

302727

P.- 27.343

PH 18361 A

10 1964 304

Rehecha I



302727

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el día 1 de agosto de 1.964, con el núm. 302.727

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, Holanda, por:

"APARATO DE PRODUCCION DE MATERIAL SEMICONDUCTOR DOPADO"

La invención se refiere a un método de producción 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 aceptores, 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 difundiendo el material dopador en el semiconductor. También



10

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 electródicos, semiconductores, tales como transistores, diodos y foto-células.

En tales sistemas electródicos se requiere generalmente que los materiales dopadores estén presentes en concentraciones exáctamente 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 exáctamente como sea posible y, si fuera deseable, que sea variable. Las concentraciones de los materiales dopadores 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 depo

302727



sitada a un valor minúsculo exáctamente 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 exáctamente determinado. Además, en ambos casos, frecuentemente es deseable para el suministro de una substancia dopadora que debe ser exáctamente variable durante el tratamiento. Esto no puede ser efectuado fácilmente con las técnicas conocidas.

5

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 material 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 resultante 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 puede ser controlada regulando o variando la separación 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 chispor-

15

20

25

30



18

5 rroteo. Aunque este método conocido hace posible producir mezclas gaseosas con concentraciones bajas de materiales dopadores, él requiere un ajuste muy exacto de dichas separaciones. Además, cuando se usan instalaciones cerradas, que generalmente son necesarias para excluir impurezas at-  
mosféricas indeseables, el ajuste y la variación de dichas separaciones durante el proceso es comparativamente complicado.

10 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 electrodico de chisporroteo. De acuerdo con la invención un material dopador es llevado al estado de vapor o  
15 al estado gaseoso con el uso de al menos una instalación electrodica de chisporroteo que contiene el material dopador, siendo producidas descargas de chispas entre los electrodos del sistema electrodico de chisporroteo. Preferiblemente son producidas descargas de impulsos de frecuencia ajustable entre los electrodos del sistema electrodico de chisporroteo. Después de cada descarga de impulsos los electrodos preferentemente son puestos temporalmente en corto-circuito.

20 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.

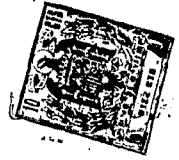
30 En el sistema electrodico de chisporroteo utili

302727



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

5                   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  
10                   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  
15                   ejemplo, del mismo semiconductor que el semiconductor que debe ser dopado. Además puede elegirse otro constituyente que substancialmente no es vaporizado en la descarga de chispas y/o por otras razones no puede alcanzar el  
20                   área en que es dopado el semiconductor. El material dopador también puede estar presente en el sistema electródico de chisporroteo en la forma de un compuesto con uno o  
25                   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 mismo suficientemente conductor para ser usado como  
30                   el material electródico o puede ser mezclado con otros



constituyentes. Al menos un electrodo del sistema electró-  
dico de chisporroteo puede comprender también un núcleo  
conductor, que puede consistir de uno o más constituyen-  
tes o componentes que por las razones antes mencionadas  
5 no afectan las propiedades del semiconductor que debe ser  
dopado, y un recubrimiento que contiene el material dopa-  
dor. No es necesario que el material dopador esté presen-  
te en todas las partes de los electrodos, sino que es su-  
ficiente que esté presente en el material del electrodo  
10 en el área en que las chispas inciden sobre el electrodo.

Además es posible usar más de un sistema elec-  
tródico de chisporroteo, conteniendo cada sistema electró-  
dico de chisporroteo un material dopador diferente. A fin  
de aplicar tanto cantidades grandes como cantidades peque-  
15 ñas del material dopador y regular estas cantidades con  
un grado de exactitud elevado, pueden usarse dos o más  
sistemas electródicos de chisporroteo que contienen el  
mismo material dopador.

La cantidad de material dopador que es converti-  
20 da en vapor o gas con cada descarga de chispas depende  
también de la cantidad de carga eléctrica que en una des-  
carga 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 para-  
25 lelo con el sistema electródico de chisporroteo. Un ele-  
mento capacitivo de una válvula de capacitancia determina-  
da puede ser conectado en paralelo con el sistema electró-  
dico de chisporroteo. Cuando se usan dos o más sistemas  
electródicos de chisporroteo que contienen el mismo mate-  
30 rial dopador el valor de capacitancia del elemento capaci-



tivo 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. Esta 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 componente cuyo compuesto con el material dopador es volátil. La descarga produce no solamente la vaporización del material dopador sino también la activación 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 una 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 semicon-



ductor que debe ser dopado puede ser calentado ya sea du-  
rante la etapa de deposición o subsecuentemente. En el  
primer caso el material dopador puede ser directamente di-  
fundido en el material sólido y/o, cuando el material se-  
5 miconductor 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  
10 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-  
15 ticularmente a fin de obtener un material semiconductor  
de alta resistencia de un tipo de conductividad determina-  
do, puede agregarse una cantidad exactamente controlada  
de material dopador a una cantidad de material fundido.

