

321200

PATENTE DE INVENCION

Ref: PLA 65/1006 Sp.

321200

28



*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"Procedimiento para la estabilización de la conductibilidad eléctrica del silicio".

---

*Solicitante:* SIEMENS-SCHUCKERTWERKE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Werner-von-Siemensstr. 50, Erlangen, Alemania.

---

5. Para la fabricación de elementos de construcción de silicio, por ejemplo rectificadores regulables y no regulables, es importante que el material de partida, en este caso por lo tanto el silicio, en el transcurso del proceso de fabricación no varíe su

321200 - 2 -



28 DIC 1955

- conductibilidad eléctrica original. Tales variaciones de la conductibilidad eléctrica original del silicio tendrían como consecuencia el que las propiedades de bloqueo y de paso de los rectificadores finalmente fabricados se modificasen en forma incontrolable asumiendo unos valores casi nunca determinables por adelantado. Especialmente en los rectificadores cuyo elemento de silicio se calentó en el transcurso del proceso de fabricación bajo atmósfera oxigenosa se han observado desagradables variaciones de la conductibilidad eléctrica del material de partida.
- 5.
- 10.

- El cometido de la presente invención es, por lo tanto, el evitar las variaciones incontrolables de la conductibilidad eléctrica original del silicio durante su elaboración. De esta manera se puede evitar que las propiedades de bloqueo de una transición pn, formada por ejemplo por la introducción bajo atmósfera por difusión de un aceptor en silicio n-conductor, no empeore en forma imprevisible.
- 15.

- La invención se refiere por lo tanto a un procedimiento para la estabilización de la conductibilidad eléctrica del silicio y se caracteriza porque el silicio se calienta durante una hora o más tiempo, preferentemente durante 16 horas a una temperatura, que se encuentra por debajo del punto de fusión del silicio, de  $1100^{\circ}\text{C}$  o más, preferentemente de  $1200^{\circ}\text{C}$  y a continuación se enfría en la zona de temperatura por debajo de los  $600^{\circ}\text{C}$  en por lo menos  $5^{\circ}\text{C}$  por minuto, preferentemente en  $20^{\circ}$  por minuto.
- 20.
- 25.

- La invención se explica con más detalle a base
- 30.



de ejemplos de ejecución.

Las barras de silicio monocristalinas obtenidas por estirado en crisol no muestran muchas veces una conductibilidad eléctrica estable. La inestabilidad es debido a que el oxígeno se disuelve en la fusión de silicio que se encuentra en el crisol de cuarzo del cual, con ayuda de un cristal germen monocristalino, se estiran las barras de silicio. El oxígeno disuelto en la fusión proviene del cuarzo del crisol y puede formar con los átomos de parrilla de la barra de silicio durante el enfriamiento unos compuestos complejos de silicio-oxígeno que pueden actuar como donadores.

Según la concentración de este compuesto complejo de silicio-oxígeno oscila la conductibilidad de la barra de silicio estirada en el crisol. Especialmente desventajoso es esto para la fabricación de rectificadores aleados de tales barras.

Para la estabilización de la conductibilidad eléctrica se calientan las barras de silicio estiradas en el crisol durante una hora o más a una temperatura que se encuentra por debajo del punto de fusión del silicio de  $1100^{\circ}\text{C}$  o más. Especialmente ventajoso es calentar las barras de silicio durante 16 horas a una temperatura de  $1200^{\circ}\text{C}$ . De esta manera se logra que se destruyan los compuestos complejos de silicio-oxígeno, que se han formado al enfriar, durante el estirado de la fusión en el enrejillado de cristal de las barras de silicio. El oxígeno disuelto en el cristal no forma un compuesto complejo con el silicio cuando las barras de silicio estiradas en el crisol, al enfriar en la zona de tempera-

321200<sub>4</sub> -



- tura por debajo de  $600^{\circ}\text{C}$ , se enfrían en por lo menos  $5^{\circ}\text{C}$  por minuto, preferentemente en  $20^{\circ}\text{C}$  por minuto. Mediciones han demostrado que las barras de silicio estiradas en el crisol, después del tratamiento según la presente invención, poseen una conductibilidad eléctrica estable. Especialmente ventajoso es el procedimiento también cuando a la fusión en el crisol de cuarzo se le agrega material de dotación y se ha de determinar la conductibilidad<sup>real</sup> de las barras estiradas de esta fusión.
- 5.
10. Las barras de silicio estiradas en el crisol calentadas y enfriadas según la presente invención se pueden serrar por ejemplo también a discos redondos de unos  $300\ \mu$  de grueso que tengan un radio de unos 18 mm. Estos discos de silicio se aplanan puliendo y a continuación se elaboran ulteriormente, por ejemplo, a rectificadores. Para esta finalidad se introducen por aleación a ambos lados planos del disco de silicio electrodos de metal de gran superficie, en vacío, bajo desarrollo de una transición pn. Si por ej. el disco de silicio es p-
- 15.
20. -conductor entonces en uno de los lados planos se coloca por aleación un electrodo de aluminio y en el otro lado plano un electrodo de oro antimónico. La aleación se efectúa convenientemente en un horno de aleación a una temperatura de aleación de unos  $700^{\circ}\text{C}$ . La zona de recristalización que se encuentra debajo del electrodo
- 25.
- de oro está entonces dotada de antimonio y es n-conductora. Los discos de silicio se calientan, durante el proceso de aleación en la zona de temperatura inferior a  $600^{\circ}\text{C}$ , en por lo menos  $5^{\circ}\text{C}$  por minuto, preferentemente
- 30.
- te en  $20^{\circ}\text{C}$  por minuto, a la temperatura de aleación de



