电容式 CMOS 阵列上的多光谱紫外成像由溶液法加工的金属氧化物纳米颗粒实现

Suman Kundu[1,2]*, Tao Shen[1,2], Kai Betlem[1,2], Murali K Ghatkesar[2], Peter G Steeneken[2], Frans P Widdershoven[1,3]*

1. 代尔夫特理工大学电气工程、数学与计算机科学学院微电子系，荷兰 2. 代尔夫特理工大学机械工程学院精密与微系统工程系，荷兰 3. 恩智浦半导体技术与运营/首席技术官办公室，高科技园区46号，埃因霍温，荷兰

摘要

紫外成像仪在多种应用中都十分重要，例如半导体行业的质量检测、法证和食品质量检测，但由于需要专用的半导体工艺流程，成本往往较高。本文介绍了一种成像芯片，它采用标准的 40 nm 互补金属氧化物半导体（CMOS）技术制造。该成像仪不采用传统的基于电荷的光电探测原理，而是采用电容式工作原理：紫外光通过功能化层中的光介电效应引起电容变化，再由下方的 CMOS 电路测量这些变化。该功能化层通过旋涂或喷墨打印制备，由溶液法加工的宽带隙半导体金属氧化物纳米颗粒构成，可实现多光谱成像。这些传感器在紫外波段的噪声等效功率较低（17–138 fW $Hz^{-1/2}$）。与传统硅基 CMOS 成像仪不同，该电容式 CMOS 平台本质上对可见光盲，从而能够进行选择性紫外探测。本研究表明，后功能化电容式 CMOS 阵列有望降低紫外成像仪的成本，推动其更广泛地应用于消费电子产品和小批量专用产品。

1. 引言

CMOS图像传感器是现代成像技术的基石，具有成本低、可扩展性高以及与片上电子设备无缝集成等优点，[1-4] 并彻底改变了消费、工业、汽车和生物医学领域的应用。新一代消费电子产品要求从传统成像转向增强型视觉感知，因此需要采用制造技术简单、光谱灵敏度宽且支持多光谱数据集成的传感器。[5-14] 然而，现有 CMOS 图像传感器的探测能力本质上受限于其底层硅光电二极管的工作范围；由于量子效率较低，其在紫外线（UV）和红外线（IR）波长范围内的响应会急剧下降。[1-5,8,10,12] 尽管 CMOS 兼容型光探测器在可见光至短波红外区域已取得显著进展，[8,9,11,15] 但其在紫外区域的性能仍然落后。[10] 准确、选择性地探测紫外辐射至关重要，其应用涵盖众多领域，包括质量检测、食品质量监测、天文与生物成像、法证分析以及货币鉴伪。[10,16-20] 为扩展 CMOS 光探测器的紫外探测能力并实现光谱选择性，研究人员探索了多种方法。一种常见做法是采用窄带紫外滤光片阻挡不需要的波长，但这会降低信号强度、限制波段选择性，并增加与 CMOS 传感器集成的复杂性。[21] 近期的研究重点包括采用下转换器[12,22,23] 或在硅基 CMOS 图像传感器中集成宽带隙材料。[24-33] 下转换器可将紫外光子转换为可见光，从而实现紫外探测，但存在转换效率低、空间分辨率下降、发射光谱宽以及稳定性差等问题。氧化锌、[24] 碳化硅、[25] 氮化镓、[26,27] 氮化铝镓、[28-31]镓$_2$氧$_3$,[32] 以及噻唑并噻唑基小分子[33] 等宽带隙材料与 CMOS 电路集成后具有良好的紫外灵敏度，但其中许多材料与标准 CMOS 工艺不兼容，对可见光和紫外光谱均有宽谱响应，而且需要专用洁净室制造设施，从而增加成本和复杂性。例如，基于氮化铝$_x$镓$_{1-x}$的日盲紫外焦平面阵列（FPA），通常通过将氮化铝镓探测器阵列与 CMOS 读出集成电路进行混合集成来实现。[28-31] 然而，这种配置需要复杂的后端集成方案，并

受CMOS工艺有限热预算的制约，因此单片集成和大规模制造面临挑战。由于这些缺点，现有的基于CMOS的紫外成像仪迄今仍无法在单一平台上实现真正的波段选择性探测。这一差距凸显了对紧凑、稳健、低成本且完全兼容CMOS的解决方案的迫切需求，以实现高性能多光谱紫外成像。此外，由于光谱要求因具体应用场景而异，因此更适合采用可通过后处理轻松定制以满足特定应用需求的技术。

在此，我们介绍一种利用CMOS像素化电容传感器（PCS）阵列实现多光谱紫外探测和波段选择性紫外成像的通用方法。[34-39] PCS技术此前已用于1–100 MHz范围内的细胞信号检测、微粒传感以及油水微界面表征。[34-39] 我们展示了通过在电容传感器像素上沉积宽带隙金属氧化物（MOX）纳米颗粒（NP）分散液，可以实现紫外灵敏度，从而在单个预制CMOS芯片上选择性探测UV-A、UV-B和UV-C波段。即使在低强度紫外照射（0.5 μW cm^{-2}）下，MOX功能化传感器也能产生易于检测的电容增量。我们采用溶液加工喷墨打印和旋涂技术制备多光谱紫外探测器及均匀成像仪，从而无需高温、复杂的材料沉积和后处理步骤。这些器件在紫外波段范围内具有较低的噪声等效功率（NEP，17-138 fW $Hz^{-1/2}$，表T1，补充信息）；与传统硅基CMOS成像仪不同，我们的电容式CMOS平台具有固有的可见光盲特性。这些制造策略凸显了PCS平台实现紧凑、稳健、低成本多光谱紫外成像仪的潜力，并有望将其成本降至可集成于智能手机的水平，使普通用户能够检查表面洁净度、食品霉菌、水果品质、钞票真伪、防晒霜和化妆品覆盖度等。

2. 结果与讨论

2.1. 电容式CMOS紫外图像传感器工作原理

为制造多光谱紫外探测器，我们使用 PCS阵列（图1）。这款单片 40 nm 互补金属氧化物半导体芯片包含三个独立的传感矩阵，每个矩阵由 1024 个传感器像素组成，排列成

