(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 311 180**

(51) Int. Cl.:
H01L 31/18 (2006.01)
H01L 27/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **04821380 .5**
(96) Fecha de presentación : **29.12.2004**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1852920**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **07.11.2007**

(54) Título: **Método para procesar detectores de infrarrojo de seleniuro de plomo policristalino.**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2009

(73) Titular/es: **Ministerio de Defensa**
Paseo de la Castellana, 109
28071 Madrid, ES

(72) Inventor/es: **Vergara Ogando, Germán;**
Almazán Carneros, Rosa;
Gómez Zazo, Luis Jorge;
Verdú Herce, Marina;
Rodríguez Fernández, Purificación y
Montojo Supervielle, María Teresa

(74) Agente: **Sánchez del Campo G. Ubierna, Ramón**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Método para procesar detectores de infrarrojo de seleniuro de plomo policristalino.

Procedimiento de tratamiento de detectores de infrarrojo de seleniuro de plomo policristalino.

Objeto de la invención

Un objeto principal de la presente invención es proporcionar un procedimiento para procesar detectores de seleniuro de plomo policristalino basados en evaporación térmica al vacío seguidos por un innovador procedimiento de sensibilización consistente en un tratamiento térmico específico triple. El procedimiento es claramente superior a todas las tecnologías anteriores conocidas para procesar matrices bidimensionales de PbSe policristalino integradas monolíticamente con un ROIC, para procesar matrices bidimensionales direccionadas x-y y para procesar matrices de colores múltiples de detectores de PbSe policristalino. Otro objeto adicional de esta invención es proporcionar un procedimiento mejorado para procesar detectores de infrarrojo de un solo elemento de seleniuro de plomo policristalino. Otro objeto adicional de esta invención es proporcionar un procedimiento mejorado para procesar matrices lineales de detectores de infrarrojo de seleniuro de plomo policristalino. Otro objeto más de esta invención es proporcionar un procedimiento para procesar matrices bidimensionales de detectores de infrarrojo de seleniuro de plomo policristalino. Un objeto adicional de esta invención es proporcionar un procedimiento para procesar matrices bidimensionales de detectores de infrarrojo de seleniuro de plomo policristalino integrados monolíticamente con un circuito integrado de lectura (ROIC).

Campo de la invención

La presente invención se refiere a detectores de infrarrojo no refrigerados de bajo coste, y en particular a un procedimiento para procesar detectores de infrarrojo de seleniuro de plomo policristalino (PbSe) que comprende preparación del sustrato, deposición de PbSe por evaporación térmica y un innovador tratamiento térmico triple para sensibilizar PbSe. El procedimiento permite procesar diferentes tipos de detectores de infrarrojo: elementos únicos, matrices lineales, matrices bidimensionales, matrices bidimensionales de alta densidad integradas monolíticamente con sus circuitos CMOS (Complementary Metal-Oxide Semiconductor) de lectura y detectores procesados en filtros de interferencia que permite una integración monolítica de detectores de infrarrojo no refrigerados selectivos espectralmente.

Antecedentes de la invención

El seleniuro de plomo policristalino es uno de los más antiguos detectores de infrarrojo. Es un detector fotónico, de tipo fotoconductor, sensible a la radiación electromagnética de longitudes de onda de hasta 6 m. Sus características más notables son que presentan altas detectividades a temperatura ambiente, son muy rápidos y sensibles en el intervalo de IR de longitudes de onda medias (IRLOM). Estas importantes características son a consecuencia de la estructura morfológica consistente en una capa delgada, normalmente de 1 a 2 m de grosor, de microcristales compactados de PbSe. La física implicada en el procedimiento de fotoconductividad sigue sin ser bien conocida, pero se acepta generalmente que el oxígeno desempeña un papel clave y es necesario construir una pequeña cantidad de este elemento en la retícula de microcristales de PbSe.

El procesamiento estándar de detectores de seleniuro de plomo policristalino se basa en un procedimiento de deposición química cuya reacción básica es entre selenourea y acetato de plomo. La adición de agentes oxidantes durante los tratamientos de deposición y posterior oxidación después de formación de película son necesarios para conseguir una alta detectividad. Este procedimiento de deposición química recibe el nombre de "estándar" y, hasta la fecha, se ha usado extensamente por todos los fabricantes de detectores de PbSe del mundo. Para una descripción del procedimiento estándar de deposición química véase McLean, patente de EE.UU. nº 2.997.409 (1961); T.H. Johnson, patente de EE.UU. nº 3.178.312 (1965) o E.A. Autrey, patente de EE.UU. nº 3.356.500 (1967). M.C. Torquemada y col., Journal of Applied Physics, 93, 1778-1784(2003) expone el uso de halógenos para sensibilizar fotodetectores de PbSe. A. Muñoz y col., Thin Solid Films 317(1998), 425-428 describe matrices de fotodetectores para sensores de IR.