Se ha encontrado que la invención es particular-  
20 mente adecuada para ser usada en la deposición de un mate-  
rial semiconductor dopado sobre un soporte, desde la fa-  
se 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 deposi-  
25 tado sobre el mismo una orientación cristalina predetermi-  
nada, por ejemplo, la misma orientación cristalina que el  
soporte, si el material del soporte y el material deposi-  
tado son isomorfos, por ejemplo si consisten del mismo se-  
miconductor. La deposición puede realizarse desde la fase  
30 de vapor en vacío o por descomposición de compuestos ga-



seosos. 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 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 princi-



pal. 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  
5 sino también hace posible variar fácilmente la dosificación durante la deposición, por ejemplo variando la frecuencia de las descargas de impulsos sobre el sistema  
electrónico de chisporroteo, y también dos o más materiales dopadores pueden ser depositados fácilmente ya sea  
10 simultáneamente o en sucesión, en las dosis deseadas, usando varios sistemas electrónicos de chisporroteo que contienen materiales dopadores diferentes y produciendo descargas de chispas sobre dichos sistemas electrónicos de chisporroteo de manera simultánea o alternativa, respectivamente.  
15

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  
20 un crisol y medios para calentar el crisol, uno o más sistemas electrónicos de chisporroteo. Estos sistemas electrónicos de chisporroteo preferentemente están blindados con respecto a las partículas de vapor que salen del semiconductor calentado.  
25

Cuando un material semiconductor dopado es depositado por descomposición térmica una corriente gaseosa puede ser hecha fluir a lo largo de un sistema electrónico de chisporroteo que contiene un material dopador, siendo  
30 la composición del gas tal que al menos uno de sus



5 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 gaseo-  
 10 sa 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 deposi-  
 15 ción de un material semiconductor dopado. A fin de cam-  
 biar el grado de dosificación del material dopador no es  
 necesario cambiar la relación entre las corrientes gaseo-  
 sas que deben ser mezcladas sino que es suficiente cam-  
 biar la frecuencia de las descargas de impulsos sobre el  
 20 sistema electródico de chisporroteo con el resultado de  
 una mayor exactitud y reproducibilidad de la dosificación.  
 Además se ha encontrado que las corrientes de gas no de-  
 ben necesariamente ser mezcladas. Un gas que contiene el  
 compuesto o compuestos volátiles del semiconductor o de  
 25 sus componentes puede ser hecho fluir directamente a lo  
 largo del sistema electródico de chisporroteo. Aunque par  
te de dicho compuesto o compuestos volátiles puede descom-  
 ponerse, esta cantidad es tan pequeña que la concentra-  
 ción o concentraciones del compuesto o compuestos en el gas  
 30 substancialmente no son reducidas por la descarga de chis  
pas. Si debe ser depositado un semiconductor que consiste  
 en sí mismo de un compuesto o un cristal mixto, un com-  
 puesto volátil de uno de los componentes del semiconduc-  
 tor puede ser hecho fluir a lo largo del sistema electró-  
 dico de chisporroteo.

302727



La invención será descripta a continuación más detalladamente con referencia a los dibujos esquemáticos que se acompañan y a realizaciones dadas a título de ejemplo.

5 Las figs. 1, 2 y 3 muestran esquemáticamente aparatos usados para depositar un material semiconductor sobre un soporte, proceso en que al menos un material dopador puede ser convertido en vapor o gas y puede ser depositado sobre un soporte junto con el semiconductor.

10 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.

15 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 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 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 aproxima-

20  
25  
30



madamente 10 atmósferas 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. Desde la instalación purificadora 6 el hidrógeno es transportado a través de un caño 12 y luego es dividido, siendo suministrados aproximadamente  $175 \text{ cm}^3$  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 embar-  
go, durante el funcionamiento normal del dispositivo este  
caño en derivación es cerrado por medio de una válvula 28.  
5 Durante el funcionamiento normal del dispositivo el hidró-  
geno que sale del caño 16 fluye a través de un caño 29,  
siendo abiertas las válvulas 30 y 31 incluídas en este ca-  
ño. Un caño 32, ramificado desde el caño 29, comunica con  
10 el frasco 24 que contiene tetracloruro de germanio. Los  
caños 29 y 32 están dimensionados de modo que una centési-  
ma parte de la corriente gaseosa suministrada a través  
del del 16 fluye a través del caño 32, siguiente el resto  
a través del caño 29. Por medio de un calefactor a resis-  
tencia 33 el frasco 24 es eléctricamente calentado a una  
15 temperatura superior a 25°C pero que no excede el punto  
de ebullición del tetracloruro de germanio (aproximadamen-  
te 83°C) de modo de dar a la presión de vapor de tetraclor-  
uro de germanio en el gas que fluye a través del frasco,  
un valor superior a la presión de vapor a 25°C. La mezcla  
20 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 aproxi-  
25 madamente 25°C, el tetracloruro de germanio se condensa  
parcialmente y refluye a frasco 24, mientras que la mez-  
cla gaseosa en la parte superior del condensador consis-  
te de hidrógeno saturado con vapor de tetracloruro de ger-  
manio con una presión de vapor parcial de aproximadamente  
30 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 un caño 19.

5 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 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 8 mm. 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

10

15

20

25

30



18 NOV.

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 composición 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.

