

P - 26.470

Rehecha I

298807

1 AGO. 1964



1 AGO.

298807

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 17 de abril de 1.964, con el nº 298.807

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, entidad
holandesa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Ho
landa, por:

"UN METODO PARA PRODUCIR MATERIALES SEMICONDUCTORES DO
PADOS"

La invención se refiere a un método de produc-
ción de material semiconductor dopado en que uno o más
materiales de dopado son convertidos en vapor o gas y
luego agregado a un semiconductor. Es conocido agregar
tales materiales dopadores, tales como donores y acep-



tores, como tales en la forma de un vapor o un compuesto volátil a un semiconductor, siendo descompuesto el compuesto en el último caso. En este procedimiento el semiconductor puede estar en estado sólido o fundido, disolviéndose o difundándose el material dopador en el semiconductor. También es conocido depositar un semiconductor y un material dopador simultáneamente desde la fase gaseosa sobre un soporte. Así, ambos materiales pueden ser depositados sobre un soporte desde la fase de vapor en vacío o una mezcla de compuestos gaseosos de ambos materiales puede ser hecha fluir rozando un soporte calentado, siendo dichos compuestos térmicamente descompuestos y siendo depositado sobre el soporte el material semiconductor dopado. Tales métodos conocidos pueden ser usados para la producción de materiales semiconductores y la fabricación de cuerpos semiconductores o sistemas electrónicos, semiconductores, tales como transistores, diodos y foto-células.

En tales sistemas electrónicos se requiere generalmente que los materiales dopadores estén presentes en concentraciones exactamente controladas en las distintas partes del cuerpo semiconductor usado y frecuentemente estas concentraciones deben ser diferentes en cada área individual. Por lo tanto resulta importante para el método conocido mencionado, que se lo lleve a la práctica de modo que la cantidad deseada del material dopador sea controlable tan exactamente como sea posible y, si fuera deseable, que sea variable. Las concentraciones de los materiales dopa-

293807



5 dores en el material semiconductor generalmente debe ser pequeña o aún minúscula. La aplicación de las cantidades minúsculas requeridas de los materiales dopadores desde la fase gaseosa, sin embargo, frecuentemente es difícil en el método conocido. Por ejemplo al depositar una impureza desde la fase de vapor en vacío, proceso en que es calentada una masa de material dopador, es difícil limitar la cantidad de material dopador que debe ser depositada a un valor minúsculo exactamente definido. Además en una mezcla gaseosa que contiene un compuesto volátil de un material dopador es difícil reducir la concentración de este compuesto en la mezcla gaseosa a un valor diminuto exactamente determinado. Además, en ambos casos, frecuentemente es deseable para el suministro de una sustancia dopadora que debe ser exactamente variable durante el tratamiento. Esto no puede ser efectuado fácilmente con las técnicas conocidas.

10 Para obtener un gas que contiene una concentración minúscula de un compuesto volátil de un material dopador, ya se ha propuesto hacer pasar una corriente de gas a largo espacio de chisporroteo, siendo luego el gas activado por la descarga de chispas hecho fluir a lo largo de un depósito que contiene dopador en estado sólido, siendo el gas de una composición tal como para hacer posible que él reaccione en el estado activado con el material dopador con formación de un compuesto volátil del material dopador, después de lo cual este compuesto volátil es arrastrado por la corriente gaseosa. La mezcla gaseosa re-

15

20

25

30



sultante puede luego ser hecha actuar sobre un semiconductor que es calentado a una temperatura tal, que es descompuesto el compuesto mencionado. El semiconductor puede ser sometido, por ejemplo, a un tratamiento de dopado, por ejemplo a un tratamiento de fusión zonal. La cantidad de compuesto volátil producida entre los electrodos del espacio de chisporroteo por un lado y del depósito del material dopador por otro lado o mediante ajuste de la separación entre los electrodos del espacio de chisporroteo. Aunque este método conocido hace posible producir mezclas gaseosas con concentraciones bajas de materiales dopadores, el requiere un ajuste muy exacto de dichas separaciones. Además, cuando se usan instalaciones cerradas, que generalmente son necesarias para excluir impurezas atmosféricas indeseables, el ajuste y la variación de dichas separaciones durante el proceso es comparativamente complicado.

Un objeto de la presente invención consiste en proveer un método de la clase descrita en el exordio que no presenta dichas desventajas. Ella se basa en el reconocimiento de que puede utilizarse la acción erosiva de las descargas de chispas sobre el material usado en un sistema electródico de chisporroteo. De acuerdo con la invención un material dopador es llevado al estado de vapor o al estado gaseoso con el uso de al menos una instalación electródica de chisporroteo que contiene el material dopador, siendo producidas descargas de chispas entre los electrodos del sistema electródico de chisporroteo. Preferiblemente son produci

238807



5 das descargas de impulsos de frecuencia ajustable entre los electrodos del sistema electródico de chisporroteo. Después de cada descarga de impulsos los electrodos preferentemente son puestos temporariamente en corto-circuito.

10 Con cada descarga una cantidad diminuta del material dopador relevante es esparcida en la atmósfera ambiente. La frecuencia de las descargas de impulsos usada es una medida de la cantidad de material de dopado que es convertida en vapor o gas por unidad de tiempo.

15 En el sistema electródico de chisporroteo utilizado, uno de los electrodos puede contener el material dopador. Preferiblemente todos los electrodos de un sistema electródico de chisporroteo contienen el material dopador.

20 El material dopador en el estado elemental puede ser suficientemente conductor para ser usado como material para un electrodo del sistema electródico de chisporroteo. En este caso, tal electrodo puede consistir totalmente del material dopador. Como alternativa una mezcla eléctricamente conductora del material dopador y al menos otro constituyente, por ejemplo, una aleación eléctricamente conductora, puede ser usada en un electrodo. A fin de evitar que tal otro constituyente afecte las propiedades del material semiconductor que debe ser producido, puede elegirse un constituyente que no modifique perceptiblemente las propiedades eléctricas del material semiconductor que debe ser dopado cuando es incorporado al mismo. El mencionado otro constituyente puede consistir, por ejemplo, del mismo semicon-

298807



ductor que el semiconductor que debe ser dopado. Además puede elegirse otro constituyente que substancialmente no es vaporizable en la descarga de chispas y/o por otras razones no puede alcanzar el área en que es
5 dopado el semiconductor. El material dopador también pueda estar presente en el sistema electródico de chisporroteo en la forma de un compuesto con uno o más otros constituyentes que por las razones antes mencionadas también es capaz de afectar las propiedades del semiconductor que debe ser dopado. Este compuesto puede ser en sí
10 mismo suficientemente conductor para ser usado como el material electródico o puede ser mezclado con otros constituyentes. Al menos un electrodo del sistema electródico de chisporroteo puede comprender también un núcleo conductor, que puede consistir de uno o más constituyentes o componentes que por las razones antes mencionadas no afectan las propiedades del semiconductor que debe ser dopado, y un recubrimiento que contiene
15 el material dopador. No es necesario que el material dopador esté presente en todas las partes de los electrodos, sino que es suficiente que esté presente en el material del electrodo en el área en que las chispas inciden sobre el electrodo.

Además es posible usar más de un sistema electródico de chisporroteo, conteniendo cada sistema electródico de chisporroteo un material dopador diferente. A fin de aplicar tanto cantidades grandes como cantidades pequeñas del material dopador y regular estas cantidades con un grado de exactitud elevado, pueden usarse
25 dos o más sistemas electródicos de chisporroteo que con

298807



tienen el mismo material dopador.

La cantidad de material dopador que es convertida en vapor o gas con cada descarga de chispas depende también de la cantidad de carga eléctrica que en una descarga de chispas es transferida de un electrodo al otro. Esta cantidad a su vez es determinada por la capacitancia entre los electrodos y la capacitancia conectada en paralelo con el sistema electródico de chisporroteo. Un elemento capacitivo de una válvula de capacitancia determinada puede ser conectado en paralelo con el sistema electródico de chisporroteo. Cuando se usan dos o más sistemas electródicos de chisporroteo que contienen el mismo material dopador el valor de capacitancia del elemento capacitivo conectado en paralelo con cada sistema electródico de chisporroteo es diferente para cada sistema electródico de chisporroteo. Como alternativa un elemento capacitivo de capacitancia variable puede ser conectado en paralelo con un sistema electródico de chisporroteo. Este capacitancia no necesita ser continuamente variable; puede ser discontinuamente variable entre valores definidos. Una variación más continua de la cantidad de material dopador convertido en vapor o gas por descargas de chispas por unidad de tiempo puede obtenerse variando la frecuencia de la descarga de impulsos sobre tal sistema electródico de chisporroteo.

La descarga puede efectuarse en un gas que contiene al menos un compuesto cuyo componente con el material dopador es volátil. La descarga produce no solamente la vaporización del material dopador sino también la acti-

298807



vación del gas de modo que se forma el compuesto volátil relevante y es arrastrado por el gas. Si en este caso el sistema electródico de chisporroteo contiene otros constituyentes además del material dopador estos constituyentes pueden ser elegidos de modo que no sean capaces de formar compuestos volátiles con el gas. Si el gas tiene un velocidad de flujo determinada, la concentración del material dopador absorbido por el gas es determinada por el número de descargas de impulsos por unidad de tiempo.

