

P.- 21.548

PH. 16697

271352



19 OCT 1961 271352

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por: "METODO DE FABRICACION DE CONJUNTOS CONDUCTORES".

5 La invención se refiere a un método de producción de un conjunto semiconductor con capa de bloqueo que comprende un cuerpo semiconductor de silicio por medio de un tratamiento de aleación-difusión mediante una difusión predominante de una impureza aceptora desde una masa fundida de material electródico formada sobre el cuerpo de silicio y que contiene una impureza aceptora activa y una impureza dadora activa, se forma una capa de difusión de tipo p en el silicio adyacente, sobre la cual, luego de enfriamiento, es depositada en orden de sucesión una capa de silicio recristalizado de tipo n desde la masa fundida debido a la segregación predomi-

10

271352



minante del dador y un residuo de material electródico para ser usado como un contacto. La invención se refiere además al conjunto semiconductor con capa de bloqueo producido llevando a la práctica el método de acuerdo con la invención.

5 Tal método es empleado entre otros para la fabricación de transistores de germanio. En este caso el material electródico que debe ser fusionado está formado por un material portador tal como plomo o bismuto, al que se agrega un dador que se difunde rápidamente, por ejemplo arsénico, y un aceptor con una constan

10 te de segregación elevada, por ejemplo galio o aluminio en pequeñas cantidades, por ejemplo, de unos pocos porcientos en peso. Después del tratamiento de aleación-difusión de un cuerpo de germanio de tipo p con este material electródico, se obtiene una estructura p-n-p, que está formada por la capa cristalizada de tipo

15 p, la capa de difusión de tipo n y la restante parte del tipo p del cuerpo. Aleando un electrodo emisor de tipo n y un contacto de base ohmico a la restante parte de tipo p puede ser fabricado un transistor Hook de la estructura así obtenida. De esta forma se ha encontrado que la técnica de aleación-difusión es adecuada también para la fabricación de transistores de germanio

20 p-n-p, cuyo residuo de material electródico y la capa cristalizada de tipo p constituyen el electrodo emisor, la zona de difusión constituye la zona de base y la restante parte de tipo p del cuerpo, constituye la zona de colector. A fin de proveer la zona de

25 base difundida con un contacto de base, es difundida una capa superficial de tipo n antes o durante el tratamiento de aleación-difusión, en la superficie del cuerpo de tipo p adyacentemente al área de fusión del material electródico, adhiriéndose dicha capa superficial a la zona de base difundida que debe ser formada por

30 debajo del material electródico, de modo que el contacto de base

271352



puede ser provisto de una manera simple sobre esta capa superficial adherente.

Se ha propuesto aplicar esta técnica de aleación-difusión también a la fabricación de transistores de silicio. Mientras que con el germanio se usan dadores como impurezas que se difunden, y los aceptores como impurezas segregantes, los aceptores son usados como impurezas que se difunden y los dadores como impurezas segregantes con el silicio, dado que los aceptores se difunden más rápidamente que los dadores en el silicio. El método ya propuesto parte de un cuerpo de silicio de tipo n, en que es difundida previamente una capa superficial de tipo p. El material electródico destinado para la aleación-difusión es fusionado localmente sobre esta capa superficial de modo que la profundidad de penetración de la masa fundida excede la de la capa pre-difundida. El material electródico consiste principalmente de oro o plata, al que son agregadas pequeñas cantidades de aluminio como impureza difusora y antimonio como impureza segregante. A fin de evitar una profundidad de penetración excesiva de la masa fundida de material electródico, es necesario, cuando se usa oro o plata como material portador, utilizar solamente cantidades pequeñas de este material portador. Por lo tanto, la aleación de material electródico es aplicada en cantidades pequeñas dispuestas sobre un alambre de molibdeno engrosado en el extremo, por inmersión o vaporización; sin embargo este proceso puede ser realizado solamente con dificultad y produce resultados poco reproducibles, de modo que de esta manera la producción en masa de transistores de silicio a bajo costo de precio es menos económica.

Además ha resultado que aparte de las desventajas específicas del método ya propuesto el tratamiento de aleación-difusión aplicado al silicio frecuentemente produce resultados insatisfacto



rios aún con el uso de materiales electródicos de aleación con
 otras combinaciones de un aceptor que se difunde y un dador se-
 segregante y pueden ser reproducidos, solamente con dificultad con
 respecto a la conductividad y tipo de conductividad de las capas
 5 recristalizadas y difundidas. Los resultados obtenidos a menudo
 difieren mucho de aquellos que podrían esperarse sobre la base
 de la razón de difusión y la constante de segregación de las can-
 tidades agregadas de aceptores y dadores. A menudo ocurre, por
 ejemplo, una difusión inadecuada del aceptor y una segregación
 10 inadecuada del dador y además los resultados son variables.

El objeto de la invención es, entre otros, proponer una me-
 dida simple para mejorar la reproducibilidad del tratamiento de alea-
 ción-difusión, y proveer métodos particularmente adecuados que,
 aplicando la medida precedentemente mencionada, permiten realizar
 15 la producción en masa de transistores de silicio a un precio de
 costo bajo.

De acuerdo con la invención con el método de la clase prece-
 dentemente descrita en el exordio para la fabricación de un con-
 junto semiconductor con capa de bloqueo con un cuerpo de silicio
 20 semiconductor por medio de un tratamiento de aleación-difusión, al
 menos una de las impurezas que son activas durante la aleación-di-
 fusión no es agregada al material electródico, al menos en la ma-
 yor parte, hasta que este material electródico es fundido antes de
 la aleación-difusión. Al menos una de las impurezas activas, por
 25 ejemplo el dador segregante o el aceptor difusor o ambos preferen-
 temente no son agregadas hasta que es alcanzada una temperatura de
 aproximadamente 700°C o justamente un poco antes que sea alcanza-
 da la temperatura de difusión.

