

P.- 35.873

PHN 1807



7 SEP.

344100

**Memoria descriptiva**

para solicitar **PATENTE DE INVENCION**

por **20 años**

a nombre de **N.V. PHILLIPS' GLOBILAMPENFABRIEKEN**

entidad / de nacionalidad: **holandesa**

con domicilio en **Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda,**

por: **" DISPOSITIVO SEMICONDUCTOR " (Clase Internacional HOLL)**



La invención se refiere a un dispositivo semiconductor en que se usa un material semiconductor del tipo  $A^{II}B^{VI}$  al que es aplicado al menos un contacto a base de oro, y a un método de fabricación de tal dispositivo semiconductor.

5 Por un material semiconductor del tipo  $A^{II}B^{VI}$  debe entenderse en la presente un material semiconductor de un chalcogeniuro es decir sulfuro, seleniuro o telururo o una mezcla o un cristal mixto de chalcogeniuro de uno o más de los elementos del grupo IIB del sistema periódico de los elementos es

10 decir zinc, cadmio y/o mercurio. Dispositivos semiconductores conocidos que usan un material semiconductor del tipo  $A^{II}B^{VI}$  son fotocélulas más particularmente células fotoconductoras en que se usa como material semiconductor especialmente sulfuro de cadmio, seleniuro de cadmio o mezclas o cristales mixtos de estas dos sales de cadmio. Otros dispositivos

15 semiconductores conocidos que utilizan un material semiconductor del tipo  $A^{II}B^{VI}$  son transistores de efecto de campo. Más particularmente transistores de efecto de campo que tienen uno o más electrodos de compuerta que están separados del

20 material semiconductor por una capa aislante o una capa de un material diferente que muestra una separación de energía grande. El sulfuro de cadmio y el seleniuro de cadmio son particularmente adecuados para ser usados como material semiconductor en tal transistor de efecto de campo. Sin embargo, la invención no está limitada a los dispositivos semiconductores de los últimos tipos mencionados o al uso de sulfuro de cadmio o seleniuro de cadmio como material semiconductor. Otros materiales semiconductores que consisten en compuestos del grupo antes mencionado son, por ejemplo telururo

25 de cadmio, seleniuro de zinc y telururo de zinc siendo ade-

30



cuados también cristales mixtos o mezclas de compuestos A<sup>II</sup>  
B<sup>VI</sup> para este fin.

La presente invención tiene, entre otros, por objeto  
proveer un material de contacto adecuado para materiales se-  
5 miconductores del tipo mencionado en el exordio. Ya es cono-  
cido usar oro puro para contactos sobre sulfuro de cadmio o  
seleniuro de cadmio. Tales contactos de oro han sido usados,  
por ejemplo, como electrodos de fuente y de drenaje de célu-  
las fotoconductoras y como electrodos de fuente y de drenaje  
10 de transistores de efecto de campo. Se ha encontrado, sin  
embargo, que tales electrodos de oro pueden formar resisten-  
cias de contacto comparativamente elevadas con dichos mate-  
riales semiconductores, de modo que por ejemplo en fotocélu-  
las, estos contactos constituyen una resistencia serie adi-  
15 cional. Más particularmente en transistores de efecto de  
campo estas resistencias de contacto en los electrodos de  
fuente y de drenaje producen variaciones indeseables de la  
característica de dichos transistores de efecto de campo.  
La invención tiene además por objeto proveer para dispositi-  
20 vos semiconductores de la clase mencionada en el exordio, un  
material de contacto que no presente las desventajas antes  
mencionadas. De acuerdo con la invención, el contacto consis-  
te en una aleación de oro, al menos uno de los elementos in-  
dio y galio y al menos uno de los elementos zinc y cadmio.  
25 El indio y galio pertenecen al tercer grupo del sistema pe-  
riódico de elementos y actúan como donores en materiales se-  
miconductores de dicha clase, por substitución de los elemen-  
tos A<sup>I</sup> de los compuestos semiconductores. Cantidades en exce-  
so de zinc y cadmio incorporadas en dichos materiales semi-  
30 conductores actúan igualmente como donores. Como es sabido

29.8.67



Los mencionados contactos aleados con oro pueden formar una solución sólida con oro hasta concentraciones comparativamente elevadas, esto es del orden de 10 at.% para galio e indio y del orden de 20 at.% para cadmio y zinc.