Las descargas de chispas en un sistema electródico de chisporroteo que contiene un material dopador también puede ser utilizada en vacío, por ejemplo, para depositar cantidades pequeñas de material dopador sobre un cuerpo semiconductor desde la fase de vapor. El semiconductor que debe ser dopado puede ser calentado ya sea durante la etapa de deposición o subsecuentemente. En el primer caso el material dopador puede ser directamente difundido en el material sólido y/o, cuando el material semiconductor está al menos parcialmente fundido puede ser directamente disuelto en la masa fundida, mientras que en el segundo caso la impureza primero puede ser depositada sobre la superficie del cuerpo y subsecuentemente puede ser difundida o disuelta en el mismo. Dado que por medio del número de descargas de impulsos puede obtenerse una dosificación exacta de una cantidad minúscula de material dopador, el método mencionado hace posible, por ejemplo, obtener la concentración superficial deseada del material dopador en una capa dopada por difusión, mientras que par-



5 ticularmente a fin de obtener un material semiconductor de alta resistencia de un tipo de conductividad determinado, puede agregarse una cantidad exactamente controlada de material dopador a una cantidad de material fundido.

10 Se ha encontrado que la invención es particularmente adecuada para ser usada en la deposición de un material semiconductor dopado sobre un soporte, desde la fase gaseosa. El soporte puede consistir en sí mismo de un material semiconductor, por ejemplo, en la forma de un cristal único, y también puede darse a un material depositado sobre el mismo una orientación cristalina predeterminada, por ejemplo, la misma orientación cristalina que el soporte, si el material del soporte y el material depositado son isomorfos, por ejemplo si consisten del mismo semiconductor. La deposición puede realizarse desde la fase de vapor en vacío o por descomposición de compuestos gaseosos. Cuando se depositaba material semiconductor dopado por los métodos conocidos era difícil obtener las proporciones diminutas generalmente deseadas del material dopador en el material depositado. Otra dificultad consistía en producir una variación deseada de dicha proporción en la dirección del espesor de la capa formada por deposición o, cuando por ejemplo se usaban dos materiales de dopado de tipo opuesto, para obtener dos o más regiones adyacentes de tipos de conductividad diferentes teniendo cada una una conductividad específica deseada, o para obtener un gradiente deseado de esta conductividad en la dirección del espesor de tal región. En la deposición de

15

20

25

30

238807



semiconductor dopado desde la fase conocida era conocido usar un recipiente de vaporización que contenía material semiconductor puro y un recipiente de vaporización que contenía un material dopador, sin embargo era difícil obtener un dopado exacto y modificaciones intermedias rápidas de las concentraciones de dopado en el material que se depositaba.

Es conocido un método de deposición de una capa dopada de material semiconductor sobre un soporte precalentado por medio de descomposición térmica, en que una mezcla de vapor de cloruro de silicio e hidrógeno era hecha fluir hacia un soporte calentado a través de un caño en el que desembocaban uno o más ramales de tubos que estaban provistos con válvulas y se comunicaban con recipientes llenos con cloruros volátiles de material dopador. Abriendo tal válvula podía hacerse que una pequeña cantidad de vapor de tal compuesto de un material dopador fuera arrastrado por la corriente gaseosa en el caño principal. Sin embargo, era difícil regular la cantidad de materiales dopadores arrastrados de manera exacta y reproducible. El uso de la invención no solamente hace posible controlar exactamente una concentración pequeña de material dopador en un semiconductor que se está depositando sino también hace posible variar fácilmente la dosificación durante la deposición por ejemplo variando la frecuencia de las descargas de impulsos sobre el sistema electródico de chisporroteo, y también dos o más materiales dopadores pueden ser depositados fácilmente ya sea simultáneamente o en sucesión, en las dosis deseadas, usando varios sistemas electródicos.

298807



cos de chisporroteo que contienen materiales dopadores diferentes y produciendo descargas de chispas sobre dichos sistemas electródicos de chisporroteo de manera simultánea o alternativa, respectivamente.

5 Cuando un material semiconductor es depositado desde la fase de vapor en vacío, una cámara adaptada para ser evacuada puede contener además de un dispositivo para vaporizar un semiconductor, que puede tener la forma de un crisol y medios para calentar el crisol, uno o más sistemas electródicos de chisporroteo. Estos sistemas electródicos de chisporroteo preferentemente están blindados con respecto a las partículas de vapor que salen del semiconductor calentado.

10

15 Cuando un material semiconductor dopado es depositado por descomposición térmica una corriente gaseosa puede ser hecha fluir a lo largo de un sistema electródico de chisporroteo que contiene un material dopador, siendo la composición del gas tal que al menos uno de sus constituyentes es capaz de formar un compuesto volátil con el material dopador. Así, a cada descarga de chispas una pequeña cantidad de material dopador es agregada al gas en la forma de un compuesto volátil. La mezcla gaseosa resultante puede ser mezclada de una manera conocida con un gas que contiene uno o más compuestos volátiles del semiconductor o de los componentes del semiconductor. Esta mezcla subsiguientemente puede ser hecha pasar a lo largo de un soporte calentado a fin de lograr la deposición de un material semiconductor dopado. A fin de cambiar el grado de dosificación del material dopador no es necesario cambiar la rela-

20

25

30

2 98807



ción entre las corrientes gaseosas que deben ser mez-
cladas sino que es suficiente cambiar la frecuencia
de las descargas de impulsos sobre el sistema electró-
dico de chisporroteo con el resultado de una mayor
5 exactitud y reproducibilidad de la dosificación. Ade-
más se ha encontrado que las corrientes de gas no de-
ben ser necesariamente mezcladas. Un gas que contiene
el compuesto o compuestos volátiles del semiconductor
o de sus componentes puede ser hecho fluir directamen-
10 te a lo largo del sistema electródico de chisporroteo.
Aunque parte de dicho compuesto o compuestos volátiles
puede descomponerse, esta cantidad es tan pequeña que
la concentración o concentraciones del compuesto o com-
puestos en el gas substancialmente no son reducidas por
15 la descarga de chispas. Si debe ser depositado un se-
miconductor que consiste en sí mismo de un compuesto o
un cristal mixto, un compuesto volátil de uno de los
componentes del semiconductor puede ser hecho fluir a
lo largo del sistema electródico de chisporroteo.

20 La invención será descrita a continuación más de-
talladamente con referencia a los dibujos esquemáticos
que se acompañan y a realizaciones dadas a título de
ejemplo.

25 Las figs. 1, 2 y 3 muestran esquemáticamente apa-
ratos usados para depositar un material semiconductor so-
bre un soporte, proceso en que al menos un material dopa-
dor puede ser convertido en vapor o gas y puede ser de-
positado sobre un soporte junto con el semiconductor.

30 La fig. 4 muestra esquemáticamente un aparato con
cuya ayuda un gas puede ser hecho fluir a lo largo de



un sistema electródico de chisporroteo.

La fig. 5 es un diagrama de circuito de una disposición para producir descargas de chispas sobre un sistema electródico de chisporroteo.

5 La fig. 6 muestra un aparato usado para depositar material semiconductor sobre un soporte calentado, mediante descomposición de compuestos volátiles.

En el aparato mostrado esquemáticamente en la fig. 1, se hace circular hidrógeno desde un depósito, que es
10 mostrado esquemáticamente por un marco 1 de líneas punteadas y puede comprender un cilindro 2 provisto con válvulas 3 y manómetros 4 a través de un caño 5 hacia un dispositivo purificador mostrado esquemáticamente por un marco 6 de líneas punteadas. Este dispositivo
15 puede ser un filtro de paladio 7 en la forma de uno o más tubos de paladio en forma de dedo de y medios para calentar este filtro, por ejemplo una bobina de alta frecuencia 8, como se describe en la patente británica 916,881. El hidrógeno suministrado a través del caño 5 bajo una presión de aproximadamente 10 atmósferas
20 fluye a través de una cámara 9. Parte de este hidrógeno se difunde a través del filtro de paladio calentado hacia una cámara 10, siendo descargada la restante cantidad de hidrógeno junto con las impurezas que contiene, a través de un caño 11. Así el hidrógeno difundido hacia la cámara 10 tiene un grado de pureza elevado. La cantidad de hidrógeno que es filtrada de esta manera y cuya presión es reducida substancialmente a una atmósfera, es aproximadamente 1 litro por minuto. De
25 de la instalación purificadora 6 el hidrógeno es trans

298807



portado a través de un caño 12 y luego es dividido, siendo suministrados aproximadamente 175 cm^3 por minuto a través de un caño 13 que incluye una válvula 19 a un dispositivo que está indicado esquemáticamente por un marco 15 de líneas punteadas y que sirve para agregar uno o más materiales dopadores a la corriente gaseosa con el uso de uno o más sistemas electródicos de chisporroteo que contienen el material o materiales dopadores que deben ser agregados, como se describirá más detalladamente más adelante, mientras que el resto del hidrógeno es suministrado a través de un caño 15 a un dispositivo que está indicado esquemáticamente por un marco 17 de líneas punteadas y en que se agrega a la corriente gaseosa vapor de tetracloruro de germanio.