Cuando se lleva a la práctica la medida de acuerdo con la in-
 30 vención, esto es el retardo en el suministro de al menos una de las



281002

impurezas activas, las condiciones del tratamiento aleación-difusión, por ejemplo el curso de la temperatura durante el tratamiento y los contenidos de impurezas activas, son considerablemente menos críticas para obtener resultados satisfactorios, de modo que es mejorada la reproductibilidad. Este efecto favorable puede ser explicado por la siguiente explicación, de la que sin embargo, no depende la invención. En la práctica se ha encontrado que las condiciones de un tratamiento de aleación-difusión sobre silicio son tales, que el aceptor destinado para la difusión, usualmente un elemento de la tercera columna del sistema periódico, a continuación designado por A_{III} y el dador destinado para la segregación, usualmente un elemento de la quinta columna del sistema periódico, a continuación designado por B_V , pueden formar compuestos de la fórmula $A_{III}B_V$. Esta formación de compuestos $A_{III}B_V$, sin embargo, resulta en que parte de las cantidades de dador y aceptor provistas ya no está disponible para segregación o difusión; dicha parte depende entre otros del equilibrio químico en la formación de este compuesto en el instante de la difusión y segregación y por lo tanto también de la variación de temperatura durante el tratamiento y de la condición del material electrodico premanufacturado y además de las cantidades de las componentes que toman parte en dicha reacción. Con el método convencional ya propuesto, en que las dos impurezas son previamente agregadas al material electrodico y ya están contenidas en él parcialmente en la forma de tal compuesto o en una forma que conduce a la formación de tal compuesto, la formación de tal compuesto puede jugar un papel importante y reducir la posibilidad de alcanzar un grado razonable de reproducibilidad. Además, estos compuestos y los componentes pueden ser a veces muy reactivos y pueden reaccionar en un grado perjudicial durante el pro



1352

caso de calentamiento con los gases que los rodean, por ejemplo con pequeños rastros de vapor de agua u oxígeno. Por el contrario, con el método de acuerdo con la invención al menos una de las impurezas es agregada más tarde, por ejemplo poco tiempo antes del instante de difusión de modo que la posibilidad de que se forme el compuesto, que, naturalmente, requiere cierto tiempo particularmente para la formación de núcleos, es reducida o que al menos la formación de este compuesto es probablemente menos perjudicial.

10 A fin de reducir aún más la posibilidad de que surjan dificultades producidas por la formación de compuestos $A_{III}B_V$, el suministro de la impureza activa es regulado, de acuerdo con otra realización preferida de la invención, de modo que la concentración del aceptor de difusión en la masa fundida del material electrodico es menor que la concentración del dador de segregación. Cuando se lleva a la práctica el método de acuerdo con la invención, sin embargo, pueden ser obtenidos también resultados satisfactorios cuando la concentración del dador es menor que la concentración del aceptor, si se elige adecuadamente un dador, cuya constante de segregación excede la del aceptor, dado que con el método de acuerdo con la invención la formación de compuestos $A_{III}B_V$ no es un factor perjudicial o al menos no tiene tal efecto perjudicial como con el método convencional, particularmente en el caso de un enfriamiento rápido después del tratamiento.

25 Al menos una de las impurezas activas es suministrada preferentemente en la forma de vapor a la masa fundida del material electrodico, por ejemplo evaporando la impureza misma en el espacio de calentamiento, o evaporandola desde una aleación o un compuesto de la impureza. El suministro de una impureza activa en la forma de vapor tiene otra ventaja en el hecho de que la canti-

30



271352

dad de impureza transferida puede ser exactamente reproducible, esto es, mediante control de tiempo y temperatura; esto es particularmente ventajoso cuando las cantidades que deben ser transferidas son pequeñas. De esta manera, la precedentemente citada, elección preferida de una concentración de aceptor más pequeña que la concentración del dador, puede ser llevada a la práctica de manera simple. Este método de transferencia tiene además la ventaja de que la impureza es suministrada en su estado puro a la masa fundida del material electrodico. Aunque la transferencia es realizada preferentemente en la forma de vapor, pequeñas cantidades de impureza, por ejemplo en la forma de un alambre delgado pueden ser introducidas en el material electrodico después de la fusión.

El material electrodico que debe ser aleado consiste principalmente de estaño. Aparte de las impurezas activas, el estaño puede contener cantidades no perjudiciales de un elemento, por ejemplo plomo, que en lo demás es substancialmente neutral. El uso de estaño como material portador tiene la gran ventaja que pueden ser usados cuerpos electrodicos comparativamente grandes sin involucrar una profundidad de penetración excesivamente grande lo que debe ser atribuido a la baja solubilidad del silicio en estaño aún con las temperaturas elevadas de aproximadamente 100 a 1200°C requeridas para la aleación-difusión. Además, el estaño no es evaporado en grado apreciable a estas temperaturas elevadas. Además se encontró que el estaño ejerce una gran fuerza de aspiración sobre impurezas en estado de vapor, por ejemplo aluminio, lo que favorece mucho la transferencia en la forma de vapor. Aunque el estaño debe ser preferido como un material portador, pueden emplearse otros materiales portadores, por ejemplo indio.

Impurezas aceptoras que se difunden particularmente adecua-

271352



das son los elementos de la tercera columna del sistema periódico, por ejemplo aluminio y galio e impurezas dadoras segregantes particularmente adecuadas son los elementos de la quinta columna del sistema periódico, por ejemplo arsénico, antimonio y fósforo. Para el tratamiento de aleación-difusión, naturalmente, tal acceptor y tal dador deben ser elegidos en cantidades tales que predomina la difusión del acceptor y la segregación del dador, mientras que la concentración del dador en la masa fundida preferentemente excede la concentración del acceptor. Por ejemplo, se encontró que con el uso de estaño como material portador el galio como impureza de difusión puede ser combinado con arsénico o antimonio como una impureza segregante y aluminio como impureza de difusión con arsénico, antimonio o fósforo como impureza segregante.

