

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 490 015

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 19507

(54) Procédé de réalisation de couches minces photorésistantes.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). H 01 L 31/18; C 23 C 13/00; H 01 L 31/08.

(22) Date de dépôt..... 10 septembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 12-3-1982.

(71) Déposant : MENN Roger, ABDALLA Mohamed Idbrahim et BRENAC Alain, résidant en France.

(72) Invention de : Roger Menn, Mohamed Idbrahim Abdalla et Alain Brenac.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Brevatome,
25, rue de Ponthieu, 75008 Paris.

La présente invention a pour objet un procédé de réalisation de couches minces photorésistantes. Elle trouve une application en optoélectronique, notamment dans la réalisation d'amplificateurs solides, de 5 modificateurs d'images, de cellules pour pose-mètres, de contrôleurs d'intensité pour afficheurs numériques, de barrettes de lecture pour télécopieur etc...

Le dépôt de couches photorésistantes s'effectue classiquement soit par évaporation sous vide, soit par 10 pulvérisation cathodique. D'autres procédés peuvent être utilisés comme le dépôt chimique en solution mais ils sont beaucoup moins usités que les deux premiers.

La technologie des couches photorésistantes est décrite notamment dans les documents suivants :

15 - "Analyse de documents pour la télécopie"
de S. BORONKAY, P. GUSTIN et D. ROSSIER, Acta Electronica,
21, 1, 1978, 55-70.

- "Cadmium Selenide Sputtered Films" de
R.W. GLEW, Thin Solid Films, 46 (1977) 59.

20 - "CdS_xSe_{1-x} Photosensitive Films : Preparation,
Properties and Use for Photodetectors in Optoelectronics"
de S.V. SVECHNIKOV et E.B. KAGANOVICH, Thin Solid Films,
66 (1980) 41.

Ces différents procédés présentent tous des 25 inconvénients:

- l'évaporation sous vide ne permet pas une activation par un dopant approprié dans le même temps que s'effectue le dépôt de la couche. Une opération supplémentaire de thermodiffusion ou de recuit en 30 atmosphère réactive (H₂S) est donc nécessaire qui est assez complexe et de caractère empirique ce qui rend les résultats aléatoires et le procédé coûteux,

- la pulvérisation cathodique (simple ou réactive) conduit à un rendement de fabrication meilleur

que dans le cas précédent mais demande un appareillage coûteux et nécessite des mesures de sécurité dans le cas d'une pulvérisation réactive sous H_2S . En outre, dans le cas de la réalisation de barrettes de photorésistances l'homogénéité spatiale de celles-ci laisse à désirer notamment au voisinage des bords de la cible.

Dans ces deux procédés, (exception faite de la pulvérisation réactive) il est impossible de contrôler la stoechiométrie de la couche photorésistante, par exemple dans le cas du composé CdSSe, de contrôler le rapport Cd/S+Se.

Parmi les principales caractéristiques qui déterminent les performances d'une couche photorésistante il en est une qui est fondamentale ; c'est le rapport de photoconduction qui est le rapport entre la résistance de la couche dans l'obscurité et la résistance sous un éclairement donné. Pour la plupart des applications, la valeur de ce rapport doit atteindre au moins 10^4 .

Les demandeurs ont trouvé qu'un procédé particulier d'obtention de couches minces permettait d'améliorer ce rapport de photoconduction. Ce procédé est une coévaporation sous vide des éléments devant entrer dans la composition de la couche. Ce procédé est en soi connu puisqu'il est déjà utilisé dans un tout autre domaine qui est celui des couches minces électroluminescentes mais son intérêt dans le domaine des couches photorésistantes est inattendu. Cette opération de coévaporation est suivie d'un recuit sous air effectué *in situ*.

L'utilisation, selon l'invention, du procédé de coévaporation pour la production de couches minces photorésistantes, procure en plus de l'augmentation du rapport de photoconduction, des avantages inhérents à ce procédé, à savoir une simplicité de mise en œuvre et une possibilité d'ajuster la stoechiométrie et de procéder au

dopage. Les inconvénients des procédés antérieurs, qui ont été exposés plus haut, sont donc supprimés.

