟知的，它包括导电衬底、位于其上的多晶金刚石层、以及位于此层上的电极。图 6 是示意剖面图，示出了熟知

的垂直紫外线传感器。参照图 6，垂直紫外线传感器 104 包括由硅之类组成的低阻导电衬底 105；位于其上的多晶金刚石层 102；以及由金之类组成的厚度约为 200 埃且位于多晶金刚石层 102 上的电极 106。在此垂直紫外线传感器 104 中，偏压被施加在导电衬底 105 与电极 106 之间。

此垂直紫外线传感器 104 仅仅受到其上吸附的有机化合物和潮气的轻微影响。但其问题在于，若多晶金刚石层 102 由气相淀积工艺形成，则由于多晶金刚石层 102 在导电衬底 105 附近具有高密度的晶粒边界，因而具有高密度的晶体缺陷，故此垂直紫外线传感器 104 的特性不能令人满意。借助于增大多晶金刚石层 102 的厚度并抛光其背面，能够降低晶体缺陷的密度；但此技术引起制造成本的严重增加，因而无法被应用于大规模生产传感器。而且，由于电极 106 位于用作探测器的多晶金刚石层 102 上且反射或吸收紫外光，故此垂直紫外线传感器 104 的探测效率低。

发明内容

为了解决上述这些问题而完成了本发明。本发明的目的是提供一种以低成本制造的具有长时间不改变的恒定响应性的紫外线传感器，还提供一种制造紫外线传感器的方法。

紫外线传感器包括衬底；位于衬底上用作探测器的金刚石层；以及至少一对排列在金刚石层上的表面电极。此金刚石层的表面上具有探测区，此探测区具有至少一个从表面电极暴露的子区，且此子区具有位于其上的由氧化物或氟化物组成的覆盖层。

此处的探测区被定义为金刚石层的一个表面区，此区延伸在电极之间并环绕电极，亦即，与电极分隔开预定距离的区域。此预定距离通常被称为扩散长度。探测区的子区在此处被定义为金刚石层的一部分，此部分从表面电极暴露。

为了达到上述目的，本发明人进行了深入研究，发现当金刚石层的暴露区被氧化物层或氟化物层覆盖时，潮气和有机化合物很难粘附到被覆盖的区域，传感器因而具有恒定的响应性。在本发明中，氧化物层或氟化物层被置于未被电极覆盖的探测区的子区上。因此，能够防止潮气和有机化合物粘附到金刚石层的暴露区。

此氧化物层优选包含选自氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆组成

的组中的至少一种。氟化物层优选包含氟化钙和氟化镁至少之一。这防止了潮气和有机化合物的粘附，而不引起金刚石层电学性质及其紫外线透射率的退化。

在此紫外线传感器中，金刚石层优选具有（100）表面以及排列在（100）表面处的晶粒，这些晶粒沿单一方向取向，且其共平面方向彼此对准。这种层已知为高度定向的金刚石层，且此处被定义为其晶粒生长方向彼此对准且其共平面方向也彼此对准的由多晶金刚石组成的层。此金刚石层具有一个其中排列平滑（001）小平面的特征表面。因此，与一般的多晶层相比，此金刚石层表面处具有较少数目的晶体缺陷；因此，此金刚石层具有比熟知的金刚石层大一个数量级的载流子迁移率。于是，与熟知的紫外线传感器相比，此紫外线传感器具有更高的探测性能。

在一种制造根据本发明的紫外线传感器的方法中，可以用例如溅射工艺、气相淀积工艺、激光烧蚀工艺、或化学气相淀积工艺来形成覆盖层。或者，可以用包括真空工艺的工艺来形成覆盖层。这导致了紫外线传感器的稳定性。此金刚石层优选是用气相生长工艺形成的多晶。这使得高度可控的金刚石层容易制造。

