

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 06.11.01.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 09.05.03 Bulletin 03/19.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

71 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE Etablissement de caractère scientifique techni-  
que et industriel — FR.

72 Inventeur(s) : GUIZARD BENOIT et FOULON FRAN-  
COIS.

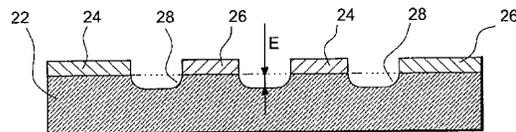
73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : BREVATOME.

54 PROCEDE DE FABRICATION D'UN PHOTODETECTEUR SEMICONDUCTEUR, NOTAMMENT DANS LE  
DOMAINE UV-X DE BASSE ENERGIE, ET PHODETECTEUR OBTENU PAR CE PROCEDE.

57 Procédé de fabrication d'un photodétecteur semicon-  
ducteur, notamment dans le domaine UV-X de basse éner-  
gie, et photodétecteur obtenu par ce procédé.

Selon l'invention, on fabrique un élément de photodétec-  
tion (22) en matériau semiconducteur, cet élément étant  
muni d'électrodes (24, 26). Après cette fabrication et sans  
altérer les électrodes, on enlève une couche superficielle du  
matériau pour créer une nouvelle couche superficielle ayant  
les propriétés électriques du volume du matériau.



**PROCEDE DE FABRICATION D'UN PHOTODETECTEUR  
SEMICONDUCTEUR, NOTAMMENT DANS LE DOMAINE UV-X DE BASSE  
ENERGIE, ET PHOTODETECTEUR OBTENU PAR CE PROCEDE**

5

**DESCRIPTION**

**DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un photodétecteur semiconducteur ainsi qu'un photodétecteur obtenu par ce procédé.

10

L'invention s'applique notamment à la détection de rayonnements ultraviolets (UV) et de rayonnements X de basse énergie et concerne donc plus particulièrement un procédé de fabrication d'un photodétecteur semiconducteur du domaine UV et X de basse énergie ainsi qu'un photodétecteur obtenu par ce procédé.

15

Ce domaine s'étend typiquement de 3eV à 5keV.

**ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE**

Les photodétecteurs à base de matériaux semiconducteurs sont fondés sur la collection de charges (paires électrons-trous) engendrées par interaction de rayonnements ionisants avec la matière.

Ceci est schématiquement illustré par la figure 1 où l'on voit un tel photodétecteur 2 comprenant un élément 4 en matériau semiconducteur compris entre deux bornes ou électrodes 6 et 8.

Le rayonnement ionisant 10, qui traverse le photodétecteur, transfère tout ou partie de son énergie au matériau. L'énergie absorbée conduit à la génération de charges électriques 12 (paires électrons-trous). Ces

30

charges sont entraînées par le champ électrique interne  
14 qui est établi lorsque le photodétecteur est  
polarisé par une source de tension 16.

Les charges (électrons et trous), qui se  
5 déplacent entre les bornes du photodétecteur, produisent  
un signal électrique qui est enregistré par des moyens  
électroniques appropriés 18.

Le temps de réponse d'un photodétecteur dépend  
de la durée de vie des porteurs (électrons et trous)  
10 dans le volume de matériau dans lequel se déplacent les  
charges avant de se recombiner.

Par exemple, pour obtenir un détecteur avec un  
temps de réponse de 100ps à mi-hauteur, il faut que la  
durée de vie des porteurs dans la zone de matériau,  
15 dans laquelle se déplacent les charges, soit du même  
ordre de grandeur (environ 100ps).

Dans le domaine UV et X de basse énergie, le  
rayonnement est très faiblement pénétrant et les  
charges sont engendrées dans une couche superficielle  
20 du photodétecteur.

Cette couche superficielle a une épaisseur  
comprise entre 1 nm et 100 nm, c'est-à-dire de l'ordre  
de quelques couches atomiques à quelques dizaines de  
couches atomiques, l'épaisseur d'une couche atomique  
25 étant de l'ordre de 0,2 nm.