一种 32×32 伪六边形网格（图1a、b、补充图S1、S2、补充信息）。矩阵1和2采用方形电极，尺寸分别为 5×5 μm^2，最近邻间距分别为 15 和 10 μm；矩阵3的电极尺寸为 4×4 μm^2，间距为 10 μm（图S2，补充信息）。图1b展示了矩阵1选定区域的等轴测光学显微图，呈现出三维视角，可见构成 PCS 阵列的柱状电极及其间用于分隔电极的沟槽。柱状电极旨在增加沟槽内可供沉积功能材料的空间体积，沟槽深度为 ~2.25 μm（图S3，补充信息）。为验证单个电极的结构，我们通过定点聚焦离子束铣削获得了该电极的横截面扫描电子显微镜图像（图1c）。电极结构包括作为导电电极的铝芯，其上先沉积一层一氧化硅$_2$ (~330nm)，随后沉积一层氮化硅$_3N_4$ (~365 nm)。这些介电层具有双重作用：为电极提供抵御腐蚀性环境的化学防护，并通过电绝缘控制来界定有效传感电容。传感电极直接对准 CMOS 开关晶体管对，并通过由最小面积中间金属岛和通孔构成的超短垂直堆叠相连，以尽量减小寄生电容。每个电极均通过一对 NMOS/PMOS晶体管开关（图1d）连接至方波调制信号，并将周围电极接地。测量每个调制信号周期内的平均充电电流，并将其转换为等效电极电容。PCS芯片工作原理的完整说明见补充说明1 （图S4、S5、S6，补充信息）。

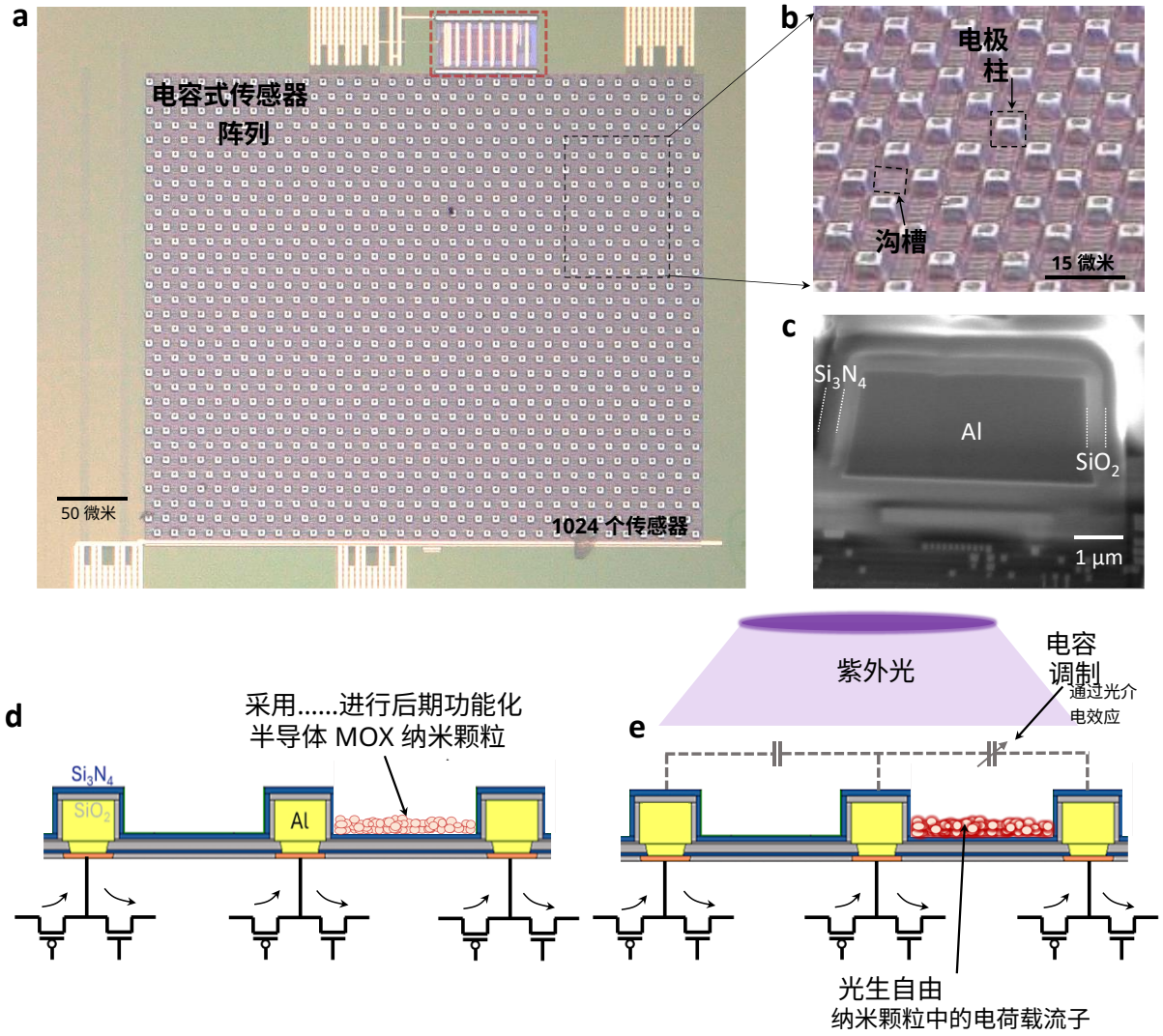

图1。电容式传感器阵列及其工作原理概览。a）互补金属氧化物半导体像素化电容式传感器（PCS）芯片的光学显微镜图像，显示了包含1024个可独立寻址像素的矩阵1。读出电路区域（由P型和N型电流镜组成）以红色虚线矩形标出。b）光学显微镜下传感器阵列的等轴测图。内部标出了柱状电极结构及电极之间的沟槽。c）对电极柱进行定点聚焦离子束铣削后得到的横截面扫描电子显微镜图像。电极由铝金属岛组成，其上覆盖着由一氧化硅$_2$和硅$_3$氮化物$_4$构成的钝化层堆叠。d）单个传感器像素的横截面示意图。为测量电极的电容，采用片上PMOS/NMOS 开关晶体管，将其连接至方波调制信号，并将周围电极连接至地。测量每个调制信号周期内的平均充电电流，并结合已知的调制电压幅值，将其换算为等效电极电容。预制芯片的一部分可用高带隙半导体金属氧化物纳米颗粒（MOX NPs）进行功能化。e）当光子能量超过MOX NPs的带隙时，紫外光照射会产生自由电荷载流子，从而改变纳米颗粒的介电性质，并通过光介电效应（PDE）改变电极电容。