A lo largo de la historia, algunos grupos han usado procedimientos alternativos para deposición de PbSe. Entre ellos, la evaporación térmica de sales de plomo aparece como una de las opciones más estudiadas. Así, J.V. Morgan, patente de EE.UU. nº 3.026.218 (1962) describe un procedimiento para depositar sulfuro de plomo (PbS) por evaporación térmica. Este procedimiento de deposición se abandonó prácticamente porque después de numerosos experimentos se extendió ampliamente la creencia de que produce detectores menos sensibles, rendimientos más bajos y falta de reproducibilidad.

Sin embargo y aunque la deposición química se ha considerado el procedimiento más fiable para procesar detectores de seleniuro de plomo policristalino, presenta algunas limitaciones: 1) es compatible con un número muy limitado de sustratos; 2) la deposición de grandes grupos policristalinos hace necesario usar recubrimientos con texturas, véase N.F. Jacksen, patente de EE.UU. nº 6.734.516 (2004), que deben tener buenas propiedades de adhesión con el sustrato usado, bajo desajuste de coeficiente de expansión térmica con seleniuro de plomo, buen aislamiento eléctrico, inercia a productos químicos de pH elevado, acabado controlado, etc.; 3) falta de uniformidad de grosor de película y de sensibilidad en toda la oblea y entre unas obleas y otras. Todo esto, unido a las dificultades intrínsecas asociadas con

los materiales policristalinos, constituye las razones más importantes por las que, en la actualidad, no existe ninguna matriz bidimensional de seleniuro de plomo policristalino comercializada.

La naturaleza policristalina de PbSe ha sido un obstáculo importante para el procesamiento de dispositivos monolíticos fiables de PbSe. N.F. Jacksen, patente de EE.UU. nº 2002/0.058.352-Al, comunicó un procedimiento para procesar dispositivos monolíticos (Matrices de Plano Focal) de PbSe. El procedimiento descrito se basa en el procedimiento estándar de deposición de PbSe (deposición química). La principal desventaja asociada con esta forma de proceder es la necesidad de usar sustratos "texturados" con el fin de evitar problemas relacionados con la capa policristalina intrínsecamente rugosa depositada debido a los tamaños de los cristales de PbSe. Esta desventaja se supera mediante un procedimiento de deposición térmica, debido a que los grandes cristales de PbSe se forman durante el procedimiento de sensibilización después de deposición del material. La capa así evaporada está constituida por cristales muy pequeños adaptables a cualquier tipo de superficie.

Resumen de la invención

El procedimiento de la presente invención es según se recoge en la reivindicación 1 y comprende: 1) selección del sustrato y preparación consistente en a) deposición de capas aislantes, en caso necesario, b) deposición del metal; c) delineación de los contactos usando grabado en húmedo o en seco; 2) delineación del sensor usando fotolitografía y resinas adecuadas de desprendimiento; 3) deposición de PbSe por evaporación térmica al vacío; 4) delineación del área activa de detectores mediante procedimiento de desprendimiento o similar; 5) tratamientos térmicos para sensibilizar el material activo; 6) deposición de una capa de pasivación sobre el material activo. En las reivindicaciones dependientes se describen formas de realización ventajosas adicionales.

El sustrato es preferentemente silicio, aunque otros sustratos adecuados son: Al_2O_3, zafiro, germanio, vidrio, etc. En caso de uso de un semiconductor como sustrato (silicio, germanio, etc.) es necesario difundir o depositar una capa dieléctrica sobre su superficie con el fin de evitar corrientes de fuga y de garantizar un buen aislamiento eléctrico entre sensores. Después de la selección del sustrato y la preparación de la superficie, se deposita una capa metálica para los contactos. El oro puro (99,99%) proporciona los mejores contactos óhmicos con seleniuro de plomo. Dependiendo del tipo de sustrato usado y con el fin de mejorar la adherencia del oro al sustrato, a veces se recomienda depositar entre el sustrato y el oro otras capas conductoras como Cr, Ti, Ti-W, etc. Teniendo en cuenta la cuestión de la difusión intermetálica y el diseño de capas antidifusión adecuadas, no existe ninguna restricción en los metales usados, pero la última capa, el metal en contacto directo con PbSe, debe ser de oro puro. Después de deposición del metal, la siguiente etapa es la delineación de los contactos. Es posible usar varias técnicas (máscaras mecánicas durante deposición del metal, procedimientos fotolitográficos usando resinas seguido de grabado en seco o en húmedo, etc.). No existe ninguna restricción con la técnica de delineación de los contactos usada mientras se mantenga sin modificaciones la integridad metálica (pureza de los elementos, características mecánicas y eléctricas). En lo sucesivo, la pieza de material así procesada se denomina sustrato estructurado (sustrato d). A continuación, se deposita una resina fotolitográfica sobre el sustrato d mediante procedimientos estándar. La resina se aísla y desarrolla de tal manera que en aquellos lugares designados para depositar PbSe, la resina se elimina mediante grabado en seco o en húmedo, dejando estos lugares libres de resina. Después de esto se deposita una capa delgada de PbSe por evaporación térmica al vacío. A continuación, la resina y el PbSe depositado sobre ella se eliminan mediante grabado en seco o en húmedo, dejando el PbSe unido directamente al sustrato d. En lo sucesivo, la pieza de material así procesada se denomina sustrato insensible (sustrato i).

