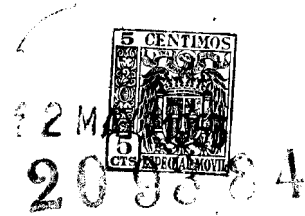


209384



P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED - de nacionalidad norteamericana - domiciliada en NEW YORK (E.U.) 195 Broadway,

por:

" Perfeccionamientos en la fabricación de cuerpos semi-conductores ".

-----:oOo:-----

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

Este invento se refiere a la fabricación de aparatos traslatores de señales, y más concretamente a la de cuerpos semiconductores, tales como germanio y silicio, para estos aparatos.



Los semiconductores de germanio y silicio, como es bien sabido, pueden ser de dos tipos distintos de conductividad, designados por N y P. El material de tipo N deja pasar corriente con facilidad cuando es negativo con respecto a una conexión con el mismo, y ofrece una resistencia relativamente elevada cuando es positivo con respecto a ella. Al material de tipo P se aplica lo contrario. También es notorio que los cuerpos semiconductores con dos o más zonas contiguas de tipos opuestos de conductividad son útiles en diversos aparatos traslatores de señales, tales como rectificadores, fotocélulas y transistores.

El tipo de conductividad vá asociado a la presencia o exceso de una clase determinada de impurezas activas o influyentes; los que resultan de tipo N se denominan donadores, y aceptadores los de tipo P. El límite entre zonas contiguas de tipos N y P se suele denominar empalme PN.

Un objeto general de este invento es facilitar la obtención de empalmes PN en cuerpos semiconductores, particularmente de germanio y silicio. Otro objeto de este invento es acelerar la formación de zonas de tipo de conductividad adecuada en determinados puntos de cuerpos semiconductores para aparatos traslatores de señales.

El invento se basa en parte en el descubrimiento de que el litio difundido en germanio o silicio actúa como donador. Además, se ha comprobado que el litio se difunde fácilmente en germanio y en silicio, y que puede regularse su profundidad de difusión, lo cual permite obtener empalmes PN en determinados puntos de cuerpos de conductividad inicial P.

De acuerdo con una característica general de este invento, se calienta un cuerpo de silicio o germanio de

209384



tipo P en presencia o en contacto con litio bajo ciertas condiciones de temperatura y tiempo, para difundir litio en el referido cuerpo y convertir una zona de profundidad prescrita del mismo en el tipo de conductividad N.

5 Más concretamente, de acuerdo con una característica de este invento, un cuerpo o alambre de litio o que contenga este metal se pone en contacto con un elemento de silicio o germanio de tipo P, y el conjunto se calienta en una atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre alrededor de 500°C y el punto de fusión del semiconductor, con objeto de difundir el litio en el semiconductor y producir una zona N en el cuerpo P.

10 Conforme a otra característica de este invento, un alambre que contiene litio y un aceptador se pone en contacto con un semiconductor tipo P, y el conjunto se trata de manera que se difundan el litio y el aceptador en el cuerpo, a fin de producir una región de configuración PNP junto al alambre. Este último y la zona asociada encuentran particular aplicación como colector en transistores.

15 El invento, y las características mencionadas y otras más, se comprenderán claramente y por completo con ayuda de la siguiente descripción detallada, con referencia al plano adjunto, en el que indican:

20 La figura 1, un esquema de la fabricación de un diodo de empalme relativamente extenso, de acuerdo con este invento.

La figura 2, la fabricación de un diodo relativamente poco extenso.

25 La figura 3, otra forma de ejecución de este invento, que implica la difusión de litio y una impureza apreciable en el semiconductor; y

30

209384¹² MA



La figura 4, la fabricación de un rectificador de tipo N de conformidad con el método de este invento.

5 Con referencia a los dibujos, en la fabricación de un diodo de empalme como se expone en la figura 1, se aplica una capa -10- de litio a una cara de una chapa o disco -11- de germanio o silicio de conductividad P. La capa se puede aplicar, por ejemplo, condensando litio de sus vapores sobre el conductor, o sumergiendo el cuerpo o la chapa en litio derretido, siempre en una atmósfera inerte. El
10 cuerpo revestido se calienta en una atmósfera inerte, por ejemplo, de helio o argo, a una temperatura comprendida entre alrededor de 500°C y el punto de fusión del semiconductor, o sea 936°C para el germanio y 1420°C para el silicio, y luego se temple, por ejemplo, colocándolo en un bloque de acero frío.

