

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001 - 42097

(P 2 0 0 1 - 4 2 0 9 7 A)

(43)公開日 平成13年2月16日(2001.2.16)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
G21K 5/00		G21K 5/00	Z 5F088
H01L 31/09		H01L 31/00	A

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全6頁)

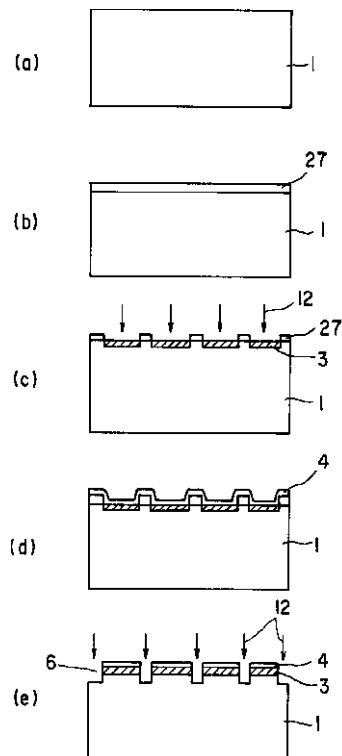
(21)出願番号	特願平11 - 219860	(71)出願人	391012246 静岡大学長 静岡県静岡市大谷836
(22)出願日	平成11年8月3日(1999.8.3)	(72)発明者	畑中 義式 静岡県浜松市和合936 - 537
		(72)発明者	青木 徹 静岡県浜松市泉町3丁目1番地の28
		(74)代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外5名)
		Fターム(参考)	5F088 AA03 AB09 BA18 CB08 CB20 LA07

(54)【発明の名称】放射線検出器の製造方法

(57)【要約】

【課題】 熱プロセス及び機械加工プロセスに極めて弱い化合物半導体の処理を、容易、かつ確実にを行うことを可能にする放射線検出器を製造する方法を提供すること。

【解決手段】 化合物半導体の表面に所定の導電型のドーパントを付着し、レーザー光を前記化合物半導体に照射することによって、前記ドーパントを前記化合物半導体にドーピングしたり、また、化合物半導体に真空雰囲気中で紫外線レーザー光を照射する事によって前記化合物半導体の素子分離、素子端面処理及び清浄化処理の一連のプロセスをレーザー光処理を用いることによって行う。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化合物半導体の表面に所定の導電型の不純物を含む化合物を付着し、窒素又は不活性ガスの高圧雰囲気中でレーザー光を前記化合物半導体に照射することによって、前記不純物ドーパントを前記化合物半導体にドーピングし、次に、化合物半導体に真空雰囲気中でレーザー光を照射することによって前記化合物半導体の表面の清浄処理及び素子分離を同時に一連のプロセスとして行うことを特徴とする放射線検出器の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の半導体検出器の製造方法において、前記レーザー光は紫外線レーザー装置から放出されたものであることを特徴とする放射線検出器の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の半導体検出器の製造方法において、前記化合物半導体は放射線検出用の結晶からなることを特徴とする放射線検出器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガンマ線を含む電磁波などの放射線の検出に用いられる放射線検出器の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来高エネルギーの放射線を検出する場合、ガスの放電を利用したもの、固体の光電効果を利用したものがあり、前者は、ガスの密度が低いことから高感度なものが得られないことと、エネルギー分解能が悪いことが難点である。しかし、このガスの放電を利用したものは簡便なことからしばしば使われる。

【0003】固体の光電効果を利用した放射線検出器は、放射線からの可視光の発光を光検知技術で検出するものと、半導体の内部光電効果により検知電流として取り出すものに分けられる。可視光発光によるものは光の散乱による空間的広がり、発光時間の寿命に係わる応答時間により、空間分解能、時間分解能が余り良くない。半導体の内部光電効果を利用した半導体検出器は、空間的にもエネルギー的にも高分解能の検出器である。半導体としてゲルマニウムを用いたものがあるが、放射線の検出に使用するためには液体窒素温度に冷却しなければならない。又、使用中に室温まで温度が上昇するとゲルマニウム中に包含しているリチウム(Li)が結晶の広範囲に拡散して使用不能となるという問題点を有する。従って、ゲルマニウムを用いた半導体検出器を使用する際には、動作中のみならず、絶えず液体窒素温度を保持して保存しなければならない。このことは、通常の放射線検出器として用いるには、大変に面倒であり、持ち運びに不便であることを意味する。