Dans ce domaine UV-X de basse énergie on  
utilise habituellement des photodétecteurs dont les  
électrodes sont coplanaires et qui sont formés sur des  
substrats dont l'épaisseur est de l'ordre d'une  
30 centaine de micromètres pour avoir une bonne résistance  
mécanique de ces photodétecteurs.

Dans le cas d'un photodétecteur coplanaire, dans le domaine UV et X de basse énergie, l'épaisseur de la zone de matière utile à la détection, qui correspond à la profondeur de pénétration du rayonnement à détecter, est très faible (de 1 nm à 100 nm).

La réponse du photodétecteur (temps de réponse et amplitude du signal) dépend fortement des propriétés électriques de cette zone de matière superficielle.

10 Or, les propriétés de la zone de matière superficielle du substrat dépendent fortement de la diffusion d'impuretés non désirées et de la formation de défauts cristallographiques induits lors des étapes de fabrication du photodétecteur.

15 Une faible quantité d'impuretés ou de défauts cristallographiques peut modifier de façon importante la durée de vie des porteurs dans la zone de matière superficielle utile à la détection.

20 De ce fait, la fabrication de photodétecteurs, à partir de matériaux semiconducteurs (tels que le silicium, l'arséniure de gallium, le phosphore d'indium ou le tellure de cadmium), qui possèdent des temps de réponse reproductibles, est très délicate.

25 La reproductibilité est d'autant plus difficile à obtenir que les temps de réponse sont courts, notamment pour des temps de réponse inférieurs à une dizaine de nanosecondes.

30 La fabrication de photodétecteurs de façon quasi-reproductible passe par un contrôle très strict des étapes de fabrication, procédé qui est coûteux et dont la reproductibilité peut rester aléatoire.

En pratique, pour une même série de photoconducteurs fonctionnant dans le domaine UV-X basse énergie, élaborés suivant un même procédé, on constate que les réponses temporelles ne sont pas  
5 homogènes.

De surcroît, on constate que les photodétecteurs à électrodes coplanaires rapprochées (pour lesquels les distances inter-électrodes sont typiquement inférieures ou égales à 100  $\mu\text{m}$ ) n'ont  
10 généralement pas les caractéristiques attendues.

Les caractéristiques temporelles des photodétecteurs sont d'autant plus sensibles aux propriétés de la zone superficielle que la distance inter-électrodes est faible.

15 De plus, un moyen de réaliser des photodétecteurs dont le temps de réponse est inférieur à celui du semiconducteur initial consiste à pré-irradier les photodétecteurs avec des neutrons, des électrons ou des protons avant leur utilisation.

20 L'irradiation engendre des défauts ponctuels (déplacements d'atomes) dans tout le volume du matériau, d'où une diminution de la durée de vie des porteurs.

On peut ainsi par exemple réaliser des  
25 photodétecteurs dont les temps de réponse sont inférieurs à 100ps à partir d'un substrat semiconducteur dans lequel les porteurs ont une durée de vie de 10ns, et ce après une irradiation correspondant à une dose neutronique de l'ordre de  $10^{15}$   
30 neutrons/cm<sup>2</sup>.

Pour ce dernier type de détecteurs, on observe également une influence importante des impuretés et des défauts cristallographiques dans la zone superficielle du matériau. Ces défauts ont tendance à augmenter le  
5 temps de réponse d'un photodétecteur par comparaison avec le signal qui serait obtenu dans le volume de matériau.

Pour la fabrication de photodétecteurs ultra-rapides utilisés pour la mesure d'impulsions, il est  
10 nécessaire de disposer de photodétecteurs fournissant des signaux électriques dont la forme et l'amplitude rendent compte de la forme et de l'intensité des impulsions correspondantes.

Suivant les applications, les photodétecteurs  
15 doivent avoir un temps de réponse fixé par le matériau de départ et le procédé de fabrication incluant éventuellement une pré-irradiation. Le temps de réponse visé est typiquement compris entre 10ps et 10ns.