El dispositivo 17 para agregar vapor de cloruro de germanio a la corriente de hidrógeno puede ser diseñado de la siguiente manera. El mismo comprende un frasco 24 que contiene tetracloruro de germanio líquido 25 y un condensador a reflujo 26. Gas hidrógeno es suministrado a través del caño 16. Un caño en derivación 27 permite que hidrógeno puro sea hecho pasar a través del dispositivo mostrado en la fig. 1 para limpiar el aparato; sin embargo, durante el funcionamiento normal del dispositivo este caño en derivación es cerrado por medio de una válvula 28. Durante el funcionamiento normal del dispositivo el hidrógeno que sale del caño 16 fluye a través de un caño 29, siendo abiertas las válvulas 30 y 31 incluidas en este caño. Un caño 32, ramificado desde el caño 29, comunica con el frasco 24 que contiene tetracloruro de germanio. Los caños 29 y 32 están dimensionados de

298807



modo que una centésima parte de la corriente gaseosa suministrada a través del 16 fluye a través del caño 32, siguiente el resto a través del caño 29. Por medio de un calefactor a resistencia 33 el frasco 24 es eléctricamente calentado a una temperatura superior a 25°C pero que no excede el punto de ebullición del tetracloruro de germanio (aproximadamente 63°C) de modo de dar a la presión de vapor de tetracloruro de germanio en el gas que fluye a través del frasco, un valor superior a la presión de vapor a 25°C. La mezcla gas-vapor producida en el frasco es hecha pasar a través del condensador a reflujo 26 que está provisto con una camisa de agua 34 a través de la cual circula agua a 25°C a través de un termóstato 35 mostrado esquemáticamente. Como resultado de la mezcla gaseosa es enfriada a aproximadamente 25°C, el tetracloruro de germanio se condensa parcialmente y refluye a frasco 24, mientras que la mezcla gaseosa en la parte superior del condensador consiste de hidrógeno saturado con vapor de tetracloruro de germanio con una presión de vapor parcial de aproximadamente 90 mm. de mercurio. En su extremo superior el condensador 27 desemboca directamente en el caño 29 y la mezcla gaseosa que sale de este extremo superior es mezclada con hidrógeno puro, saliendo la mezcla de gas-vapor resultante del dispositivo 17 a través de caño 19.

El dispositivo 15 para agregar un compuesto volátil de uno o más materiales de dopado a un gas puede ser diseñado de la manera mostrada en la fig. 4. El dispositivo comprende un recipiente de vidrio 80 cuyo extremo superior abierto está provisto con un bocal pulido 81

298807



en que está calzado un tapón pulido 82. Conductores de corriente 85 y 86 que están parcialmente sellados en tubos de vidrio 83 y 84, respectivamente, pasan a través del tapón. Los extremos de estos conductores ubicados en el recipiente están conectados a electrodos 87 y 88 de un sistema electródico de chisporroteo 91 que contienen un material dopador y están separados por una distancia de 8mm. El recipiente está provisto con un caño de entrada de gas 89 y un caño de salida de gas 90. El material de los electrodos depende del material dopador que debe ser incorporado en un semiconductor. Ejemplo de tales materiales electródicos se darán más adelante. Por medio de un generador de impulsos cuyos terminales están conectados a los conductores de corriente 85 y 86, tensiones pulsantes a una frecuencia ajustable o variable, pueden ser aplicadas entre los electrodos. Un ejemplo de un diagrama de circuito para tal generador de impulsos se explicará más adelante con referencia a la figura 5. Debido a las tensiones pulsantes aplicadas se producen descargas de chispas periódicamente entre los electrodos 87 y 88. Con cada descarga de chispas una pequeña cantidad del material dopador es vaporizada y además el gas que fluye a través del recipiente es temporariamente activado, reaccionando el gas activado con el material dopador vaporizado para formar un compuesto volátil que es arrastrado por el gas que circula desde la entrada de gas 89 hacia la salida de gas 90 a través del recipiente 80. La cantidad de este compuesto volátil formada por unidad de tiempo depende de la frecuencia de las descargas de impulsos entre los electrodos. Obviamente, la com

5

10

15

20

25

30

238807



posición del gas que pasa a través del dispositivo de la figura 4 debe ser elegida de modo que cuando son producidas descargas de chispas en el sistema electródico de chispas 91 se forme un compuesto volátil del material dopador pero que este compuesto no se forme a temperatura ambiente si no son producidas descargas de chispas. Las descargas de chispas producidas son tales que solamente el área de los electrodos que es incidida por la chispa es temporariamente calentada, siendo disipado de manera substancialmente completa el calor generado, en el intervalo entre descargas de impulsos sucesivas, por ejemplo por conducción de calor a través de los electrodos y/o por radiación de calor y/o transferencia al gas circulante.

15 La figura 5 muestra un diagrama de circuito de un generador de impulsos para producir descargas de impulsos en el sistema electródico de chisporroteo de la clase mostrada en la fig. 4. El mismo incluye una fuente de corriente continua 100 que sirve para cargar una así llamada red generadora de impulsos 101 que comprende, por ejemplo una bobina inductora 102 y un capacitor 103. Un terminal de la fuente de corriente continua 100 está conectado a la red generadora de impulsos 101 a través de una reactancia 104, un diodo de carga 110 y un resistor 105. Entre la unión del diodo de carga 110 y la red generadora de impulsos 101 y el terminal a masa de la fuente de corriente continua 100 está conectado un tubo de descarga gaseosa 106 controlado a grilla normal bloqueado, que es vuelto conductor por impulsos de corriente aplicados a su grilla. Los mencionados impulsos de

238807



corriente son producidos por un oscilador de baja frecuencia 107 cuya frecuencia es ajustable y variable. La tensión alterna sinusoidal producida por este oscilador es convertida por un conversor 108 en una tensión alterna de forma rectangular. Una tensión alterna pulsante es obtenida de esta tensión cuadrada por medio de una red diferenciadora 109 y es aplicada a la grilla del tubo de descarga gaseosa 106. La red generadora de impulsos 101 está conectada al devanado primario de un transformador de impulsos 111. Un sistema electródico de chisporroteo 112, por ejemplo el sistema electródico de chisporroteo del dispositivo de la fig. 4, está conectado en paralelo con el devanado secundario del transformador de impulsos 111. El sistema electródico de chisporroteo 112 es derivado también por un elemento capacitivo 114, que puede ser uno o varios capacitores fijos variables que pueden ser conectados en el circuito simultánea o separadamente y pueden estar conectados en paralelo entre si para hacer posible que la capacitancia sea producida a varios valores fijos y que preferentemente tienen valores de capacitancia diferentes.

Cuando un impulso de control de polaridad positiva es aplicado a la grilla de control del tubo de descarga gaseosa 106, la red generadora de impulsos 101 se descarga a través del devanado primario del transformador de impulsos 111 y suministra un impulso de tensión para el sistema electródico de chisporroteo 112 de modo que es producida una chispa por medio de tal disposición de circuito que utiliza un elemento capacitivo 114 (fig. 5) de 100 pF, una descarga de chispa con una energía de, por

298807



ejemplo, aproximadamente 7 milijoules es producida para cada descarga del tubo de descarga gaseosa 106 (fig. 5) entre los electrodos 87 y 88 del espacio de chispas 91 del dispositivo de la fig. 4.

5 Cuando el dispositivo de la fig. 4 es usado en el aparato 15 usado en la instalación de la figura 1, puede explicarse ahora el resto del método descrito hasta ahora con referencia a la fig. 1. Las dos corrientes parciales que han pasado a través de los dispositivos 15 y 17, son nuevamente unidas en 20 cuando salen de los caños 10 18 y 19. Mediante un dimensionamiento adecuado de los caños 13 y 18 por un lado y los caños 16 y 19 por otro lado, por ejemplo, por medio de la inclusión de partes capilares (no mostradas) de diámetros adecuados, se obtiene la relación deseada entre los valores de las corrientes parciales. El gas obtenido después del proceso de mezcla en la unión 20 contiene hidrógeno, tetracloruro de germanio y el hidruro de una impureza activa para germanio. La proporción del hidruro del material dopado depende del ajuste de la disposición de circuito para producir las descargas de impulsos entre los electrodos. La proporción de tetracloruro de germanio en la mezcla gaseosa es aproximadamente 0,11% en volumen. La mezcla gaseosa es suministrada a través de un caño 21 a un dispositivo que es mostrado esquemáticamente por un marco 22 de líneas punteadas y sirve para depositar germanio dopado sobre un soporte, siendo descargado el gas exhausto desde este dispositivo a través de un caño 23.

25 El dispositivo 22 para depositar un semiconductor dopado sobre un soporte puede ser diseñado de la manera
30



mostrada en la figura 6. El mismo comprende una campana 140 hecha de cuarzo vitreo y unido por medios (no mostrados) de una manera herméticamente sellada a una base 141 a través de la cual son hechos pasar un caño de entrada de gas 142 y un caño de salida 143. El caño de entrada de gas 142 desemboca en la parte superior y el tubo de salida de gas 143 en la parte inferior de un espacio 144 encerrado por la campana 140 y la base 141. Un tronco de cuarzo vitreo 149 al que está horizontalmente asegurada una placa de cuarzo vitreo 150. está montado, verticalmente sobre la base 141.

La placa 150 soporta un disco 151 de grafito. El disco 151 soporta una oblea 152 de germanio muy puro. La oblea soporta al soporte 153 sobre el cual debe ser depositado germanio desde la fase gaseosa por descomposición. El soporte pueda ser una oblea de germanio monocristalino. Al nivel de la placa 150, el disco 151 y las obleas 152 y 153, la campana 140 está rodeada por una bobina de alta frecuencia 154. El extremo inferior de la campana 140 está rodeado por un caño de enfriamiento 145 a través del cual circula agua de enfriamiento durante el funcionamiento del dispositivo.