5           Debería mencionarse que es conocido formar un contacto sobre semiconductores de chalcogeniuro de cadmio aplicando primero una capa de indio y luego una capa de oro a la superficie del semiconductor. Cuando se usa un contacto de indio, el bajo punto de fusión del indio es desventajoso  
10           si se desea realizar un post-tratamiento de estabilización térmica. En esta relación el galio es solamente más desventajoso que el indio, dado que el punto de fusión del galio es aún inferior que el del indio. El zinc y el cadmio son comparativamente volátiles, y por esta razón no son particularmente adecuados para ser usados como material de contacto,  
15           especialmente si debe realizarse un post-tratamiento termico. Se ha encontrado ahora que a temperaturas que no son excesivamente altas, el zinc o el cadmio apenas se evaporan o se muy lentamente tan solo desde soluciones sólidas de zinc y cadmio en oro siempre que el contenido de zinc y  
20           cadmio no sea excesivamente elevado. Es conocido que contactos de oro sobre semiconductores de chalcogeniuro de cadmio extraen una pequeña cantidad de cadmio desde el material semiconductor. La concentración del cadmio absorbido por el  
25           oro, sin embargo es baja en el caso mencionado.

          Debería mencionarse que son conocidas aleaciones de oro con galio como material de contacto sobre silicio. Las adiciones de galio o indio al oro reducen substancialmente al punto de fusión, esto es un grado mayor que el cadmio o el zinc. Se ha encontrado que las aleaciones de oro  
30

344100



que comprenden cadmio y/o zinc así como indio y/o galio cuando se usen como material de contacto para semiconductores del tipo A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> forman con estos semiconductores una resistencia de contacto baja para portadores de carga negativos como resultado de lo cual esta resistencia de contacto es un factor despreciable para muchas aplicaciones. El caracter óhmico de tal contacto, por ejemplo sobre sulfuro de cadmio o seleniuro de cadmio, es evidente del hecho que la exposición de la juntura entre el material de contacto y el semiconductor no produce una fototensión perceptible. Se ha encontrado además que los contactos de dicha aleación tienen propiedades que son mas satisfactoriamente reproducibles que aquellas de los contactos de oro con cadmio y/o zinc sin la adición de indio y/o galio. La cantidad de indio o galio puede ser baja, por ejemplo inferior a 5 at. % manteniendose el efecto favorable y el contenido de zinc o cadmio puede ser mantenido por debajo de un valor al que puede producirse una evaporación perturbadora durante un tratamiento térmico. No es necesario determinar previamente este contenido. Es suficiente someter previamente a la aleación de oro a un tratamiento térmico. En el caso de un contenido excesivamente alto de metal volátil, este metal se evapora hasta que se alcanzado un contenido suficientemente bajo para permitir solamente una evaporación muy ligera. En el caso de un contenido originalmente menor de cadmio o zinc, apenas se producirá evaporación de modo que este contenido permanece substancialmente sin cambio. El material de partida puede consistir tambien en una aleación de oro con indio que es expuesta durante un tratamiento térmico a vapor de cadmio o zinc. La solubilidad máxima es determina-

29.8.67

- 5 -

344100



da entonces por la presión de vapor y la temperatura y el contenido es reducido acortando el tratamiento.

A fin de evitar que la aplicación del contacto aumente innecesariamente los factores determinadores de las propiedades del material semiconductor en factores que pueden ser controlados con dificultad solamente, se usa preferiblemente el mismo elemento  $A^{II}$  en el material de contacto y en el material semiconductor. Especialmente cuando el contacto se usa en semiconductores pertenecientes al importante grupo de los chalcogeniuros de cadmio, dicho material de contacto contiene preferiblemente cadmio. Sin embargo, en ciertos casos, por ejemplo en que la separación de energía debería ser variada, podría preferirse el uso de zinc en dicha aleación de oro.

Unos pocos compuestos semiconductores del tipo  $A^{II}B^{VI}$  tales como el telururo de cadmio pueden ser tanto de conductividad tipo  $n$  como de tipo  $p$  mientras que otros solamente son conductores de electrones, dado que cualquier lagunas en estos compuestos no son móviles o lo son apenas.

El último grupo comprende más particularmente sulfuro de cadmio y seleniuro de cadmio. Las resistencias de contacto para portadores de carga tipo  $n$  hacia y desde el material semiconductor entre el contacto de la aleación de oro de acuerdo con la invención y los materiales semiconductores de compuestos del tipo  $A^{II}B^{VI}$  son muy bajas solamente. Esta propiedad es particularmente importante para contactos sobre seleniuro de cadmio o sulfuro de cadmio donde los portadores de carga móviles solamente consisten en electrones.

Debido a dichas resistencias bajas de contacto de los contactos de la aleación de oro de acuerdo con la inven-

344100



ción, esta aleación es particularmente adecuada para ser usada en transistores de efecto de campo como un electrodo de fuente y/o de drenaje. Debería mencionarse que la presencia de tales resistencias de contacto en electrodos de fuente y de drenaje da lugar a irregularidades en las características de los transistores de efecto de campo. Tal transistor de efecto de campo incluye preferentemente un electrodo de compuerta que está separado del material semiconductor por una capa aislante.