Una impureza de difusión preferida es el aluminio, dado que el aluminio tiene una razón de difusión elevada, que excede la del galio en un factor de 40 a 50 y dado que, en unión con otros elementos dadores, él produce una juntura particularmente adecuada entre la capa recristalizada y la capa de difusión. El aluminio es particularmente adecuado cuando se usa estaño como material portador. Además, se encontró que el aluminio podía introducirse de una manera simple y eficaz en la forma de vapor hasta una concentración muy exactamente controlable y en un estado muy puro en el material electrodico fundido.

Por lo tanto, en otra realización del tratamiento de aleación-difusión de acuerdo con la invención se prefiere el aluminio como una impureza de difusión, que es aplicada en la forma de vapor al material electrodico principalmente después del proceso de fusión antes del tratamiento de aleación-difusión, calentando una substancia que contiene aluminio, preferentemente aluminio metálico a una temperatura de al menos 1000°C preferentemente a una tem

271352



peratura comprendida aproximadamente entre 1050 y 1200°C. La transferencia a la masa fundida del material electrodico puede ser realizada en una atmósfera inerte convencional o en vacío. Es ventajoso usar una atmósfera libre de oxígeno. El aluminio es suministrado preferentemente a la masa fundida del material electrodico en una atmósfera que contiene nitrógeno, por ejemplo en una mezcla de H_2 y N_2 , dado que se ha encontrado que la transferencia de aluminio en vapor desde un cuerpo electrodico a un cuerpo electrodico adyacente es favorecida por el nitrógeno y una variación en el contenido de nitrógeno del medio ambiente puede ser utilizada además para controlar la cantidad transferida de aluminio. Se encontró que el galio puede ser transferido en la forma de vapor de una manera similar. El elemento dador puede ser incluido previamente en el material electrodico o él puede ser introducido en la forma de vapor en la masa fundida del material electrodico durante el proceso de fusión. En unión con aluminio como impureza de difusión, arsénico y fósforo como impurezas segregantes han producido resultados particularmente favorables; de estos dos elementos debe preferirse el arsénico.

Resultados satisfactorios son obtenidos también introduciendo primero la impureza aceptora, por ejemplo aluminio, galio o boro en el material electrodico, y añadiendo la impureza dadora preferentemente en la forma de vapor a la masa fundida del material electrodico después que el último ha sido fundido antes del proceso de aleación-difusión.

Después que la impureza o impurezas activas han sido absorbidas en concentraciones adecuadas en la masa fundida del material electrodico, esa masa fundida es calentada más a fin de realizar la aleación-difusión de una manera convencional a una temperatura comprendida entre aproximadamente 1050 y 1200°C durante el tiempo

271352



requerido para alcanzar la profundidad de penetración deseada de la capa de difusión, por ejemplo a 1100°C durante tres minutos, después de lo cual durante el enfriamiento la capa recristalizada de tipo n se separa de la masa fundida, sobre la cual se solidifica la capa del restante material electródico.

El tratamiento de aleación-difusión de acuerdo con la invención puede partir de un cuerpo de silicio de tipo p y así, por ejemplo, puede ser fabricado un transistor de desplazamiento p-n-p, aleando, después del tratamiento de aleación-difusión, sobre el cuerpo de tipo p un electrodo colector de tipo n y un electrodo de base ohmico. El resto del material electródico, desde el cual tienen lugar la aleación difusión, puede ser usado, en unión con la capa recristalizada, como un electrodo emisor, mientras que el aceptor se difunde para proveer el campo de desplazamiento en la zona de base. De una manera similar pueden ser fabricados transistores n-p-s-n ó n-p-i-n partiendo de un cuerpo de silicio de tipo p altamente ohmico o conductor de manera substancialmente intrínseca. De la manera descrita precedentemente para el germanio, partiendo de un cuerpo de silicio de tipo n, puede fabricarse de una manera simple, un transistor "Hook" (n-p-n-p) de silicio.

Sin embargo se ha encontrado que la invención es particularmente adecuada para la fabricación de una estructura de transistor de silicio n-p-n, en que sobre un cuerpo de silicio de tipo n es fusionado un cuerpo electródico para ser usado como el electrodo emisor, mientras que desde la masa fundida formada del material electródico emisor, por difusión de un aceptor, se obtiene en el cuerpo una zona de base de tipo p y durante el enfriamiento, por segregación de un dador, se separan de la masa fundida una zona de emisor recristalizada de tipo n y un contacto emisor. El electrodo de base es dispuesto en el lado del electrodo emisor sobre

271352



una capa superficial de tipo p coherente con la zona de base ubicada por debajo del electrodo emisor; esta capa superficial puede ser provista, por ejemplo, durante el tratamiento de aleación-difusión en la superficie adyacente al electrodo emisor.

5 Sin embargo es preferible difundir en el cuerpo de silicio de tipo n, antes del tratamiento de aleación-difusión, una capa superficial de tipo p y realizar el tratamiento de aleación-difusión de modo que la profundidad de penetración de la masa fundida de material electródico emisor sea substancialmente igual a, 10 o mayor que, la profundidad de penetración de la capa superficial pre-difundida. La capa superficial pre-difundida asegura una conexión ohmica baja con el electrodo de base que debe ser provisto simultánea o posteriormente y la mayor profundidad de penetración de la masa fundida del material electródico vuelve 15 independiente el grosor de la zona de base del tratamiento preliminar.

En la fabricación de una estructura de transistor n-pn por el método mencionado es muy ventajoso utilizar el suministro retardado de al menos una de las impurezas activas de acuerdo con 20 la invención y la invención permite realizar de una manera simple la producción en masa de transistores de silicio n-p-n.