为了制造多光谱紫外探测器，我们将高带隙半导体 MOX 纳米颗粒沉积在沟槽内（见后文）。图1d展示了PCS阵列中一部分由MOX纳米颗粒实现功能化的区域。纳米颗粒填充柱间沟槽，在传感区域内形成光活性层。紫外光照射会激发MOX纳米颗粒中的自由电荷载流子（图1e），从而提高其电导率。这些载流子会改变功能化层中的电场，进而调制传感电极之间的电容。半导体在光照下产生的这种电容变化通常称为光介电效应（PDE），最早由Lenard和Saeland[40] 报道，并已在多种材料中得到观察。[41-44] PDE可能源于跨越带隙激发电子或空穴，也可能源于激发带隙中被俘获的电荷。[41-44] 此外，在强吸光半导体中，麦克斯韦-瓦格纳效应[45]可能占主导地位：材料表面附近的光诱导电导率会减小有效绝缘层厚度，从而增大电容。在此，我们利用纳米颗粒填充的介电功能化层中的光介电效应，将CMOS电容式传感器阵列转换为紫外图像传感器。

2.2. 通过纳米颗粒功能化实现多光谱紫外探测

为使电容式CMOS传感器具备紫外检测功能，我们制备了半导体 MOX 纳米颗粒的水分散液——氧化锌、SnO_2, 和 Ga_2O_3；选择这些材料是因为其带隙能量覆盖紫外光谱范围（图 S7，补充信息）。这一选择使平台能够覆盖 UV-A、UV-B 和 UV-C 的全部波长范围（图 2a）。为表征每种材料的固有特性，我们首先制备了专用芯片，每个芯片仅涂覆一种氧化物，以确保评估响应度和噪声时不受材料间干扰（图 S8、S9、S10，补充信息）。为直接比较，我们还将每种分散液分别滴涂到同一 PCS 阵列的不同区域（补充说明1，图 S11，补充信息）。光探测测量揭示了 MOX 薄膜的光谱选择性：氧化锌表现出宽广的紫外灵敏度，在 UV-A 下响应峰值最高；SnO_2 主要响应波长低于 UV-B 的光；Ga_2O_3 则仅在 UV-C 下具有活性（图 2b，图 S12，补充信息）。值得注意的是，所有器件对可见光均不敏感（图 S12a、b，补充信息）。

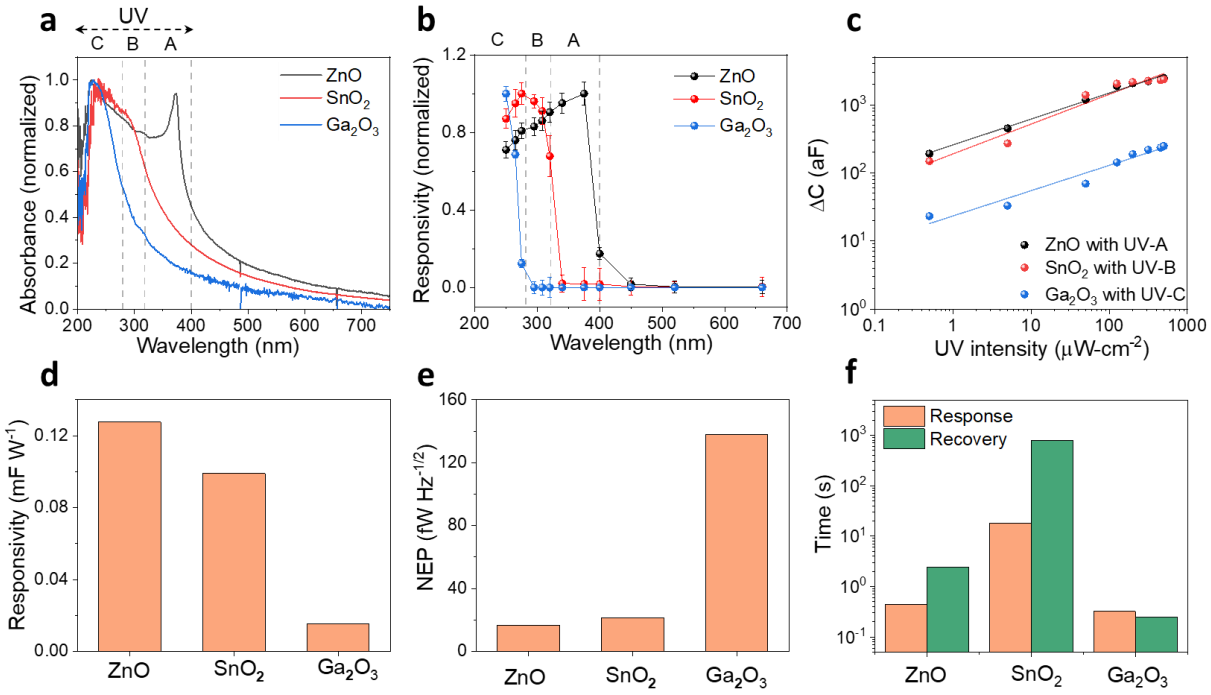

图 2. 电容式传感器阵列紫外线检测性能的评估。a) 氧化锌、SnO_2 和 Ga_2O_3 纳米颗粒分散液在水中的归一化吸光度光谱。b) 纳米颗粒在不同照射波长下的归一化响应度。a 和 b 中的虚线标示了对应于不同紫外波段（A、B 和 C）的区域。c) 氧化锌、SnO_2 和 Ga_2O_3 纳米颗粒在不同 UV-A、-B 和 -C 强度下的电容变化。d) 氧化锌、SnO_2 和 Ga_2O_3 纳米颗粒在紫外光（分别为 A、B、C）下达到的最佳响应度值，以及 e) 噪声等效功率（NEP）。f) 氧化锌、SnO_2 和 Ga_2O_3 纳米颗粒涂层像素的响应和恢复时间。氧化锌和 SnO_2 芯片分别在 100 °C 和 200 °C 下固化 10 分钟。Ga_2O_3 芯片在室温下固化。