De façon plus précise, l'invention a pour objet un procédé de réalisation de couches minces photorésistantes, ce procédé étant caractérisé en ce qu'on réalise un dépôt par coévaporation sous vide des éléments entrant dans la composition des couches, le dépôt étant suivi d'un recuit sous air réalisé *in situ*.

Le procédé de coévaporation est décrit, dans le cas des couches électroluminescentes, dans la demande de brevet français n° 78 07807 déposée le 17 mars 1978 et intitulée "Procédé pour la réalisation de couches minces électroluminescentes et appareillage pour la mise en oeuvre de ce procédé". On peut rappeler qu'il s'agit de disposer dans une enceinte à vide, face à un substrat, une pluralité de fours d'évaporation dont chacun contient un élément entrant dans la composition de la couche à déposer, laquelle peut contenir un ou des éléments de dopage.

L'appareillage permettant de mettre en oeuvre un tel procédé comprend une enceinte étanche munie de moyens pour faire le vide, un support de substrat et une pluralité de fours de vaporisation, chaque four étant destiné à contenir et à vaporiser l'un des éléments de la couche.

A titre explicatif on donne maintenant quelques précisions sur la procédure qui peut être adoptée dans le cas où le matériau utilisé est Cd $S_x Se_{1-x}$ activé au cuivre, x étant égal à 0,6.

Le bâti d'évaporation sous vide doit comporter trois creusets d'évaporation directifs contenant respectivement Cd, S et Se et un quatrième creuset pour l'élément activateur qui est ici le cuivre.

Chaque creuset est chauffé et réglé indépendamment des autres à $\pm 1^\circ C$ jusqu'à des températures

légèrement supérieures au point de fusion de l'élément qu'il contient. En outre, le substrat sur lequel est déposée la couche photorésistante (en général en verre ordinaire) doit pouvoir être porté à une température de 500°C maximum avec une précision et une homogénéité spatiale de $\pm 2^\circ\text{C}$ (sur une dimension de 10 cm environ).

La deuxième phase du procédé, qui est un recuit, consiste en un traitement thermique *in situ* effectué après rentrée d'air dans le bâti. Cette phase ne nécessite donc aucun équipement supplémentaire particulier.

A titre explicatif les conditions opératoires suivantes peuvent être choisies pour une composition

$\text{Cd S}_{0,6} \text{ Se}_{0,4}$:

Température des creusets :

| | | |
|----|----------|-------------|
| 15 | cadmium | : 290°C |
| | soufre | : 130°C |
| | sélénium | : 290°C |
| | cuivre | : 900-920°C |

Température du substrat : 350-400°C.

20 Dans ces conditions le taux de déposition est de 0,2 $\mu\text{m}/\text{mn}$. Le recuit après évaporation est effectué à 500°C pendant 1 heure. Les demandeurs ont pu mesurer, sur des couches obtenues par cette procédure, un rapport de photoconduction de $1,7 \cdot 10^7$ avec un éclairement de 25 29 000 lux et de $8,3 \cdot 10^4$ avec un éclairement de 400 lux (qui est l'éclairement standard en télécopie).

30 L'homogénéité spatiale des couches obtenues tant en épaisseur qu'en composition, mesurée sur des surfaces-tests de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ réparties sur une surface d'évaporation totale de $72 \times 60 \text{ mm}^2$ est meilleure que $\pm 7\%$ en valeur relative.

Le temps de descente typique du signal de réponse est de l'ordre de 1 ms.

REVENDICATIONS

1. Procédé de réalisation de couches minces photorésistantes par évaporation et dépôt sous vide, caractérisé en ce qu'on réalise un dépôt par coévaporation sous vide des éléments entrant dans la composition desdites couches photorésistantes, suivi d'un recuit sous air réalisé *in situ*.
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition des couches est $Cd S_x Se_{1-x}$ avec en outre un élément activateur.
10
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément activateur est le cuivre.