- 700°C. La duración de la aleación asciende de unos 5 hasta 15 minutos. A continuación se enfrían los discos de silicio en la zona de temperatura inferior a 600°C en por lo menos 5°C por minuto, preferentemente en 20°C por minuto. Para esta finalidad se pueden hasta sacar del horno antes de alcanzar los 600°C. En caso dado se pueden enfriar los discos de silicio también en una corriente de enfriamiento de un gas inerte, por ejemplo nitrógeno. De esta manera se logra que los discos de silicio tengan solo durante breve tiempo una temperatura en la zona por debajo de los 600°C, de manera que no se pueden formar compuestos de complejo de silicio-oxígeno en el enrejillado del cristal.

- En forma especialmente ventajosa se puede aplicar el procedimiento según la invención también en la introducción por difusión de material de dotación en los discos de silicio bajo atmósfera.

- La figura muestra un elemento rectificador de silicio graduable que se obtuvo mediante difusión y aleación. Se compone de un cuerpo de silicio 2 en forma de disco de silicio originalmente n-conductor. El grosor del disco puede ser de aprox. 300  $\mu$ , su diámetro 18 mm. La zona nuclear n-conductora 3 está rodeada por todas partes de una zona superficial 4 p-conductora. Sobre un lado plano del disco de silicio 2 se ha introducido por aleación un electrodo emisor 7 en forma de disco anular de oro antimonoso, así como un electrodo de oro boroso que sirve como electrodo de mando. La zona de recristalización 6 debajo del electrodo emisor 7 en forma de disco anular es antimonosa y por lo tanto n-conductora y

321200

- 6 -



1965

5. actúa como n-emisor. En el otro lado plano del disco de silicio 2 se ha adosado por aleación un electrodo de aluminio 9 que actúa como segundo electrodo emisor. La zona p-conductora 4 se ha retirado de debajo de la superficie envolvente del disco de silicio 2 por ej. mediante chorro de arena, de manera que el elemento rectificador tiene la forma definitiva de un tronco de cono indicada por las líneas 4a.

10. Para la fabricación de elementos rectificadores según la figura se aplanan puliendo discos de silicio n-conductor, se mordentan en una mezcla de ácido nítrico, ácido fluorhídrico y ácido acético glacial en proporción 1:1:1, se limpian en una lejía alcalina, por ej. en una solución acuosa de hidróxido potásico, y  
15. finalmente se enjuagan en agua destilada. A continuación se produce sobre la superficie de los discos de silicio primeramente una capa de óxido necesaria para una dotación por difusión con material de dotación alojado. Para esta finalidad se disponen los discos de silicio 2 por ejemplo en un tubo de cuarzo, que se introduce en un horno de manera que se calienten los discos de silicio. A través del tubo de cuarzo se introduce una corriente de oxígeno como gas vehículo, en el cual se encuentra un material de dotación, por ej. yoduro  
20. bórico. A una temperatura de unos  $1100^{\circ}\text{C}$  y en un tiempo de tratamiento de unas 2 horas se forma en la superficie de los discos de silicio una capa de óxido borosa.

25. Después de aplicar la capa de óxido, que contiene el material de dotación, por ej. según el procedimiento arriba descrito, se lavan los discos de silicio  
30.