15 Por efecto del tratamiento calorífico, el litio se difunde en la chapa o el disco hasta una profundidad que depende de la temperatura y el tiempo de calentamiento, como se indicará más adelante, y una porción o zona -12- del semiconductor se convierte en tipo N, para producir así un
20 empalme PN -15-. También se forma una capa superficial -13- de aleación litio-germanio o litio-silicio, que puede suprimirse colocando el cuerpo en agua y después atacando la zona limitante PN con uncaústico compuesto de ácido nítrico concentrado, 1 vol., ácido fluorhídrico, 1 vol., y agua, 1 vol.
25 Después del ataque químico, se establecen conexiones substancialmente óhmicas con las zonas -11- y -12-, por ejemplo, fijando en ellas alambres -14-, lo que puede hacerse por fusión de un alambre de oro impurificado con antimonio sobre la zona N, y de un alambre de oro impurificado con indio sobre la zona P. Se comprende, desde luego, que el disco
30 o chapa puede cortarse o dividirse en cubitos a fin de formar

209384

12 MAY



varios diodos, antes del ataque químico.

Se ha determinado que la constante de difusión para litio en germanio resulta de la relación:

5

$$D = 0,0013 \exp(-10700/RT),$$

donde $D =$ difusividad en $\text{cm}^2/\text{seg}.$ (1)

$R = 1,98$ calorías.

$T =$ temperatura absoluta.

10 Así, a $900^\circ\text{C}.$, $D = 1,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{segundo}.$ Para litio en silicio, la constante de difusión es algo inferior a la indicada antes para germanio, o sea $3,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}.$ a $900^\circ\text{C}.$, mientras que la energía de activación viene a ser de 16.000 calorías.

15 El tiempo de tratamiento requerido para producir un empalme NP en un punto apropiado de un disco o chapa por difusión de litio puede determinarse, para una temperatura dada, del siguiente modo, haciendo uso de las conocidas resistividades y difusividades del litio en el semiconductor.

20 En el empalme, las concentraciones de donador y aceptador son iguales; la del aceptador, en una muestra dada, se deduce de la relación

25

$$C_A = \frac{1}{\rho \mu_h q} \quad (2)$$

donde C_A denota la concentración del aceptador en cm^{-3}

ρ , la resistividad del disco o chapa de tipo P, en ohm cm.

30 μ_h , la movilidad de vacancias o espacios vacios en el disco o chapa, en cm^2 por voltaje segundos.

q , la carga electrónica en coulombs.

209384



La concentración del donador a una distancia X de la superficie desde la cual se difunde el litio, resulta de la relación:

5
$$C_D = C_0 \operatorname{erfc} \frac{X}{2\sqrt{Dt}} \quad (3)$$

donde C_D es la concentración de donadores en la superficie, en cm^{-3} .

erfc , l menos la integral de error.

10 t , el tiempo en segundos.

D, la constante de difusión a la temperatura T, en cm^2 , por segundo.

C_0 , la solubilidad superficial del litio, en cm^{-3} .

15 En (3), C_0 es conocido para cada temperatura por determinaciones de difusividad; por consiguiente, esta ecuación puede resolverse para hallar el tiempo de calentamiento necesario.

20 Un ejemplo servirá para indicar el orden de magnitud de la temperatura y el tiempo. Se utilizó una chapa de 0,123 cm, de espesor, de aleación germanio-galio, conductividad P y resistividad de 1,65 ohms. Las caras mayores se alisaron sobre vidrio plano, empleando óxido de aluminio de 600 mallas en agua. Una superficie se puso en contacto con
25 una lámina de litio de 5 mils de espesor y área suficiente para cubrir la chapa; ésta se calentó luego a 680°C en helio, durante sesenta segundos, y se templó seguidamente. El empalme NP se produjo a 27,1 mils de la superficie revestida.

30 En un ejemplo con silicio de tipo P, una chapa de 0,59 ohm cm. de resistividad y 60 mils de espesor por

12 MAR

209384



250 mils de diámetro se alisó por una cara con carburo de silicio nº 600 en agua. Sobre esta superficie se aplicó una lámina de litio similar a la descrita antes, y el conjunto se calentó en helio a 900° C durante 120 segundos, y se templó sobre una placa de acero. Después de retirar el exceso de litio en agua, la chapa tratada se cortó en dos, se atacó con ácidos y se determinó el límite PN, situado a 36,5 mils de la superficie de silicio.

El invento puede utilizarse también para producir zonas N de extensión limitada en cuerpos de tipo P, como se expone en la figura 2. Se coloca una partícula -10A- de litio sobre una superficie limpia de un cuerpo -11- de germanio o silicio tipo P, y el conjunto se calienta en una atmósfera inerte, y se templea luego. El litio se difunde en el seno del cuerpo -11-, para convertir una zona -12A- del mismo en tipo N, con lo que se produce un empalme NP -15A-. También se forma un islote -13A- de aleación litio-germanio. Luego se ataca el cuerpo y se fijan alambres -14- en las zonas N y P, como se ha descrito antes, al describir la figura 1.