确定这些光谱窗口后，我们量化了传感器输出对入射紫外光强度的依赖关系；这一参数对于精确剂量测定和成像至关重要。分别使用 UV-A、UV-B 和 UV-C 照射氧化锌、SnO_2 和 Ga_2O_3 芯片，光强范围为 0.5 至 500 μW cm^{-2}，并确定响应最强的像素（图 2c）。氧化锌和 SnO_2 的电容分别最多增加 13×（191 至 2462 aF）和 16×（149 至 2362 aF），而 Ga_2O_3 在 UV-C 下增加了 ~11×（23 至 248 aF）；不过，其绝对数值大约比氧化锌和 SnO_2 低一个数量级（图 2c）。这些增量超过了系统可量化的最低电容（3.3 aF）~7-746×，从而确保当前 CMOS 传感器能够可靠检测低强度紫外信号。我们还观察到，矩阵1始终产生最强信号（图 S13，补充信息），这是因为其通道体积较大，因此后续所有分析均选用矩阵1。

通过这些优化后的像素，我们测得最大响应度分别为 0.13、0.10 和 0.015 mF W^{-1}，对应氧化锌、SnO_2, 和 Ga_2O_3,（图 2d、图 S14、S15，补充信息）。需要注意的是，电容式传感器的响应度单位（F W^{-1}）不同于传统电荷型光电探测器所用的单位（A W^{-1}；补充表 T1，补充信息），因此，采用噪声等效功率（NEP）比较传感器性能更为合适。相应的噪声等效功率分别为 17、22 和 138 fW $Hz^{-1/2}$ （图 2e、图 S16，补充信息），与当前先进紫外探测器的水平相当，其噪声等效功率通常在几到几千 fW $Hz^{-1/2}$ 之间（补充表 T1，补充信息）。最后，我们评估了时间响应，以判断其是否适用于实时成像。Ga_2O_3 像素表现出快速且高度可重复的动态响应，响应时间和恢复时间分别为 0.32 s 和 0.25 s（图 2f、图 S17，补充信息），其速度主要受微控制器采样率限制。室温固化的氧化锌和 SnO_2 薄膜响应较慢（图 S18a、S19a，补充信息），这是由陷阱介导的电荷动力学所致；随后通过热固化改善了这一情况。经 100 °C 固化的氧化锌像素因缺陷态去除而表现出显著改善的动态响应，[46] 响应时间和恢复时间分别为 0.44 s 和 2.45 s；比沉积态器件快 1–2 个数量级（图 S18，补充信息）。SnO_2 需要在 200 °C 下固化才能获得最快响应（~18 s，图 S19，补充信息），但仍存在残余的深陷阱效应，这可能是由纳米颗粒中的缺陷造成的，或许可通过进一步研究加以改善。[47]

为了解沉积的金属氧化物纳米颗粒的有效相对介电常数（ε_{eff}）如何影响传感器像素的电容，我们使用 COMSOL Multiphysics 进行了有限元模拟（补充说明3和补充信息中的图S20）。模拟所得趋势与图2c所示结果高度一致。这些发现表明，电容变化可表示为$\Delta C \propto \varepsilon_{eff}(I)$，其中 ε_{eff} 随紫外光强度（I）变化。

总而言之，这些结果证实，观察到的紫外响应源于光介电效应（PDE），且与传感材料的带隙密切相关。此外，这些滴涂实验带来的启发促使我们探索更精确、可扩展的功能化策略，以实现电容式 CMOS 阵列的紫外成像。

2.3. 使用喷墨打印传感器进行多光谱成像

在 CMOS 平台上进行多光谱成像，需要使用波长选择性材料对各个像素进行精确且可扩展的功能化，而滴涂无法可靠地实现这一点。为满足这一要求，我们采用喷墨打印作为空间选择性沉积的替代策略（图3）。除了可持续性和材料利用率高之外，喷墨打印还能精确沉积皮升级液滴，[48] 为将超低用量的功能材料直接集成到 CMOS 像素上提供了途径。尽管已有研究展示了利用石墨烯和金属氧化物系统对 CMOS 基底进行喷墨图案化以实现湿度传感，[49,50] 但其在 CMOS 集成光探测方面的潜力仍基本未得到研究。