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

332727



a la red generadora de impulsos 101 a través de una reacc-  
tancia 104, un diodo de carga 110 y un resistor 105. En-  
tre la unión del diodo de carga 110 y la red generadora de  
impulsos 101 y el terminal a masa de la fuente de corrien-  
te continua 100 está conectado un tubo de descarga gaseosa  
5 106 controlado a grilla normalmente bloqueado, que es vuel-  
to conductor por impulsos de corriente aplicados a su gri-  
lla. Los mencionados impulsos de corriente son producidos  
por un oscilador de baja frecuencia 107 cuya frecuencia  
10 es ajustable y variable. La tensión alterna sinusoidal  
producida por este oscilador es convertida por un conver-  
sor 108 en una tensión alterna de forma rectangular. Una  
tensión alterna pulsante es obtenida de esta tensión cua-  
drada por medio de una red diferenciadora 109 y es aplica-  
15 da a la grilla del tubo de descarga gaseosa 106. La red  
generadora de impulsos 101 está conectada al devanado pri-  
mario de un transformador de impulsos 111. Un sistema  
electrónico de chisporroteo 112, por ejemplo el sistema  
electrónico de chisporroteo del dispositivo de la fig. 4,  
20 está conectado en paralelo con el devanado secundario del  
transformador de impulsos 111. El sistema electrónico de  
chisporroteo 112 es derivado también por un elemento capa-  
citativo 114, que puede ser uno o varios capacitores fijos  
variables que pueden ser conectados en el circuito simul-  
25 tánea o separadamente y pueden estar conectados en parale-  
lo entre sí para hacer posible que la capacitancia sea  
producida a varios valores fijos y que preferentemente  
tienen valores de capacitancia diferentes.

30 Cuando un impulso de control de polaridad posi-  
tiva es aplicado a la grilla de control del tubo de des-



carga 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 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.

Quando 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 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 sumi-



nistrada a través de un caño 21 a un dispositivo que es  
mostrado esquemáticamente por un marco 22 de líneas puntea  
das y sirve para depositar germanio dopado sobre un sopor  
te, siendo descargado el gas exhausto desde este disposi  
5 tivo a través de un caño 23.

El dispositivo 22 para depositar un semiconductor  
dopado sobre un soporte puede ser diseñado de la mane  
ra mostrada en la figura 6. El mismo comprende una cam  
pana 140 hecha de cuarzo vítreo y unido por medios (no mos  
10 trados) de una manera herméticamente sellada a una base  
141 a través de la cual son hechos pasar un caño de entra  
da 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 sa  
lida de gas 143 en la parte inferior de un espacio 144 en  
15 cerrado por la campana 140 y la base 141. Un tronco de  
cuarzo vítreo 149 al que está horizontalmente asegurada  
una placa de cuarzo vítreo 150, está montado, verticalmen  
te sobre la base 141.

La placa 150 soporta un disco 151 de grafito.  
20 El disco 151 soporta una oblea 152 de germanio muy puro.  
La oblea soporta al soporte 153 sobre el cual debe ser de  
positado germanio desde la fase gaseosa por descomposición.  
El soporte puede ser una oblea de germanio monocristalino.  
Al nivel de la placa 150, el disco 151 y las obleas 152 y  
25 153, la campana 140 está rodeada por una bobina de alta fre  
cuencia 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.

30 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 soporte 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.

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

En una realización, en el dispositivo de la figura 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 contie-



ne 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 descados.

5 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.

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

15 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.

25 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 se-

30



gundo en la instalación electródica de chispas 91 <sup>18</sup> <sup>20</sup> <sup>21</sup>  
elemento capacitivo 114 (figura 5) de 100 pF, una capa de  
germanio 155 con una resistencia específica de 0,5 ohm es  
depositada sobre una oblea de germanio 153 de germanio de  
5 tipo n (figura 6).

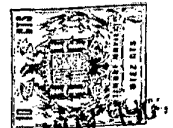
Como alternativa germanio de tipo n puede ser  
depositado sobre un soporte 153 que consiste, por ejemplo,  
de germanio de tipo p usando un sistema electródico de chis  
pas 91 (fig. 4) que contiene un donador, por ejemplo, con  
10 electrodos 87 y 88 que contienen un fosforo o un arseniuro  
y puede consistir, por ejemplo de arseniuro o fosforo de  
indio, galio o aluminio. Debería mencionarse que se ha en  
contrado que durante las descargas de chispas substancial  
mente no es arrastrado compuesto volátil de indio, galio  
15 o aluminio por la corriente gaseosa, mientras que arsénico  
o fósforo en la forma del hidruro relevante, es agrega  
do 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 lleva-  
20 do 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 cuer-  
po semiconductor que debe ser depositado en la forma de  
25 un compuesto gaseoso. En el aparato de la fig. 2, compo-  
nentes similares están indicados por los mismos números  
de referencia que los usados en la figura 1.

De una manera similar a la descripta preceden-  
temente con referencia a la fig. 1, es conducido hidrógeno  
30 desde un depósito indicado por un marco 41 de líneas pun-



teadas por ejemplo un cilindro de hidrógeno 2, a través  
de un caño 42 a una instalación purificadora que está in-  
dicada esquemáticamente por un marco 43 de líneas puntea-  
das y puede ser un filtro de paladio de la clase preceden-  
5 tenente descripta. 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  
10 vapor de cloruro de silicio al hidrógeno gaseoso. Este  
dispositivo puede ser diseñado de la manera descripta pre-  
cedentemente 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 ca-  
15 ño 32. El frasco contiene tetracloruro de silicio puro lí-  
quido ( $\text{SiCl}_4$ ) que es calentado a una temperatura superior  
a  $40^\circ\text{C}$  pero no superior a su punto de ebullición (aproxima-  
damente  $60^\circ\text{C}$ ) de modo que se da a la presión de vapor  
del tetracloruro de silicio absorbido por el gas que cir-  
20 cula a través del frasco 24 un valor superior a la pre-  
sión de vapor a  $40^\circ\text{C}$ . En este caso agua a  $40^\circ\text{C}$  circula a  
través del termostato 35 y la camisa de agua 34 del con-  
densador a reflujo 26. Parte del vapor de cloruro de sili-  
cio es condensado en el condensador a reflujo 26 y circu-  
25 la 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 tra-  
vés del caño 29. Esta mezcla de hidrógeno en exceso evi-  
30 ta que el tetracloruro de silicio se condense sobre el



18 NOV 1956

condensador a reflujo. La mezcla gaseosa resultante contiene aproximadamente 1,2% en volumen de tetracloruro de silicio, siendo el resto hidrógeno.