Con el fin de hacer el sustrato i sensible a la radiación infrarroja, se somete a tres tratamientos térmicos consecutivos según se recoge en la reivindicación 1. Después de esto los detectores de PbSe policristalino se hacen sensibles a la luz infrarroja. En lo sucesivo, la pieza de material así procesada se denominará detector. Finalmente y con el objetivo de proteger el detector contra el entorno se deposita una capa delgada de pasivación (SiO_2, Si_3N_4, etc.) sobre el PbSe policristalino.

Breve descripción de las figuras

La fig. 1 muestra un diagrama de flujo 100 que ilustra una forma de realización del procedimiento para procesar detectores de seleniuro de plomo policristalino;

la fig. 2 muestra diferentes tipos de sustratos (2A, 2B, 2C y 2D) compatibles con el procedimiento descrito para procesar PbSe. En particular, las fig. 2A y 2B describen sustratos que serían apropiados para fabricar elemento único, multielemento, matrices lineales o matrices bidimensionales de muy baja densidad; la fig. 2C correspondería a un dispositivo de tipo direccionado x-y adecuado para fabricar una matriz bidimensional de densidad media (formato 16 x 16, 32 x 32, etc.) con altos coeficientes de ocupación y finalmente la fig. 2D muestra un sustrato usado para procesar dispositivos monolíticos con los detectores de PbSe procesados directamente en circuito integrado de lectura (ROIC) adecuado para fabricar matrices bidimensionales de alta densidad. Todos los sustratos descritos anteriormente son sustratos estructurados y en lo sucesivo se denominarán genéricamente sustratos d;

la fig. 3 muestra diferentes etapas del procedimiento objeto de la presente invención. La fig. 3A muestra un sustrato d procesado y listo para depositar PbSe por evaporación térmica al vacío sobre él. La fig. 3B muestra la pieza representada en la fig. 3A después de deposición térmica al vacío de PbSe. La fig. 3C muestra la pieza representada

en la fig. 3B después de desprendimiento del PbSe depositado no deseado. De este modo, la fig. 3C es un sustrato insensible y en lo sucesivo se denominará genéricamente sustrato i;

la fig. 4 muestra un diagrama de flujo que ilustra una forma de realización del procedimiento de sensibilización en tres etapas usado para hacer el PbSe sensible a la radiación IR;

la fig. 5 muestra una sección transversal completa del detector, después de deposición de una capa de pasivación con el fin de proteger el dispositivo.

Descripción detallada de la invención

La fig. 1 muestra un diagrama de flujo 100 que ilustra una forma de realización del procedimiento para procesar detectores de seleniuro de plomo policristalino. El procedimiento se inicia en la etapa 110 proporcionando un sustrato adecuado, dependiendo del tipo de dispositivo que se procesará. El procedimiento continúa en la etapa 120 depositando, aislando y desarrollando una resina fotolitográfica, dejando libres de resina aquellos lugares para depositar PbSe. El procedimiento continúa en la etapa 130 depositando una capa de PbSe de 1 a 1,2 m de grosor por evaporación térmica al vacío. El procedimiento continúa en la etapa 140 eliminando la resina y el PbSe (desprendimiento), dejando el sustrato con detectores bien definidos sobre su superficie. El procedimiento continúa en la etapa 150 sometiendo la pieza (sustrato i) a un tratamiento de sensibilización. Consiste en un tratamiento térmico triple: en la etapa 152 la pieza (sustrato i) se calienta hasta 290ºC en una atmósfera de oxígeno + yodo durante dos horas; después, en la etapa 154, el sustrato i se calienta hasta 430ºC en aire durante dos horas y finalmente, en la etapa 156 la pieza (sustrato i) se calienta hasta 240ºC en una atmósfera de oxígeno + yodo durante 90 minutos. El procedimiento continúa en la etapa 160 depositando una capa de pasivación (SiO_2, Si_3N_4, etc.) sobre los detectores. El procedimiento continúa en la etapa 170 abriendo los contactos a través de grabado en seco.

Las fig. 2A, 2B, 2C, y 2D muestran diferentes tipos de sustratos (sustratos d) compatibles con el procedimiento descrito.