- en agua destilada y a continuación se secan. Después se apilan sobre un cuerpo soporte que asimismo se compone de silicio y que está revestido de una capa de óxido. El cuerpo soporte con los discos de silicio apilados se introduce entonces en un horno tubular y para la realización del proceso de difusión, bajo atmósfera, se calienta a una temperatura entre 1100 y 1300°C. Preferentemente se efectúa el calentamiento a unos 1280°C durante 25 hasta 60 horas. Con discos de silicio de 300  $\mu$  de grosor con un diámetro de 18 mm se obtiene, bajo desarrollo de una zona de superficie 4 p-conductora, una profundidad de penetración del boro de aprox. 40 hasta 60  $\mu$  con una concentración de superficie de aprox.  $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ .
5. Durante el proceso de difusión entra desde luego oxígeno en todo el disco de silicio pero también, debido a la elevada temperatura de difusión a mantener durante un periodo de tiempo largo, se destruyen los compuestos complejos de silicio-oxígeno ya existentes. Si se efectúa el enfriamiento de los discos de silicio, después de terminar el proceso de difusión, en el margen de temperatura por debajo de 600°C, en por lo menos 5°C por minuto, preferentemente en 20°C por minuto, entonces el oxígeno que se encuentra en el silicio no puede desarrollar complejos de silicio-oxígeno que actúen como donadores en el margen de temperatura crítico por debajo de 600°C. Especialmente en la zona nuclear 3 n-conductora, rodeada por todas partes por la zona de superficie 4 p-conductora, no se reduce la resistencia óhmica por la presencia de los donadores compuestos de complejos de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

321200

- 8 -



silicio-oxígeno. Una reducción de la resistencia de la zona nuclear n-conductora 3 tendría como consecuencia una reducción de la tensión de bloqueo en las transiciones pn en el disco de silicio.

5. Terminado el proceso de difusión y el de enfriamiento, se lavan los discos de silicio en ácido fluorhídrico para retirar la capa de óxido de la superficie. Después se agregan por aleación en vacío en un solo proceso los electrodos emisores 7 y 9 así como el electrodo de mando en el lado plano de los discos semiconductores 2. La temperatura de aleación asciende a unos 700°C. Los discos semiconductores 2 se calientan en el transcurso del proceso de aleación, en la zona de temperatura por debajo de los 600°C, por lo menos en 5°C por minuto, preferentemente en 20°C por minuto en un horno de aleación. La duración de la aleación es de unos 5 hasta 15 minutos. A continuación del proceso de aleación se enfrían los discos de silicio 2 en la zona de temperatura por debajo de los 600°C en por lo menos 5°C por minuto, preferentemente en 20°C por minuto. Esto se puede efectuar en el horno de aleación, pero los discos de silicio también se pueden retirar del horno antes de alcanzar los 600°C. En caso dado también es posible enfriar los discos de silicio 2 en una corriente de refrigeración de gas inerte, por ejemplo nitrógeno. Finalmente se retira la zona p-conductora debajo de la superficie envolvente de los discos de silicio 2 mediante chorro de arena, de manera que el elemento rectificador terminado tenga la forma de un tronco de cono indicada por las líneas 4a.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 20 de enero de 1965 nº S 95.078 IVa/121, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE LA CONDUCTIBILIDAD ELECTRICA DEL SILICIO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª.- "Procedimiento para la estabilización de la conductibilidad eléctrica del silicio", caracterizado, porque el silicio se calienta durante una hora o más tiempo, preferentemente durante 16 horas, a una temperatura que se encuentra por debajo del punto de fusión del silicio, de 1100°C o más, preferentemente de 1200°C, y a continuación se enfría, en la zona de temperaturas por debajo de los 600°C, en por lo menos 5°C por minuto, preferentemente en 20°C por minuto.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, porque al volver a calentar el silicio, cada vez en la zona de temperatura por debajo de los 600°C se mantiene una velocidad de variación de por lo menos 5°C por minuto, preferentemente de 20°C por minuto, tanto al calentar como también al enfriar.

321200 - 10 - 28 DIC



3ª.- "Procedimiento para la estabilización de la conductibilidad eléctrica del silico", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en el adjunto dibujo.

5. Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

28 DIC 1965

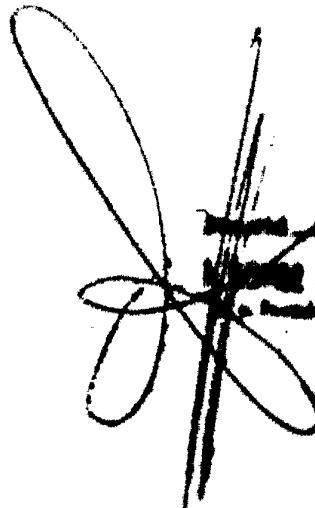
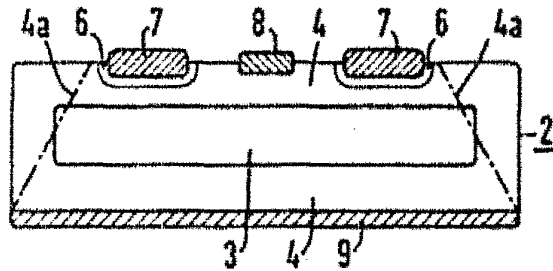
SIEMENS-SCHUCKERTWERKE AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p.p. Firmado: E. Hernández Ruiz

321200

201

SCALA  
VARIABILE



20 DIC 1935

~~\_\_\_\_\_~~  
M. ...  
p. ...

POOR  
QUALITY