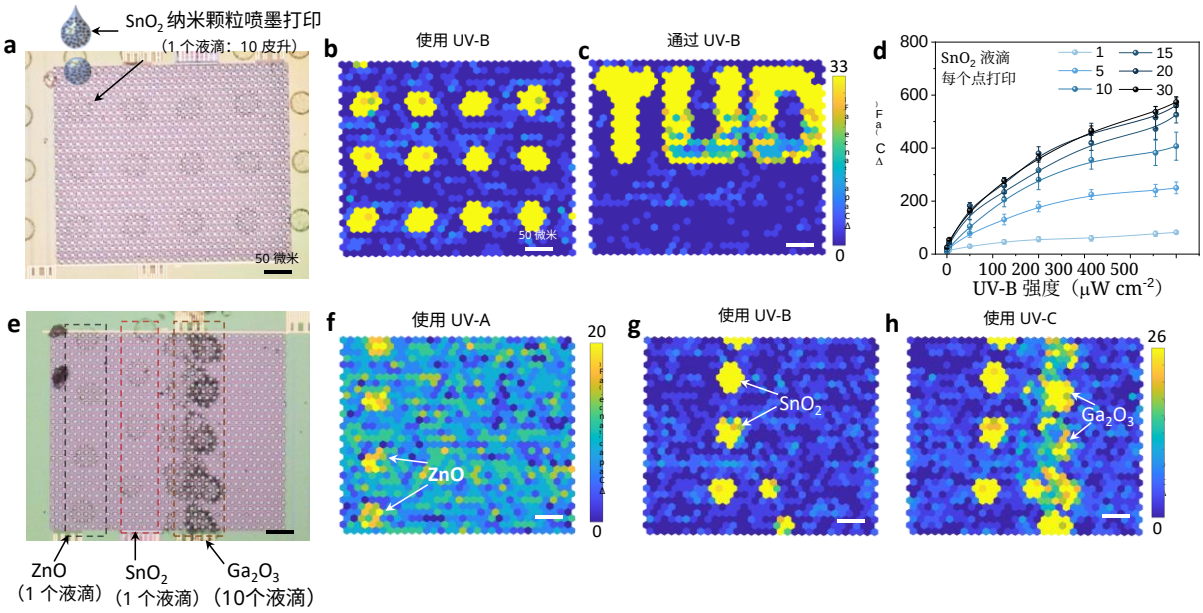

图3. 通过喷墨打印实现功能化的电容式CMOS传感器。a）矩阵1经SnO_2 NP液滴喷墨涂覆后的光学显微镜图像（每个液滴体积为10 皮升），液滴排列成受控网格。图上方显示了喷墨液滴的示意图。b）矩阵1在紫外线B照射下的响应。只有经SnO_2功能化的像素才会对紫外线B产生响应。c）在紫外线B照射下的响应，其中字母“TUD”是用SnO_2 墨水液滴喷墨打印在矩阵1上的。d）在不同紫外线B强度（0.5–500 μW cm^{-2}）下，每个点喷涂不同数量（1–30滴）SnO_2 墨水液滴的传感器像素的电容变化。e）矩阵1经10 皮升液滴喷墨涂覆后的光学显微镜图像：氧化锌（每个点1滴）、SnO_2 （每个点1滴）和Ga_2O_3 （每个点10滴），从而在单个阵列内实现多光谱紫外探测。矩阵1在f）UV-A、g）UV-B和h）UV-C下的响应。c、e、f、g和h中的比例尺均为50 微米。b和c的电容比例尺见c右侧，g和h的电容比例尺见h右侧。

因此，我们旨在利用喷墨沉积所带来的定位优势与 PCS 固有的多功能性之间的协同效应

光检测。为此，我们旨在建立一种通用方法，用于在芯片上形成高分辨率的紫外响应材料图案，从而实现

多光谱成像。为此，我们配制了一系列适用于喷墨打印的MOX 墨水（图 S21、S22、S23，补充信息），并用其在矩阵1上以受控网格沉积 10 pL 的 SnO_2 液滴（图3a）。这种配置使我们能够评估打印过程的空间精度，以及选择性涂覆的单个像素的光检测能力。每个液滴都能可靠地覆盖 14–15 个像素，而由 16 个液滴组成、间距为~100 µm 的阵列则提供了一个定义明确的测试平台。

在 UV-B 照明下（250 µW cm^{-2}），涂覆 SnO_2 的像素表现出明显的电容响应，最高可达 50 aF（图3b）。这些测量结果证实，即使是皮升级沉积——其体积比传统滴涂小近五个数量级——也含有足够的纳米颗粒负载量，可在像素层面激发紫外响应性。喷墨打印的定位精度还可实现有意图的图案化：打印字母“TUD”（图S24，补充信息）后形成潜像，仅在 UV-B 激发下才会显现（图3c），这展示了按需编码和呈现信息的能力。

为了解液滴形貌与器件响应之间的关系，我们检查了打印液滴内的纳米颗粒分布。扫描电子显微镜成像显示，液滴边缘出现致密化，这与咖啡环效应相符（图S25、图S26、图S27，补充信息）；仅沉积单个液滴时，这会降低均匀性。在同一位置打印多个液滴，可提高纳米颗粒密度并改善覆盖均匀性，从而产生逐渐增强的光响应。对于 SnO_2,，将液滴数量从 1 增至 30，使 UV-B 诱导的（500 µW cm^{-2}）电容变化从 82 增至 573 aF（图3d、图S25，补充信息）。这种可调性表明，喷墨打印不仅具有空间选择性，还能通过局部材料负载量调控响应度。

对氧化锌和 Ga_2O_3 墨水进行的对比实验凸显了该方法的普适性，同时揭示了材料特定的性能局限。氧化锌产生的 UV-A响应较低（13–71 aF，图S28a，补充信息），这与其较低的纳米颗粒浓度相符（图S26，补充信息）；而 Ga_2O_3 液滴在 UV-C 下引起的变化最小（14–27 aF，图S28b，补充信息）。响应度和噪声等效功率也呈现相同趋势（图S29，

补充信息），并且正如预期，仍比滴涂薄膜低 2–3 个数量级，这是由于纳米颗粒负载量低得多。

基于这些认识，我们进一步拓展了这一方法，在单个阵列中实现多光谱紫外探测。我们在矩阵1的预定位置（图3e）沉积了10 pL 的氧化锌液滴（1滴）、SnO_2 液滴（1滴）和Ga_2O_3 液滴（10滴），从而形成空间上彼此隔离、具有不同光谱灵敏度的像素。由于Ga_2O_3 本征紫外-C 响应度较低，因此需要更多液滴才能获得可测响应。这种异质功能化使同一器件能够选择性探测UV-A、UV-B和UV-C照明（图3f–h）。总之，这些结果验证了喷墨打印是一种实用且高度可控的CMOS 成像器像素级功能化方法，为可扩展的多光谱紫外传感奠定了基础，并使片上光学编码等新型模式成为可能。