La fig. 2A muestra un sustrato estructurado (sustrato d) (10) consistente en una pieza de material dieléctrico (zafiro, Al_2O_3, vidrio, cuarzo, etc.) (11) con contactos metálicos (12) delineados sobre ella según técnicas mecánicas o fotolitográficas estándar. El mejor rendimiento se obtiene cuando el metal usado es oro puro al 99,99% (14). En caso de adherencia deficiente entre el sustrato elegido y el oro, es posible usar otros metales como Cr, Ti, Ti/W, Al, etc. (13) intermedios. El material del sustrato d (10) debe resistir temperaturas tan altas como 450ºC manteniendo sin modificaciones todas sus características eléctricas, mecánicas y funcionales.

La fig. 2B muestra un sustrato estructurado (sustrato d) (20) consistente en una pieza de semiconductor (21) con una capa dieléctrica, depositada o difundida sobre la superficie del semiconductor (22) con contactos metálicos (23) delineados sobre él siguiendo técnicas mecánicas o fotolitográficas estándar. El mejor rendimiento se obtiene cuando el metal usado es oro puro al 99,99% (24). En caso de adherencia deficiente entre el sustrato elegido y el oro, es posible usar otros metales como Cr, Ti, Ti/W, Al, etc. (25) intermedios. El sustrato d (20) resiste temperaturas tan altas como 450ºC manteniendo sin modificaciones todas sus características eléctricas, mecánicas y funcionales.

La fig. 2C muestra un sustrato estructurado (sustrato d) (30) consistente en una pieza de silicio (31) con una capa delgada de SiO_2 difundida térmicamente (32) con contactos metálicos (33) delineados en ella (metal 1), con una capa dieléctrica de SiO_2 (34) depositada por pulverización catódica, deposición química en fase de vapor (DQFV), deposición química en fase de vapor potenciada por plasma (DQFVPP) u otra técnica adecuada, otros contactos metálicos (35) delineados sobre la capa dieléctrica (34) (metal 2) y orificios de vía rellenos con metal (36) para contacto con el metal 1. El sustrato d (30) resiste temperaturas tan altas como 450ºC manteniendo sin modificaciones todas sus características eléctricas, mecánicas y funcionales.

El sustrato d descrito anteriormente correspondería a un dispositivo de tipo direccionado x-y y permite leer cada elemento de una matriz a partir de la fila y la columna correspondiente. La forma de realización descrita plantea varias características técnicas. Con los patrones de contactos eléctricos, se obtienen coeficientes de ocupación más altos, por encima del 80%, lo que aumentaría la resolución del detector.

La fig. 2D muestra un sustrato estructurado (sustrato d) (40) que comprende un circuito integrado ROIC (41) con una capa de pasivación (42) depositada sobre su superficie mediante un procedimiento adecuado, una pluralidad de contactos eléctricos (43) que provienen de la última capa metálica del ROIC y una rejilla eléctrica común (44). Como el mejor rendimiento se obtiene cuando el metal en contacto con PbSe es oro puro, la adherencia deficiente o los problemas de difusión entre los contactos del ROIC (45) y el oro pueden resolverse usando otros metales como Cr, Ti, Ti/W, Al, etc. (46) intermedios. El sustrato d (40) resiste temperaturas tan altas como 450ºC manteniendo sin modificaciones todas sus características eléctricas, mecánicas y funcionales.

El sustrato d descrito anteriormente correspondería a una matriz bidimensional de alta densidad de detectores integrados monolíticamente con sus circuitos integrados de lectura (ROIC).

La fig. 3A muestra un sustrato d según se describe, por ejemplo, en la fig. 2D (50) listo para depositar PbSe por evaporación térmica al vacío, que comprende un ROIC (51), una capa dieléctrica (52) con orificios de vías rellenos con

metal para contactos (53) con el último metal del ROIC y una rejilla eléctrica común (54). La delineación de detectores se corresponde con aquellos lugares (55) en los que se ha eliminado la capa protectora (56) antes de deposición de PbSe. La capa protectora fotolitográfica debe resistir los 130ºC de temperatura usados durante el procedimiento de evaporación térmica al vacío en PbSe. Este sustrato d se introduce en un sistema estándar de evaporación térmica. Con el fin de garantizar la uniformidad es recomendable situarlo en una placa giratoria. Durante deposición de PbSe, la temperatura del sustrato debe ser constante, uniforme e igual a 120ºC. Durante la deposición debe introducirse oxígeno dentro de la cámara a una presión de 1 x 10^{-2} Pa (1 x 10^{-4} mbar).

La fig. 3B muestra la pieza descrita en la fig. 3A después de deposición de PbSe por evaporación térmica sobre ella. El grosor de la capa de PbSe (57) así depositada está comprendido entre 1 y 1,3 m. La capa protectora (56) y el PbSe depositado sobre ella se eliminan mediante un procedimiento de desprendimiento estándar.