En una realización particular del método de acuerdo con la invención, el cuerpo de silicio tiene pegado a él, por calentamiento, uno junto al otro, un cuerpo electródico para ser usado como electrodo de base y un cuerpo electródico para ser usado 25 como un electrodo emisor, ambos preferente y principalmente de estaño, después de lo cual, luego del enfriamiento, se agrega una cantidad de aceptores al cuerpo electródico que forma el electrodo de base, por ejemplo en la forma de una pasta. Luego, a fin 30 de realizar el tratamiento de aleación-difusión, el conjunto es

271352



calentado, de modo que parte del aceptor es transferido desde el cuerpo electródico que sirve como un electrodo de base a la masa fundida del material electródico del emisor, desde donde él constituye la zona de base por difusión. Para este fin se ha encontrado que el aluminio es particularmente adecuado como aceptor, La transferencia del aluminio se realiza preferentemente en una atmósfera que contiene nitrógeno. A fin de simplificar la disposición de los cuerpos electródicos, por ejemplo por medio de plantillas, y a fin de evitar confundir un cuerpo con otro, los cuerpos electródicos preferentemente son hechos del mismo tamaño y composición. El electrodo emisor y el electrodo de base, por ejemplo, pueden ser formados por bolitas de estaño puro del mismo tamaño, en cuyo caso el dador segregante, por ejemplo arsénico, así como el aluminio, pueden ser agregados en la forma de vapor durante el proceso de aleación-difusión, a la masa fundida del material electródico de emisor desde un depósito de arsénico, por ejemplo una aleación de arsénico provista en el espacio de calentamiento. Sin embargo, es preferible proveer previamente el dador en el material electródico, en cuyo caso, sin embargo, es muy ventajoso partir de un cuerpo electródico de base y un cuerpo electródico emisor de igual tamaño y composición. Si después de la disposición de los cuerpos por adhesión, se provee una cantidad adecuada de aluminio sobre el cuerpo eléctrico, puede aún obtenerse un electrodo de base ohmico sobre la zona de base por sobrecompensación del dador por el aluminio. La medida particular de disponer el aceptor sobre el cuerpo electródico de base, permite proveer una cantidad adecuada de aceptor y al mismo tiempo se asegura que la cantidad de este aceptor que debe ser agregada a la masa fundida del material electródico emisor, pueda ser exactamente dosificada mediante el control de la duración y la temperatura de calentamiento;

271352



esto puede ser logrado solo con mayores dificultades de una mane
ra diferente. A fin de asegurar una conexión ohmica baja entre
el electrodo de base y la zona de base, se ha encontrado además,
que es muy ventajoso disponer, luego de la adhesión, no solamen
5 te aluminio sino también boro sobre el cuerpo electródico desti
nado para el electrodo de base; esto nuevamente puede ser reali
zado de una manera simple usando una pasta.

Si en lugar de suministrar la impureza aceptora, como en la
realización descrita precedentemente, es suministrada después la
10 impureza dadora, también puede obtenerse un método adecuado para
la producción en masa de transistores de silicio n-p-n. De acuer
do con una realización preferida de tal método un cuerpo electró
dico destinado para el electrodo de base y un cuerpo electródico
destinado para ser usado como electrodo emisor son unidos uno al
15 lado del otro, al cuerpo de silicio, después de lo cual se agrega
una cantidad de boro al cuerpo electródico que debe servir como un
electrodo de base. Luego el conjunto es calentado a fin de rea
lizar el tratamiento de aleación-difusión; durante la etapa de
calentamiento el dador es aplicado en la forma de vapor. En este
20 caso se han obtenido resultados particularmente satisfactorios
usando arsénico como un dador, que puede ser suministrado en la
forma de vapor de una manera simple, proveyendo un depósito de ar
sénico, preferentemente una aleación de arsénico, por ejemplo es
taño-arsénico, en el espacio de calentamiento, siendo evaporado
25 automáticamente el arsénico desde el depósito. El boro aplicado
al electrodo de base protege este cuerpo electródico en cierto gra
do del vapor dador y además es capaz de sobrecompensar cualesquier
cantidad residual de dador en el cuerpo electródico de base y de
proveer una conexión ohmica satisfactoria. Si fuera deseable, el
30 acceptor difusor puede ser provisto en los cuerpos electródicos an

471352



tes de la adhesión. Preferentemente se utiliza aluminio como un
aceptor; en este caso es muy ventajoso partir de cuerpos electro-
dicos del mismo material portador, preferentemente estaño y los
cuerpos electródicos son unidos por calentamiento a una temperatu-
5 ra superior a aproximadamente 1000°C, siendo transferido el alumi-
nio en la forma de vapor a los cuerpos electródicos fundidos. En
este caso la presencia del aluminio en el cuerpo electródico de
base mejora la solubilidad del boro. Resulta ventajoso usar cuer-
pos electródicos del mismo tamaño y composición.

10 A fin de asegurar una absorción satisfactoria del aluminio
en los cuerpos electródicos es muy ventajoso adherir los cuerpos
electródicos provisionalmente al cuerpo de silicio usando un li-
gante y disponer el cuerpo de silicio durante la etapa de calenta-
miento para la adhesión, con su lado provisto con los cuerpos elec-
15 tródicos enfrentando a un depósito de aluminio homogeneamente dis-
tribuido, por ejemplo una capa de polvo de aluminio o una lámina
de aluminio. El ligante permite disponer el cuerpo de silicio con
los cuerpos electródicos hacia abajo por encima del depósito de alu-
minio.

20 Por medio de la estructura de transistor n-p-n puede hacerse
un transistor n-p-n de una manera simple proveyendo la zona de co-
lector de tipo n con un electrodo ohmico de tipo n. Mediante esta
estructura n-p-n, por ejemplo, también puede hacerse un transistor
n-p-n-p proveyendo la zona de colector de tipo n con un electrodo
25 rectificador de tipo p. Las realizaciones particulares descritas
precedentemente por lo tanto, pueden ser usadas no solamente para
la fabricación de un transistor n-p-n sino también, ventajosamen-
te, para la fabricación de un transistor n-p-n-p.