Excitando la bobina de alta frecuencia 154 por medio de un generador de alta frecuencia (no mostrado) es producida una corriente de alta frecuencia con una frecuencia de 300 kc/s sobre la bobina 154 de modo que en el disco de grafito 151 son producidas corrientes de inducción que calientan este disco. Como resultado la oblea 152 y el soporte 153 son calentados también. Mediante un ajuste adecuado del generador de alta frecuencia el so-

298807



5 porte es calentado a una temperatura de aproximadamente 850°C, siendo enfriada la parte inferior de la cámara 144 por medio del caño de enfriamiento 145. Una capa de germanio 155 se forma sobre el soporte 153. El aumento en espesor de esta capa es de aproximadamente 0,5 micrones por minuto. En esta capa son incorporados al germanio que se deposita uno o más materiales dopadores agregados a la corriente gaseosa en la forma de un compuesto o compuestos gaseosos mediante las descargas de chispas producidas en el dispositivo 15. La concentración de tal material dopador en el germanio que se deposita depende del número de descargas de impulso por segundo en el espacio de chispas 91 (figura 4) que contiene el material dopador relevante.

10 Ejemplos del método descrito con referencia a las figuras 1, 4, 5 y 6 serán descriptos a continuación.

15 En una realización, en el dispositivo de la fig. 4 los electrodos 87 y 88 del sistema electródico de chisporroteo 91 son miembros filamentosos que comprenden un núcleo de tungsteno y un recubrimiento de boro elemental. El boro es comparativamente poco conductor y por lo tanto no es adecuado para funcionar como material electródico por sí mismo. Los electrodos pueden ser fabricados calentando un filamento de tungsteno en una cámara que contiene bromuro de boro, siendo depositado boro sobre el filamento. El filamento resultante puede ser dividido en trozos menores, teniendo cada trozo el largo de los electrodos deseados.

20 El soporte 153 de la fig. 6 es una oblea monocristalina de germanio tipo n, Usando un elemento capacitivo



114 (fig. 5) de 100 pF, son generadas descargas de impulsos en el espacio de chispas 91 (fig. 4) a una frecuencia de 200 descargas por segundo. Se forma hidruro de boro que es arrastrado por la corriente gaseosa. El tungsteno no forma un compuesto volátil.

En este ejemplo germanio dopado es depositado sobre el soporte 153 (fig. 6) durante 30 minutos. La capa depositada 155, que es de 15 μ de grosor consiste de germanio tipo p con una resistencia especifica de 1,5 ohm/cm.

En otra realización el procedimiento es el mismo que en la realización precedente, usando electrodos que comprenden un núcleo de tungsteno y un recubrimiento de boro. En este caso, sin embargo, se agrega vapor de halógeno a la corriente de hidrógeno a través del caño 13 (figura 1.) introduciendo unos pocos trozos de iodo en un recipiente 37 que está provisto con un tapón 38 y está incluido en el caño 13. Una pequeña cantidad de vapor de iodo es absorbido en el hidrógeno que fluye a lo largo del iodo. A temperatura ambiente el vapor de iodo igual que el hidrógeno, no reacciona perceptiblemente con el boro.

Mediante descargas de chispas producidas entre los electrodos 87 y 88 (figura 4) se forma dioduro de boro. Cuando se utilizan descargas de 200 impulsos por segundo en la instalación electródica de chispas 91 y un elemento capacitivo 114 (figura 5) de 100 pF, una capa de germanio 155 con una resistencia especifica de 0,5 ohm es depositada sobre una oblea de germanio 153 de germanio de tipo n (figura 6).

Como alternativa germanio de tipo n puede ser de-

298807



positado sobre un soporte 153 que consiste, por ejemplo, de germanio de tipo p usando un sistema electrodico de chispas 91 (fig. 4) que contiene un donador, por ejemplo, con electrodos 87 y 88 que contienen un fosfuro o un arseniuro y puede consistir, por ejemplo de arseniuro o fosfuro de indio, galio o aluminio. Debería mencionarse que se ha encontrado que durante las descargas de chispas substancialmente no es arrastrado compuesto volátil de indio, galio o aluminio por la corriente gaseosa, mientras que arsénico o fósforo en la forma del hidruro relevante, es agregado a la corriente gaseosa y arrastrado por ella.

Con referencia a la instalación mostrada en la fig. 2 se explicará a continuación como, puede ser llevado a la práctica el método de acuerdo con la invención, en que las descargas de chispas para agregar un material dopador a un semiconductor que debe ser depositado sobre un soporte son producidas en un gas que contiene el cuerpo semiconductor que debe ser depositado en la forma de un compuesto gaseoso. En el aparato de la fig. 2, componentes similares están indicados por los mismos números de referencia que los usados en la figura 1.

De una manera similar a la descrita precedentemente con referencia a la fig. 1, es conducido hidrógeno desde un depósito indicado por un marco 41 de líneas punteadas por ejemplo un cilindro de hidrógeno 2, a través de un caño 42 a una instalación purificadora que está indicada esquemáticamente por un marco 43 de líneas punteadas y puede ser un filtro de paladio de

293807



la clase precedentemente descrita. Una corriente de hidrógeno purificado a presión substancialmente atmosférica, es suministrada a una velocidad de 1 litro por minuto a través de un caño 44 a un dispositivo que está indicado esquemáticamente por un marco 45 de líneas punteadas y en que es agregado vapor de cloruro de silicio al hidrógeno gaseoso. Este dispositivo puede ser diseñado de la manera descrita precedentemente con referencia a la fig. 1. Una centésima parte de la corriente de hidrógeno, esto es 0,01 litro por minuto, es suministrada al frasco 24 a través del caño 32. El frasco contiene tetracloruro de silicio puro líquido (SiCl_4) que es calentado a una temperatura superior a 40°C pero no superior a su punto de ebullición (aproximadamente 60°C) de modo que se da a la presión de vapor del tetracloruro de silicio absorbido por el gas que circula a través del frasco 24 un valor superior a la presión de vapor a 40°C . En este caso agua a 40°C circula a través del termostato 35 y la camisa de agua 34 del condensador a reflujo 25. Parte del vapor de cloruro de silicio es condensado en el condensador a reflujo 26 y circula de vuelta al frasco 24. La mezcla gaseosa en la parte superior del frasco contiene tetracloruro de silicio con una presión de vapor de 410 mm de mercurio. La mezcla es combinada con el resto del hidrógeno que circula a través del caño 29. Esta mezcla de hidrógeno en exceso evita que el tetracloruro de silicio se condense sobre el condensador a reflujo. La mezcla gaseosa resultante contiene aproximadamente 1,2% en volumen de tetracloruro de silicio, siendo el resto hidrógeno.

298807



Esta mezcla gaseosa es suministrada a través de un caño 46 a un dispositivo que es mostrado esquemáticamente en la fig. 2 por un marco 47 de líneas punteadas y sirve para agregar al menos un material dopador en la forma de un compuesto volátil, a la corriente gaseosa por medio de descargas de chispas sobre al menos un sistema electródico de descarga de chispa, con teniendo cada sistema electródico de chispas un material dopador. El dispositivo 47 puede ser diseñado de la manera precedentemente descrita con referencia a la fig. 4 siendo producida la descarga de chispa por medio de un generador de impulsos cuyo diagrama de circuito es mostrado en la fig. 5. Los electrodos 87 y 88 (fig. 4) contienen un material dopador capaz de formar un cloruro volátil.

La mezcla gaseosa de hidrógeno y cloruro de silicio que circula a través del caño 46 (fig. 2) es suministrada al recipiente 80 (fig. 4) a través de la entrada 89 y fluye a lo largo del sistema electródico de chispas 91 que comprende los electrodos 87 y 88. Si no son producidas descargas de chispas, no se produce reacción perceptible entre la mezcla gaseosa y el electrodo. Los electrodos 87 y 88 están separados por una distancia de 8 mm. Mediante un generador de chispas que comprende un elemento capacitivo 114 de 100 pF, son producidas descargas de chispas entre los electrodos 87 y 88 (fig. 4) Mediante estas descargas es vaporizado material electródico y también es activada una pequeña parte del cloruro de silicio, produciendo una reacción con el material electródico con la formación



de un cloruro volátil del material dopador en el material electrodico. También puede formarse y depositarse silicio libre en el recipiente 80, sin embargo su cantidad es tan pequeña que la proporción de vapor de silicio en la mezcla gaseosa permanece subatencialmente sin cambio. La mezcla gaseosa resultante que contiene además de hidrógeno y cloruro de silicio, el cloruro volátil del material dopador proveniente del sistema electrodico de chispas 91, es descargada a través del caño 90.

A través del caño 48 (fig. 2) esta mezcla gaseosa es hecha pasar a un dispositivo que está esquemáticamente indicado en la fig. 2 por un marco 49 de líneas punteadas y sirve para depositar el silicio dopado sobre un soporte. Este dispositivo 49 puede ser diseñado de la manera descrita precedentemente con referencia a la fig. 5, consistiendo la oblea 152, en este caso, de silicio puro y siendo depositado silicio dopado sobre un soporte 153 que consiste, por ejemplo, de silicio monocristalino y calentado a una temperatura de aproximadamente 1225°C. La mezcla gaseosa que consiste de hidrógeno, cloruro de silicio y el cloruro del material fundido y es suministrada a través del caño 48 (fig. 2), circula a través del caño 142 (fig. 6) hacia la cámara 144 y fluye a lo largo del soporte 153, siendo depositada una capa de silicio dopado 155 a una velocidad de crecimiento en la dirección del espesor, de aproximadamente 1 micrón por minuto, después de lo cual la corriente gaseosa a través del caño 143 sale del dispositivo de la fig. 6 y es descargada a través de un ca



ño 50 (fig. 2). La concentración del material dopador en el depósito de silicio 155 (fig. 6) depende del número de descargas de impulsos entre los electrodos 87 y 88 del aparato de descarga de chispas (fig. 4).