En el último transistor de efecto de campo mencionado preferiblemente al menos un electrodo de compuerta es aplicado a la misma superficie del material semiconductor como electrodos de fuente y de drenaje. Se ha encontrado que en este caso puede obtenerse para el mismo una  $V_{go}$  de valor comparativamente bajo, representado  $V_{go}$  como es usual. La tensión de umbral de compuerta en el electrodo de compuerta. Por tensión de umbral de compuerta de un transistor de efecto de campo debe entenderse en la presente la tensión de compuerta a la cual -aparte de una pequeña corriente de fuga- justamente no ocurre conducción entre el electrodo de fuente y el electrodo de drenaje. La tensión de umbral de compuerta se define trazando  $\sqrt{i_D}$  sobre  $V_g$  (a una  $V_D$  constante) y alargando la parte ascendente recta de la curva hasta el alcance al eje  $V_g$ .

La tensión de umbral de compuerta baja podría deberse a la difusión de cadmio o zinc desde el electrodo de fuente y/o de drenaje a través de la superficie semiconductor hacia la parte del dispositivo semiconductor ubicada entre dichos electrodos y que compensa los centros atrapadores de electrones en la superficie del semiconductor. El



transistor de efecto de campo puede estar compuesto de ma-  
nera conocida de capas delgadas de materiales operativos pa-  
ra este conjunto electródico, capas que son aplicadas a un  
substrato. Si el electrodo de compuerta así como los elec-  
5 trodos de fuente y de drenaje son aplicados al material se-  
miconductor, tal transistor de efecto de campo puede ser  
construido de modo que el material semiconductor sea aplica-  
do al substrato y los electrodos sean aplicados al material  
semiconductor. Se obtienen resultados muy favorables con  
10 transistores de efecto de campo en que los electrodos están  
dispuestos entre el substrato y el semiconductor. La capa  
aislante entre el o los electrodos de compuerta y el semi-  
conductor preferiblemente es hecha de alúmina. El electrodo  
de compuerta y la capa aislante son ambos hechos, preferi-  
15 blemente de aluminio oxidado anódicamente.

La invención se refiere además a un método de fabri-  
cación de un dispositivo semiconductor, más particularmente  
un transistor de efecto de campo, que utiliza un material  
semiconductor del tipo  $A^{II}B^{VI}$  y al menos un contacto a ba-  
20 se de oro, conteniendo tal contacto de aleación de oro, en  
este caso, al menos uno de los elementos indio y galio y al  
menos uno de los elementos zinc o cadmio, mientras que la  
parte relevante del dispositivo semiconductor está hecha de  
material semiconductor del tipo  $A^{II}B^{VI}$  y el contacto o con-  
25 tactos correspondientes están hechos de la aleación de oro.  
De acuerdo con la invención este método se caracteriza por-  
que el dispositivo semiconductor después de su fabricación  
es sometido a un tratamiento de recocido. Debería mencionar  
se que los tratamientos de recocido de dispositivos semicon-  
30 ductores que utilizan material semiconductor de sulfuro de

344100



cadmio, seleniuro de cadmio o telururo de cadmio son conocidos para obtener una mayor estabilidad de las características del dispositivo semiconductor. En el presente caso en que se usan aleaciones de oro que contienen indio y/o galio y zinc y/o cadmio, el tratamiento de recocido produce no solamente una mayor estabilidad sino también, en muchos casos una mejora substancial de las propiedades. Esta mejora se pone de manifiesto especialmente en la fabricación de transistores de efecto de campo. La mejora puede deberse a que el galio o indio o más probablemente el zinc o el cadmio avanzan desde los electrodos de fuente y/o de drenaje a lo largo de la superficie semiconductor, elementos que tienen un efecto compensador sobre los aceptores u otros centros atrapadores de electrones o impurezas que producen tales centros, por ejemplo, oxígeno, dado que ellos ligan químicamente las mencionadas impurezas. Especialmente para transistores de efecto de campo, tal compensación producirá una  $V_{go}$  pequeña, esto es una tensión de umbral de compuerta baja. La mencionada difusión del electrodo sobre la superficie semiconductor no ocurriría solamente sobre una superficie libre sino también a lo largo de una interface entre el semiconductor y otro material, por ejemplo de la superficie del substrato o de una capa aislante que separa al semiconductor de un electrodo de compuerta en transistores de efecto de campo.

El tratamiento de recocido se realiza preferiblemente en dos etapas, excediendo la temperatura durante la primera etapa a la de la segunda etapa. La temperatura en la primera etapa estará comprendida preferiblemente entre 400 y 600°C mientras que la temperatura en la segunda etapa es-



tá comprendida preferiblemente entre 100 y 500°C con la condición que la temperatura en la segunda etapa debe ser inferior a la de la primera etapa. La duración de cada etapa del tratamiento de recocido preferiblemente está comprendida entre 1 minuto y 1 hora. Cuando se usa seleniuro de cadmio como material semiconductor, se realiza un tratamiento de recocido en que la temperatura en la segunda etapa preferiblemente está comprendida entre 150 y 350°C.