La fig. 3C muestra un sustrato insensible (sustrato i) (60) con los detectores PbSe insensibles (61) delineados y listos para ser sometidos al procedimiento específico de sensibilización. En ciertas formas de realización, los elementos del detector (61) pueden tener un paso relativamente pequeño, menor que 30 x 30 micrómetros, que permiten matrices de plano focal de gran formato (FPA) en el mismo espacio del circuito integrado.

La fig. 4 es un diagrama de flujo (200) que ilustra una forma de realización de un procedimiento para sensibilización de PbSe después de deposición por evaporación térmica. El procedimiento se inicia en la etapa 210 calentando el sustrato i hasta 290ºC en una atmósfera de yodo + oxígeno durante 2 horas. El procedimiento continúa en la etapa 220 calentando el sustrato i hasta 450ºC en aire durante 120 min. Finalmente en la etapa 230 el sustrato i se calienta hasta 240ºC durante 90 min en una atmósfera de yodo + oxígeno. Una vez finalizado el procedimiento de sensibilización, los detectores de PbSe son sensibles a la radiación infrarroja comprendida entre 3 y 5 micrómetros con detectividades comprendidas entre 1 y 3 x 10^{9} $Hz^{1/2}W^{-1}$ cm para una fuente de cuerpo negro a 500 K.

Fig. 5. Finalmente se deposita una capa de pasivación (70) sobre la superficie del dispositivo. Esta capa de pasivación puede depositarse usando procedimientos estándar como pulverización catódica, DQFVPP, etc. Los contactos deben protegerse usando máscaras de sombra metálica o cualquier otra técnica apropiada.

Aunque se han expuesto varias formas de realización (fig. 2A, 2B, 2C y 2D) para la presente invención, para los expertos en la materia se sugerirá fácilmente una diversidad de añadidos, supresiones, sustituciones y transformaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para procesar detectores de infrarrojo de seleniuro de plomo (PbSe) policristalino, comprendiendo el procedimiento:

a. Selección del sustrato y

b. Preparación del sustrato y

c. Deposición del metal y

d. Delineación del metal y

e. Delineación del sensor y

f. Deposición de PbSe por evaporación térmica y

g. Sensibilización de PbSe consistente en un tratamiento térmico específico en tres etapas:

i. 290ºC durante dos horas en una atmósfera de oxígeno + yodo

ii. 430ºC durante dos horas en aire

iii. 240ºC durante una hora y media en una atmósfera de oxígeno + yodo.

h. Deposición de una capa de pasivación sobre el material activo

i. Apertura de los contactos.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sustrato comprende materiales dieléctricos como zafiro, vidrio, alúmina, etc.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sustrato comprende un semiconductor como silicio o germanio, con una capa dieléctrica difundida o depositada sobre su superficie.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sustrato comprende un semiconductor como silicio con una capa dieléctrica difundida o depositada sobre él; delineando un primer conjunto de contactos eléctricos sobre la capa dieléctrica; depositando una segunda capa dieléctrica; creando vías a través de esta capa hacia el primer conjunto de contactos eléctricos; delineando un segundo conjunto de contactos eléctricos que forman acoplamientos eléctricos con el primer conjunto de contactos.

5. E]. procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sustrato comprende un circuito integrado (ROIC) que tiene una capa de pasivación que cubre una pluralidad de contactos eléctricos; creando vías a través de la capa de pasivación con los contactos eléctricos y formando acoplamientos eléctricos entre los contactos eléctricos y una rejilla común.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los contactos eléctricos comprenden una diversidad de metales (Au, Cr, Al, Ti-W, etc.) pero con la limitación última de que el oro (99,99% de pureza) debe ser el último metal depositado para estar en contacto con el PbSe.