5 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  
10 electródico de descarga de chispa, conteniendo 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  
15 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  
20 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  
25 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,  
30

38

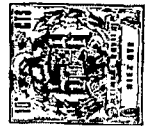


18 NOV 1944

5 produciendo una reacción con el material electrodico con  
la formación de un cloruro volátil del material dopador en  
el material electrodico. También puede formarse y deposi-  
tarse silicio libre en el recipiente 80, sin embargo su  
10 cantidad es tan pequeña que la proporción de vapor de si-  
licio en la mezcla gaseosa permanece substancialmente 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  
15 chispas 91, es descargada a través del caño 90.

A través del caño 48 (fig. 2) esta mezcla gaseo-  
sa es hecha pasar a un dispositivo que está esquemática-  
mente indicado en la fig. 2 por un marco 49 de líneas pun-  
teadas y sirve para depositar el silicio dopado sobre un  
20 soporte. Este dispositivo 49 puede ser diseñado de la ma-  
nera 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 suminis-  
trada a través del caño 48 (fig. 2), circula a través del  
caño 142 (fig. 6) hacia la cámara 144 y fluye a lo largo  
25 del soporte 153, siendo depositada una capa de silicio do-  
pado 155 a una velocidad de crecimiento en la dirección  
del espesor, de aproximadamente 1 micrón por minuto, des-  
pués de lo cual la corriente gaseosa a través del caño  
143 sale del dispositivo de la fig. 6 y es descargada a  
30 través de un caño 50 (fig. 2). La concentración del mate-



18

rial 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).

5 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:

10 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  
15 114 de 100 pF, 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.  
20 Si son producidas 20 descargas de impulsos en el sistema electródico 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.  
25

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

392727



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 aun considerablemente mayor que la energía de la descarga de chispas en cada pulso, por ejemplo, aproximadamente 10 veces más grande. Se ha encontrado ahora que la deposición de material semiconductor sobre 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 del conductor de suministro de corriente

302727



inmediatamente después de cada descarga de chispas. Para este fin, en la disposición de circuito para producir descargas de chispas pulsantes descripta 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 subsiguiente 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 chispas. 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 que parte del material dopador absorbido en el gas por la descarga de chispas, sea depositado nuevamente sobre los electrodos.

De acuerdo con otra realización del método descripto precedentemente con referencia a la fig. 2, se usa un dispositivo como el descripto 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 (figura 5) 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 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. 6) una capa 155 de silicio de tipo n con una resistencia específica de 0,5 Ohm.cm.

15 Aunque en la realización descrita con referencia a las figs. 1 y 2 se ha descrito solamente un sistema electródico de chisporroteo único que contiene 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 un recipiente que contiene varios sistemas electródicos 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. 2), 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 varios mate-



18

5 riales dopadores a la corriente gaseosa ya sea simultánea  
o sucesivamente, por ejemplo un donador y un aceptor en se-  
rie o un aceptor y un donador en serie, de modo que pueden  
ser depositadas sobre un soporte en sucesión, capas de ti-  
pos de conductividad diferentes. Controlando el número de  
10 descargas de pulsos sobre cada sistema electródico de  
chispas puede darse a cada capa de un tipo de conductivi-  
dad determinado, una resistencia específica predetermina-  
da o aun una variación predeterminada de la resistencia  
15 específica en la dirección del espesor.

Debería mencionarse además que para llevar a la  
práctica el método precedentemente descrito no es necesari-  
o conocer la concentración final del compuesto volátil  
del material dopador en la mezcla gaseosa. Esta concentra-  
15 ción es tan pequeña que no puede ser fácilmente determina-  
da. Cuando se usa un generador de chispas determinado,  
con un valor de capacitancia determinado del elemento ca-  
pacitivo conectado en paralelo con el sistema electródico  
de chispas, se usa un sistema electródico de chispas de-  
20 terminado que comprende electrodos y una corriente gaseo-  
sa determinada de composición determinada, es suficiente  
determinar la dependencia de la resistencia específica de  
una capa de material semiconductor depositado con respec-  
to a la frecuencia de las descargas de pulso en un apara-  
25 to determinado y una realización determinada del método.

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 do-  
pado en el material semiconductor que debe ser depositado  
30 o ser producido de alguna otra manera, pueden usarse va-

302727



rios 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.

En la mayoría de los ejemplos se muestra la influencia de la capacitancia del elemento capacitivo que deriva al sistema electródico de chispas, sobre la conductividad del silicio aplicado como una capa sobre un soporte.

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 aparato 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 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.

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 disyuntor de gatillo monoestable 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.

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 silicio dopado con 0,1% en peso de fósforo (figura 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.

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.

En el segundo de estos ejemplos el elemento ca-



pacitivo es ajustado a una capacitancia de 600 pF, siendo la resistividad del silicio de tipo n depositado 0,3 ohm. cm.

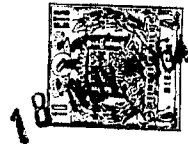
5 En los ejemplos siguientes el soporte de silicio 153 (fig. 6) consiste de silicio tipo n para la deposición de una capa de silicio de tipo p 155 sobre él. En estos ejemplos el sistema electródico de chispas 91 comprende electrodos 87 y 88 que consisten de boruro de lantano ( $LaB_6$ ) que es suficientemente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

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.