根据本发明，由于能够防止潮气和有机化合物粘附到金刚石层的暴露区，故金刚石层能够具有恒定的响应性而不引起金刚石层的紫外线透射率和电学性质的退化。

附图说明

图 1 是平面图，示出了根据本发明一个实施方案的紫外线传感器；

图 2 是示意侧视图，示出了紫外线传感器；

图 3 是示意图，示出了用来评估根据本发明的紫外线传感器的系统；

图 4 曲线示出了一个实施例的紫外线传感器的响应性变化以及一个比较实施例的紫外线传感器的响应性变化，其中，水平轴表示照射时间，垂直轴表示输出；

图 5 是示意剖面图，示出了具有平版结构的熟知紫外线传感器；而

图 6 是示意剖面图，示出了熟知的垂直紫外线传感器。

具体实施方式

下面参照附图来详细地描述根据本发明一个实施方案的紫外线传感器。图 1 是平面图，示出了参考号 10 表示的紫外线传感器，而图 2 是示意侧视图，示出了紫外线传感器 10。参照图 1 和 2，紫外线传感器 10 包括衬底 1；位于其上用作探测器的绝缘金刚石层 2；排列在绝缘金刚石层 2 上的一对第一叉指电极 3a 和第二叉指电极 3b;以及诸如气密性密封之类的其上具有第一端子 4a 和第二端子 4b 的金属底座 5。衬底 1、绝缘金刚石层 2、以及第一和第二叉指电极 3a 和 3b 构成一个金刚石元件，并被以此顺序排列在金属底座 5 上。第一和第二叉指电极 3a 和 3b 分别被例如由金组成的各个金属丝电连接到第一和第二端子 4a 和 4b。

绝缘金刚石层 2 具有从第一和第二叉指电极 3a 和 3b 暴露的表面区，且紫外线传感器 10 还包括位于表面区上的由氧化物或氟化物组成的覆盖层 7。

确切地说，考虑到紫外线透射率和耐用性，覆盖层 7 优选由选自氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆至少之一或包含钙和镁至少之一的氟化物组成。由于这些氧化物和氟化物仅仅吸收少量的紫外光，故与以气密性密封方式位于封装件中的传感器相比，此紫外线传感器 10 具有更高的灵敏度。由于这些材料能够防止绝缘金刚石层 2 被损伤，故紫外线传感器 10 具有高的耐用性。

覆盖层 7 可以具有足以防止破裂的任何厚度，优选厚度例如为 5nm 或以上。为了尽量减少 紫外光的吸收，其厚度上限优选为 200nm 或以下，更优选为 100nm 或以下。根据此结构，被覆盖层 7 吸收的紫外光量大大少于被位于熟知紫外线传感器封装件中的窗口吸收的紫外光量。因此，入射在绝缘金刚石层 2 上的紫外光量大，这导致输出的提高。而且，覆盖层 7 的厚度优选等于下列公式所确定的常数 A 的奇数倍:

$$A=(\lambda/2)\times(1/(2\times n)) \qquad (1)$$

其中，λ 表示被测量的光的波长，n 表示波长为 λ 的光入射其上的覆盖层 7 的折射率。这防止了干涉造成的反射，从而提高了入射紫外线传感器 10 上的光的强度。

现在来描述具有上述结构的紫外线传感器 10 的制造方法。

可以用熟知的工艺来形成绝缘金刚石层 2，就商业生产而言，由于

化学气相淀积（CVD）工艺在可控性方面优异并可用来以低的成本用等离子体高重复性地形成金刚石膜，故优选用 CVD 工艺来形成。确切地说，绝缘金刚石层 2 具有（100）表面和沿单一方向取向的晶粒。一般说来，高度定向的绝缘金刚石层 2 被分类成多晶层，但与一般的多晶层相比，其表面处存在较低密度的晶体缺陷。这是因为各个晶粒的生长方向彼此对准，其共平面方向也彼此对准，且绝缘金刚石层 2 具有其中排列平滑的（001）小平面的特征表面。因此，绝缘金刚石层 2 的载流子迁移率比一般金刚石层的大一个数量级，这导致达到优异的探测性质。