5

El tratamiento de recocido preferiblemente se lleva a cabo en una atmosfera de oxígeno por ejemplo aire. En el caso de un tratamiento de recocido que comprende dos etapas, la primera etapa preferiblemente se realiza en una atmosfera de oxígeno mientras que también en la segunda etapa se prefiere el uso de una atmosfera de oxígeno.

10

15

La invención será descrita a continuación más detalladamente con referencia a los dibujos que se acompañan, en que:

Las figuras 1 a 11 muestran esquemáticamente etapas en la fabricación de transistores de efecto de campo.

20

Las figuras 1, 2, 3, 5, 6, 7, 9 y 10 son vistas en corte de etapas sucesivas.

Las figuras 4, 8 y 11 son vistas en plantas de etapas de fabricación de seis transistores de efecto de campo correspondientes a las vistas en corte de las etapas mostradas en las figuras 3, 7 y 10 respectivamente.

25

Las figuras 10 y 11 se refieren a transistores de efecto de campo terminados.

La figura 12 es una elevación frontal esquemática de una disposición para la deposición desde vapor mostrada parcialmente en vista en corte longitudinal y parcialmente

30

344100



en vista en perspectiva.

La figura 13 muestra un gráfico que representa esquemáticamente las características corriente-tensión de compuerta de los transistores de efecto de campo.

5 Las figuras 14 a 16 muestran gráficos que representan esquemáticamente las características corriente-tensión de drenaje de los transistores de efecto de campo. ....

10 Las figuras 10 y 11 muestran un transistor de efecto de campo de un tipo que está compuesto de capas delgadas sobre un substrato, un así llamado transistor de película delgada, estando dispuestos los electrodos de fuente y de drenaje así como, en este único caso, el electrodo de compuerta entre el substrato y el material semiconductor de seleniuro de cadmio. El substrato consiste en una placa de vidrio 21 a la que es aplicado un juego de electrodos de compuerta 39 cada uno de los cuales tiene una "longitud" de 9 micrones, un "ancho" de 2,5 mm y un espesor de 0,1 micrón y que está recubierto con una capa de alumina 50 que funciona como un dieléctrico entre el electrodo de compuerta y la superficie semiconductor. Ambos extremos de los electrodos de compuerta están conectados a tiras conectadoras anchas 37 y 38. Como se muestra en la figura 11, las tiras conectadoras 37 están relativamente cortocircuitadas por una tira conectadora ancha 36, pero esta tira conectadora 36 y la tira conectadora 35 que, como se describirá más adelante, han sido usadas para la formación electrolítica de la película de óxido, pueden ser eliminadas si fuera deseable. Los electrodos de fuente y de drenaje 40 y 41 están ubicados a uno y otro lado del electrodo de compuerta 39 y está separados de este electrodo por un pequeño espacio de 0,5 micrones mientras que una capa 51 de material semiconductor de seleniuro de cadmio es aplicada a part de estos electrodos y



al electrodo de compuerta 59. Debería mencionarse que solamente la polaridad de la tensión aplicada entre los dos electrodos 40 y 41 determina que electrodo funciona como electrodo de fuente y cual actúa como electrodo de drenaje. En el caso presente, en que se usa un material semiconductor que no puede tener ninguna conducción substancial de lagunas sino que solamente puede tener conducción de electrones, el electrodo que es polarizado positivamente con respecto al otro electrodo, funciona como el electrodo de drenaje, dado que de esta manera el electrodo de fuente inyecta los portadores de carga (electrones) y el electrodo de drenaje recolecta a los portadores de carga.

Los electrodos 40 y 41 y la capa 51 de material semiconductor tienen una forma substancialmente cuadrada y dimensiones de aproximadamente 2 x 2 mm. La capa 51 de seleniuro de cadmio altamente óhmico, tiene un espesor de aproximadamente 0,2 micrones y los electrodos 40 y 41 tienen un espesor de capa de aproximadamente 0,1 micrón.

La capa 51 de seleniuro de cadmio semiconductor cubre aproximadamente la mitad de cada uno de los dos electrodos 40 y 41, quedando libres las partes 60 y 61 respectivamente, de cada uno de estos electrodos para la provisión de conexiones a los electrodos de fuente y de drenaje.