20 T A B L A

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

30 La tabla muestra claramente que la resistividad



disminuye cuando aumenta la capacitancia del elemento capacitivo que deriva los electrodos del sistema electródico de chispas y aumenta la frecuencia de pulsos de las descargas de chispas entre los electrodos.

5                   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 fosfuro de indio (InP) como material de los electrodos de  
10                   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 mezcla gaseosa también influirá  
15                   sobre la resistividad del material semiconductor que es depositado. Resultará claro que un aumento de este contenido en los procesos descritos con referencia a la fig. 1 tendrá a aumentar la resistividad. Sin embargo, se ha encontrado que el aumento del contenido de tetracloruro  
20                   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 depositado.

25                   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 capacitancia de derivación del generador para las descargas de chispas.

30                   Como alternativa, mediante descargas de chispas



18 NOV

sobre un sistema electródico de chispas que contiene el material dopador este material puede ser evaporado 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 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 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, con-

302727



18 NOV. 1954

teniendo materiales dopadores los electrodos 70, 71 y 72, 73 respectivamente de los sistemas electródicos de chispas.

5 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  
10 soporte 65 puede ser calentado por medio de la hélice calefactora 67 a una temperatura adecuada 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  
15 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 elec-  
20 tródicos 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  
25 con el resultado que son vaporizadas pequeñas cantidades  
30

302727



18

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 donor y los electrodos 72 y 73 contienen un aceptor, pueden ser producidas alternadamente 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 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.

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 descripta.

Aunque las realizaciones descriptas, 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 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 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 cons-



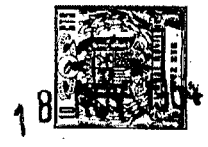
8 NOV 1964

truídos de un único cuerpo semiconductor que contiene partes con diferentes funciones y son llamados en la literatura "circuitos sólidos".

5 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<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, pueden ser depositados sobre un soporte, por ejemplo, por descomposición de compuestos volátiles de los componentes o por deposición desde la fase de vapor. Se apreciará que a fin de do  
10 par tales compuestos semiconductores durante su deposición pueden incorporarse materiales dopadores utilizando la invención. Otro ejemplo de un compuesto semiconductor que puede ser formado por descomposición de compuestos ga  
15 seosos de los componentes, es el carburo de silicio, en que, por ejemplo, puede ser incorporado boro con el uso de la invención.

Se apreciará también que la presente invención permite un ajuste particularmente flexible y exacto y, si  
20 fuera deseable, una variación de la concentración de los materiales dopadores incorporados, especialmente con respecto a las concentraciones minúsculas generalmente desea  
das en la tecnología de semiconductores.

La presente solicitud que corresponde a la pre-  
25 sentada en Holanda, el 19 de abril de 1.963, bajo el número 291.753, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

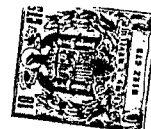
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Aparato de producción de material semiconductor dopado en que uno o más materiales dopadores son convertidos en vapor o gas y subsecuentemente agregados a un semiconductor, caracterizado por que el aparato comprende al menos un sistema electródico de chispas que contiene un material dopador para un semiconductor a ser dopado y medios para producir descargas de chispas entre los electrodos de tal sistema electródico de chispas.

2.- Aparato de acuerdo con el punto 1 caracterizado por que comprende una cámara sellada a prueba de vacío, medios de evacuación de esta cámara, un soporte para el semiconductor que debe ser dopado, medios de calentamiento del semiconductor y uno o más sistemas electródicos de chispas en esta cámara, conteniendo cada sistema electródico de chispas un material dopador para el semiconductor y estando previstos medios para producir descargas de chispas entre los electrodos de tal sistema electródico de chispas.

3.- Aparato de acuerdo con el punto 2 caracterizado por que la cámara a ser evacuada contiene medios para vaporizar un semiconductor, un miembro para soportar un soporte sobre el que el material semiconductor debe ser depositado desde la fase de vapor y medios para calentar este soporte, estando blindados los sistemas electródicos

302727



18 NOV. 1954

de chispas contra las partículas de vapor que salen desde el semiconductor que se vaporiza, que viajan a lo largo de caminos rectos.

5           4.- Aparato de acuerdo con el punto 1 caracteri-  
zado por que está provisto de al menos un recipiente con  
una entrada y una salida para el pasaje de un gas a través  
del recipiente, con al menos un sistema electródico de  
chispas en este recipiente que contiene un material dopa-  
dor para un semiconductor que debe ser dopado, medios pa-  
10       ra hacer pasar un gas a través de este recipiente y me-  
dios productores de descargas de chispas entre los elec-  
trodos del sistema electródico de chispas, y también con  
otro recipiente, a continuación llamado recipiente de do-  
pado, que está provisto con medios dopadores de un semi-  
15       conductor con la ayuda de una mezcla gaseosa obtenida por  
la descarga de chispas y medios transportadores del gas  
que circula desde el recipiente o recipientes que contie-  
nen el sistema o sistemas electródicos de chispas hacia  
el recipiente de dopado.

20           5.- Aparato de acuerdo con el punto 4 para depo-  
sitar material semiconductor dopado sobre un soporte ca-  
racterizado por que el aparato incluye medios adicionado-  
res de uno o más compuestos volátiles del semiconductor o  
de su componente a un gas portador circulante y medios  
25       mezcladores de los compuestos gaseosos del material o ma-  
teriales dopadores formados por descarga de chispas con  
una corriente gaseosa a la que han sido agregados el com-  
puesto o compuestos volátiles del semiconductor o su com-  
ponente y transportar la mezcla al recipiente de dopado  
30       que contiene un miembro que apoya sobre un soporte para

302727



18 NOV 1964

la deposición del semiconductor, estando previstos medios calefactores del soporte.