2.4. 使用旋涂传感器成像

最后，我们研究了均匀涂覆的 PCS 阵列的成像能力。像素响应的均匀性对于准确的紫外成像至关重要，因为传感层的变化会直接转化为重建图像中的空间伪影。为确保像素表现一致，我们采用了一种简便易行的旋涂方法，将金属氧化物纳米颗粒薄膜沉积在 PCS 阵列上（图4）。该方法制备出高度均匀的 SnO_2 涂层（图4a），进而使三个矩阵中的 UV- B 响应均保持一致（图4b 和图S30，补充信息）。矩阵1得益于较宽的通道，能够促进纳米颗粒更均匀地铺展，并实现最高的均匀性，像素响应紧密集中在 33 ± 5 aF 附近（图4c,d）。采用旋涂氧化锌薄膜也获得了同样均匀的响应，UV-A 灵敏度达到 58 ± 10 aF（图4d）。Ga_2O_3, 本身的紫外响应度较低，且由于需要更厚的薄膜才能产生可测信号，因此不适用于旋涂。为此，我们采用滴涂以实现更高的材料负载量（图S10，补充信息）。尽管这种方法在 UV-C 照射下实现了足够的灵敏度，但所得薄膜的均匀性较差，导致响应分布更宽（162 ± 32 aF，图4d）。

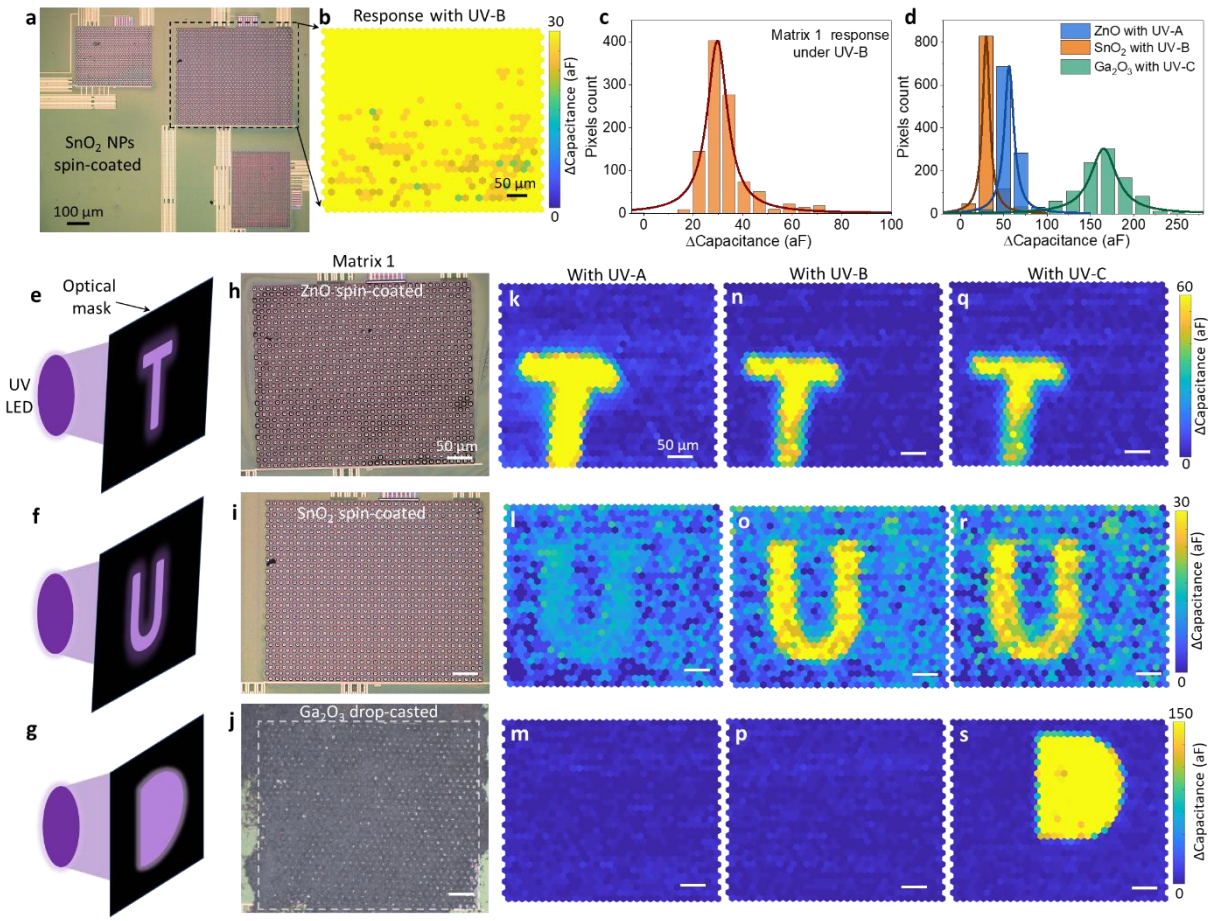

图4. 通过旋涂实现功能化的电容式CMOS传感器。a) 旋涂在PCS阵列上的SnO_2-纳米颗粒的光学显微镜图像。b) UV-B照射下（0.25 mW cm^{-2}）SnO_2涂层矩阵1的电容响应，显示大多数像素的响应均匀。c) UV-B光照下，SnO_2 旋涂芯片的矩阵1中电容响应的分布。d) 在强度相近（0.25 mW c m^{-2}）的UV-A、UV-B和UV-C照射下，氧化锌、SnO_2 旋涂芯片和Ga_2O_3 滴涂芯片的像素响应分布。e-g) 字母“T”、“U”和“D”的光学掩模示意图，紫外光可穿过这些掩模并投射到矩阵1上；h) 氧化锌、i) SnO_2 旋涂芯片和j) Ga_2O_3 滴涂芯片。k-m) UV-A、n-p) UV-B和q-s) UV-C照射下，氧化锌、S nO_2和Ga_2O_3 涂层像素的响应。i、j、l-s中的比例尺代表50 微米。k、n和q的电容比例尺显示在q右侧；l、o和r的比例尺显示在r右侧；m、p和s的比例尺显示在s右侧。