30 El método de acuerdo con la invención y las medidas preferi-
das particulares del mismo serán descritos a continuación más deta-

271352



lladamente con referencia a dos realizaciones mostradas en figuras esquemáticas y que se refieren a la fabricación de un transistor de silicio n-p-n.

Las figuras 1 a 4 muestran esquemáticamente en vistas en corte el conjunto de silicio con capa de bloqueo en cuatro etapas sucesivas del proceso de fabricación de acuerdo con la invención.

La figura 5 es una vista en corte esquemático, del cuerpo de silicio durante una etapa de otro método preferido de acuerdo con la invención.

EJEMPLO I.

El procedimiento parte de una plancha rectangular de silicio de tipo n con una resistividad de 2 Ohms cm y una superficie de aproximadamente $1,4 \times 1,4 \text{ mm}^2$. La plancha fué primero amolada y luego mordicada en un baño mordicante que contenía 4 partes en volumen de HNO_3 al 70% y 1 parte en volumen de HF al 48% hasta un espesor de aproximadamente 250 micrones y se obtuvo una superficie de silicio plana y limpia.

En la plancha de tipo n es luego difundida una capa superficial delgada de tipo p. Para este fin la plancha fué calentada en un tubo de cuarzo a aproximadamente 1200°C , haciéndose pasar una corriente de hidrógeno que contenía vapor de agua a través del tubo después que ella ha sido hecha pasar sobre una cantidad de Ga_2O_3 calentada a 950°C , conteniendo galio entonces la corriente. El calentamiento a aproximadamente 1200°C durante aproximadamente 30 minutos proporciona como se muestra en la vista en corte de la figura 1, un cuerpo de silicio de tipo n con una capa superficial 2 predifundida de tipo p de aproximadamente 6 micrones de espesor. La capa superficial 2 está cubierta por una película 3 extremadamente delgada de sílice. Por razones de claridad algunas dimensiones son mostradas en una escala exagera

271352



da en la figura.

Después que la película de óxido 3 ha sido eliminada por in
mersión en una solución de HF al 48%, un cuerpo electródico 4 des
tinado a electrodo de base y un cuerpo electródico 5 destinado a
5 electrodo emisor son dispuestos uno al lado del otro sobre la ca
pa superficial, por ejemplo mediante un ligante, por ejemplo acei
te de pata de vaca. Los dos cuerpos electródicos eran de igual
tamaño y tenían una forma esférica de aproximadamente 150 micro-
nes de diámetro; ambos estaban hechos de aleación de estaño
10 (99,5% en peso de Sn y 0,5 % en peso de As). En este caso el ar-
sénico dador ha sido provisto previamente en las bolitas. Las
dos bolitas fueron luego calentadas durante aproximadamente 2 mi
nutos en un tubo de cuarzo a través del cual se hizo pasar hidró-
geno, siendo la temperatura aproximadamente 1030°C; así ellas
15 fueron fusionadas firmemente al cuerpo de silicio, de modo que se
obtuvo una configuración como la mostrada en la figura 2. La dis
tancia entre la bolita 4 que servirá como electrodo de base y la
bolita 5 que servirá como electrodo emisor era aproximadamente 60
micrones. Las masas fundidas de las bolitas 4 y 5 penetraron a
20 través de la capa superficial 2 en la parte interna 1 de tipo p.
Después de enfriamiento, se aplicó una pequeña cantidad de una
pasta de boro 6 a base de resina "Alkyd" y una pintura de alumi-
nio 7 sobre la bolita 4 que servirá como electrodo de base, median-
te un pincel o una aguja.

25 El conjunto fué luego calentado a aproximadamente 1070°C en
un tubo de cuarzo a través del cual se hizo pasar una corriente de
hidrógeno; él fué mantenido a esta temperatura durante unos pocos
minutos, disolviéndose mientras tanto el aluminio y el boro en la
masa fundida del material electródico de base. Luego se agregó ni-
30 trógeno a la corriente de gas, de modo que se obtuvo gas mezclado



21-3-50

de 1 parte en volúmen de H_2 y 3 partes en volúmen de N_2 . Al mismo tiempo la temperatura fué elevada a aproximadamente $1130^{\circ}C$ dentro de aproximadamente 15 minutos. Durante este intervalo de tiempo se transfirió aluminio desde la bolita que servirá como un electrodo de base a la masa fundida del material electródico emisor, siendo la concentración menor que la concentración de arsénico ya provista. La presencia de nitrógeno mejora la transferencia del aluminio en un grado considerable, y sin nitrógeno se requeriría un periodo de tiempo substancialmente más largo. Además, el suministro de nitrógeno permite controlar la transferencia de aluminio.

Así una de las impurezas activas, esto es el aluminio, no es suministrada hasta que el material electródico ha sido fundido ante el proceso de aleación-difusión. Después que ha sido alcanzada la temperatura de $1130^{\circ}C$, la temperatura fué reducida lentamente a $1120^{\circ}C$ dentro de aproximadamente 3 a 4 minutos, realizándose durante este tiempo la difusión de la zona de base de tipo p por debajo de la masa fundida del material del electrodo emisor y la masa fundida del material del electrodo de base. Después de este proceso de difusión, el conjunto fué enfriado más a la temperatura ambiente, mientras que de la masa fundida del material del electrodo de base se separaron por segregación del aluminio y boro una capa recristalizada de tipo p y el contacto de base, y de la masa fundida del material del electrodo emisor se separaron por segregación dominante de arsénico, una capa recristalizada de tipo n y el contacto emisor. La figura 3 muestra la configuración así obtenida en una vista en corte, esquemática. Las partes 11 y 12 de la zona de base separadas por difusión de dichas bolitas están ubicadas por debajo del electrodo emisor que consiste de la zona emisora de tipo n segregada 5a y el contacto emisor 5b y debajo del electrodo de base consiste de la capa recristalizada de tipo p 4a y el conducto de



27135

base 4b. El espesor de la zona de base 6 por debajo del electrodo emisor (5a, 5b) asciende a aproximadamente 2 micrones. Estas partes 6 y 7 de la zona de base son coherentes con la capa predifundida 2, lo que estableció una conexión ohmica baja entre los dos electrodos. La parte de tipo n 1 restante del cuerpo inicial, puede ser usada como una zona de colector. Para este fin el lado de colector del cuerpo fué primero mordicado en un baño mordicante que contenía 1 parte en volúmen de HNO_3 humeante, 1 parte en volúmen de HF y 1 parte en volúmen de ácido acético glacial hasta que el espesor de la plancha era aproximadamente 150 micrones, lo que está indicado en la figura 3 por la línea punteada 8.