On ne connaît aucune technique permettant de  
20 fabriquer un photodétecteur dont la surface active présente des caractéristiques équivalentes à celles du volume du matériau de ce photodétecteur, et ce de façon reproductible.

En outre il serait souhaitable de trouver  
25 une telle technique qui soit simple à mettre en œuvre, et peu coûteuse.

#### **EXPOSÉ DE L'INVENTION**

La présente invention a pour but de résoudre  
30 ces problèmes.

Elle a pour objet un procédé permettant de fabriquer, de façon reproductible, des photodétecteurs en matériau semiconducteur, dont la surface active présente des caractéristiques équivalentes à celles du volume du matériau semiconducteur, ainsi que les photodétecteurs obtenus par ce procédé.

Selon ce procédé, après la fabrication d'un photodétecteur, on élimine les défauts présents dans la couche superficielle du matériau du photodétecteur et donc sous la surface de ce matériau.

Certes, on connaît des techniques permettant d'éliminer les défauts de court-circuit situés à la surface d'un photodétecteur après sa fabrication. Mais il s'agit de défauts présents à la surface du photodétecteur et non de défauts présents dans la couche superficielle du matériau de ce photodétecteur.

On se reportera en particulier aux documents US 4 543171 (Firester et al.) et US 4 749454 (Arya et al.) qui divulguent des techniques permettant de s'affranchir de courts-circuits à la surface du substrat d'un photodétecteur, ces courts-circuits étant dûs à des résidus de dépôts sur ce substrat.

Il ne s'agit pas de cela dans la présente invention où l'on cherche à s'affranchir d'une zone superficielle de matériau, dont les propriétés sont modifiées (par la diffusion d'impuretés et les défauts cristallographiques) et qui se trouve sous la surface du substrat du photodétecteur afin de mettre à nu une zone superficielle de matériau présentant les propriétés du volume du substrat en ce qui concerne la durée de vie des porteurs.

La présente invention vise à fabriquer un photodétecteur sans se préoccuper des modifications des propriétés de la couche superficielle du matériau semiconducteur du photodétecteur. Ces modifications  
5 sont induites par le procédé de fabrication du photodétecteur et sont difficilement contrôlables.

L'invention vise ensuite à disposer d'une technique permettant de mettre à nu une zone superficielle du matériau semiconducteur, cette zone  
10 possédant les caractéristiques électriques du volume de ce matériau semiconducteur.

Ceci permet de s'affranchir, après fabrication du photodétecteur, des imperfections non désirées dans la zone superficielle du matériau.

15 De façon précise, la présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'un photodétecteur semiconducteur, dans lequel on fabrique un élément de photodétection en matériau semiconducteur, cet élément étant muni d'électrodes, ce procédé étant caractérisé  
20 en ce que, après cette fabrication et sans altérer les électrodes, on enlève une couche superficielle du matériau semiconducteur pour créer une nouvelle couche superficielle ayant les propriétés électriques du volume du matériau semiconducteur.

25 De préférence la couche superficielle est enlevée sur une profondeur au moins égale à 5nm.

Selon un mode de mise en œuvre particulier du procédé objet de l'invention, la fabrication de l'élément de photodétection comprend une pré-  
30 irradiation du matériau semiconducteur et la couche superficielle est enlevée après cette pré-irradiation.

Selon un mode de mise en œuvre préféré du procédé objet de l'invention, les électrodes sont coplanaires et l'on enlève la couche superficielle entre ces électrodes coplanaires.

5 Dans ce cas, les électrodes peuvent être interdigitées.

De préférence, on effectue une gravure du matériau semiconducteur pour enlever la couche superficielle.

10 Cette gravure peut être une gravure chimique apte à ne pas dissoudre les électrodes.

La gravure peut être effectuée au moyen d'une solution composée de 5 volumes d'acide sulfurique, 1 volume d'eau oxygénée et 1 volume d'eau.