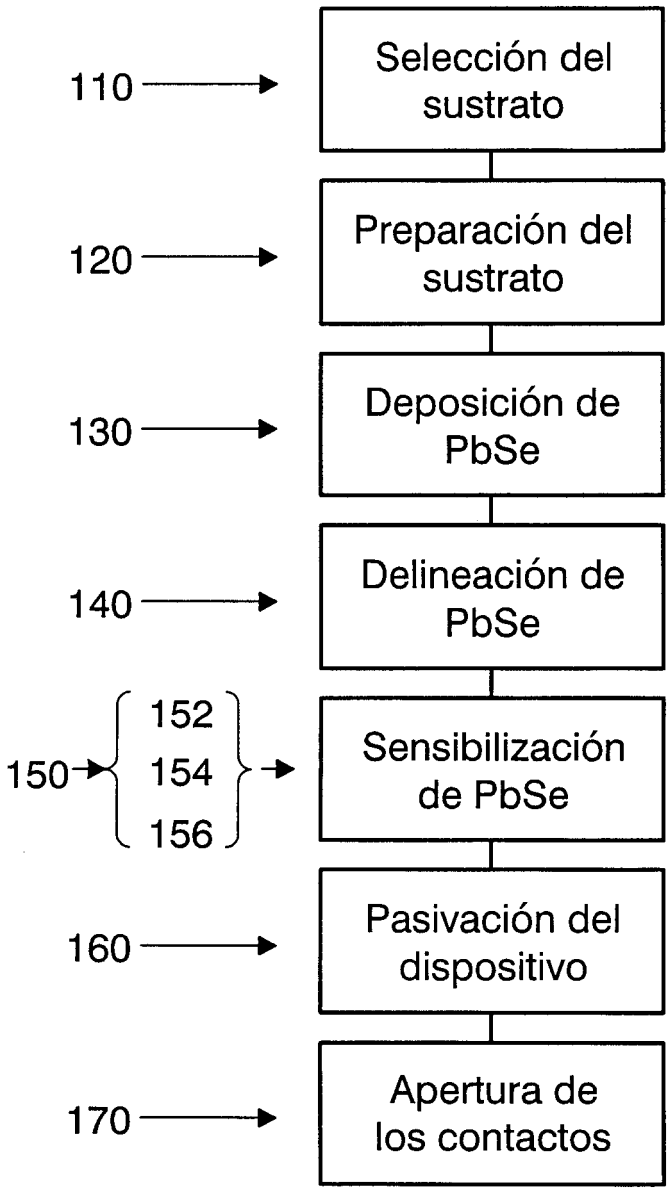


FIG. 1

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO

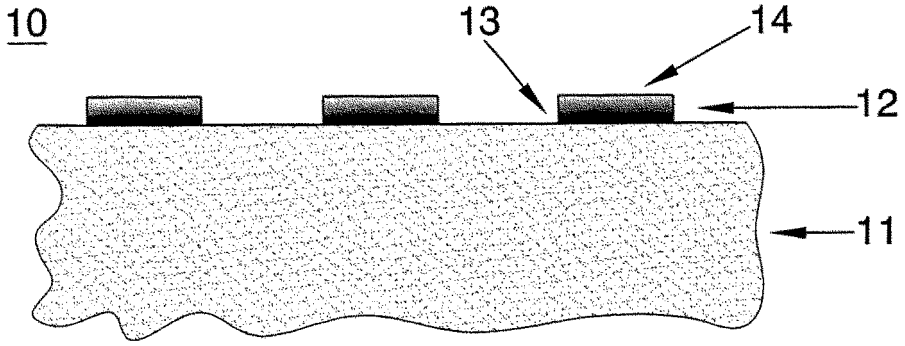


FIG. 2A

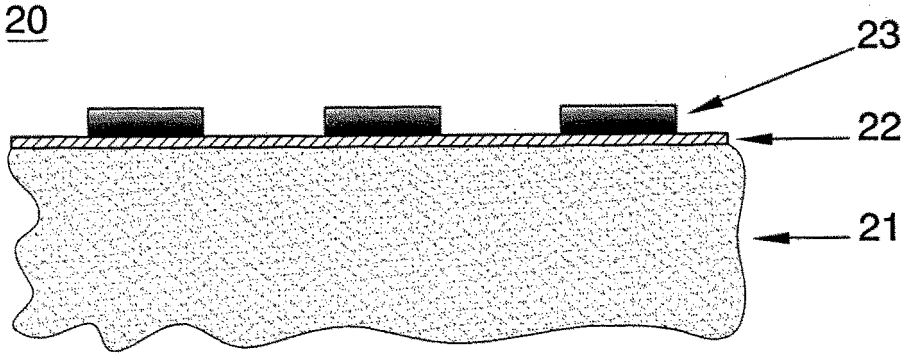