5                   6.- Aparato de acuerdo con el punto 5 caracterizado por que el aparato incluye un cañón a través del cual un gas portador puede ser hecho fluir a lo largo de medios adicionadores de uno o más compuestos volátiles de un semiconductor que debe ser dopado o de sus componentes, luego pasa por lo menos un recipiente que contiene uno o más sistemas electródicos de chispas cada uno de los cuales contiene un material dopador, y luego al recipiente de dopado.

15                   7.- Aparato de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 6 caracterizado por que los electrodos de cada sistema electródico de chispas están conectados a un generador de pulsos de tensión de frecuencia variable.

                  8.- Aparato de acuerdo con el punto 7 caracterizado por que están presentes medios para cortocircuitar temporalmente los electrodos después de cada descarga de pulsos.

20                   9.- Aparato de acuerdo con el punto 8 caracterizado por que los electrodos de cada sistema electródico de chispas están conectados también a un disyuntor de gatillo monoestable que es llevado hacia el estado conductor por el borde trasero del pulso de descarga de chispas con el resultado que los electrodos son temporariamente puestos en cortocircuito uno con respecto al otro.

30                   10.- Aparato de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 9 caracterizado por que al menos un electrodo del sistema electródico de chispas contiene en adición al material dopador al menos otro constituyente que no es

302727



18 NOV. 1964

sustancialmente vaporizado durante la descarga de chispas.

5 11.- Aparato de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 10 caracterizado por que al menos un electrodo del sistema electródico de chispas contiene en adición al material dopador al menos otro constituyente que sustancialmente no influye en las propiedades del semiconductor que se debe dopar.

10 12.- Aparato de acuerdo con el punto 11 caracterizado por que este otro constituyente consta de un material semiconductor.

15 13.- Aparato de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes caracterizado por que el sistema electródico de chispas contiene un compuesto del material dopador con al menos otro constituyente.

14.- Aparato de acuerdo con el punto 13 caracterizado por que el compuesto es eléctricamente conductor y al menos uno de los electrodos consta de este compuesto.

20 15.- Aparato de acuerdo con cualquiera de los puntos 10 a 13 caracterizado por que al menos un electrodo comprende un núcleo eléctricamente conductor y un revestimiento que contiene el material dopador.

25 16.- Aparato de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 15 caracterizado por que cada sistema electródico de chispas es derivado por un elemento capacitivo de capacitancia variable.

30 17.- Aparato de acuerdo con el punto 16 caracterizado por que la capacitancia de tal elemento está adaptada para ser variada discontinuamente entre diversos valores fijos.

302727



18.- Aparato de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 17 caracterizado por que se usan al menos dos sistemas electródicos de chispas que contienen los mismos materiales dopadores.

5 19.- Aparato de acuerdo con el punto 18 caracterizado por que en el caso de dos o más sistemas electródicos de chispas que contienen el mismo material dopador, cada sistema electródico de chispas es derivado por un elemento capacitivo, siendo diferentes las capacitancias  
10 de los diversos elementos.

20.- Aparato de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 19 caracterizado por que son usados al menos dos sistemas electródicos de chispas que contienen diferentes materiales dopadores.

15 21.- Aparato de acuerdo con cualquiera de los puntos 4 a 6 en el que los electrodos contienen otros constituyentes además del material dopador, caracterizado por que dichos otros constituyentes son incapaces de formar compuestos volátiles con los constituyentes del gas durante las descargas de chispas.  
20

22.- Aparato de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 21 caracterizado por que se usa un sistema electródico de chispas que contiene boro.

25 23.- Aparato de acuerdo con el punto 22 caracterizado por que al menos un electrodo del sistema electródico de chispas comprende un núcleo de tungsteno, tantalio o molibdeno y un revestimiento de boro.

30 24.- Aparato de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 23 caracterizado por que se usa al menos un sistema electródico de chispas que contiene arsénico.

302727



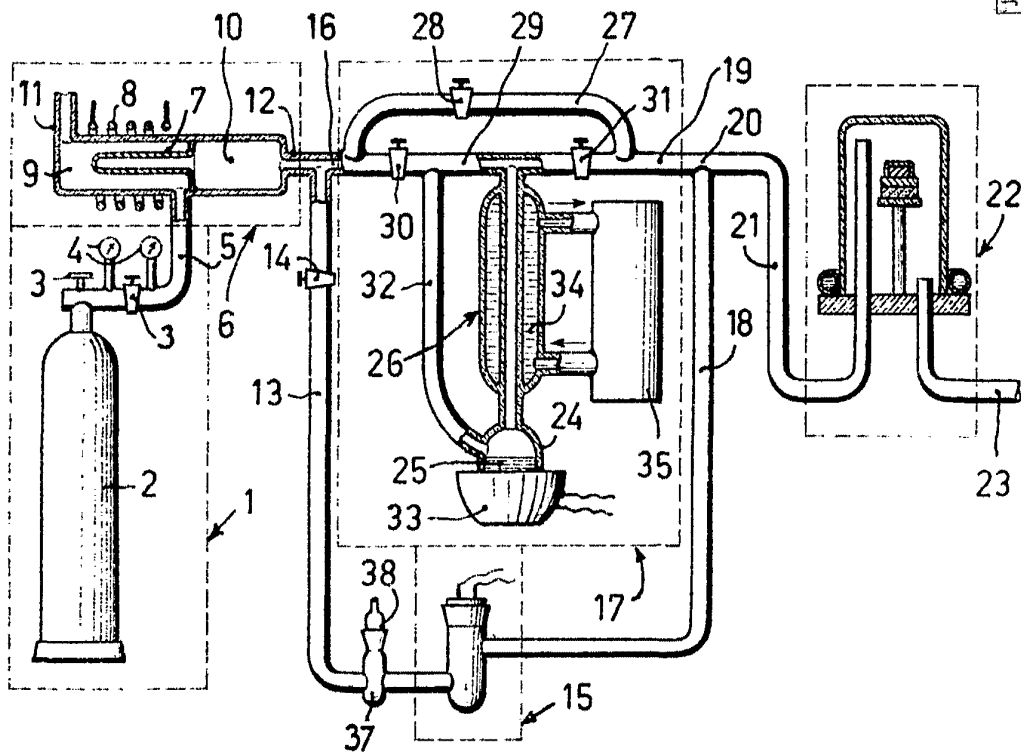
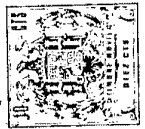