15 Une résine de protection peut être appliquée sur les électrodes avant la gravure.

De préférence, l'épaisseur de la couche superficielle enlevée est au moins égale à 5 nm.

20 Selon un mode de mise en œuvre préféré de l'invention, le photodétecteur est conçu pour détecter des rayonnements ultraviolets ou des rayons X de basse énergie.

L'invention concerne aussi un photodétecteur obtenu par le procédé objet de l'invention, l'élément  
25 de photodétection comportant une dénivellation autour de chaque électrode.

#### **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

30 La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description d'exemples de réalisation donnés ci-après, à titre purement indicatif et

nullement limitatif, en faisant référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique d'un photodétecteur semiconducteur connu et a déjà été  
5 décrite,

- la figure 2 est une vue de dessus schématique d'un photodétecteur conforme à l'invention en cours de fabrication, et

- la figure 3 est une vue en coupe schématique  
10 d'un photodétecteur obtenu par un procédé conforme à l'invention.

#### **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**

Dans un exemple de procédé conforme à  
15 l'invention, on commence par fabriquer un photodétecteur à électrodes coplanaires, comprenant un élément en matériau semiconducteur, pourvu d'électrodes coplanaires formant des contacts électriques.

A la fin de la procédure de fabrication, on  
20 prévoit une étape de gravure qui n'altère pas les contacts électriques et qui met à nu une zone superficielle du matériau, cette zone superficielle possédant les caractéristiques électriques du volume du matériau.

25 Cette gravure permet de retirer la couche ou zone superficielle présentant des propriétés modifiées et se trouvant entre les contacts électriques.

On s'affranchit ainsi des impuretés et des défauts superficiels créés lors des différentes étapes  
30 de fabrication du photodétecteur (notamment un dépôt et

un recuit). Ainsi, une zone n'ayant pas été modifiée par la fabrication du photodétecteur est mise à nu.

De préférence, l'épaisseur de matériau qui est enlevée par gravure pour obtenir de bons résultats est  
5 au moins égale à 5 nm et typiquement comprise entre 5 nm et 100 nm. Des épaisseurs plus importantes peuvent être enlevées par gravure mais cela n'est ni nécessaire ni préjudiciable au photodétecteur.

A titre purement indicatif et nullement  
10 limitatif, on décrit un procédé conforme à l'invention permettant la fabrication d'un photodétecteur à électrodes coplanaires et interdigitées avec un écart de 500 $\mu$ m entre électrodes.

Ce photodétecteur est destiné à être utilisé  
15 pour la mesure d'impulsions ultraviolettes ou d'impulsions X à basse énergie, dont la longueur d'onde vaut par exemple 355 nm et qui possèdent des largeurs à mi-hauteur de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes à une dizaine de nanosecondes.

La figure 2 est une vue de dessus schématique  
20 de ce photodétecteur 20 en cours de fabrication.

Ce photodétecteur comprend un élément 22 en matériau semiconducteur ainsi que deux électrodes coplanaires interdigitées 24 et 26, formées sur une  
25 face plane de l'élément 22.

La fabrication de ce photodétecteur comprend une étape de découpe, suivie d'un nettoyage chimique (dégraissage et gravure), et une étape de photolithographie suivie d'un dépôt de contacts et d'un  
30 recuit.

Une étape de pré-irradiation du matériau peut être nécessaire si l'on désire augmenter la rapidité du photodétecteur pour avoir un temps de réponse inférieur à une nanoseconde.

5           Après toutes ces étapes de fabrication y compris la pré-irradiation, on grave conformément à l'invention la surface du photodétecteur sur une centaine de nanomètres dans une solution chimique qui ne dissout pas les contacts.

10           Pour ce faire, on utilise une solution acide dont la composition peut être adaptée au matériau à graver. Pour l'AsGa, on utilise un mélange d'acide sulfurique, d'eau oxygénée et d'eau, préférentiellement dans les proportions suivantes :

15           H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 volumes

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 volume

H<sub>2</sub>O 1 volume.

