

341094



341094

P A T E N T E D E I N V E N C I Ó N  
=====

a favor de

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED - de nacionalidad norteamer-  
cana - domiciliada en 195, Broadway, NEW YORK (EE.UU.),

por :

"Método para la fabricación de semiconductores".

-----:OO:-----

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

Este invento se refiere a un método empleado en la fabricación  
de semiconductores, y particularmente a la configuración de revestimien-  
tos dieléctricos formados en superficies de masas ó cuerpos semiconduc-  
tivos durante dicha fabricación.



Los dispositivos semiconductores, en particular los de tipo plano, con circuitos integrales, comprenden películas conformadas ó diseños de película: producidos en las superficies de masas semiconductoras, para la protección ó reserva en los procesos de difusión y deposición. Esta películas se utilizan también como protección, y continuamente se buscan películas perfeccionadas, para igual fin y para encubrir ó reservar. Con este propósito se han empleado películas de óxido de silicio, pero recientemente han despertado interés otros compuestos inorgánicos, por ejemplo, nitruro de silicio, óxido de aluminio y silicatos mixtos, como silicato de aluminio.

Se ha desarrollado gran actividad en torno del óxido de silicio, por su compatibilidad con los conocidos procedimientos de fotorresistencia, y en particular por la resistencia de los fotorresistentes orgánicos al ácido fluorhídrico, corrosivo usual del óxido de silicio. Sin embargo, esos materiales de interés más corriente no son tan compatibles como el óxido de silicio, y en algunos casos requieren agentes que atacan el fotorresistente orgánico. Por ejemplo, el ácido fosfórico, corrosivo usual del nitruro de silicio, ataca los materiales fotorresistentes, haciéndolos inútiles como plantillas ó reservas.

Un objeto de este invento es facilitar la fabricación de semiconductores, y alterar la atacabilidad de ciertas películas inorgánicas mediante un tratamiento de anodización.

Según el invento, se ha ideado un método aplicable a la fabricación de semiconductores, por el cual se forma sobre una superficie de un cuerpo semiconductor una primera película (con preferencia, de óxido de silicio), conforme a una plantilla ó diseño. Luego se forma una segunda película, mejor de nitruro de silicio, óxido de aluminio, silicatos de aluminio, ó carburo de silicio, sobre toda la superficie. Las películas se someten a un tratamiento de anodización, con lo que de altera la solubilidad de las porciones de la segunda película no

10 MAY

341094



contiguas a la primera; y luego se someten a una solución corrosiva que ataca solamente las porciones de la segunda película cuya solubilidad ha sido alterada.

5 El invento ofrece asimismo un método aplicable a la fabricación de semiconductores, por el cual se forma en la superficie de un cuerpo semiconductor una primera película, con preferencia de nitruro de silicio, óxido de aluminio, silicatos de aluminio ó carburo de silicio. Luego se forma una segunda película (mejor de óxido de silicio) en porciones de la primera película de acuerdo con una plantilla. Las  
10 películas se someten a un tratamiento de anodización, para alterar la solubilidad de las porciones de la primera película no contiguas a la segunda, y se tratan luego con una solución corrosiva que ataca solamente las porciones de la primera película de solubilidad alterada.

15 El invento, con sus otros objetos y características, se comprenderá mejor por la siguiente descripción detallada, con referencia a los dibujos anexos, en los cuales indican :

La figura 1, una sección transversal de un cuerpo semiconductor con varios revestimientos inorgánicos;

20 La figura 2, una disposición para anodizar el cuerpo semiconductor de la figura 1 de acuerdo con el invento, en la cual (A) representa "ánodo" y (C) representa "cátodo".

La figura 3, el cuerpo sumergido en una solución corrosiva, después de anodizarlo; y