不受特别限制的衬底 1 当绝缘金刚石层 2 被高度定向时优选由硅组成，且具有（001）表面。

第一和第二叉指电极 3a 和 3b 可以由诸如金、铂、或铝之类 的一般金属或导电金刚石组成。可以用诸如气相淀积工艺、溅射工艺、离子镀工艺、或 CVD 工艺之类的熟知工艺来形成第一和第二叉指电极 3a 和 3b。在紫外线传感器 10 中，第一和第二叉指电极 3a 和 3b 被排列在绝缘金刚石层 2 上。本发明不局限于这种结构，且紫外线传感器 10 可以包括排列在绝缘金刚石层 2 上的一对任何电极。这种电极优选具有叉指形状或多个长的部分彼此面对的鱼骨形状。这增大了用来探测紫外光的区域的面积，从而提高了灵敏度。确切地说，为了测量紫外光，第一和第二叉指电极 3a 和 3b 优选具有以 1-50 微米间距排列的宽度为 1-50 微米的电极指。紫外线传感器 10 包括一对第一和第二叉指电极 3a 和 3b。本发明不局限于这种结构，紫外线传感器 10 可以包括 2 对或更多对电极。这使得紫外线传感器 10 能够测量紫外光的分布，并使得在任何一对电极失效时能够执行测量。

可以用熟知的工艺来形成覆盖层 7，且优选用诸如溅射工艺、离子镀工艺、或 CVD 工艺之类的真空工艺来形成。确切地说，采用等离子体的溅射工艺和 CVD 工艺由于能够有效清除吸附在表面上的潮气和其它化合物而成为优选。在形成覆盖层 7 之前，优选借助于充分加热样品来清除这种吸附的潮气和其它化合物。

现在来描述具有上述结构的紫外线传感器 10 的工作。

在紫外线传感器 10 中，绝缘金刚石层 2 用作探测器，且偏压被施加在第一和第二叉指电极 3a 和 3b 之间。入射在绝缘金刚石层 2 上的

紫外光在其中产生载流子（电子和空穴）。这些载流子由于施加在在第一和第二叉指电极 3a 和 3b 之间的偏压产生的电场而被移动，然后被第一和第二叉指电极 3a 和 3b 收集，电信号从而作为输出被探测。

如上所述，在紫外线传感器 10 中，由于由氧化物或氟化物组成的覆盖层 7 位于金刚石元件的表面上，故防止了潮气和有机化合物粘附到绝缘金刚石层 2 的暴露区；因此，紫外线传感器 10 具有稳定的响应特性。因此，包括以低成本形成的高度定向金刚石层或多晶金刚石层的这种类型的紫外线传感器，能够被用于各种目的和新的应用。对于使用紫外光、真空紫外光、或深紫外光的产业的进展，本发明的紫外线传感器有重大贡献。

在上面的描述中，本发明的紫外线传感器被用来测量紫外光。此紫外线传感器还能够被用来测量波长小于紫外光波长的 X 射线和软 X 射线。在此情况下，能够得到与紫外光测量中相同的优点。

实施例

用下面的流程制备了结构与图 2 所示紫外线传感器 10 结构相同的紫外线传感器，然后用作本发明一个实施例的样品。制备了电阻率低的（001）硅晶片 1，然后被暴露于甲烷等离子体和氢等离子体的混合物，晶片的表面从而被碳化。在甲烷等离子体和氢等离子体的混合物中，偏压被施加到得到的晶片 1，从而由于外延生长而在晶片 1 上形成金刚石核。在（100）金刚石表面被初步形成的条件下，停止对晶片 1 施加偏压并用甲烷和氢的气体混合物淀积 1-15 小时金刚石，从而在晶片 1 上形成高度定向的绝缘金刚石层 2。此绝缘金刚石层 2 具有（100）表面和约为 10 微米的厚度，且其晶粒沿单一方向取向。排列在绝缘金刚石层 2 的（100）表面处的晶粒具有 3-5 微米的尺寸。