Unas pocas realizaciones del método descrito con referencia al aparato de la fig. 2 con el uso de los dispositivos de las figs. 4 y 6 serán descritas a continuación:

En las dos primeras realizaciones los electrodos 87 y 88 (fig. 4) comprenden un núcleo de filamento de tungsteno y un recubrimiento de boro. Cuando entre los electrodos 87 y 88 son producidas 2 descargas de impulsos por segundo mediante un generador de impulsos con la disposición de circuito descrita precedentemente con referencia a la fig. 5 y que comprende un elemento capacitivo 114 de 100 p F, se obtiene una mezcla gaseosa desde la cual, en el dispositivo mostrado en la fig. 6, es depositada una capa 155 de silicio de tipo p con una resistencia específica de 5,9 ohm/cm sobre un soporte 153 que consiste de una oblea de silicio monocristalino de tipo n. Si son producidas 20 descargas de impulsos en el sistema eléctrico de chispas 91 (fig. 4) por segundo, usando el mismo generador y el mismo elemento capacitivo de 100 pF la resistencia específica del depósito 155 de silicio tipo p será 1,0 ohm. cm. Como alternativa pueden usarse electrodos de aluminio.

Se ha encontrado que cuando son producidas descargas de chispas en un gas que contiene el semiconduc



54

tor depositado en la forma de uno o más compuestos gaseosos, una pequeña cantidad de material semiconductor puede ser depositada a la larga sobre uno o ambos electrodos. Esto no solamente puede reducir la separación entre los electrodos de modo que son modificadas las circunstancias en que tiene lugar la descarga de chispas, lo que puede influenciar la cantidad de compuesto del material dopador formado por descarga de chispas, sino también especialmente si ambos electrodos son cubiertos con el material semiconductor, ningún material dopador puede ser agregado a la larga a la corriente gaseosa, a pesar de las descargas de chispas. Se ha encontrado que la serie de acontecimientos que juntos forman cada impulso de descarga sobre el sistema electródico de chisporroteo es significativa para la ocurrencia de dichos fenómenos. Cuando son producidas descargas de pulsos por medio de las disposiciones de circuito usuales, por ejemplo, una disposición de circuito del tipo descrito con referencia a la fig. 5, después que la tensión entre los electrodos disminuye debido a la descarga de chispas, persiste una corriente residual en el espacio de chispas a través de las partículas gaseosas y/o de vapor ionizadas por la chispa y liberadas desde los electrodos, y esta corriente residual será llamada a continuación "descarga incandescente". La energía de esta descarga incandescente puede ser aún considerablemente mayor que la energía de la descarga de chispas en cada pulso, por ejemplo, aproximadamente 10 veces más grande. Se ha encontrado que la deposición de material semiconductor sobre

298807



los electrodos del sistema electródico de chisporroteo puede ser evitada o al menos substancialmente reducida, poniendo en corto-circuito los electrodos del sistema electródico de chisporroteo uno con respecto al otro a través de conductor de suministro de corriente inmediatamente después de cada descarga de chispas. Para este fin, en la disposición de circuito para producir descargas de chispas pulsantes descrita precedentemente con referencia a la figura 5, por ejemplo, puede ser incluido un disyuntor de gatillo biestable 113 que mediante el control del borde trasero del pulso de tensión de chispa puede ser vuelto conductor de modo que los electrodos del sistema electródico de chisporroteo 112 son puestos en corto-circuito entre sí y el capacitor 114 es descargado. Así, es suprimida una descarga incandescente subsiguientemente a la descarga de chispa. No solamente se ha encontrado que tal supresión de esta descarga incandescente es importante cuando son hechos pasar compuestos gaseosos que por descomposición pueden producir la deposición de constituyentes en estado sólido, sino que se ha encontrado también que, aún si un gas desde el cual no puede formarse material sólido es hecho fluir a lo largo de un sistema electródico de chisporroteo que contiene un material dopador, se obtiene un aumento de la cantidad de material dopador arrastrado con cada descarga de chispa. Probablemente la descarga incandescente es principalmente responsable por la deposición de material semiconductor u otros materiales sólidos desde el gas descompuesto sobre los electrodos, y esta descarga incandescente hace también

298807



que parte del material dopador absorbido en el gas por la descarga de chispas, sea depositado nuevamente sobre los electrodos.

5 De acuerdo con otra realización del método descrito precedentemente con referencia a la fig. 2, se usa un dispositivo como el descrito con referencia a la fig. 4 en que los electrodos 87 y 88 consisten de antimonio. Para la supresión de la descarga incandescente, se utiliza un disyuntor a gatillo 113 (fig. 5)

10 del tipo descrito. El dispositivo para depositar material semiconductor sobre un soporte, que se ha descrito anteriormente con referencia a la figura 6, incluye un soporte 153 de silicio tipo p. Cuando la corriente gaseosa que contiene el cloruro de silicio es dopada con cloruro de antimonio mediante la producción

15 de 20 descargas de pulso por segundo sobre el sistema electródico de chisporroteo 91 (fig. 4) en que el elemento capacitivo 114 (fig. 5) tiene una capacitancia de 100 pF, es depositada sobre el soporte 153 (fig.

20 6) una capa 155 de silicio de tipo n con una resistencia específica de 0,5 Ohm.cm.

Aunque en la realización descrita con referencia a las figs. 1 y 2 se ha descrito solamente un sistema electródico de chisporroteo única que contiene

25 solamente un único material dopador la invención no está limitada al mismo. Por ejemplo, puede usarse simultáneamente un juego de sistemas electródicos de chispas que puede convertir en gases varios materiales dopadores. Si fuera requerido, puede ser provisto

30 un recipiente que contiene varios sistemas electró



5 dicos de chispas o pueden disponerse varios recipientes que contienen sistemas electródicos de chisporroteo ya sea en serie o en paralelo, entre los caños 13 y 18 (fig. 1) o entre los caños 46 y 48 (fig. 9), para cuyo fin los mencionados caños pueden ser provistos con caños de ramal que pueden ser adaptados para ser cerrados separadamente por medio de válvulas apropiadamente montadas. Así, por ejemplo, pueden agregarse
10 varios materiales dopadores a la corriente gaseosa ya sea simultánea o sucesivamente, por ejemplo un donador y un aceptor en serie o un aceptor y un donador en serie, de modo que pueden ser depositadas sobre un soporte en sucesión, capaz de tipos de conductividad diferentes. Controlando el número de descargas de pulsos sobre
15 cada sistema electródico de chispas puede darse a cada capa de un tipo de conductividad determinado, una resistencia específica predeterminada o aún una variación predeterminada de la resistencia específica en la dirección del espesor.

20 Debería mencionarse además que para llevar a la práctica el método precedentemente descrito no es necesario conocer la concentración final del compuesto volátil del material dopador en la mezcla gaseosa. Esta concentración es tan pequeña que no puede ser fácilmente determinada. Cuando se usa un generador de chispas determinado, con un valor de capacitancia determinado del elemento capacitivo conectado en paralelo con el sistema electródico de chispas, se usa un sistema
25 electródico de chispas determinado que comprende electrodos y una corriente gaseosa determinada de composi-
30

298807



ción determinada, es suficiente determinar la dependencia de la resistencia específica de una capa de material semiconductor depositado con respecto a la frecuencia de las descargas de pulso en un aparato determinado y una realización determinada del método.

5

Si el uso de un sistema electródico de chispas único que contiene un material dopador determinado no es suficiente para alcanzar el rango deseado del grado de dopado en el material semiconductor que debe ser depositado o ser producido de alguna otra manera, pueden usarse varios sistemas electródicos de chispas que contienen el mismo material dopador siendo producidas las descargas de chispas ya sea sobre cada sistema electródico de chispas separadamente o sobre dos o más sistemas electródicos de chispas simultáneamente. En este caso las capacitancias que deben ser conectadas en paralelo con cada sistema electródico de chispas preferiblemente son diferentes. Para grados de dopado elevados puede usarse un sistema electródico de chispas con el que está conectado en paralelo un elemento capacitivo con un valor de capacitancia comparativamente elevado, mientras que para un grado de dopado menor, las descargas de chispas pueden ser producidas sobre un sistema electródico de chispas que es derivado por un elemento capacitivo con un valor de capacitancia comparativamente bajo. Como se ha establecido precedentemente, el rango de dopado puede ser aumentado también usando un elemento capacitivo de valor de capacitancia variable.

10

15

20

25

30

En la mayoría de los ejemplos se muestra la in-

298807



fluencia de la capacitancia del elemento capacitivo que deriva al sistema electródico de chispas, sobre la conductividad del silicio aplicado como una capa so bre un soporte.