Los electrodos de fuente y de drenaje 40 y 41 consisten en una aleación de oro, galio y cadmio, siendo el oro el constituyente principal, siendo el contenido de oro aproximadamente 1,7 at.% y siendo absorbido cadmio por difusión, en una concentración tan elevada que la aleación ha asumido un color gris. Estos electrodos forman un contacto óhmico excelente con el semiconductor con una resistencia de contacto

344100



tan baja para los electrodos que pasen desde o hacia el semiconductor que las propiedades de este transistor de efecto de campo apenas son influenciadas por esta resistencia, no se explicará más detalladamente más adelante. La influencia de la calidad de los contactos de los electrodos de fuente y de drenaje sobre las propiedades de los transistores de efecto de campo será ilustrada con referencia a las figuras 14 a 16 que representan características corriente-tensión entre los electrodos de fuente y de drenaje a diferentes tensiones de compuerta, estando determinada la corriente entre los electrodos de fuente y de drenaje por la conducción de electrones en el semiconductor. La figura 14 se refiere a un transistor de efecto de campo que tiene electrodos de fuente y de drenaje que forman resistencias de contacto tan bajas con el semiconductor, que estas resistencias no influyen las propiedades del transistor de efecto de campo. En el transistor de efecto de campo correspondiente la corriente  $i_0$  entre el electrodo de fuente y el electrodo de drenaje es determinada por el transporte de portadores de carga negativa (electrones). El electrodo de drenaje en este caso debe ser polarizado positivamente con respecto al electrodo de fuente. A una tensión de compuerta determinada  $V_{g0}$ , se obtiene en el material semiconductor un estado en que justamente no se forma ningun canal conductor entre el electrodo de fuente y el electrodo de drenaje; Esta tensión de compuerta  $V_{g0}$  a menudo es llamada tensión de umbral de compuerta. Dependiendo de la naturaleza de la superficie semiconductor entre el electrodo de fuente y el electrodo de drenaje sobre el lado en que está aplicado el electrodo de compuerta esta tensión de umbral de compuerta

344100



medida con respecto al electrodo de fuente puede ser cero, pero generalmente se desviará más o menos intensamente del valor cero y en principio la tensión de umbral de compuerta puede tener un valor negativo o positivo. Si  $V_{go}$  es negativo, se forma un canal conductor cuando el electrodo de compuerta no es polarizado, canal que desaparece en el caso de una tensión de compuerta  $V_{go}$  negativa, mientras que no se forma ningún canal conductor si  $V_{go}$  es positiva y el electrodo de compuerta no es polarizado, formándose tal canal solamente por encima de dicho valor  $V_{go}$ . A tensiones de compuerta menores que  $V_{go}$ , aparte de una pequeña corriente de fuga no puede circular corriente entre el electrodo de fuente y el electrodo de drenaje. A tensiones de compuerta que exceden de  $V_{go}$ , se forma un canal conductor entre el electrodo de compuerta y el electrodo de drenaje. En las figuras 14 a 16, están trazadas las características corriente-tensión entre los electrodos de fuente y de drenaje para varios valores  $V_g - V_{go}$ , representando  $V_g$  la tensión de compuerta aplicada. La tensión entre el electrodo de fuente y el electrodo de drenaje, llamada a continuación tensión de drenaje es indicada por  $V_D$  y está trazada sobre la abscisa, estando sobre la ordenada la intensidad de corriente  $i_D$ .

De la figura 14 es evidente que cuando  $V_g - V_{go}$  es constante y  $V_D$  aumenta, primero la intensidad de corriente aumenta de manera substancialmente lineal desde cero, después de lo cual este aumento de la intensidad de corriente disminuye de modo que la curva se dobla hacia la derecha. A una  $V_D$  más alta, en general desde un valor de  $V_D$  igual a  $V_g - V_{go}$ , la curva reasume su curso substancialmente recto



y se extiende de manera substancialmente horizontal o ligeramente oblicua en dirección ascendente. La tensión de drenaje a la cual la curva reasume su curso substancialmente horizontal (en general aproximadamente igual a  $V_G - V_{go}$ ) y la intensidad de corriente asociada, son llamadas "tensión de bloqueo" y "corriente de saturación", respectivamente, dado que la intensidad de corriente apenas aumenta o aumenta sólo muy gradualmente con otro aumento de la tensión de drenaje. En un transistor de efecto de campo eficiente, esta corriente de saturación aumenta en relación cuadrática con la tensión de compuerta reducida  $V_G - V_{go}$ .

Igual que en las figuras 15 y 16, las sucesivas curvas de la figura 14 se refieren a tensiones de compuerta que aumentan en 1 V, habiendo aumentado  $V_G - V_{go}$  de 1 V a 5 V. Si los electrodos de fuente y de drenaje son de mala calidad, se ha encontrado que pueden ocurrir dos casos de influencias sobre las propiedades de un transistor de efecto de campo, que serán descritas con referencia a las figuras 15 y 16. La figura 15 ilustra que con un contacto insatisfactorio para el electrodo de fuente y/o de drenaje, una tensión de compuerta en aumento puede dar lugar inicialmente a un aumento superlineal de la corriente de saturación, pero que a una tensión de compuerta más alta, la corriente de saturación aumenta solo ligeramente con un aumento de la mencionada tensión de compuerta y se aproxima a un valor asintótico. Este valor asintótico puede ser muy diferente para cada uno de un número de transistores de efecto de campo fabricados en la misma serie. Se ha encontrado que las características mostradas en la figura 15 corresponden aproximadamente a las de un transistor de efecto de campo eficiente.



cientemente y un resistor conectado en serie con el mismo.