用重铬酸清洗得到的晶片 1，从而清除除了金刚石之外的存在于晶片 1 上的含碳组分。用硫酸冲洗得到的晶片 1，然后用纯水清洗。用光刻工艺在绝缘金刚石层 2 上形成叉指电极的图形，用磁控溅射工艺在得到的金刚石层 2 上淀积铂，然后用剥离工艺在得到的绝缘金刚石层 2 上形成成对的第一和第二电极 3a 和 3b。

抗蚀剂被形成在得到的绝缘金刚石层 2 上，然后用光刻工艺进行图形化，从而能够保留位于衬垫区上的抗蚀剂部分。在氩和氧的气体混合物中，对铝靶进行溅射，从而形成厚度为 50nm 的由铝组成的覆盖

层 7。

得到的晶片 1 被切割成芯片，从而制备了多个元件。各包括一对第一和第二叉指电极 3a 和 3b 的这些元件，以其上不安排第一和第二叉指电极 3a 和 3b 的元件面与气密性密封装置接触的方式，各被固定到相应的 TO-5 型气密性密封装置。这些气密性密封装置各具有对应的第一端子 4a 和第二端子 4b，并用各自的金的金属丝 6 分别键合到第一和第二叉指电极 3a 和 3b，从而得到结构与本发明一个实施方案所述的紫外线传感器相同的紫外线传感器。除了不形成覆盖层 7 之外，用相同于用来制备上述实施例的紫外线传感器的流程，制备了用作比较实施例样品的紫外线传感器。

已经如上所述制备的实施例的紫外线传感器和比较实施例的紫外线传感器，各被置于光不能够进入的测量盒中。在偏压被施加到紫外线传感器的情况下，用皮安计来测量紫外线传感器中的暗电流。测量表明得到的暗电流彼此没有差别，不依赖于覆盖层 7 的存在，都约为 100 pA，亦即这些紫外线传感器的泄露电流对于实际使用来说是足够低的。

对于实施例的紫外线传感器和比较实施例的紫外线传感器，评估了对紫外光的响应性。图 3 是示意图，示出了用来评估的一种系统。此系统包括用来照射的光源 12。此光源 12 包括 Hamamatsu Photoics K.K. 制造的 L7293 型氘灯（L_2D_2灯），并被连接到 Hamamatsu Photoics K.K. 制造的 M-4518 型电源 11。如下所述测量了响应性：15V 的偏压被施加在各个紫外线传感器 14 的第一和第二叉指电极 3a 和 3b，光照射产生的电流被放大器 15 放大，然后被数字万用表 16 转换成电压，此电压被储存在计算机 17 中。确切地说，借助于以紫外光 13 的强度保持恒定的方式打开快门 18，对紫外线传感器 14 施加 300 分钟紫外光 13，电压的变化从而被记录在计算机 17 中。

图 4 曲线示出了实施例的紫外线传感器的响应性变化以及比较实施例的紫外线传感器的响应性变化。在图 4 中，水平轴表示照射时间，而垂直轴表示输出。图 4 所示的输出对应于数字万用表 16 测得的电压。如从图 4 可见，与没有覆盖层 7 的比较实施例的紫外线传感器形成对照，实施例的紫外线传感器具有长时间不变的稳定响应性。而且，实施例的紫外线传感器具有与比较实施例紫外线传感器基本上相同的

灵敏度。这意味着铝层不引起灵敏度退化。

制备了以下传感器：除了包括多晶绝缘金刚石层之外，结构与实施例紫外线传感器相同的紫外线传感器。评估表明，由于用作探测器的绝缘金刚石层具有随机的取向而不是（001）取向，故此紫外线传感器的灵敏度低于包括高度定向的金刚石层的实施例的紫外线传感器的灵敏度。但由于绝缘金刚石层是多晶，因而具有大的表面面积，故此紫外线传感器具有大幅度提高了的灵敏度稳定性。