25 La figura 4, el cuerpo después de terminar la formación de un recubrimiento ó reserva según el invento.

30 En la figura 1 se representa un cuerpo semiconductor -10- de silicio con varias capas inorgánicas en una de sus caras. El procedimiento conforme al invento se describe a base de una sola placa -11- de silicio, que constituye una pequeña porción de una placa mayor de material semiconductor de silicio, y debe entenderse que las operacio-



nes descritas podrían hacerse con la placa entera. En relación con la  
placa de silicio -11- de la figura 1, la elaboración se propone apli-  
carle un recubrimiento adecuado, que en este caso comprende una capa de  
nitruro de silicio, en su cara mayor superior, excepto la porción defi-  
nida por el revestimiento de óxido de silicio. Según una técnica espe-  
cífica, se forma un revestimiento de óxido de silicio en toda la cara  
mayor superior, por crecimiento térmico ó por deposición, técnicas am-  
bas muy conocidas en el ramo, Luego se forma un recubrimiento fotorre-  
sistente en la superficie de la capa -12- de óxido de silicio, que deja  
al descubierto la porción del óxido coincidente con la superficial -14-.  
La superficie recubierta se trata luego con ácido fluorhídrico, que eli-  
mina el óxido no protegido y hace que aparezca la porción de superficie  
-14-. A continuación se forma una capa de nitruro de silicio -13- en  
toda la superficie recubierta con óxido, a fin de cubrir tanto la capa  
de óxido -12- como la porción superficial -14-.

El cuerpo -10- se sumerge despues en el anodizador de la figu-  
ra 2. Este aparato consta de un recipiente -21- adecuado, de material  
resistente a los electrólitos empleados. El recipiente tiene una cavi-  
dad ó pocillo de menor sección transversal, que puede estar aislado de  
la parte principal de aquél por el propio cuerpo semiconductor -10-.  
Esta es una disposición conveniente para poner en contacto las super-  
ficies opuestas del cuerpo -10- con baños electrolíticos de polarida-  
des contrarias. El electrólito catódico -22- y el anódico -23- se com-  
ponen de una solución de ácido pirofosfórico en alcohol tetrahidrofur-  
fúrico. Otro electrólito satisfactorio es una solución de nitrito de  
potasio en ese alcohol. Sumergidos en ambas porciones del baño hay  
electrodos de platino -24- y -25-, conectados a una fuente de corriente  
continua -26-.

En un ejemplo específico, el revestimiento -12- de óxido de si-  
licio tenía 3000 Å de espesor, y el -13-, de nitruro de silicio, unos



860 A. El electrólito era una solución de 7,5 % en volumen de ácido pirofosfórico en alcohol tetrahidrofurfurílico. Se produjo un campo a través del cuerpo -10- pasando una corriente esencialmente constante de 5 mA/cm<sup>2</sup>, que se mantuvo hasta alcanzar una tensión de 380 voltios. Durante este lapso, el cuerpo de silicio -10- se convirtió en óxido en la extensión superficial -14- subyacente al nitruro de silicio y no contigua al recubrimiento -12- de óxido de silicio.

Luego se retiró del baño de anodización el cuerpo semiconductor -10-, y, como indica en esquema la figura 3, se sumergió con ayuda de unas pinzas -33- en una solución corrosiva -30- contenida en un recipiente -31- adecuado. En particular, esta solución era ácido fluorhídrico amortiguado, que en unos diez segundos disolvió toda la porción de revestimiento -13- de nitruro de silicio no contigua al recubrimiento -12- de óxido de silicio. En la figura 4, el producto se expone con recubrimientos coextensivos de óxido de silicio -12- y de nitruro de silicio -13-, que definen la porción superficial -14- descubierta de la placa -11- de silicio.

El procedimiento descrito hace así la capa de nitruro de silicio susceptible de configuración selectiva con fines de reserva, empleando ácido fluorhídrico, corrosivo compatible con los demás materiales utilizados. Por otra parte, la rapidez de ataque del corrosivo es muchas veces mayor para películas anodizadas que para las no anodizadas; en consecuencia, la eliminación del nitruro, por ejemplo, tiene lugar antes de que el ataque del óxido sea apreciable. La anodización puede hacerse muy bien en la forma descrita para material de silicio de resistividad moderada ó escasa. Pero si la placa -11- es de gran resistividad, conviene proyectar luz en la célula y sobre el cuerpo semiconductor durante la anodización, a fin de producir suficientes portadores de minoridad en el silicio mediante inyección óptica, para mantener el flujo de corriente requerido.

- 6 - 341094



Tambien se puede anodizar, como es sabido en la especialidad, empleando una tensión sustancialmente constante con corriente cada vez menor. De este modo, el electrólito hervirá.