Cette solution n'attaque pas de façon significative les électrodes.

20           En variante, on pourrait appliquer une résine protectrice sur les électrodes avant la gravure.

La figure 3 est une vue en coupe schématique du photodétecteur après la gravure. La ligne en pointillés montre le niveau du matériau avant celle-ci. La référence E correspond à l'épaisseur de la couche superficielle enlevée grâce à la gravure.

25           On voit que cette dernière conduit à la présence d'une dénivellation 28 autour de chaque contact électrique. Cette dénivellation est détectable  
30 par différentes méthodes de caractérisation utilisant

par exemple un dispositif de mesure de marche ou un microscope électronique.

On a fait des mesures de rapidité, avant et après l'étape de gravure, pour deux photodétecteurs I et II à électrodes interdigitées, ayant respectivement  
5 des écarts de  $500\mu\text{m}$  (I) et de  $250\mu\text{m}$  (II) entre les électrodes.

On a constaté que la rapidité de ces photodétecteurs, déterminée par la largeur à mi-hauteur  
10 de leurs courbes de réponse, évoluait de façon positive .

Celle du photodétecteur I (respectivement II) était 2,5 (respectivement 5) fois plus petite après le traitement de gravure conforme à l'invention, et ce de  
15 manière reproductible.

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de fabrication d'un photodétecteur  
semiconducteur, dans lequel on fabrique un élément de  
photodétection (22) en matériau semiconducteur, cet  
5 élément étant muni d'électrodes (24, 26), ce procédé  
étant caractérisé en ce que, après cette fabrication et  
sans altérer les électrodes, on enlève une couche  
superficielle du matériau semiconducteur pour créer une  
nouvelle couche superficielle ayant les propriétés  
10 électriques du volume du matériau semiconducteur.

2. Procédé selon la revendication 1, dans  
lequel la couche superficielle est enlevée sur une  
profondeur au moins égale à 5nm.

3. Procédé selon la revendication 1, dans  
15 lequel la fabrication de l'élément de photodétection  
comprend une pré-irradiation du matériau semiconducteur  
et la couche superficielle est enlevée après cette pré-  
irradiation.

4. Procédé selon l'une quelconque des  
20 revendications 1 à 3, dans lequel les électrodes (24,  
26) sont coplanaires et l'on enlève la couche  
superficielle entre ces électrodes coplanaires.

5. Procédé selon la revendication 4, dans  
lequel les électrodes (24, 26) sont interdigitées.

25 6. Procédé selon l'une quelconque des  
revendications 1 à 5, dans lequel on effectue une  
gravure du matériau semiconducteur pour enlever la  
couche superficielle.

7. Procédé selon la revendication 6, dans  
30 lequel cette gravure est une gravure chimique apte à ne  
pas dissoudre les électrodes.

8. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la gravure est effectuée au moyen d'une solution composée de 5 volumes d'acide sulfurique, 1 volume d'eau oxygénée et 1 volume d'eau.

5 9. Procédé selon la revendication 6, dans lequel une résine de protection est appliquée sur les électrodes avant la gravure.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 et 9, dans lequel l'épaisseur de la couche superficielle enlevée est au moins égale à 5nm.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le photodétecteur est conçu pour détecter des rayonnements ultraviolets ou des rayons X de basse énergie.

15 12. Photodétecteur obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, l'élément de photodétection comportant une dénivellation (28) autour de chaque électrode (24, 26).