【0004】これらのことから、半導体を用いた放射線検出器において、室温で動作可能な高分解能のものが求められている。高エネルギーの放射線を吸収させるためには、重い原子で構成された化合物半導体が必要であ

る。そのため、これまで、PbO、PbI₂、HgI₂、CdTe、TlI等が研究されている。これらの中で、PbOは空気中で反応し使用不能となるので不適当である。PbI₂とHgI₂は結晶成長が極めて難しく、大型のものを製造することが困難であるし、また、加工も難しい。

【0005】しかし、CdTe及びCdZnTeなどCdTeを中心とした化合物半導体はバンドギャップの大きさ、キャリアの移動度の大きさ等半導体としての取り扱いに最も適した材料である。CdTeはII-VI族半導体でn型及びp型の作製が可能な材料である。しかしながら、熱プロセスに弱く、摂氏300度以上ではドーパントが補償されて高抵抗になるか、又は、全体が低抵抗になるかが、結晶の性質で左右されてpn接合などデバイス構成が不能となる。放射線検出用CdTe結晶では高抵抗とするために塩素(Cl)のドーピングがされているが、この補償効果が不能となるために、特性が悪化する。これまでn-CdTeはインジウム(In)を熱拡散して作製していたが、次の理由により検出器の動作の安定性に問題があった。すなわち、Inは原子半径が大きいので、結晶格子に歪みが入り、結晶欠陥が多く発生するため、その欠陥準位にキャリアが捕まってしまうことにより、素子内に電界分布の変化が生じ安定性に問題があった。p-CdTeは白金又は金の金属電極を付けショットキー接合電極としてp-CdTeの代わりとしていた。

【0006】上記のように、これまで、このようなCdTe系のII-VI化合物半導体でpn接合を制御された形でデバイス化する技術は確立していない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、放射線検出器のうち、ガス検出器は検出効率が低く、固体検出器は可視光を用いたものは空間分解能や時間分解能が良くないという問題を有している。また、固体検出器としての、半導体検出器については、ゲルマニウムを用いたものは、冷却しなければならないという問題を有し、更に、化合物半導体を用いたものでは、結晶成長が困難であるといった問題や熱プロセスに弱い等の問題がある。

【0008】本発明は、熱プロセス及び機械的加工プロセスに極めて弱い化合物半導体の処理を容易、かつ確実にを行うことを可能とする放射線検出器を製造する方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の課題を解決するために次のような手段を講じた。

【0010】本発明の半導体装置の製造方法は、化合物半導体の表面に所定の導電型の不純物を含む化合物を付着し、窒素又は不活性ガスの高圧雰囲気中でレーザー光を前記化合物半導体に照射することによって、前記不純物ドーパントを前記化合物半導体にドーピングすること

を特徴とする。ドーピング (p n 接合の形成) にレーザー光 (エキシマレーザー) を用い、ごく短い時間 (20 n s 程度) の照射なので、ごく表面のみの加熱にとどまり、内部は加熱されず、熱プロセスとはならない。すなわち、本発明では熱プロセスを必要としないので、熱に弱い化合物半導体に対してドーピング (p n 接合の作製) を行うことができる。また、光照射をパターン状にすることにより、模様状の多数の独立の p n 接合を同時に、高密度に形成できる。

【 0011 】本発明の更に連続した一連の半導体装置の製造方法は、化合物半導体に真空雰囲気中でレーザー光を照射することによって前記化合物半導体の表面の清浄処理及び素子分離を行うことを特徴とする。レーザー光のパワーの適正化と真空環境により、表面清浄化と素子分離を行うことが出来る。これにより空間分解能の大きな画像検出器を形成出来る。