En otros transistores de efecto de campo que tienen contactos deficientes, se obtuvieron características del tipo mostrado en la figura 16. A tensiones de compuerta más altas las curvas se doblan más intensamente hacia la derecha que en el caso de contactos satisfactorios, pero se ha encontrado que la intensidad de corriente aumenta intensamente con una tensión de drenaje en aumento, después de lo cual la curva se dobla nuevamente hacia la derecha y luego parece tener el mismo curso que en caso de contactos de buena calidad. El curso más o menos en "S" de las curvas podría ser atribuido a un cierto efecto rectificador de uno de los contactos produciéndose una ruptura cuando es excedida una tensión de contacto determinada.

De una comparación de los transistores de efecto de campo mostrados en las figuras 10 y 11 que utilizan como material semiconductor un seleniuro de cadmio altamente óhmico y tienen electrodos de fuente y de drenaje de oro puro, de oro y cadmio o de oro, indio y cadmio, resulta que cuando se usa oro puro, menos del 10% de los transistores de efecto de campo tienen características que son análogas a las de la figura 14, mientras que los restantes transistores tienen características del tipo mostrado en la figura 15 o figura 16, y en ciertos casos la corriente de saturación puede alcanzar aún un máximo de solo mA. Se ha encontrado que transistores de efecto de campo que tienen electrodos de una aleación de oro y cadmio tienen para una tercera parte, características favorables de acuerdo con la figura 14, mientras que los transistores restantes tienen características del tipo mostrado en la figura 15 o 16. Se ha encontrado

344100



que los transistores de efecto de campo que tienen electrodos de fuente y de drenaje de aleaciones de oro-indio-cadmio que han sido fabricados por el método antes descrito tienen para más del 90 % características favorables del tipo mostrado en la figura 14, mientras que con una tensión de drenaje constante de 6 V y una tensión de compuerta reducida ( $V_g - V_{go}$ ) que varía entre 0 y 6 V. La pendiente de la característica corriente-tensión es, en promedio, de algunos miliamperes por volt.

10 Los transistores de efecto de campo mostrados en las figuras 10 y 11 tales como han sido descritos precedentemente, pueden ser fabricados de la manera siguiente:

A una superficie de una placa de vidrio 21 se aplica por deposición desde vapor una capa de aluminio 22 que  
 15 tiene un espesor de aproximadamente 0,1 micron (ver figura 1), aplicándose luego a la capa 22 una capa 23 de un fotoresist que tiene un espesor de aproximadamente 1 micrón; para este fin se utiliza en este caso, un fotoresist comercialmente disponible bajo el nombre "Kalle Kopierlac" (ver figura  
 20 gura 2). Cuando la capa de fotoresist es expuesta a radiación ultravioleta con el uso de una máscara óptica adecuada y es tratada con una solución de 2 % en peso de KOH en agua, disolviéndose durante este tratamiento las partes expuestas de la capa 23, quedando una parte 24 no expuesta (ver figura  
 25 3) de la capa de laaca, de acuerdo con el trazado mostrado en la figura 4, que consiste en una tira ancha 25 en la periferia de la placa de vidrio 21 y de una parte peñiforme 26 cada uno de cuyos dientes comprende dos partes más anchas 27 y 28 y una tira angosta 29 interpuesta. Las tiras angostas 27 tienen una longitud de 2,5 mm y un ancho de 10 micro-



nes. Después de lavar con agua desionizada, el conjunto es  
sometido a un tratamiento de mordentado para aluminio. Para  
este fin, la placa es sumergida en una solución acuosa de  
ácido ortofosfórico obtenida mezclando volúmenes iguales de  
5 agua y ácido fosfórico concentrado (85% en peso de  $H_3PO_4$ ).  
El tratamiento de mordentado se realiza durante 60 minutos  
a temperatura ambiente (20°C) y la placa de vidrio 21 es lue  
go retirada del líquido mordente y es inmediatamente enjuaga  
da con agua desionizada. No solamente ha desaparecido el alu  
10 minio expuesto que no está cubierto con la capa de máscara  
de laca 24, debido al tratamiento de mordentado, sino tam  
bién una parte de borde 31 ubicada bajo la máscara 24 y que  
tiene un ancho de 0,5 micrones ha sido eliminada por morden  
tada de modo que el trazado 34 resultante de la capa de alu  
15 minio es ligeramente más angosto que el trazado 24 de la ca  
pa de laca fotosensible (ver Figura 5). El conjunto es luego  
secado a 50°C.