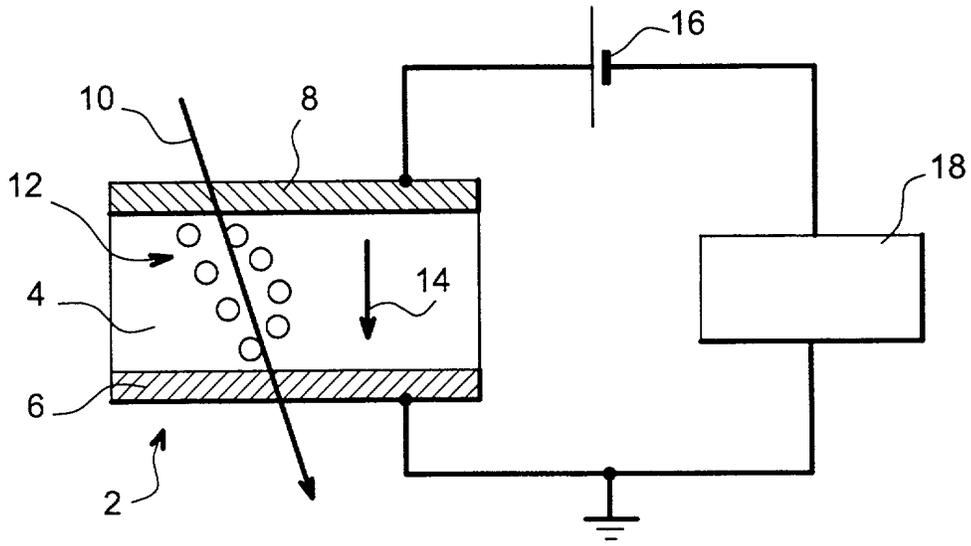


FIG. 1

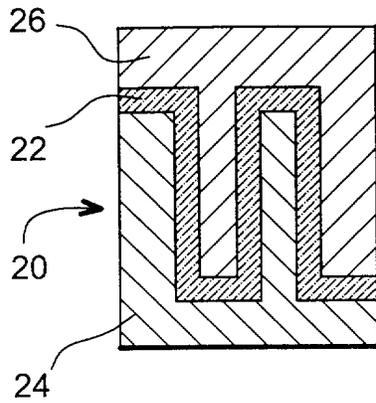
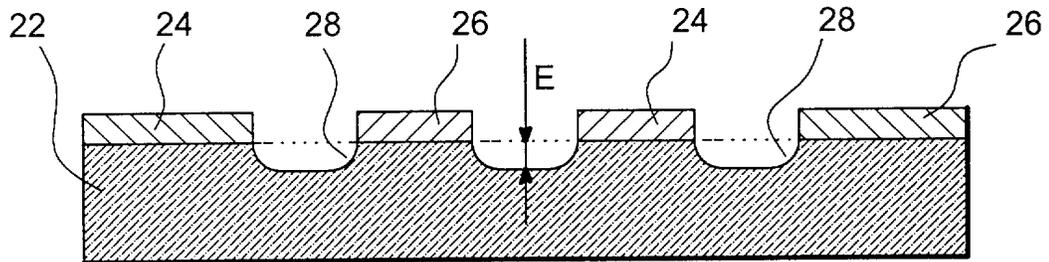


FIG. 2

FIG. 3



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 615119  
FR 0114326

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, des parties pertinentes		
X	US 4 581 099 A (FUKAYA MASAKI ET AL) 8 avril 1986 (1986-04-08)	1,2,4-7, 9-12	H01L31/08 H01L31/18
Y		3	
A	* colonne 3, ligne 1 - colonne 4, ligne 63; figures 1,4,5 * ---	8	
Y	US 5 404 007 A (HOTALING STEVEN P) 4 avril 1995 (1995-04-04) * colonne 5, ligne 3 - colonne 5, ligne 40 *	3	
X	US 5 780 916 A (BERGER PAUL R ET AL) 14 juillet 1998 (1998-07-14) * colonne 6, ligne 8 - colonne 8, ligne 3; figures 5,6 * -----	1,4-7,12	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</b>
			H01L
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		3 juillet 2002	Boero, M
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0114326 FA 615119**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 03-07-2002

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4581099	A	08-04-1986	AUCUN	
US 5404007	A	04-04-1995	AUCUN	
US 5780916	A	14-07-1998	AUCUN	