采用这些优化后的传感层后，我们接着评估了 PCS 阵列分辨空间

紫外图案（图4e-s）。每个薄膜均通过激光铣削金属掩模进行照射，该掩模包含字母“T”“U”和“D”（图S31，补充信息）。这使得能够直接评估光谱选择性和成像保真度。氧化锌在宽广的紫外光谱范围内均具有响应，清晰分辨出了字母“T”，且在UV-A下最为明显。SnO_2, 对UV-B具有选择性敏感性，生成了清晰且轮廓分明的“U”；而Ga_2O_3 仅在UV-C下响应，从而清晰呈现出字母“D”。重建特征略微放大的外观

重建特征可能是由于穿过金属掩模的光束入射角存在差异所致。

此外，为探究动态性能，我们追踪了跨越芯片表面的移动紫外光源（补充说明4，图S32、S33，补充信息）。该器件成功捕捉到照明的时间变化，证实了PCS平台用于实时紫外成像的能力；在这一过程中，只需选择合适的氧化物薄膜即可调节传感模式。

3. 结论

在此，我们开发了用于多光谱紫外成像的电容式CMOS传感器，每个传感器包含三个可独立寻址阵列，每个阵列有 32×32 个像素，并可在晶圆代工后根据具体应用需求对芯片表面进行后期功能化。为使传感器能够选择性探测不同紫外波段，我们采用了宽带隙半导体 MOX 纳米颗粒。与传统电荷型成像器不同，本器件采用电容式工作原理，紫外光通过光介电效应使功能化层发生电容变化。在紫外照射下（500 μW cm^{-2}），经 MOX 功能化的像素产生较大的电容变化（最高达 2462 aF），且这些响应几乎达到最低可量化电容响应，因此很容易检测。在各个紫外波段内，传感器的噪声等效功率较低（17–138 fW $Hz^{-1/2}$），与最先进的紫外探测器相当；后者的噪声等效功率通常从几 fW $Hz^{-1/2}$ 到数千 fW $Hz^{-1/2}$ 不等。此外，精密喷墨打印可实现高度局域化的像素级功能化，并支持在单个阵列内进行多光谱紫外探测，展现了电容式CMOS平台的多功能性，即使所用材料量极低（10 pL）亦是如此。此外，旋涂功能性 MOX 层可实现均匀、高分辨率且具有波段选择性的紫外成像，无需依赖标准 CMOS 成像器通常所需的复杂高温工艺。因此，本研究确立了一种可扩展、可持续且完全兼容 CMOS 的策略，用于制造低成本多光谱紫外成像仪，并有望扩展至其他光谱区域。除成像之外，本研究还为开发多功能单片式多传感平台开辟了新途径；在这类平台中，集成多种功能材料可实现对多种外部刺激的探测，为未来应用铺平道路。

4. 实验部分

金属氧化物纳米颗粒分散液的沉积

将 ZnO、SnO_2 (~100 nm) 和 Ga_2O_3 纳米颗粒（Sigma-Aldrich）的分散液（5 wt%）配制于去离子水中，并超声处理 2 小时。将体积为 ~1 μL 的分散液滴涂到芯片上。为将 3 种不同类型的 MOX 纳米颗粒沉积到单个芯片上，我们使用了安装在 Hyrel打印机上的注射器；该打印机配备微定位器和光学相机，可将分散液准确点施（~1 μL）到 PCS 阵列的指定区域。

金属氧化物纳米颗粒墨水的旋涂

ZnO（分散于异丙醇中）和 SnO_2 （分散于丁醇中）墨水（粒径 <20 nm，Sigma-Aldrich）未经改性直接使用。将 1 μL 墨水以 1500 rpm 的转速旋涂 1 分钟，随后室温干燥 1 小时，形成均匀薄膜。

金属氧化物纳米颗粒墨水的喷墨打印

将 ZnO、SnO_2, 和 Ga_2O_3 纳米颗粒（NPs，5 wt%）分散于 1:9 的乙醇-水混合物中，制备可喷墨打印的墨水溶液。为降低墨水的表面张力，加入十二烷基硫酸钠（0.2 wt%）作为表面活性剂。随后将混合物超声处理 4 小时，再搅拌 4 天，制得稳定的纳米颗粒墨水溶液。动态光散射（DLS）证实，其中含有分散良好的 ZnO、SnO_2, 和 Ga_2O_3 纳米颗粒，其平均水动力粒径分别为 314、338 和 325 nm（补充信息图S21），远小于喷墨打印机 22 μm 的喷嘴宽度，可将堵塞风险降至最低[48]。所制备墨水的黏度（1.05–1.1 mPa s，补充信息图S22）和表面张力（33–38 mN m^{-1}，补充信息图S22）也均处于可打印范围内[48], ，能够形成稳定、轮廓清晰且可重复的喷墨液滴（补充信息图S23）。使用配备 DMC-11610墨盒的 PiXDRO LP50喷墨打印机进行喷墨打印，产生的液滴体积为 10 皮升。

光探测测量

采用峰值波长确定的发光二极管（Thorlabs）进行光检测。除图 2b 外，实验采用峰值波长分别为 375 nm、308 nm 和 255 nm 的发光二极管，分别代表 UV-A、UV-B 和 UV-C 辐射。使用中性密度滤光片调节发光二极管的强度，并通过连接 S401C传感器的 Thorlabs PM100A功率计进行校准。随后用发光二极管照射 PCS阵列，并使用测量板记录电容值（补充信息图S6）。实验前，用去离子水和异丙醇清洗封装的 PCS芯片（由恩智浦半导体提供）。