【 0012 】上記の半導体製造方法における好ましい実施態様は以下の通りである。

【 0013 】(1) 前記レーザー光は紫外線レーザー装置 (例えば、エキシマレーザー装置) から放出されたものであること。

【 0014 】(2) 前記化合物半導体は放射線検出用の結晶からなること。ここで、化合物半導体は、例えば、CdTe を基本として、CdSe、CdZnTe、CdSeTe、CdHgTe、HgI₂ 等の放射線用の結晶とすることが好ましい。

【 0015 】上記の製造方法は適宜組み合わせで適用することが可能であり、それにより、同時に同じ装置でエキシマレーザーを用いて真空中で p n 接合の端面処理が出来るので簡単及び効率的に加工 (p n 接合の作製、素子分離等) を行うことができる。また、素子分離をエキシマレーザーでドーピングと同時に出来るので微細化が可能になる。なお、CdTe のような II - VI 族半導体の p n 接合ダイオードの接合形成と素子分離若しくは素子端面処理を同時に行えるので、汚染の心配がなく高性能の素子を作成出来る。

【 0016 】また、表面の清浄化処理についても、CMP (化学機械的研磨) を用いることがないので、機械加工プロセスに極めて弱い材料にも適用可能である。

【 0017 】

【発明の実施の形態】図面を参照して本発明の実施の形態を説明する。本発明の特徴は、放射線検出器の検出部を製造する際に、高温に加熱しないで、不純物を結晶中に拡散させること、及び素子を作るための加工を熱加工なしで行うことである。

【 0018 】図 1 は、本発明の一実施形態を示す工程断面図である。

【 0019 】図 1 (a) は、放射線検出器の素子部の断面図であって、真性 II - VI 族化合物半導体 1 の例えば片方の面 2 を n 型とし、他方の面 3 を p 型として、p - i

- n 構造を形成し、両側に電極 4、5 を形成する。このような構造において、線 9 が入射して半導体内で吸収されることにより電子 7 と正孔 8 の対が生成され、これが各電極 4、5 にそれぞれ移動することにより電流として検出される。

【 0020 】本発明では、図 1 (a) に示すような p 型層又は n 型層を形成するのにレーザーを用いた不純物の拡散を用いている。更には、図 1 (b) に示すように、図 1 (a) に示す工程に引き続いて素子分離などを行うことを特徴としている。本発明では、レーザーとして、強力な紫外線レーザーを用いている。不純物拡散をするときには高圧ガス環境下で行い、次に、電極を取り付けて、図 1 (a) に示すような構造とする。続いて、真空環境下でウェハにエキシマレーザーを照射するとレーザーによるアブレーションが起こり、レーザーの照射されたところが取り除かれて、分離溝 6 が形成される。この様子を図 1 (b) に示す。このようにして、所望の配列を有する素子をウェハ上に作ることが出来る。例えば、このようにして構成した素子列について、リニヤセンサーとして構成したものを図 2 に示し、エリヤセンサーとして構成したものを図 3 に示す。

【 0021 】図 4 は、本発明の素子を製造する製造装置の概略を示す図である。

【 0022 】エキシマレーザー 10 から出たレーザー光 12 は光学系 11 によって強度調整や位置調整をされて、ミラー 13 で反射され、製造装置の石英窓 14 を通りレーザー照射室 15 に入る。ここで、レーザー照射室 15 は高圧の 5 ~ 10 気圧まで耐えられるように作られている。レーザー照射室 15 の隣りには真空蒸着室 20 があり、ドーパントの含まれた化合物、例えば Na₂Te、Na₂Se 等の蒸着を行えるようになっている。また、最終的に電極を蒸着するときも高真空中の環境下で真空蒸着室 20 で行われる。なお、21 は蒸着用のヒーターで有り、23 は真空蒸着室 20 の真空度を測定するための真空計である。またレーザー照射室 15 はバルブ 19 を開けることにより、高真空にすることができるようになっており、真空中でウェハ 1 にレーザーを照射することにより、アブレーションを起こさせ、素子分離加工が出来る。なお、レーザー照射室 15 と真空蒸着室 20 との間のウェハ 1 の移動はゲートバルブ 18 を開閉することによって行われる。また、レーザー照射室 15 中の圧力は圧力計 17 で常時監視されている。