5 Se hace uso de un aparato del tipo descrito con referencia a la fig. 2 con el que es producida una mezcla gaseosa de presión aproximadamente atmosférica que comprende hidrógeno y 1 vol.% de tetracloruro de silicio. Dicha mezcla gaseosa es transportada al apa-
10 rato dosificador de chispas 47 y subsecuentemente al aparato 49 para depositar una capa epitaxial de silicio dopado sobre un soporte de silicio de cristal único 153 (fig. 6). La velocidad de la corriente gaseosa es 1 litro por minuto. En cada experimento el soporte
15 de silicio 153 es calentado primero en hidrógeno puro a aproximadamente 1275°C durante 30 minutos y subsecuentemente calentado en la mezcla gaseosa durante 15 minutos, formándose una capa 155 con un espesor de aproximadamente 11 micrones.

20 Se usa un aparato dosificador de chispas del tipo descrito precedentemente con referencia a la fig. 4. El generador de pulsos usado es del tipo cuya disposición de circuito ha sido descrita con referencia a la fig. 5 y comprende el diayuntor de gatillo monoesta-
25 ble 113. Se usa un elemento capacitivo 114 en que la capacitancia puede ser ajustada a diferentes valores fijos, esto es 10 pF, 100 pF y 600 pF.

30 En los primeros dos ejemplos que se describirán a continuación se usa un sistema electródico de chispas 91 en que los electrodos 87 y 88 consisten de si-

298807



licio dopado con 0,1% en peso de fósforo (fig. 4). El espacio de chispas entre los electrodos es 8 mm. El soporte de silicio 153 (fig. 6), en ambos ejemplos, consiste de silicio de tipo p. Se agrega fósforo a la mezcla gaseosa de hidrógeno-cloruro de silicio mediante descargas de chispas entre los electrodos, con una frecuencia de pulso de 180 pulsos por segundo.

5

10

En el primero de estos ejemplos el elemento capacitivo 114 (fig. 5) es ajustado a una capacitancia de 100 pF. La resistividad del silicio tipo n depositado 155 (fig. 6) es aproximadamente 1,3 Ohm.cm.

15

En el segundo de estos ejemplos el elemento capacitivo es ajustado a una capacitancia de 600 pF, siendo la resistividad del silicio de tipo n depositado 0,3 ohm.cm.

20

En los ejemplos siguientes el soporte de silicio 153 (fig. 6) consiste de silicio tipo n para la deposición de una capa de silicio de tipo p 155 sobre él. En estos ejemplos el sistema electródico de chispas 91 comprende electrodos 87 y 88 que consisten de boruro de lantano (LaB_6) que es suficientemente conductor para dejar pasar la corriente de las descargas de chispas (fig. 4). El espacio de chisporroteo entre los electrodos 87 y 88 es 8 mm.

25

En la tabla que sigue a continuación se dan los valores de resistividad del silicio tipo p depositado sobre el soporte de silicio de tipo n 153 (fig. 6) en ohm cm. cuando se usan los valores que se indican de capacitancia del elemento capacitivo 114 (fig. 5) y las frecuencias de pulsos de las descargas de chispas.

30

298807



T A B L A

5	Capacitancia en pF	10	100	600
	Frecuencia de pulsos en pulsos por seg.			
10	2	-	3	0,2
	20	2,3	0,3	0,04
	180	0,6	0,07	0,014

15

La tabla muestra claramente que la resistividad disminuye cuando aumenta la capacitancia del elemento capacitivo que deriva los electrodos del sistema electrónico de chispas y aumenta la frecuencia de pulsos de las descargas de chispas entre los electrodos.

20

También debe mencionarse que los otros parámetros pueden tener una influencia sobre la resistividad, tales como la composición de los electrodos de chispas que comprende un agente dopador especial. Así cuando se usa fósforo de indio (InP) como material de los electrodos de chispas en lugar de silicio con 0,1% de fósforo, en los métodos antes descritos de deposición de silicio dopado con fósforo, las resistividades del silicio en general, serán menores. La variación del contenido del compuesto semiconductor volátil en la

25

30

2988



mezcla gaseosa también influirá sobre la resistividad del material semiconductor que es depositado. Resulta
rá claro que un aumento de este contenido en los procesos descritos con referencia a la fig. 1 tendrá a
5 aumentar la resistividad. Sin embargo, se ha encontrado que el aumento del contenido de tetracloruro de silicio de la mezcla gaseosa usada en el método descrito con referencia a la fig. 2, tiende a producir una
disminución substancial de la resistividad del silicio
10 dopado depositado.

En general, los últimos parámetros mencionados pueden ser mantenidos fácilmente a un valor fijo, de modo que la resistividad del material tratado o depositado es controlada por la frecuencia de pulsos y la
15 capacitancia de derivación del generador para las descargas de chispas.

Como alternativa, mediante descargas de chispas sobre un sistema electródico de chispas que contiene el material dopador puede ser evaporado este material
20 en pequeñas cantidades en vacío, actuando las partículas de vapor formadas sobre un semiconductor. La fig. 3 muestra esquemáticamente un dispositivo en que sobre un soporte que consiste, por ejemplo de un miembro de material semiconductor monocristalino puede ser depositado material semiconductor dopado desde el estado
25 de vapor, en vacío, siendo vaporizados los materiales dopadores mediante descargas de chispas sobre uno o más sistemas electródicos de chispas y siendo depositado simultáneamente sobre el soporte. En la fig. 3
30 una cámara 60, adaptada para ser evacuada por medios



no mostrados, está indicada esquemáticamente por líneas punteadas, cámara que contiene un bloque calefactor 61 que puede consistir, por ejemplo, de tantalio y está adaptado para ser calentado por medio de un alambre de resistencia aislado 62, conectado a una fuente de corriente variable (no mostrada) en el exterior de la cámara 60. Un crisol 63 de material refractario, por ejemplo de grafito que contiene un semiconductor 64, por ejemplo germanio o silicio, que debe ser depositado desde la fase de vapor, está dispuesta en una depresión del bloque calefactor. Un soporte 65, por ejemplo un disco de material semiconductor monocristalino, por ejemplo germanio o silicio, está dispuesto sobre un soporte 66 por encima del crisol 63. El soporte 65 puede ser calentado por medio de una hélice calefactora 67 conectada a una fuente de corriente (no mostrada) en el exterior de la cámara 60. A cada lado del bloque calefactor 61 está dispuesto un sistema electródico de chispas 68, 69, respectivamente, conteniendo materiales dopadores los electrodos 70, 71 y 72, 73 respectivamente de los sistemas electródicos de chispas.

Por ejemplo, los electrodos 70 y 71 pueden consistir de antimonio y los electrodos 72 y 73 de aluminio. Los electrodos de cada sistema electródico de chispas están conectados a un generador (no mostrado) de tensiones pulsantes de frecuencia ajustable, por ejemplo, del tipo descrito precedentemente con referencia a la fig. 5. El soporte 65 puede ser calentado por medio de la hélice calefactora 67 a una temperatura ade-

298807



cuada para el proceso de deposición desde la fase de vapor pero inferior que el punto de fusión del material del soporte y del semiconductor que debe ser depositado desde la fase de vapor. Después de evacuación de la cámara 60, el alambre de resistencia 62 es excitado de modo que el bloque calefactor 61 y el crisol 63 son calentados a una temperatura tal, que el semiconductor 64 funde y consecuentemente se evapora, siendo depositada una capa 74 de material semiconductor sobre el soporte 65. Los sistemas electródicos de chispas están dispuestos de modo que las partículas evaporadas del semiconductor fundido que viajan a lo largo de caminos rectos partiendo del semiconductor fundido, no pueden ser depositadas sobre los electrodos de los sistemas electródicos de chispas, dado que el crisol 63 y el bloque calefactor 61 protegen los sistemas electródicos de chispas. Durante el proceso de deposición desde la fase de vapor pueden ser producidas descargas de chispas, por ejemplo, sobre uno de los sistemas electródicos de chispas con el resultado que son vaporizadas pequeñas cantidades de material dopador de este sistema electródico de chispas y una pequeña cantidad de este material dopador es incorporada en el semiconductor que está siendo depositado sobre el soporte. Cuando los electrodos 70 y 71 contienen un donador y los electrodos 72 y 73 contienen un aceptor, pueden ser producidas alternativamente descargas de chispas sobre el sistema electródico de chispas 68 y sobre el sistema electródico de chispas 69 de modo que son depositadas sobre el soporte capas alternadas de tipos

298807



de conductividad opuestos. La conductividad de tales capas depende de la frecuencia de las descargas de pulso entre los electrodos de cada uno de los sistemas electródicos de chispas.

5 Obviamente en tal proceso de deposición desde la fase de vapor en vacío, pueden usarse varios sistemas electródicos de chispas con electrodos que consisten del mismo material por ejemplo de la manera antes descrita.

10 Aunque las realizaciones descritas, a título de ejemplo solamente, se refieren a la deposición de material semiconductor dopado sobre un soporte, la invención obviamente puede aplicarse también a otros métodos de dopado de semiconductores, como se ha mencionado precedentemente, sin alejarse del alcance de la
15 presente invención.

 La presente invención permite la fabricación de cuerpos de material semiconductor en que el dopado con uno o más materiales dopadores y la distribución de los
20 mismos pueden ser exactamente adaptados a las propiedades deseadas de los dispositivos semiconductores que incluyen tales cuerpos, tales como transistores, diodos, foto-células y elementos de circuito miniatura más complejos construidos de un único cuerpo semiconductor que contiene partes con diferentes funciones y son
25 llamados en la literatura "circuitos sólidos".