Para un caso típico, una partícula -10A- de litio se colocó sobre una chapa -11- de germanio de 50 mils de espesor y tipo P, con una resistividad de 1,2 ohm cm., y el conjunto se calentó en helio durante treinta segundos a 850°C., y se templó luego sobre una placa de acero. Las profundidades máxima del empalme era de 23,0 mils. El diodo resultante, después del temple y la aplicación de alambres, presentó una corriente regresiva de 0,18 miliamp. a 10 volts y de 0,30 miliamp. a 40 volts, sin perforación Zener hasta 150 volts.

En otro ejemplo típico de silicio, una chapa de 30 mils de espesor, tipo P, de cristal simple de silicio, con resistividad de 0,36 ohm. cm., se calentó en contacto con una



209384

partícula de litio durante 25 segundos a 800°C en helio, y se templó del modo descrito. Después de tres ataques de tres segundos cada uno en una mezcla de ácidos nítrico y fluorhídrico, y de lavar con agua destilada, se soldaron eléctricamente alambres de oro a las zonas N y P. Se observaron excelentes propiedades eléctricas, como indica la tabla siguiente:

		Corriente (MA)	
	<u>Tensión</u>	<u>Progresiva</u>	<u>Regresiva</u>
10	0.4	0.5	-
	0.5	2.0	-
	0.9	10.0	-
	1.0	13.0	0.00005
15	5.0	(400.0)	0.00010
	10.0		0.00010
	50.0		0.00200
	100.0		0.01500
	175.0	perforación Zener	

20

En otro ejemplo, preparado como queda descrito en el precedente, aunque empleando silicio tipo P de 0,066 ohm cm., se observó una rectificación excelente análoga, con perforación Zener a -155 volts, es decir 20 volts por debajo de la observada en el ejemplo anterior, en que se empleó silicio de mayor resistividad. En este caso se calentó a 897°C durante dos minutos.

25

30

La figura 3 representa otra forma de realización del invento, en la que se obtiene un colector de gancho de las características generales expuestas en "Electrons and Holes in Semiconductors", de W. Shockley, páginas 112 y 113.

209384



Un alambre -16-, que contiene litio y una impureza aceptadora, con una constante de difusión en germanio y silicio bastante menor que la del litio, se monta en ajuste con el cuerpo semiconductor -11-. El alambre puede ser, por ejemplo, de litio (5%) e indio (95%) en aleación. El conjunto se calienta en una atmósfera inerte a unos 600°C. Tanto el indio como el litio penetran en el cuerpo -11-, pero, por la mayor difusibilidad del litio, se forman una zona -12B- de conductividad N y un islote -17- de conductividad P en la zona N. Se establece una conexión -16- de colector con el islote -16-, una conexión de base -18- con el cuerpo -11- de tipo P, y una conexión -19- de emisor de contacto puntiforme con el cuerpo junto al empalme -15A-.

En el modo de realización de este invento que se expone en la figura 4, se aplica una capa -10- de litio, por ejemplo, desde sus vapores, a una o varias superficies del cuerpo -11- de silicio o germanio, y el conjunto se calienta en una atmósfera inerte para difundir litio dentro del cuerpo, durante un tiempo y a temperatura convenientes para convertir todo el cuerpo en el tipo de conductividad N. A continuación se aplica un contacto puntiforme -20- de un metal inerte, como tungsteno, contra el cuerpo, y se forma eléctricamente, es decir, se aplican pulsaciones de corriente entre el contacto y el cuerpo; en consecuencia, el litio se difunde desde el cuerpo en el alambre, con lo que se obtiene una zona de tipo P.

Aunque se han expuesto y descrito modos específicos de realización de este invento, debe entenderse que constituyen sólo ejemplos, y que pueden introducirse en ellos diversas modificaciones sin apartarse del objeto y el espíritu del invento. Por ejemplo, aunque se ha mencionado litio me-



tálico para colocarlo sobre el semiconductor, se obtienen resultados análogos a los descritos calentando el semiconductor en vapores de litio.

5

-----: N O T A :-----

Se reivindica como objeto de esta patente:

10 1.- Perfeccionamientos en la fabricación de cuerpos semiconductores, caracterizados porque se calienta un cuerpo de material semiconductor tipo P, elegido del grupo que componen germanio y silicio, en presencia de litio y a una temperatura comprendida entre unos 500°C y el punto de fusión del referido material.

15 2.- Perfeccionamientos en la fabricación de cuerpos semiconductores, según la reivindicación 1, para producir un empalme PN, caracterizado porque se aplica litio al cuerpo, y éste se calienta con el litio en una atmósfera inerte, a una temperatura comprendida entre 600° y 100°C aproximadamente.

20 3.- Perfeccionamientos en la fabricación de cuerpos semiconductores, según la reivindicación 2, en el que el cuerpo es de germanio, con una resistividad del orden de 1 ohm cm. caracterizado porque el cuerpo se calienta a una temperatura del orden de 800°C, y se temple luego.