【 0023 】以下、素子の製造プロセスを図 4 及び図 5 を参照して説明する。

【 0024 】化合物半導体例えば、CdTe のウェハ 1 を真空蒸着容器 20 に設置し、真空バルブ 22 を開として、真空ポンプ 26 で真空に排気した後に、ドーパントを含む化合物 27 として例えば Na₂Te を例えば 300 オングストロームの厚さで蒸着する (図 5 (b))。次に、ゲートバルブ 18 を開きウェハ 1 をレーザー照射

室 15 に移し、基板ホルダー 16 上に設置される。この基板ホルダー 16 は移動可能であるように構成されている。そして、窒素又はアルゴンガスを高圧ガスポンプ 25 から高圧ガス注入バルブ 24 を開いてレーザー照射室 15 に 5 ~ 10 気圧程度導入し、レーザー照射室 15 を高圧雰囲気とする。ここで、レーザー光 12 を照射するまでの間にドーパントを含む化合物を空气中若しくは水分を含む雰囲気に触れさせないことが肝要なことである。もし、化合物 27 を蒸着した後、空気中に取り出すと、蒸着した化合物 27 が酸化又は加水分解して、それ以後のレーザードーピングプロセスで良好な結果が得られない。

【0025】次に、図 4 において、レーザー 10 を動作させ、また、レーザー光 12 のビームを形成する事により、ウェハ 1 上にレーザー光 12 をパターン状に照射する(図 5 (c))。レーザー照射、ことに紫外線レーザー照射によって極薄の、例えば、1000 オングストローム以下の薄い層がドーパントの拡散の影響により、例えば、p 型化して p 型層 3 が形成される。このウェハ 1 を真空蒸着容器 20 に移し、電極となるべき金属 4 を蒸着する(図 5 (d))。さらにウェハ 1 をレーザー照射室 15 に移し、高真空中に排気して、紫外線レーザーを照射して素子間分離を行うために、先にレーザー照射してドーパント拡散を行った以外の部分をアブレーションによって取り除いて素子分離を行う。このようにして分離溝 6 が形成される。この一連のプロセスにより素子が形成される。なお、ここでは、特に示さなかったが、反対側の n 型又は p 型層の形成はあらかじめ何らかの方法を用いて行っておけば、図 1 (b) に示すような素子とする事が出来る。

【0026】また、このプロセスで電極 4 を付けずに、ウェハ 1 (化合物半導体)の表面、若しくはドーパントの拡散を行った表面を高真空中においてレーザー光 12 を照射すること、特にレーザー光 12 の強度を適当に調整することによって、表面に付着した汚染物質又は酸化層を除去することができる。このような操作で表面清浄化することもできる。

【0027】上記のように、本発明によればドーピングから素子分離、素子端面処理、更には清浄化処理まで一連の工程が連続して熱プロセスを必要とすることなくレーザー照射の 1 パルス当たり 20 ns の短時間の処理によって出来るために、従来では困難であった化合物半導体の p 型層や n 型層の形成と微細なパターン状の放射線検出器を作製出来るようになる。

【0028】化合物半導体としては、CdTe を基本として CdSe、CdZnTe、CdSeTe、CdHgTe、HgI₂ 等の放射線用の結晶とすることが望ましい。

【0029】上記化合物半導体の表面には付着するドーパントを含む化合物は p 型とするためには、Na₂S

e、Na₂Te 等 I - VI 族化合物が好ましい。また、n 型とするためには、CdCl₂、CdI₂ 等が好ましい。

【0030】本発明によれば、熱プロセスを要することなく一連の工程で、不純物のドーピングによる pn 接合の形成から、アブレーションによる素子分離、端面処理、或いは表面清浄化までが可能となるので、容易かつ確実に放射線検出器を製造することが出来る。