 Debería mencionarse además que es conocido que no solamente semiconductores elementales tales como germanio y silicio, sino también compuestos semiconductores, tales como compuestos del tipo A^{III}B^V, pueden ser depo-
30



los siguientes:

5 1.- Método de producción de material semiconduc
tor dopado en que uno o más materiales dopadores son
convertidos en vapor o gas y subsecuentemente agrega-
dos a un semiconductor, caracterizado porque tal mate
rial dopador es convertido en vapor o gas con el uso
de al menos un sistema electrónico de chispas que con
tiene el material dopador, siendo producidas las des-
cargas de chispas entre los electrodos del sistema elec
trónico de chispas.
10

15 2.- Método de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque descargas de pulsos de frecuen-
cia ajustable son producidos entre los electrodos del
sistema electrónico de chispas.

3.- Método de acuerdo con la reivindicación 2,
caracterizado porque después de cada descarga de pul-
sos los electrodos son temporariamente puestos en cor
to-circuito.

20 4.- Método de acuerdo con cualquiera de las rei-
vindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza
un electrodo del sistema electrónico de chispas, uno
de cuyos electrodos por lo menos contiene además del
material dopador al menos un otro constituyente que
substancialmente no es vaporizado durante la descarga
de chispas.
25

30 5.- Método de acuerdo con cualquiera de las rei-
vindicaciones 1 a 4, caracterizado porque al menos un
electrodo del sistema electrónico de chispas contiene
además del material dopador al menos un otro constitu-
yente que substancialmente no influencia las propieda



des del semiconductor que debe ser dopado.

5 6.- Método de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque este otro constituyente consiste del mismo material que el semiconductor que debe ser dopado.

10 7.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones que anteceden, caracterizado porque se utiliza un sistema electródico de chispas que contiene un compuesto de material dopador con al menos un otro constituyente.

8.- Método de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque el compuesto es eléctricamente conductor y al menos un electrodo consiste de este compuesto.

15 9.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado porque se utiliza un sistema electródico de chispas uno de cuyos electrodos por lo menos comprende un núcleo eléctricamente conductor y un recubrimiento que contiene el material dopador.

20 10.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque al menos un sistema electródico de chispas es derivado por un elemento capacitivo con una capacitancia que es discontinuamente variable entre varios valores fijos.

25 11.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones que anteceden, caracterizado porque se usan al menos dos sistemas electródicos de chispas que contienen el mismo material dopador.

30 12.- Método de acuerdo con la reivindicación 11,

293807



caracterizado porque cada uno de los sistemas electródicos de chispas que contiene el mismo material dopador es derivado por un elemento capacitivo separado, siendo diferentes los valores de capacitancia de estos elementos.

5

13.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones que anteceden, caracterizado porque se usan al menos dos sistemas electródicos de chispas que contienen materiales dopadores diferentes, siendo el material dopador en al menos un sistema electródico de chispas un donador y siendo un aceptor en al menos un otro sistema electródico de chispas para el semiconductor que debe ser dopado.

10

14.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones que anteceden, caracterizado porque el semiconductor que debe ser dopado es sometido a un tratamiento de fusión y el material dopador convertido en vapor o gas es disuelto en el semiconductor fundido.

15

15.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el material dopador convertido en vapor o gas es difundido en un cuerpo que consiste de un semiconductor que debe ser dopado.

20

16.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el semiconductor y el material dopador son depositados simultáneamente sobre un soporte desde la fase de vapor.

25

17.- Método de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque el soporte consiste de un material semiconductor monocristalino.

30

298807



18.- Método de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque el soporte consiste del mismo semiconductor que el semiconductor que está siendo depositado sobre el soporte.

5 19.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones que anteceden, caracterizado porque el sistema o sistemas electródicos de chispas y el semiconductor que debe ser dopado están encerrados en una cámara evacuada, el material dopador es vaporizado en
 10 esta cámara por una descarga o descargas de chispas y el material dopador vaporizado es incorporado en el semiconductor que debe ser dopado.

15 20.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque la descarga de chispas es producida en un gas al menos uno de cuyos constituyentes es capaz de formar un compuesto volátil con el material dopador.

20 21.- Método de acuerdo con la reivindicación 20, caracterizado porque el gas es hecho fluir a lo largo del sistema electródico de chispas y luego hacia el área en que el semiconductor es dopado.

25 22.- Método de acuerdo con la reivindicación 20 ó 21, en que los electrodos utilizados contienen otros constituyentes además del material dopador, caracterizado porque dichos otros constituyentes son incapaces de formar compuestos volátiles con los constituyentes del gas durante las descargas de chispas.

30 23.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, caracterizado porque el material dopador es capaz de formar un híbrido volátil y el gas

298807



contiene hidrógeno.

5 24.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, caracterizado porque el material dopador es capaz de formar un haluro volátil y el gas contiene un halógeno en un compuesto halógeno.

25.- Método de acuerdo con la reivindicación 23 ó 24, para producir un germanio o silicio tipo p, caracterizado porque se usa un sistema electródico de chispas que contiene boro.

10 26.- Método de acuerdo con la reivindicación 25, caracterizado porque al menos un electrodo del sistema electródico de chispas comprende un núcleo de tungsteno, tantalio o molibdeno y un recubrimiento de boro.

15 27.- Método de acuerdo con la reivindicación 23, para producir un germanio o silicio tipo n, caracterizado porque se usa al menos un sistema electródico de chispas que contiene arsénico.

20 28.- Método de acuerdo con la reivindicación 23, para producir germanio o silicio tipo n, caracterizado porque se usa al menos un sistema electródico de chispas que contiene fósforo.

29.- Método de acuerdo con la reivindicación 27 ó 28, caracterizado porque el sistema electródico de chispas contiene un arseniuro o un fosfuro.

25 30.- Método de acuerdo con la reivindicación 29, caracterizado porque al menos un electrodo consiste del arseniuro o fosfuro de al menos uno de los metales aluminio, galio e indio.

30 31.- Método de acuerdo con la reivindicación 24, para producir germanio o silicio tipo n caracterizado

298807



porque se usa al menos un sistema electródico de chispas uno de cuyos electrodos al menos, consiste de antimonio.

5 32.- Método de acuerdo con la reivindicación 24, para producir germanio o silicio tipo p, caracterizado porque se usa al menos un sistema electródico de chispas, al menos uno de cuyos electrodos consiste de aluminio.

10 33.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24 y cualquiera de las reivindicaciones 20 a 32, caracterizado porque el compuesto o compuestos volátiles del material o materiales dopadores, compuesto o compuestos que son formados por la descarga de chispas, son mezclados en la forma de un gas o vapor con al menos un compuesto gaseoso o vapo-
15 roso del semiconductor que debe ser dopado o sus componentes, siendo depositado el material semiconductor dopado sobre un soporte desde la mezcla, por descomposición de dichos compuestos.

20 34.- Método de acuerdo con la reivindicación 33, caracterizado porque la descarga de chispas es producida en un gas que ya contiene un compuesto o compuestos volátiles del semiconductor o de al menos uno de sus componentes.

25 35.- Método de acuerdo con la reivindicación 34, para producir silicio o germanio dopado, caracterizado porque el gas hecho fluir a lo largo de un sistema electródico de chispas que contiene un compuesto de cloro volátil de silicio o germanio.

30 36.- Un método para producir materiales semicon-

298807



ductores dopados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

5

La presente Memoria consta de cuarenta y siete hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 1 AGO. 1964