A fin de obtener capas de contacto de oro aleado con  
indio y cadmio se aplica ahora una aleación de oro e indio  
20 por deposición desde vapor, consistiendo la sustancia de  
partida en una carga de una aleación preferida de 1% en peso  
(aproximadamente 1,7 at.%) de indio y la parte restante en  
oro, carga que es evaporada de manera substancialmente com  
pleta. Primero es depositada desde vapor una pequeña canti  
25 dad de cromo y luego la aleación de oro-indio hasta un espe  
sor de capa de aproximadamente 0,1 micron. El cromo mejora  
la adhesión de la aleación de oro-indio a la superficie de  
vidrio. Usando una máscara de deposición desde vapor adecua  
da, se obtienen unas pocas capas metálicas relativamente se  
30 paradas 32 que tienen una forma rectangular (4 mm x 2 mm) y

344100



que se extienden a lo largo de las tiras de laca angosta 29 (ver figura 6). Cada una de las capas 32 de la aleación de oro-indio consiste de dos partes 40 y 41 de forma substancialmente cuadrada que están adheridas al substrato de vidrio 21, mientras que una parte interpuesta 42 es aplicada a la tira de laca 29. Las partes 40 y 41 están separadas del aluminio 34 por un espacio angosto 51, obtenido por mordidación por penetración inferior.

La placa de vidrio 21 es sumergida en un baño de acetona y se usa vibración ultrasónica. La capa de laca 24 residual es disuelta y la aleación de oro-indio aplicada a la misma se separa entonces de modo que solamente queda el metal aplicado al vidrio (ver figuras 7 y 8). El trazado de la restante capa de aluminio 34 consiste en una tira 35 y una parte peineforme 36 cuyos dientes están formados por dos partes anchas 37 y 38 que están interconectadas por medio de una tira angosta 39 que tiene una longitud de 2,5 mm y un ancho de 9 micrones. Las partes 40 y 41 de la capa que consisten en la aleación de oro-indio están ubicadas a uno y otro lado de las tiras angostas 39 y cada una está separada de la tira interpuesta 39 por un espacio angosto obtenido por mordidación por penetración inferior y que tiene un ancho de 0,5 micrones.

El aluminio es sometido ahora a un tratamiento de oxidación anódica para lo cual se usa un baño electrolítico que consiste en una solución que contiene por litro de agua 7,5 gr de borax y 50 gr de ácido bórico. Un contacto de sujeción es asegurado a la tira 35 y un electrodo de platino que, igual que la placa de vidrio es sumergida en el electrolito, es dispuesto opuesto a aquella superficie de la pla-



ca de vidrio a la que son aplicadas las capas metalicas.  
Este electrodo es conectado como cátodo y la capa de alu-  
minio 34 es conectada como ánodo, aplicandose una tensión  
anódica de 50 V con respecto al cátodo. Después de approxi-  
5 madamente media hora, la intensidad de corriente ha dismi-  
nuido a 1 micro-ampere. El tratamiento electrolítico es de-  
tenido ahora. La placa de vidrio es retirada enjuagada con  
agua desionizada secado, enjuagado con alcohol isopropílico  
y nuevamente secada. Debido al tratamiento anódico de las  
10 partes de superficie de la capa de aluminio expuestas al  
electrolito se ha formado sobre estas partes una capa de  
óxido de aluminio 50 (ver figura 9).

Subsecuentemente el conjunto es sometido a un tra-  
tamiento de deposición desde vapor en vacío a fin de for-  
15 mar la capa semiconductor. La figura 12 muestra esquemati-  
camente la disposición utilizada dentro de una campana de  
vacío (no mostrada). En esta campana de vacío están dispues-  
tos dos crisoles 70 y 71 para el material que debe ser eva-  
porado que puede ser calentada por hornos de resistencia  
20 eléctrica 72 y 73 respectivamente. A un soporte 74 es ase-  
gurada una máscara de deposición desde vapor 75 sobre la  
que es dispuesta la placa de vidrio 21 de modo que su su-  
perficie provista con los electrodos está dirigida hacia  
abajo. La máscara de deposición desde vapor está provista  
25 con aberturas rectangulares 76 y la placa 21 es colocada  
sobre la máscara de modo que las partes de capa 40 y 41  
que consisten en la aleación de oro-indio y las tiras an-  
gostas 39 interpuestas, anódicamente oxidadas de aluminio  
(ver figura 8), están en la parte ubicada por encima de las  
30 aberturas 76. Encima de la máscara 75 y la placa 21 es dis-



puesto un elemento calefactor 77 de modo que la superficie de deposición desde vapor puede ser calentada a la temperatura deseada durante el tratamiento de deposición desde vapor.

5 A un eje 76 verticalmente dispuesto está asegurada una pantalla 79 dispuesta horizontalmente que está colocada encima del crisol 71 pero puede ser retirada de esta posición mediante un movimiento giratorio horizontal.