【0031】図 6 は、本方法で製造した p - i - n の CdTe ダイオード構造の電流電圧特性を示す図である。ここで、電極面積を 2 x 2 mm² のものとする、順方向には電極より電流の注入が生じて高い電流値が得られている。一方、逆方向はリーク電流は少なく 1 nA / cm² 以下であることがわかる。これは素子分離及び素子端面の処理が有効に作用した結果であるものと考えられる、更に、本方法で製造した放射線検出器で放射線のエネルギー分析を測定した図を図 7 に示す。コバルト - 57 からの 122 keV の線が分解能良く測定されていることがわかる。

【0032】本発明は、上記の発明の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲で種々変形して実施できるのは勿論である。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば熱プロセスを要することなく一連の工程で、不純物のドーピングによる pn 接合の作製から、アブレーションによる清浄化までが可能となるので、容易、かつ確実に放射線検出器を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施形態を示す工程断面図。

【図 2】リニヤセンサーとして構成した素子列を示す図。

【図 3】エリヤセンサーとして構成した素子列を示す図。

【図 4】本発明の素子を製造する製造装置の概略を示す図。

【図 5】本発明方法による素子の製造プロセスを示す図。

【図 6】本方法で製造した p - i - n の CdTe ダイオード構造の電流電圧特性を示す図。

【図 7】本方法で製造した放射線検出器で放射線のエネルギー分析を測定した図。

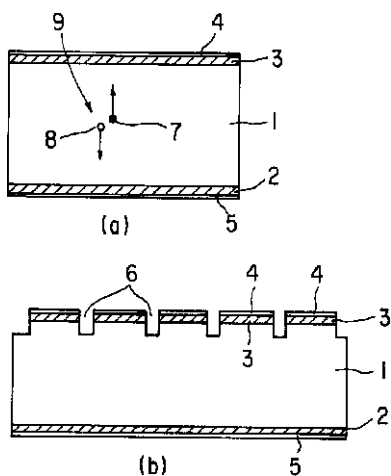
【符号の説明】

- 1... 真性化合物半導体ウェハ、
- 2... ドーピング処理により作られた n 又は p 層、
- 3... ドーピング処理によりつくられた p 又は n 層、
- 4、5... 電極、
- 6... レーザーアブレーションにより作られた素子分離溝、
- 7... 線により発生した電子正孔対のうちの電子、

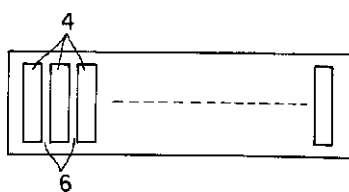
- 8 ... 線により発生した電子正孔対のうちの正孔、
- 9 ... 高エネルギー放射線 (線)、
- 10 ... 紫外線レーザー (例えばエキシマレーザー)、
- 11 ... 光学系 (レーザー光ビームの強度調整、位置調整)、
- 12 ... レーザー光ビーム、
- 13 ... ミラー、
- 14 ... レーザー照射室の石英窓、
- 15 ... レーザー照射室、
- 16 ... 基板ホルダー、
- 17 ... 圧力計、

- 18 ... ゲートバルブ、
- 19 ... 真空バルブ、
- 20 ... 真空蒸着容器、
- 21 ... 蒸着ヒーター、
- 22 ... 真空バルブ、
- 23 ... 真空計、
- 24 ... 高圧ガス注入バルブ、
- 25 ... 高圧ガスボンベ、
- 26 ... 真空ポンプ、
- 10 27 ... ドーパントを含む化合物の蒸着層。