FIG. 2B

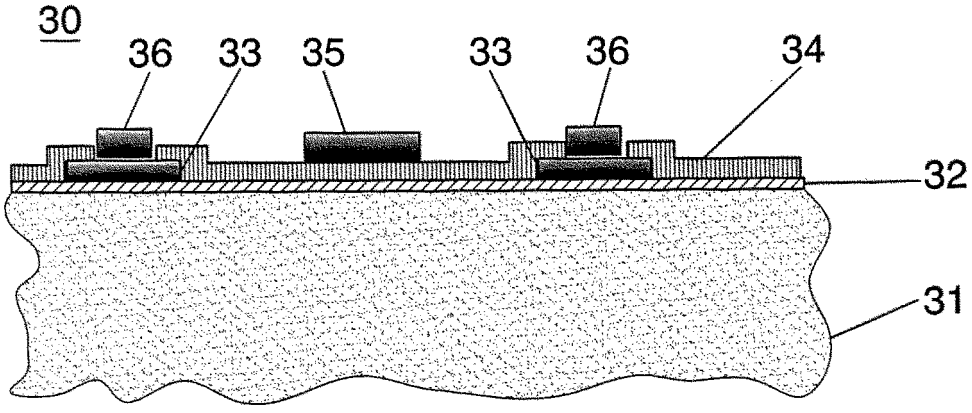


FIG. 2C

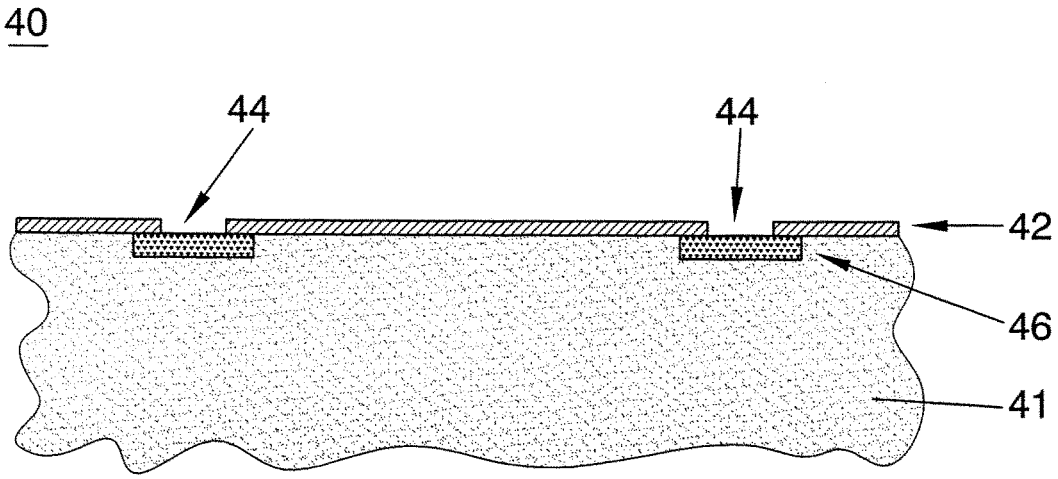


FIG. 2D

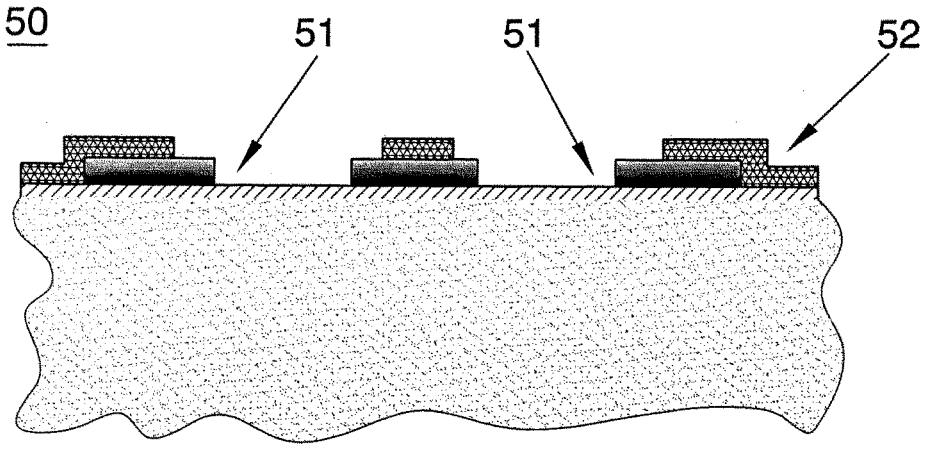


FIG. 3A

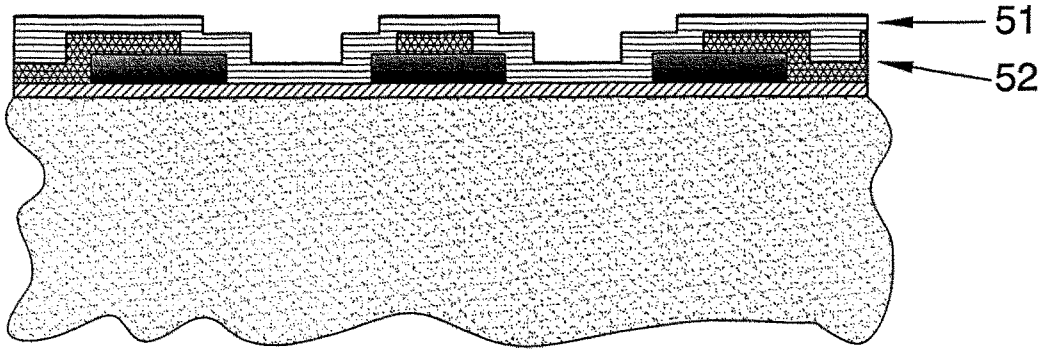