FIG. 1

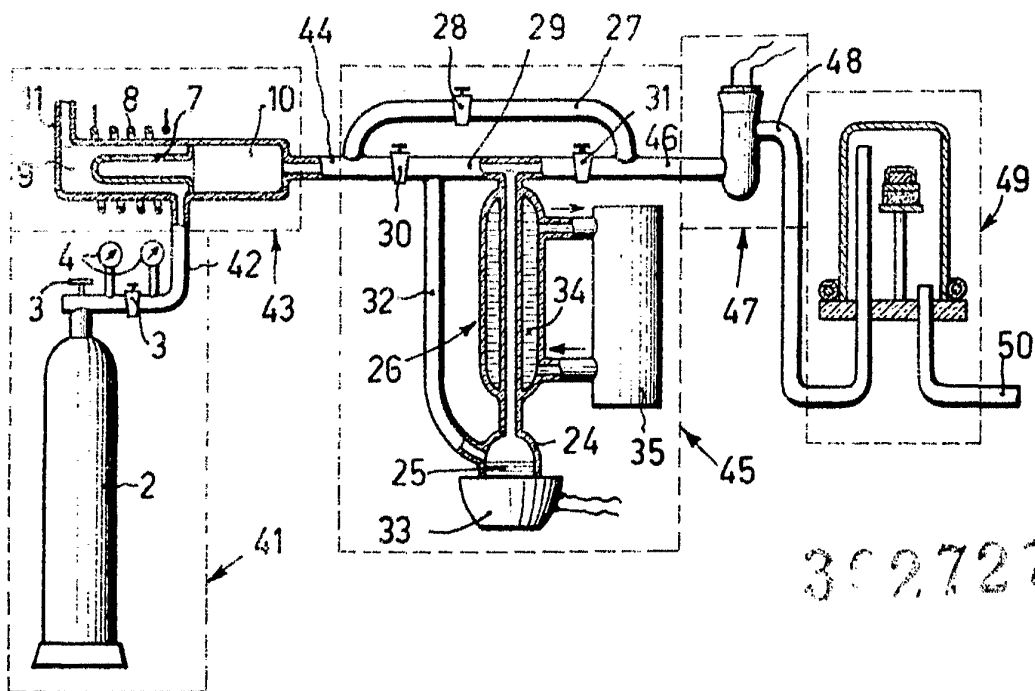


FIG. 2

3,927,227

*Handwritten signature or initials.*

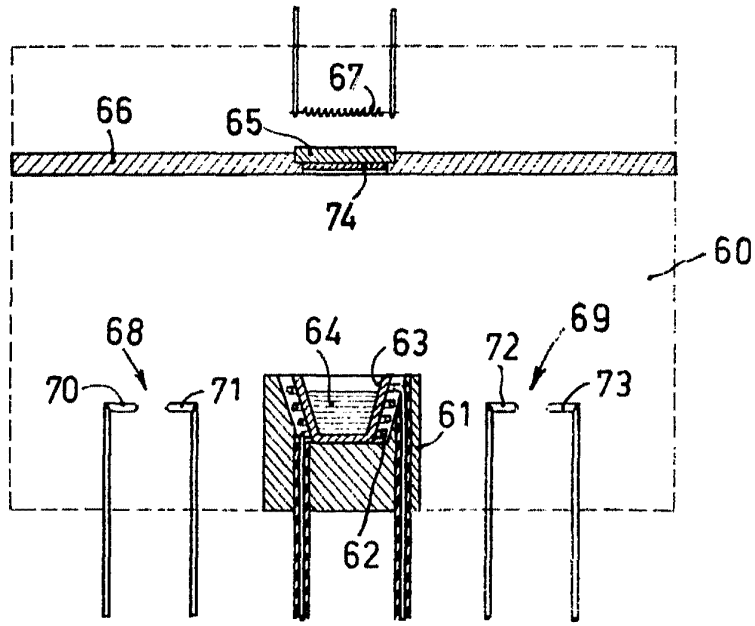


FIG. 3

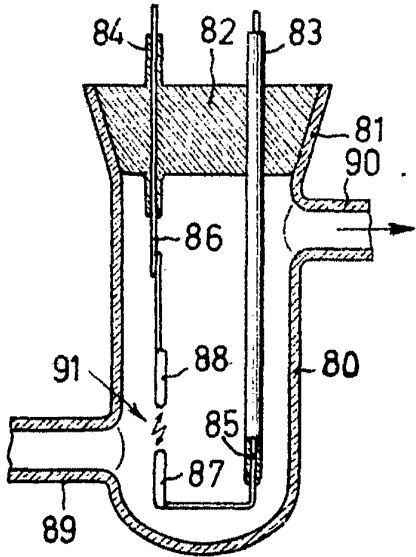


FIG. 4