而且，制备了以下一些传感器：除了包括由氧化硅、氧化钛、氧化锆、氟化镁、或氟化钙组成的覆盖层之外，结构与实施例紫外线传感器相同的一些紫外线传感器。评估表明，这些紫外线传感器以及实施例的紫外线传感器同样具有长时间不变的稳定响应性。

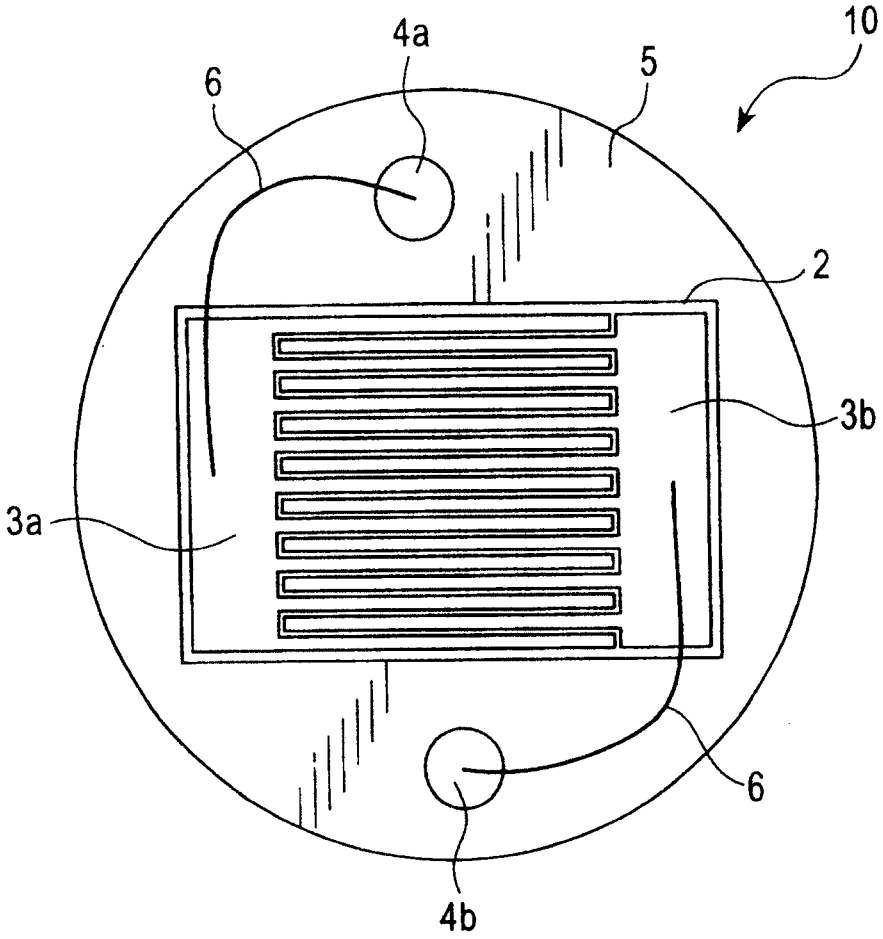