5 En otro procedimiento específico, se aplicó una película -13- de nitruro de silicio de espesor aproximadamente doble del descrito, y se continuó de igual modo. En este caso, despues de anodizar, se comprobó que una película de 1750 Å de espesor era parcialmente soluble en ácido fluorhídrico amortiguado, y la película de nitruro se redujo en diez segundos a unos 870 Å de espesor, terminando entonces el ataque.

10 El cuerpo se sometió despues nueva<sub>m</sub>ente a anodización hasta 380 voltios, y fue atacado otra vez para eliminar todo el nitruro de silicio no recubierto.

Aunque la descripción que antecede menciona nitruro de silicio, la técnica es aplicable asimismo a otros revestimientos inorgánicos, como películas de óxido de aluminio y de mezclas de éste y óxido de silicio, del tipo silicato, así como a películas de carburo de silicio, que se pueden convertir en óxido de silicio por anodización, y hacerse así solubles en ácido fluorhídrico.

15

Las formas específicas de realización descritas emplean tambien la película de óxido de silicio debajo del revestimiento de nitruro de silicio. Es factible asimismo la disposición inversa, aplicando la capa de nitruro ó de óxido de aluminio sobre la superficie semiconductiva, y el recubrimiento de óxido de silicio encima de la primera. Además, pueden emplearse materiales distintos del óxido de silicio para recubrir; en general, sirve para el caso cualquier película dieléctrica que sea insoluble en el electrólito utilizado para la anodización. Por ejemplo, se ha comprobado que puede usarse material orgánico fotorresistente como recubrimiento para la anodización.

20

25

Además de alterar la insolubilidad de películas inorgánicas dieléctricas como queda descrito, debe indicarse tambien que el óxido de

30



silicio engrosado por calor puede hacerse más soluble mediante esta anodización. En particular, una película de óxido de silicio térmico se hace más soluble aplicando al anodizar más de un voltio en exceso por cada 5 Å de espesor de óxido. En consecuencia, si se emplea un óxido de silicio térmico como recubrimiento dieléctrico, debe ser de espesor suficiente para resistir el voltaje de anodización aplicado. En particular, su espesor en angstroms debe exceder cinco veces de la tensión máxima aplicada en voltios.

Otra consideración general en el procedimiento conforme a este invento se refiere a la selección del electrolito empleado, que tiene importancia para la alteración de la solubilidad de la película dieléctrica. Por lo visto, conviene que la solución de electrolito contenga sólo moléculas de disolvente y aniones electrolíticos de gran tamaño. En un experimento con una película de óxido de aluminio cristalino anodizado en una solución de pentaborato de amonio en agua, la película se anodizó, pero siguió siendo insoluble en ácido fluorhídrico. Se repitió la anodización en la solución de ácido pirofosfórico en alcohol tetrahidrofurfurílico, y la película se volvió soluble en ácido fluorhídrico. Se supone que, en el primer caso, los pequeños iones de oxígeno ó de hidroxilo penetraron a través de la película cristalina de óxido de aluminio siguiendo el contorno de los granos ó los planos de estratificación, de modo que se formó nuevo óxido exclusivamente en la interficie del silicio y el óxido de aluminio, dejando inalteradas las propiedades de la película de óxido de aluminio. En el segundo caso, no había aniones pequeños, y engrosó la película al parecer por todo el espesor de la película de óxido de aluminio existente, cambiando su composición química y haciéndola así soluble.

Aunque el invento se ha descrito a base de ciertas formas específicas de realización, debe entenderse que los entendidos en la materia pueden idear otras comprendidas igualmente dentro del espíritu y alcance del invento.



N O T A  
=====

Se reivindica como objeto de la presente patente :