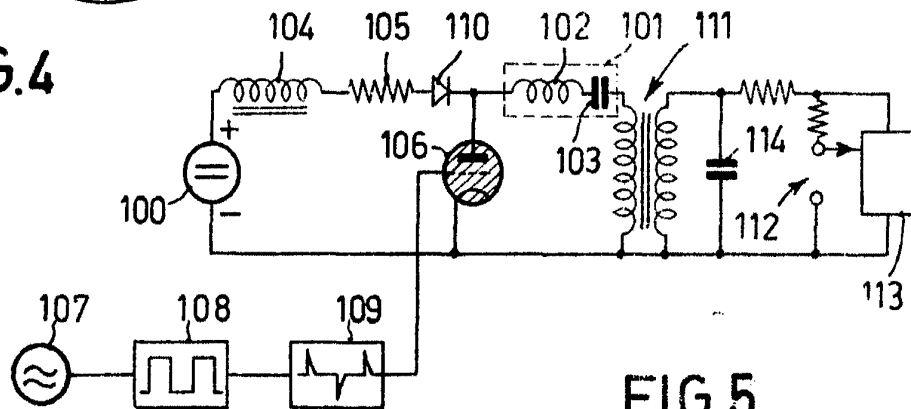


FIG. 5

*Handwritten signature or initials.*

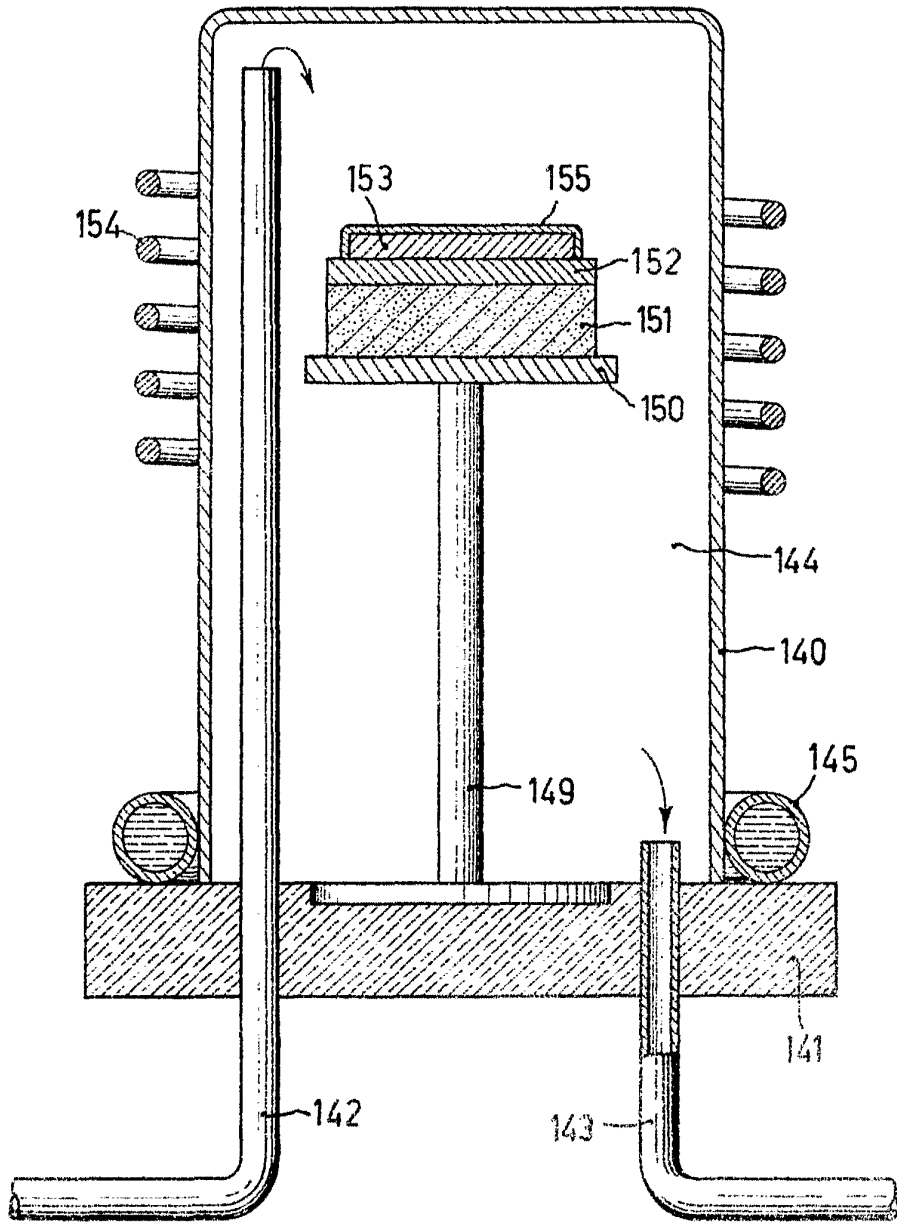
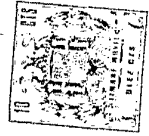


FIG. 6

*Handwritten scribbles or marks in the bottom right corner of the page.*