P. A.

[Handwritten signature]
Alberto de Ezaburo
Por Poder

298807

203807

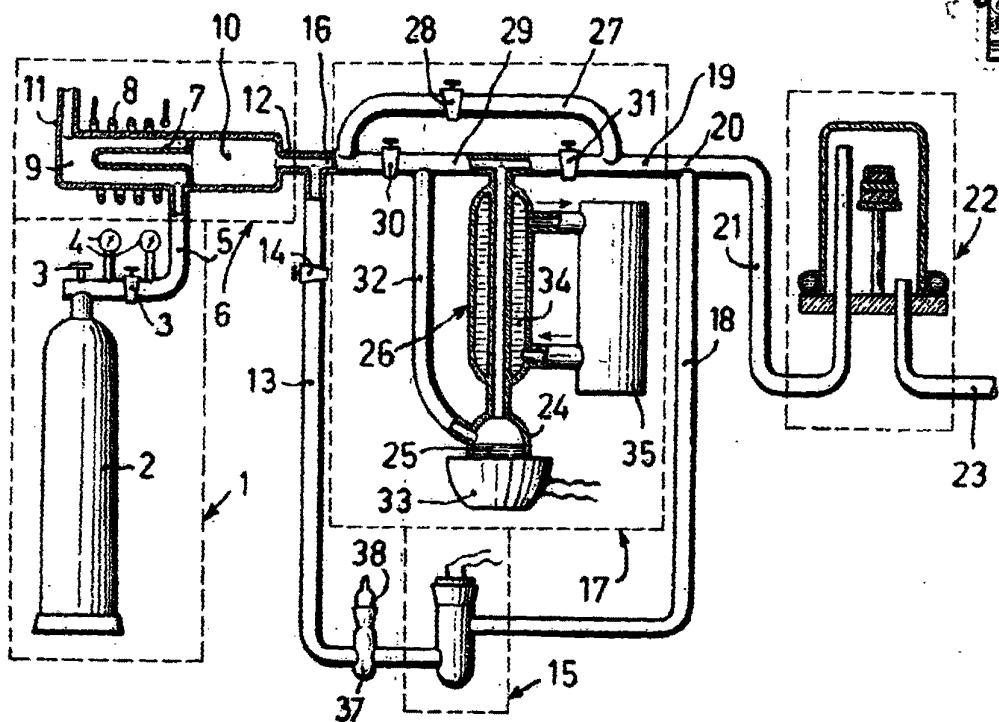


FIG. 1

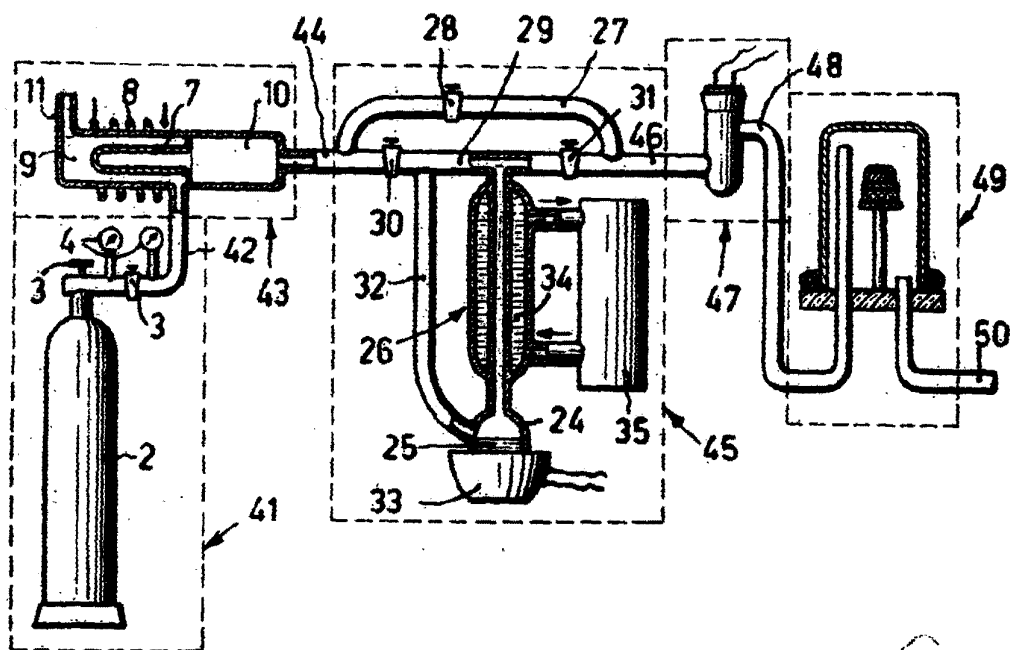


FIG. 2

Alberto de Eizaburu
Pat. Ind. y Comercio

293807

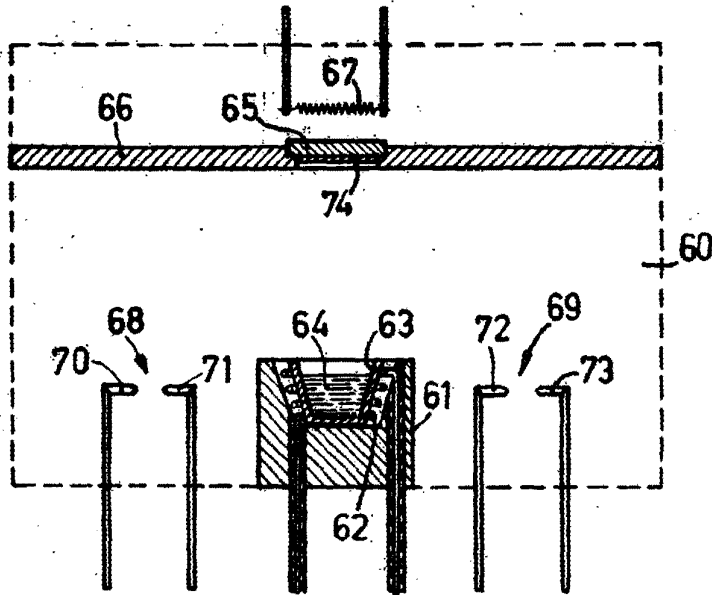


FIG. 3

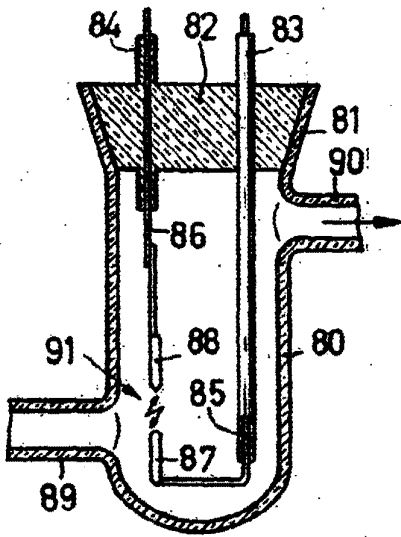


FIG. 4

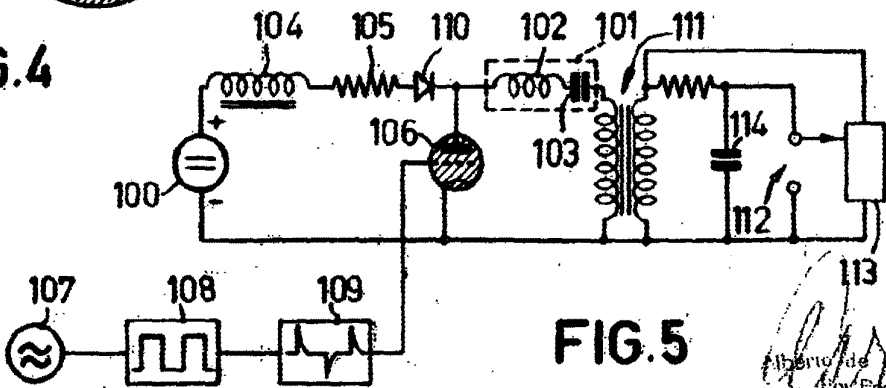


FIG. 5

Albertus de Gijzen
Inventor

2 388 07

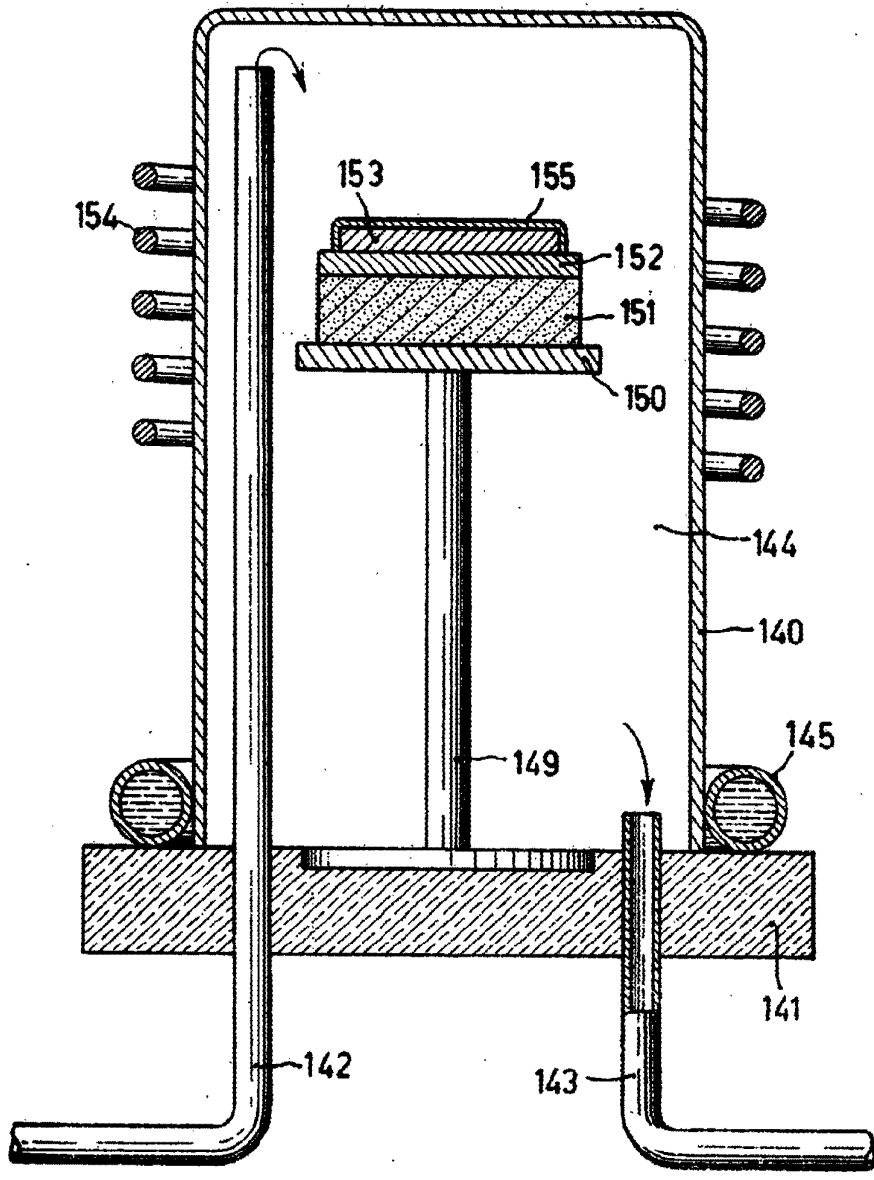


FIG. 6

Handwritten signature or mark in the bottom right corner of the drawing area.