25 4.- Perfeccionamientos en la fabricación de cuerpos semiconductores, según la reivindicación 2, en el que el cuerpo es de silicio, con una resistividad del orden de 0,5 ohm cm., caracterizado porque el cuerpo se calienta a una temperatura del orden de 900°C, y se temple luego.

30 5.- Perfeccionamientos en la fabricación de cuerpos semiconductores, caracterizado porque se coloca en contacto con el cuerpo un alambre que contiene litio y una impure-

12 MAY



200884

za aceptadora, y se calienta el alambre además del cuerpo, a fin de difundir el litio y la impureza en el seno de una zona superficial del mencionado cuerpo.

5

6.- Perfeccionamientos en la fabricación de cuerpos semiconductores, según la reivindicación 1, caracterizado porque se difunde litio en el cuerpo para convertir éste en el tipo de conductividad N; se ajusta al cuerpo un contacto de metal inerte, y se hacen pasar pulsaciones de corriente a través del contacto y del cuerpo.

10

7.- Perfeccionamientos en la fabricación de cuerpos semiconductores, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tiempo de calentamiento es del orden de segundos.

15

8.- Perfeccionamientos en la fabricación de cuerpos semiconductores.

Esta memoria consta de once páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 12 MAY. 1953

P.A.

JOSÉ M.ª EOLIBAR
I. P.

209384



A N E X O

Indicaciones complementarias referentes a los planos.

- - -

- L - Litio
- G o S - Germanio o Silicio
- CAL - Calentar
- AL - Aleación de Litio
- AT - Atacar
- AAL - Aleación aceptadora de Litio
- MI - Metal inerte
- FE - Formar electricamente.

P.A.
[Handwritten signature]



209384

FIG. 1

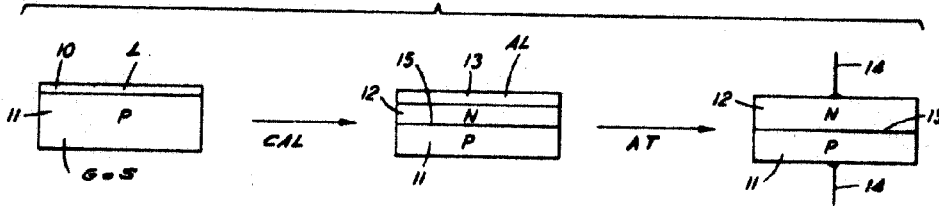


FIG. 2

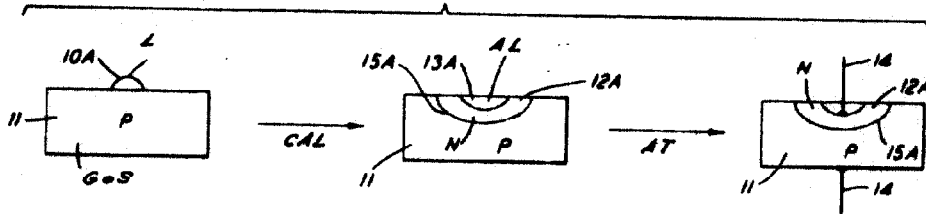


FIG. 3

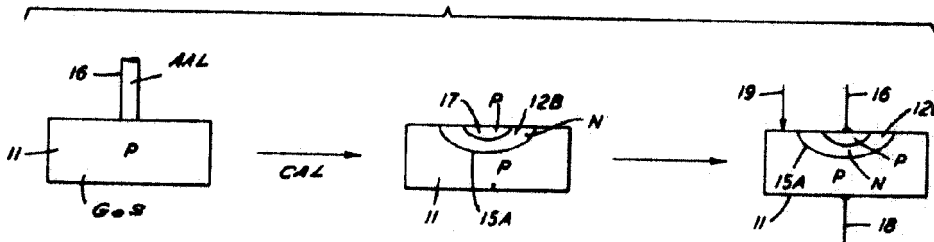
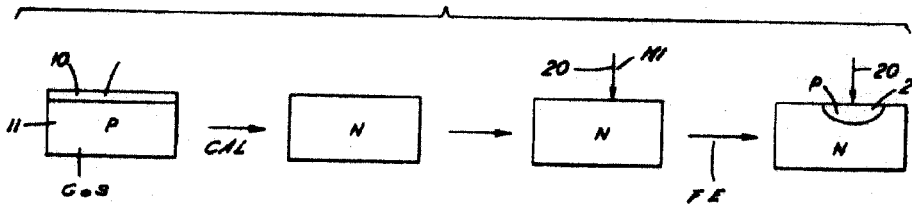


FIG. 4



P.A.
 JOSÉ M. BOLIBAR
 P. P.