La figura 4 muestra esquemáticamente como la zona de colector 1 es aleada sobre una tira 9 de hierro-níquel-cobalto (férnico). Para este fin la tira de férnico fué recubierta previamente con una capa de 10 micrones de AuSb (0,3% en peso de Sb) por electro-deposición. La capa de soldadura 10 constituye una conexión ohmica entre la tira de férnico 9 y la zona de colector de tipo n 1. La soldadura se realizó a una temperatura de aproximadamente 470°C durante aproximadamente medio minuto. Al contacto de base 4b y al contacto emisor 5b fueron asegurados luego alambres de alimentación de níquel 22 y 23 de un grosor de 50 micrones.

Entre el contacto emisor 5b y el contacto de base 4b se proveyó una capa de enmascaramiento 13 de polietileno después de lo cual el transistor fué pulverizado con un líquido mordicante que consistía de 1 parte en volúmen de HNO_3 humeante, 1 parte en volúmen de HF a 48% y 1 parte en volúmen de ácido acético glacial, durante aproximadamente 10 segundos y luego fué lavado con agua desionizada. Así fueron eliminadas las partes del cuerpo de silicio ubicada más allá de la capa de enmascaramiento 13, lo que se indica en la figura 4 por las líneas punteadas 14 y 15. La capa de po

271352



lietileno 13 fué luego disuelta en tolueno hirviendo y el transis-
tor fué ligeramente mordicado nuevamente en el último agente mor-
dicante mencionado y lavado con agua desionizada. Se encontró me-
diante mediciones que el factor de amplificación de corriente era
5 aproximadamente 50 a una tensión inversa de 6 V entre el contacto
de base y el contacto colector y para una corriente de emisor de
1 mA, mientras que la resistencia de base R_{bb} , era aproximadamente
70 Ohms.

El método de acuerdo con la invención precedentemente descri-
10 to y las medidas preferidas involucradas permiten fabricar simultá-
neamente, si fuera deseable, grandes cantidades de tales transis-
tores de silicio n-p-n disponiendo una pluralidad de juegos de es-
tos cuerpos electródicos uno al lado del otro sobre un cuerpo de
silicio tiriforme y sometiendo a cada uno de estos juegos simultá-
15 neamente al mismo proceso y subdividiendo luego la tira en transis-
tores separados.

EJEMPLO 2.

Este ejemplo se refiere a la fabricación de un transistor de
silicio n-p-n por aleación-difusión, en que la impureza dadora es
20 agregada solo posteriormente. El tratamiento preliminar de la plan-
cha de silicio fué realizado de la misma manera hasta e incluyendo
la etapa en que la película de óxido 3 fué eliminada (figura 3).
La única diferencia fué la elección de una plancha de silicio de
0,6 Ohm.cm en lugar de 2 Ohm.cm. Después que la película de óxido
25 fué eliminada, la capa superficial de tipo p tenía adherida a ella
uno junto al otro, el cuerpo electródico para servir como electro-
do de base y el cuerpo electródico para servir como electrodo emi-
sor, por medio de un ligante de una manera provisional. Los cuer-
pos electródicos tenían la forma de bolitas del mismo tamaño de
30 aproximadamente 150 micrones de diámetro; ambos consistían de es-

27135291



5 taño. La distancia entre las bolitas era aproximadamente 60 micrones. Como se ilustra en la figura 5 en una vista en corte esquemática, la plancha de silicio 1 fué dispuesta en una plantilla de grafito 19 con la bolita de estaño 16 que servirá como electrodo emisor y la bolita de estaño 17 que servirá como electrodo de base dirigidas hacia abajo. La capa de ligante 18 sostenía a las bolitas en su lugar. En la plantilla de grafito 19 está provista una depresión 20 en el lugar de las bolitas y en esta cavidad 20 se proveyó una pequeña cantidad de polvo de aluminio 21. La distancia del polvo de aluminio con respecto a la plancha de silicio era aproximadamente 2 mms.

15 El conjunto fué dispuesto en un tubo de cuarzo a través del cual se hizo pasar nitrógeno puro a una razón de aproximadamente 100 ml. por minuto y fué calentado a 1100°C durante aproximadamente 2 minutos. Durante el proceso de calentamiento se transfirió aluminio hacia las dos bolitas y después del enfriamiento se obtuvo una configuración similar a la mostrada en la figura 2, en que las bolitas 16 y 17 están firmemente fusionadas al cuerpo de silicio. Luego, con la ayuda de una aguja, se aplicó una pequeña cantidad de boro a la bolita 17 que servirá como un electrodo de base, siendo provisto el boro como una pasta a base de resina Alkyd.

20 El conjunto fué dispuesto en un tubo de cuarzo, a través del cual se hizo pasar hidrógeno puro, y fué calentado, a fin de realizar el proceso de aleación-difusión, a 1160°C. Durante este proceso de calentamiento se suministró arsénico en la forma de vapor como un dador a los cuerpos electródicos. Para este fin se proveyó una aleación de estaño arsénico (Sn 98% en peso As 2% en peso) en el tubo cerca de la plancha de silicio, y durante el calentamiento se evaporó arsénico desde esta aleación y fué absorbido por las bolitas. Así se aseguró también que una de las impurezas activas no

25

30

271352



se agregaba a la masa fundida del material electródico hasta que este material era fundido, previamente a la aleación-difusión.