响应度和噪声等效功率（NEP）的计算

响应度（R）的单位为 F W^{-1}，使用以下公式计算：

$$R = \frac{\Delta C}{P \times A}$$

其中，ΔC 是紫外照射下相对于暗态条件下电容的电容变化，P 是入射光的强度，A 是照明下的有效面积 ≈ 300 μm^2（见补充信息中的图 S16）。

噪声等效功率（NEP）的单位为 W $Hz^{-1/2}$，使用以下公式计算：

$$NEP = \sigma_{noise} \times \sqrt{\frac{2}{f_{sampling}}} \times \frac{1}{R}$$

其中，$f_{sampling}$ 是采样率 = 4.55 Hz，σ_{noise} 是测量噪声的标准差 = 3.21 aF（补充信息中的图 S16）。

补充信息

补充信息可从 Wiley在线图书馆或作者处获取。

致谢

作者感谢代尔夫特理工大学微电子系（生物电子学部门）和精密与微系统工程系提供的设施。S.K. 和 F.P. W. 感谢

获得资助：欧盟地平线2020计划资助分布式人工智能系统（DAIS）项目，资助协议编号：101007273。P.G.S. 和 M.K.G. 感谢荷兰政府通过国家增长基金计划 NXTGEN Hightech 提供支持，项目为农业食品11：温室园艺——数字孪生。

利益冲突

作者声明不存在利益冲突。

数据可用性声明

支持本研究结果的数据可根据合理请求向通讯作者获取。

关键词

紫外成像仪、多光谱探测器、电容阵列、互补金属氧化物半导体、金属氧化物、纳米颗粒

收稿：((将由编辑部填写)) 修订：((将由编辑部填写)) 在线发表：((将由编辑部填写))

参考文献

1. El Gamal、Abbas 和 Helmy Eltoukhy。“CMOS图像传感器。”《IEEE电路与器件杂志》21，. Bigas、Mar 学期 https://doi.org/10.1016/j.mejo.2005.07.002 3. The 200 4. Zhang、Milin 和 Am 刊》 Stij Monasterio、Shuchi Gupta、Juan José Piqueras、Raú 光子 Yak akayuki Kiyohara、Chikai Hosokawa、Aki 兼容 （2 Rod Posch、Sho E7-I Fer Her 兹相 http Xuc diantyn Sakhatskyi、Lorenzo LA Ferraresi 等。“垂 http Fan 于紫外光电探测器的低维宽带隙半导体。”《自然综述：材料》8，第9期（2023年）：587 Kw Ant Kyu Park。“类皮肤二维像素化全彩量子点光电探测 http Zhe 等。“仿生垂直堆叠钙钛矿纳米晶增强型 ead Mal 子点电 2021年）：548-558。 http Arm 下一代光电探测器的溶液加工半导体。”《自 http

15. Baierl, Daniela, Lucio Pancheri, Morten Schmidt, David Stoppa, Gian-Franco Dalla Bett
CM
http 16. Kalra, Anisha, Usman Ul Muazzam, R
Mu 器
的未
http
We
10.1 42/8/081801 18. Raeiszadeh, Milad, and Babak Adeli.《针对
COV
第1
Avi
Car
测器
http 0. Prutchi, David.《探索紫外摄影：蜜蜂视觉、
法证
Lin s Lindner.《用于紫外成
像器
SPI r,
San
《可
并实
http
Zhe 光粉》 《自然通讯》11 第1期（2020年）：
204
Zha g, Yaonan Hou, Ze Zhang, Qikun Xue, and
And 》。
《A
http
Mid Erlbac
her
的6
http
Bae g-Ho Hahm.《采用 GaN MSM 紫外传感器和基
于硅
201
yua u, David Wei Zhang, Qing-Qing Sun, Li Ji,
and 能零功耗 InHfO/GaN 光电探测器》 《ACS应用
电子
28.
You 的日盲紫外光电探测器和焦平面阵列研究进展》。
《光
http

29. Lamarre, P., A. Hairston, S. P. Tobin, K. K. Wong, A. K. Sood, M. B. Reine, M. Pop :
289
3E3
Mar
件 I SPIE，2005年。https://doi.org/10.1117/12.597077 31.
Rev
Idir
的基
XI》 IE，2007年。https://doi.org/10.1117/12.754794 32.
Qin Feibong Wu, Danian Dong, Wei Guo, Zhongfang
Zha 》
8,
Jael Min Kim, Sangjun Lee, Jungmin Oh, Seyeon Baek, Seong-Jin Kim, In Hwan Jung, and Dae Sung Chung.《π扩展型噻唑并噻唑的理性分子设计，实现与 CMOS 无缝集成的高性能紫外有机光电探测器》。《Advanced Materials》37，第38期（2025年）：2506449。https://doi.org/10.1002/adma.202506449 34. Laborde, Cecilia, Federico Pittino, H. A. Verhoeven, S. G. Lemay, Luca Selmi, M. A. Jongsma, and F. P
Nat
http
Bra e G. Lemay, and Luca Selmi.《纳米电容器阵列传感器对 F）：
469
Lab ettini, Luca Selmi, and Frans P.
Wic
Res
http
Cos l, Paul P. van Swinderen, Serge G. Lemay, and
IEE
136
Lab s Widdershoven, and Serge G. Lemay.《利用高
202
于嵌
率合 第23-35页。Cham：Springer Nature Switzerland
202
应》
http
体中
http

42. Avanesyan, Vachagan T., Gennadii A. Bordovskii, and Sergei A. Potachov. “光介电效应。
http 43. Yang, Huiqian, Jing Sun, Zaheen Uddin. Gor 效应
http 44. Nagai, Takayuki, Kenji Tanabe, Ichiro Ter 物理
Mit《纳米技术百科全书》，第1-13页。施普林格，多德雷 Venkataprasad, S. R. C. Vivekchand, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao. “氧化锌纳米颗粒的光致发光和光电导特性。”《固态通信》149，第13-14期（2009）：510-514。https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.01.014 47. Cao, Fa, Ying Liu, Mei Liu, Zeyao Han, Xiaobao Xu, Quli Fan, and Bin Sun. “用于紫外光探测器的宽禁带半导体：方法、应用与前景。”《Research》7（2024）：0385。https://doi.org/10.34133/research.0385 48. Lohse, Detlef. “喷墨打印中的基础流体动力学挑战。”《流体力学年度评论》54，第1期（2022）：349-382。https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-022321- 114001 49. Santra, S., G. Hu, R. C. T. Howe, A. De Luca, S. Z. Ali, F. Udrea, J. W. Gardner, S. K. Ray, P. K. Guha, and T. Has
173
Zho
Alb
石墨
http