FIG. 3B

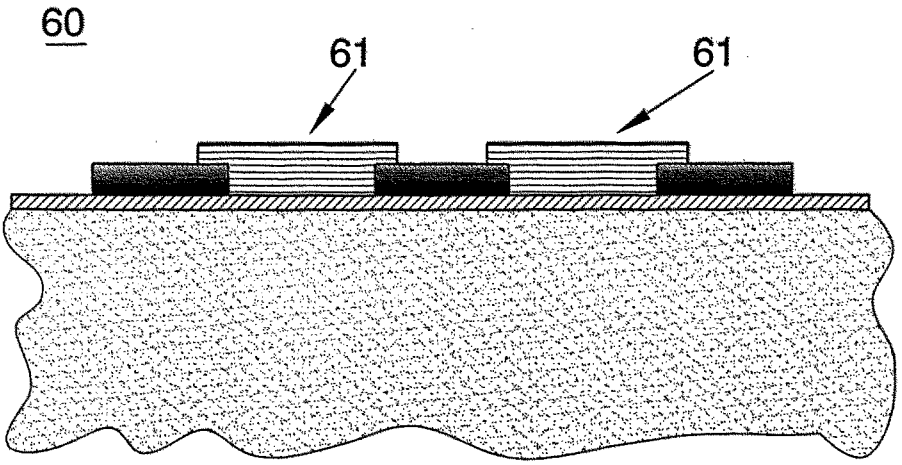


FIG. 3C

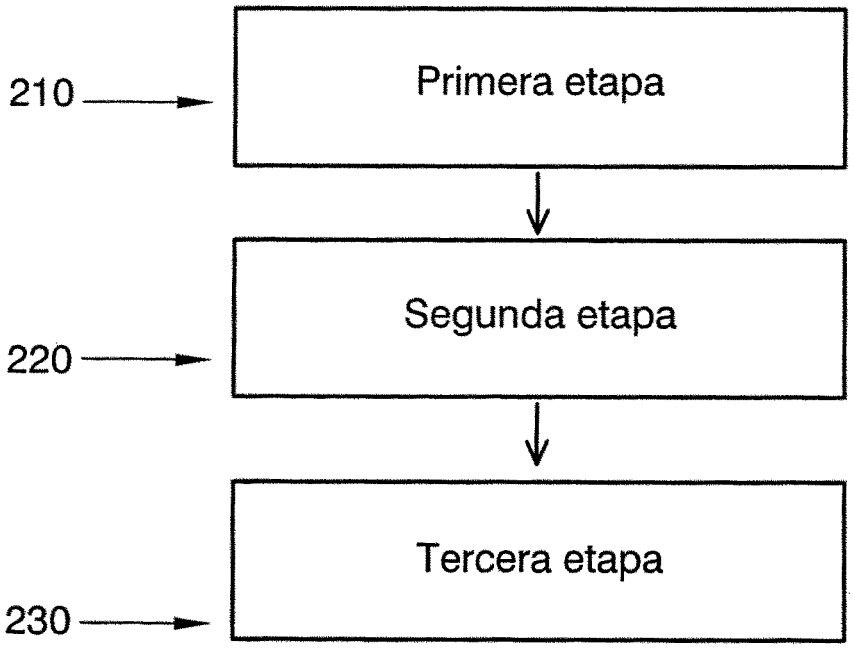


FIG. 4
DIAGRAMA DE FLUJO 200

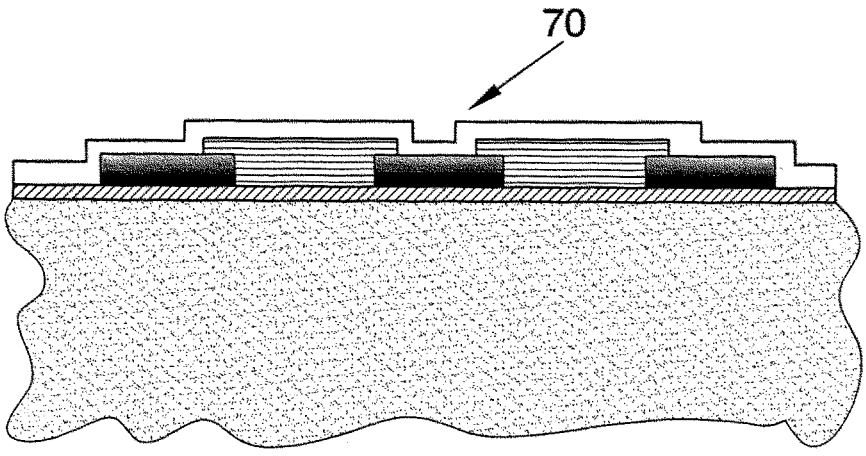


FIG. 5