- 5           1. - Método para la fabricación de semiconductores, en el que se forma sobre una cara de un cuerpo semiconductor una primera película, con preferencia de óxido de silicio, de acuerdo con una plantilla ó diseño de reserva; caracterizado porque se forma una segunda película (13), preferiblemente de nitruro de silicio, óxido de aluminio, silicatos de aluminio ó carburo de silicio, coincidente con la superficie entera; se someten las películas a anodización (figura 2), para alterar la solubilidad de las porciones de la segunda película (13) no contiguas a la primera (12); y se tratan luego las películas con una solución corrosiva (figura 3) que elimina sólo las porciones de la segunda película que presentan su solubilidad alterada.
- 10
- 15           2. - Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la anodización comprende sumergir las películas y el cuerpo (10) en un electrólito (22, 23), y aplicar un campo eléctrico a través del cuerpo y de las películas, para aumentar la solubilidad de porciones de la segunda película (13).
- 20           3. - Método para la fabricación de semiconductores, en el cual se forma sobre una superficie de un cuerpo semiconductor una primera película, con preferencia de nitruro de silicio, óxido de aluminio, silicatos de aluminio ó carburo de silicio; caracterizado porque se forma una segunda película, preferiblemente de óxido de silicio, sobre porciones de la primera película, de acuerdo con una plantilla ó diseño de reserva; se someten las películas a anodización, para alterar la solubilidad de las porciones de la primera película no contiguas a la segunda; y se tratan las películas con una solución corrosiva que ataca sólo las porciones de la primera película que tienen su solubilidad alterada.
- 25
- 30           4. - Método según la reivindicación 3, caracterizado porque la



anodización comprende sumergir las películas y el cuerpo en un electrólito, y aplicar un campo eléctrico a través del cuerpo y de las películas, a fin de aumentar la solubilidad de porciones de la segunda película.

5. - Método para la fabricación de semiconductores.

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

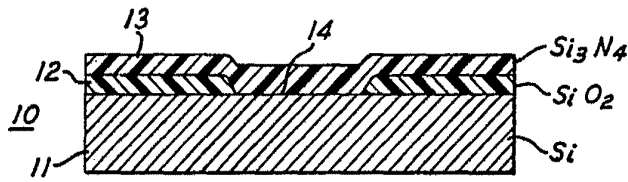
BARCELONA,

10 MAYO 1967

P. A.

341094

FIG. 1



10 MAY



FIG. 2

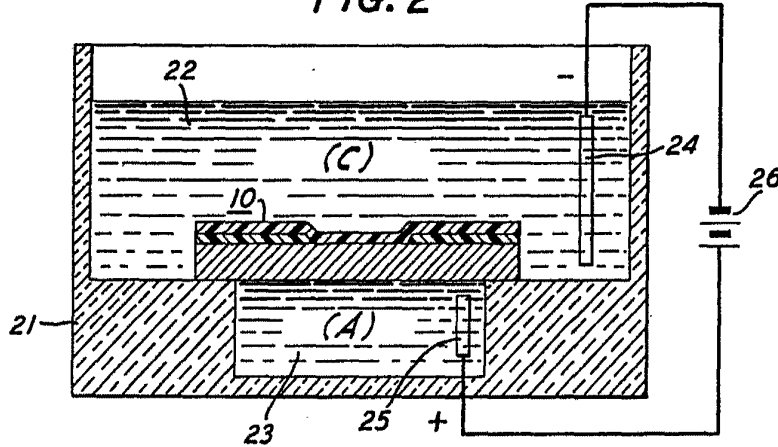


FIG. 3

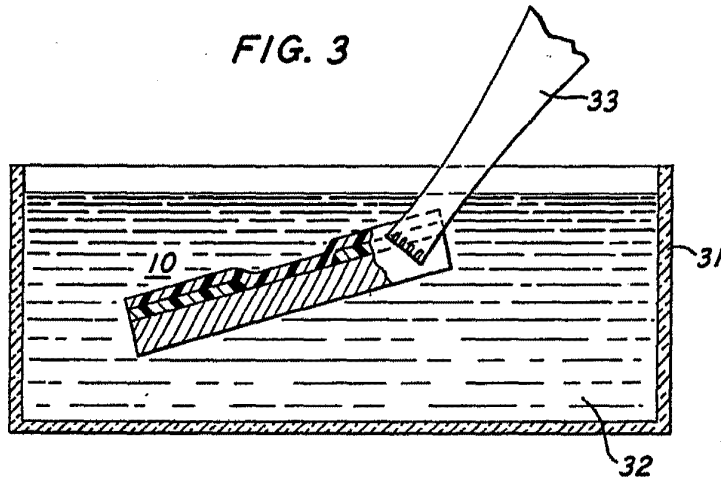
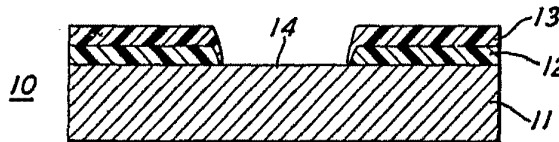


FIG. 4



*P.A.*