El calentamiento a 1160°C duraba aproximadamente 2 minutos; durante este intervalo de tiempo se formó una zona de base de aproximadamente 2 micrones por la difusión de aluminio por debajo de

5 la masa fundida del material del electrodo emisor y por debajo de la masa fundida del material del electrodo de base. Resultados

substancialmente idénticos se obtuvieron enfriando lentamente, dentro de 3 minutos, a 1140°C, o realizando el tratamiento de modo

10 que después de alcanzar a 1160°C, el enfriamiento es rápidamente realizado hasta 1140°C y el calentamiento se continúa a 1140°C durante aproximadamente 4 minutos. La pequeña reducción de temperatura antes o durante la aleación-difusión tiene la ventaja que se

evita el escurrimiento de las bolitas durante el proceso de aleación-difusión. Finalmente el enfriamiento a la temperatura ambiente fué realizado rápidamente, separándose durante él la zona de

15 emisor recristalizada de tipo n y el contacto emisor de la masa fundida del material del electrodo emisor y separándose una zona recristalizada de tipo p y un contacto de base de la masa fundida del

material del electrodo de base. La configuración así obtenida es substancialmente igual a la mostrada en la figura 3. En lo demás el transistor es tratado y terminado como se describió en el Ejemplo 1.

20

Mediante mediciones se encontró que la resistencia de base R_{bb} , de transistor así obtenido era aproximadamente 50 Ohm y el factor de amplificación de corriente α' era aproximadamente 20 para $V_{bc} = 6$ y $I_0 = 1,1$ mA.

El método particular de acuerdo con la invención precedentemente descrito también permite tratar simultáneamente y de la misma manera un gran número de juegos de cuerpos electródicos.

25

30

271352 271358



Finalmente debería mencionarse que la invención, naturalmente, no está limitada a las realizaciones descritas precedentemente y que dentro del alcance de la invención son posibles muchas variantes, por ejemplo emitiendo ciertas medidas preferidas. Por ejemplo en el método descrito en el Ejemplo 1, el arsénico y el aluminio juntos pueden ser añadidos posteriormente como en el método descrito en el Ejemplo 2 para la adición del arsénico, de modo que la fabricación puede entonces partir de bolitas de estaño puro. En este caso es posible además proveer el arsénico previamente en los cuerpos electródicos y suministrar arsénico en la forma de vapor durante el proceso de aleación-difusión. Además es posible también fabricar por el mismo método transistores de silicio n-p-n con un electrodo emisor y, por ejemplo dos electrodos de base.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 22 de Octubre de 1960, bajo el Núm. 257.150, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

NOTA

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Método de fabricación de conjuntos semiconductores con capa de bloqueo que comprenden un cuerpo semiconductor de silicio, mediante un tratamiento de aleación-difusión en que la difusión predominante de una impureza aceptora desde una masa fundida de material electródico provista sobre el cuerpo de silicio que contiene una impureza aceptora activa y una impureza dadora activa, se

271352



forma una capa de difusión de tipo p en el silicio adyacente, después de lo cual, durante el enfriamiento, en orden de sucesión, son depositadas una capa de silicio recristalizado de tipo n, debido a la segregación predominante del dador, y un material electródico residual para ser usado como un contacto, desde esta masa fundida sobre dicha capa de difusión, caracterizado por el hecho de que al menos una de las impurezas que actúan en el proceso de aleación-difusión es agregada al menos principalmente después que el material electródico ha sido fundido previamente a la aleación-difusión, a la masa fundida del material electródico.

2.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que al menos una impureza activa es agregada recién cuando se ha alcanzado una temperatura de aproximadamente 700°C, preferentemente cuando se ha alcanzado justamente la temperatura de difusión.

3.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que el suministro de una impureza activa es controlado de modo que la concentración del aceptor para la difusión en la masa fundida del material electródico es menor que la concentración del dador destinado para la segregación.

4.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que al menos una de las impurezas activas es agregada a la masa fundida formada del material electródico en la forma de vapor.

5.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el material electródico que debe ser fusionado consiste principalmente de estaño.

6.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que se usa aluminio como

271352 498



zado por el hecho de que en el cuerpo de silicio de tipo n es difundida previamente una capa superficial del tipo p y que el tratamiento de aleación-difusión es realizado de modo que la profundidad de penetración de la masa fundida del material electrodico, es substancialmente igual o es mayor que la profundidad de penetración de la capa superficial pre-difundida.

13.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 11 ó 12, caracterizado por el hecho de que un cuerpo electrodico destinado para ser usado como un electrodo de base y un cuerpo electrodico destinado para ser usado como un electrodo emisor, consistiendo ambos, preferentemente substancialmente de estaño, son dispuestos uno al lado del otro y simultáneamente sobre el cuerpo de silicio por calentamiento, después de lo cual, luego de enfriamiento, el cuerpo electrodico que debe servir como un electrodo de base tiene agregada a él una cantidad de un acceptor, siendo luego calentado el conjunto, a fin de realizar la aleación-difusión y siendo transferida durante este proceso parte del acceptor desde el cuerpo electrodico que debe servir como un electrodo de base a la masa fundida del material electrodico emisor, desde donde él establece la zona de base por difusión.

14.- Método de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por el hecho de que como acceptor se usa aluminio.

15.- Método de acuerdo con la reivindicación 13 ó 14, caracterizado por el hecho de que los cuerpos electrodicos tienen el mismo tamaño y la misma composición.

16.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado por el hecho de que el dador es provisto previamente en los cuerpos electrodicos.

17.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado por el hecho de que después de la unión

27135249



del cuerpo electródico no solamente aluminio sino también boro es provisto sobre el cuerpo electródico destinado para ser usado como electrodo de base.