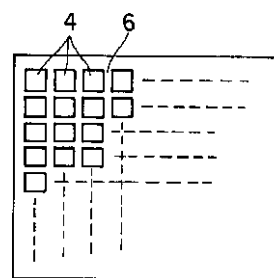
【図 1】



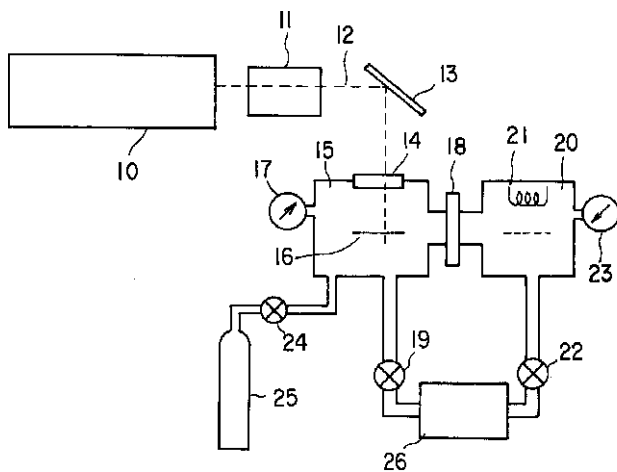
【図 2】



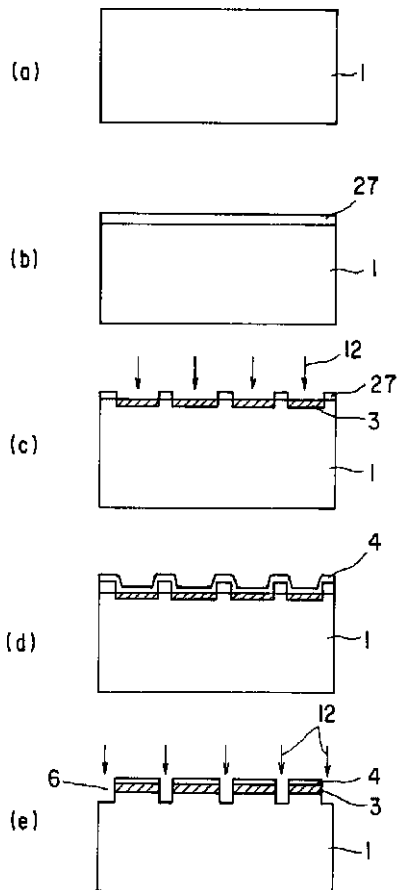
【図 3】



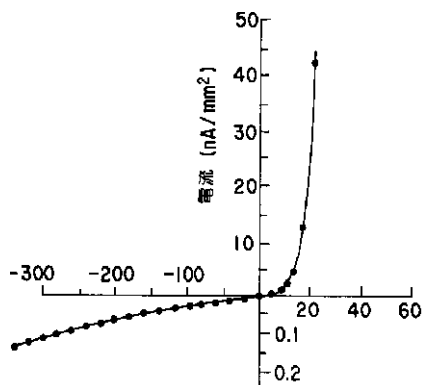
【図 4】



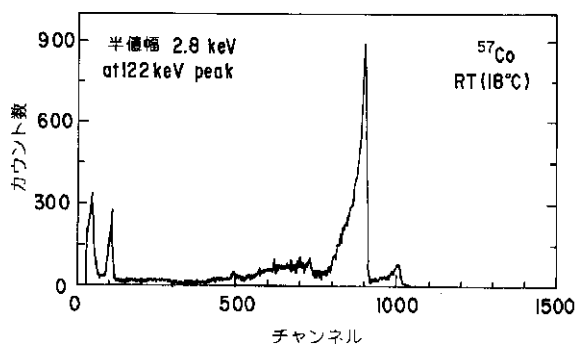
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【手続補正書】

【提出日】平成 12 年 3 月 30 日 (2000 . 3 . 30)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化合物半導体の表面に所定の導電型の不純物を含む化合物を付着し、窒素又は不活性ガスの高圧雰囲気中でレーザー光を前記化合物半導体に照射することによって、前記不純物ドーパントを前記化合物半導体にドーピングし、次に、化合物半導体に真空雰囲気中でレーザー光を照射して、アブレーションによってレーザー光の照射部を取り除いて前記化合物半導体の表面の清

浄処理及び素子分離を同時に行うことにより、前記化合物半導体への前記不純物ドーパントのドーピングから前記前記化合物半導体の表面の清浄処理及び素子分離までの処理を一連のプロセスとして行うことを特徴とする放射線検出器の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の半導体検出器の製造方法において、前記レーザー光は紫外線レーザー装置から放出されたものであることを特徴とする放射線検出器の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の半導体検出器の製造方法において、前記化合物半導体は放射線検出用の結晶からなることを特徴とする放射線検出器の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の半導体検出器の製造方法において、前記化合物半導体は、II - VI 族化合物半導体である。