图 1

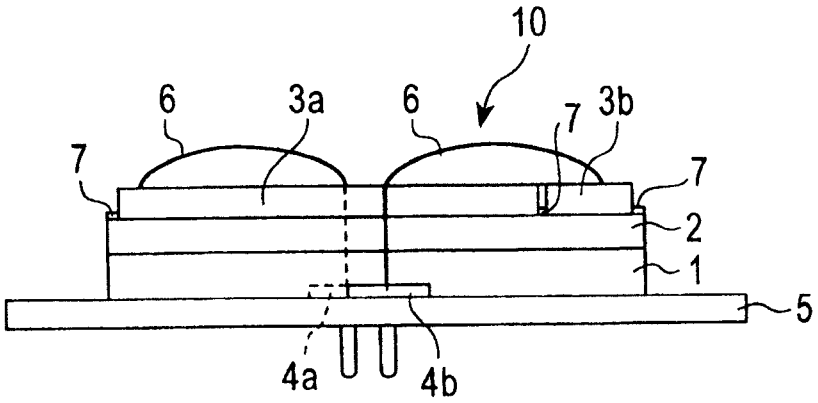


图 2

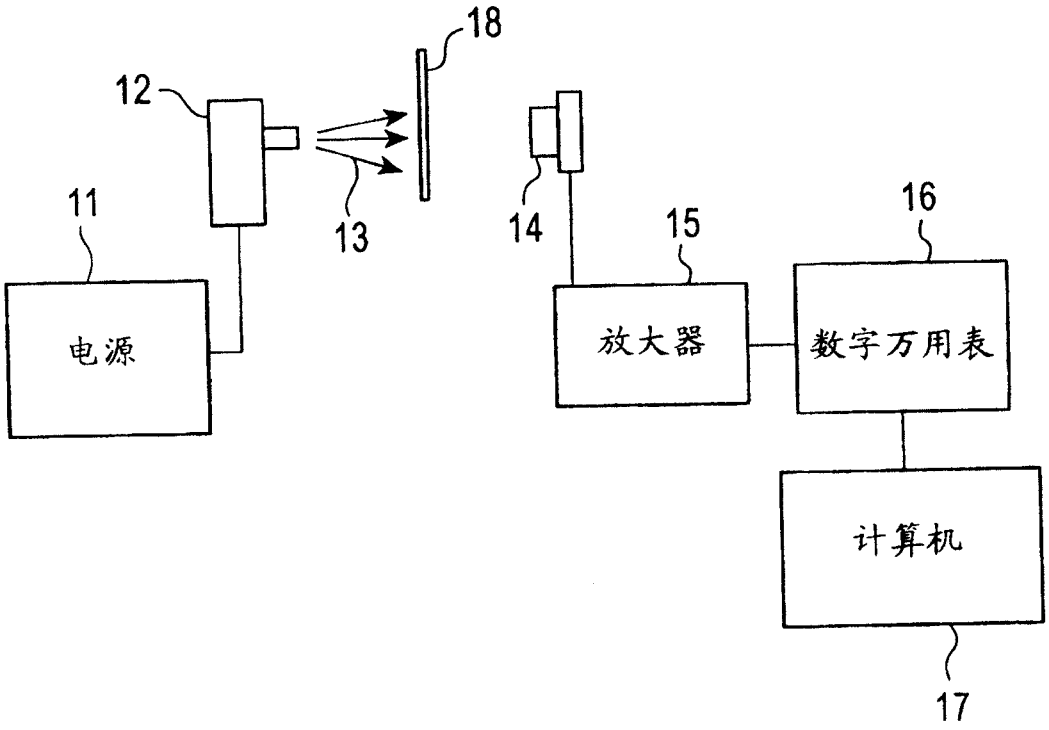


图 3

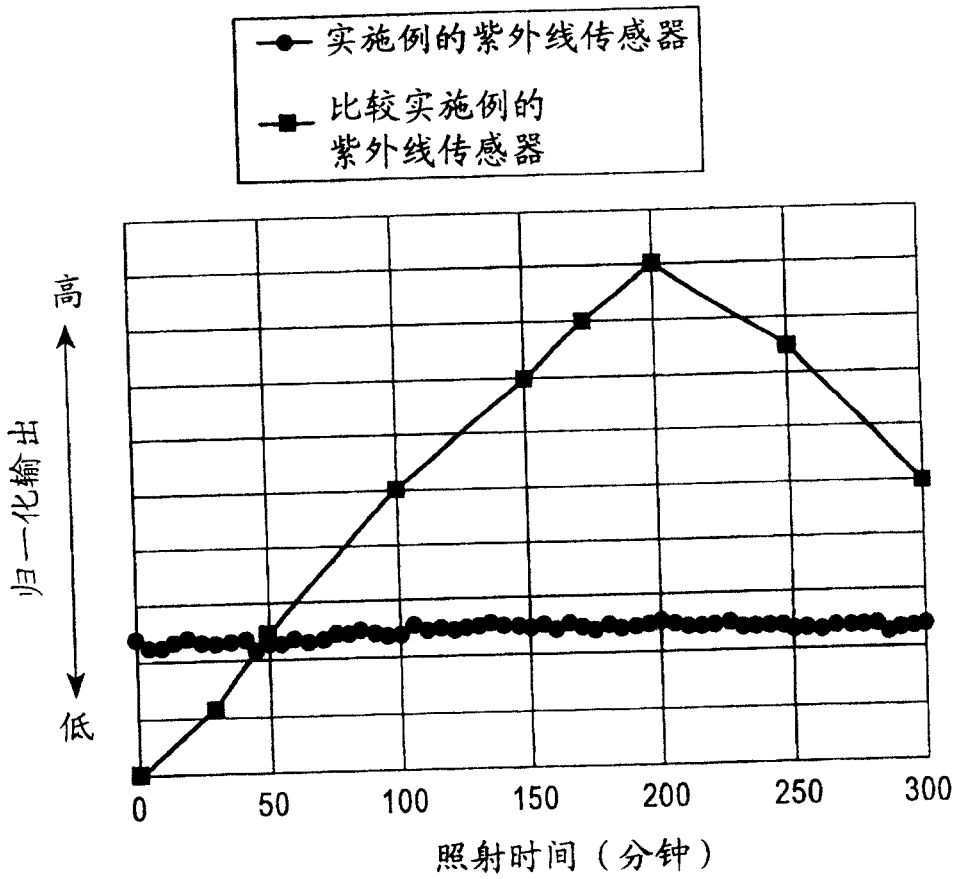

实施例的紫外线传感器