5 18.- Método de acuerdo con la reivindicación 11 ó 12, caracterizado por el hecho de que un cuerpo electródico destinado para ser usado como un electrodo de base y un cuerpo electródico destinado para ser usado como un electrodo emisor son unidos uno al lado del otro a un cuerpo de silicio después de lo cual una cantidad de boro es agregada al cuerpo electródico que debe servir como un electrodo de base y en que subsecuentemente, a fin de realizar la aleación-difusión, el conjunto es calentado, siendo suministrado durante el proceso de calentamiento la impureza dadora en la forma de vapor.

15 19.- Método de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizado por el hecho de que en el espacio de calentamiento está provisto un depósito del dador, preferentemente una aleación del dador.

20 20.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 18 ó 19, caracterizado por el hecho de que el método parte de cuerpos electródicos del mismo material portador, preferentemente estaño y que los cuerpos electródicos son unidos por calentamiento a una temperatura mayor que aproximadamente 1000°C, siendo transferido durante el proceso de calentamiento, en la forma de vapor, el aluminio hacia los cuerpos electródicos fundidos.

25 21.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, caracterizado por el hecho de que los cuerpos electródicos son del mismo tamaño y de la misma composición.

30 22.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, caracterizado por el hecho de que los cuerpos electródicos son unidos provisionalmente al cuerpo de silicio usando un li

271352



gante después de lo cual el cuerpo de silicio con su lado cubier
to con los cuerpos electródicos es dispuesto enfrentando un depó
sito de aluminio homoganeamente distribuido durante el proceso de
calentamiento requerido para la unión.

5

23.- Método de acuerdo con la reivindicación 22, caracteri
zado por el hecho de que el cuerpo de silicio es dispuesto por en
cima del depósito de aluminio con los cuerpos electródicos dirigi
dos hacia abajo.

24.- Método de fabricación de conjuntos conductores.

10

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, repre
sentado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han es
pecificado.

Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina
por una sola cara.

15

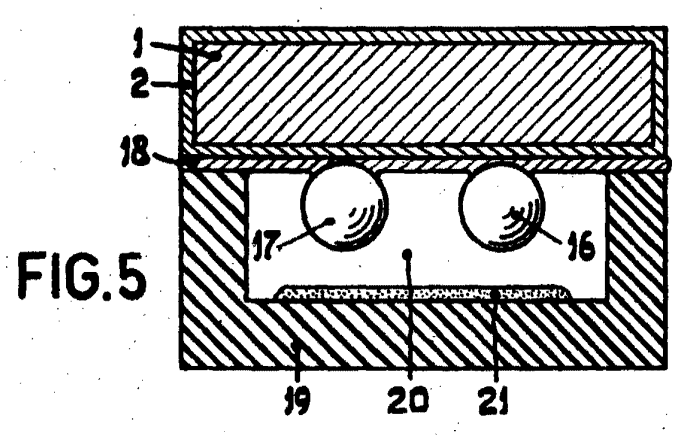
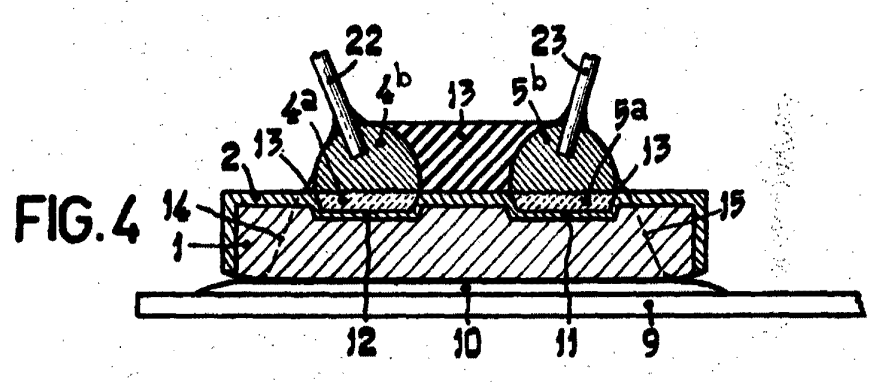
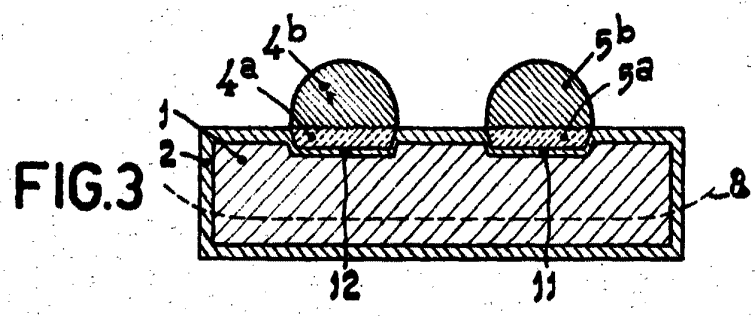
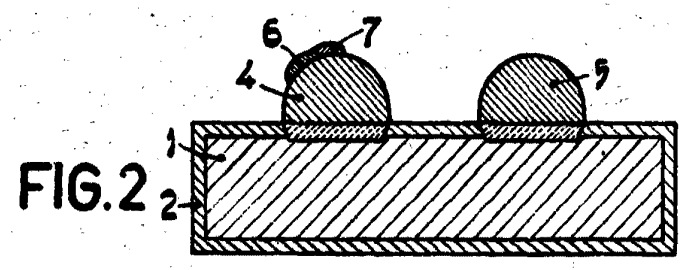
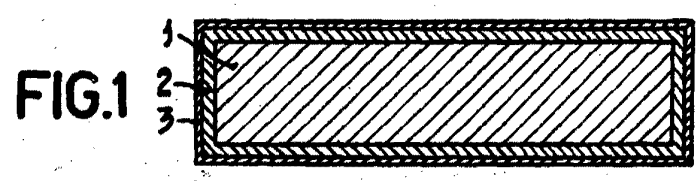
Madrid, 19 OCT. 1961

P.A.

Alonso de Ercilla
C/ de Alcalá

h

271352



Handwritten signature or mark.