比较实施例的
紫外线传感器
高
归一化输出
低
0
50
100
150
200
250
300
照射时间（分钟）

图 4

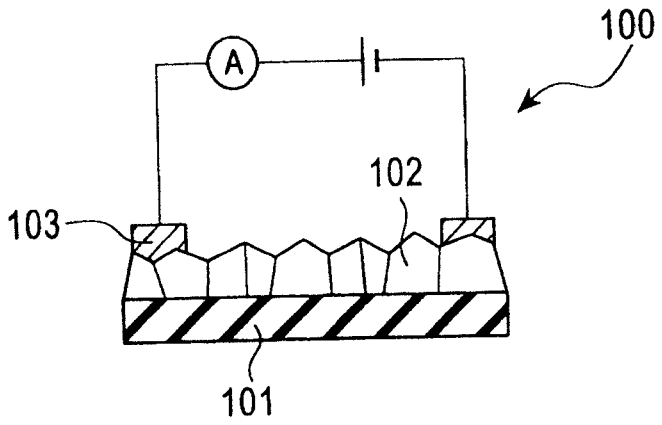


图 5

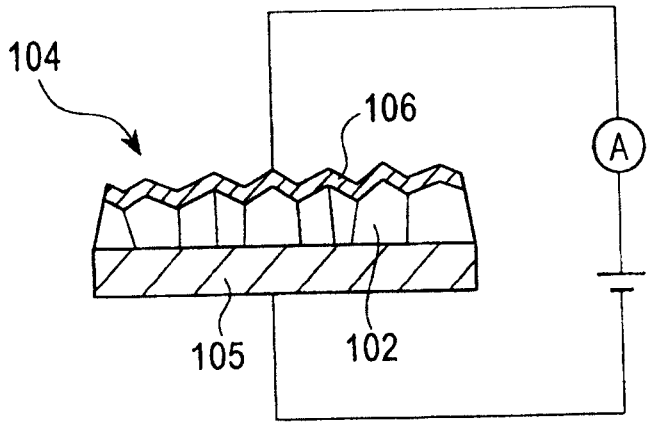


图 6