10 El crisol 70 es llamado cadmio y el crisol 71 con seleniuro de cadmio. La campana de vacío (no mostrada) es colocada ahora sobre los cristales que contienen el material que debe ser depositado desde vapor y sobre el substrato a ser plateado, después de lo cual es evacuada. Por medio del elemento calefactor 77, la placa de vidrio 21 es  
15 calentada entre 170 y 180° C. El crisol 70 es luego calentado por medio de horno 72 a 300° C que se evapora cadmio desde el crisol y el vapor de cadmio actúa a través de la abertura 76 sobre la superficie de la placa de vidrio 21 a la que están aplicados los electrodos. El calentamiento  
20 de la placa de vidrio hace que el cadmio, debido a su elevada volatilidad, no pueda formar una capa de cadmio sobre la superficie del substrato de deposición desde vapor. Sin embargo, el mismo es absorbido por la aleación de oro-indio que se difunde rápidamente en toda la capa de oro-indio, lo  
25 que se pone de manifiesto en la coloración gris de la capa sobre el lado que enfrenta el substrato de vidrio. Así, se obtienen los electrodos de fuente y de drenaje que consisten en una aleación de oro, indio y cadmio para ser usados en los transistores de efecto de campo que deben ser fabricados.  
30

344100



Mientras tanto, el crisol 71 que contiene el seleniuro de cadmio es calentado tambien por medio del horno 73. Después que el crisol 70 que contiene el cadmio ha sido calentado durante 2 minutos a 300° C y el vapor de cadmio ha sido aplicado, la pantalla 79 es hecha girar. El crisol 71 ha sido calentado entre tanto a 900° C, temperatura a la cual se evapora el seleniuro de cadmio. Cuando la pantalla 79 es girada, el seleniuro de cadmio tiene libre acceso a través de las aberturas 76 en la máscara 75 hacia las partes de superficie de la placa de vidrio 21 a la que están aplicados los electrodos. La deposición desde vapor de seleniuro de cadmio y la deposición desde vapor de cadmio se continúan durante 1 minuto y la temperatura del crisol 71 es elevada a 1200° C, después de lo cual los hornos 72 y 73 son desconectados y los crisoles 70 y 71 se enfrían. Además, cesa tambien el calentamiento de la placa 21 y se elimina el vacío.

Se han formado partes de capa 51 de seleniuro de cadmio de forma cuadrada (dimensiones 2 x 2 mm) y de 0,2 micrones de espesor, cada una de las cuales cubre parte de las capas 40 y 41 de la aleación oro-indio-cadmio y la parte de la tira angosta 39 ubicada entre estas capas (ver Figuras 10 y 11). Subsecuentemente se realiza un tratamiento de recocido. La placa de vidrio 21 con los transistores de efecto de campo es calentada primero en aire, durante aproximadamente 3 minutos a 500° C.

El mencionado tratamiento a 500° C aumenta la resistencia del semiconductor, especialmente si el tratamiento se realiza en una atmosfera que contiene oxígeno tal como aire.



Se ha encontrado que después de este tratamiento la tensión de umbral de compuerta  $V_{go}$  para transistores de efecto de campo fabricados y tratados de la manera descrita está comprendida entre aproximadamente 1 V y 1,5 V.

5 En la figura 13 a una tensión de drenaje constante, la raíz de la intensidad de corriente  $i_D$  está trazada como una función de la tensión de compuerta  $V_g$ . La curva de puntos y rayas se refiere a un transistor de efecto de campo inmediatamente después del tratamiento térmico a 500° C.  
10 Cuando la parte lineal de la curva es alargada hasta que alcanza a la abscisa, se encuentra una tensión de umbral de compuerta  $V_{go}$ . La curva de puntos y rayas correspondiente se refiere a un transistor de efecto de campo sobre el cual la  $V_{go}$  es de aproximadamente 1 V después del tratamiento  
15 térmico. Tal tensión de umbral de compuerta es suficientemente baja para usos prácticos.

Los experimentos han mostrado que en un uso prolongado la tensión de umbral de compuerta puede cambiar ligeramente, es decir que aún puede aumentar, aunque este aumento es inferior a 1 V. En general este aumento es de aproximadamente 1/2 V a 3/4 V. La curva punteada en la figura 13 se refiere a tal transistor de efecto de campo envejecido que originalmente tenía una característica  $i_D-V_g$  de acuerdo con la curva de puntos y rayas. Todas las curvas se refieren a la misma tensión de drenaje constante. Después de  
20 envejecimiento, la  $V_{go}$  ha aumentado ligeramente y está ubicada a 1 3/4 V.

La etapa de tratamiento realizada a 500° C es seguida por una segunda etapa de tratamiento de recocido en que  
30 el transistor de efecto de campo es calentado nuevamente en



aire a una temperatura de 300° C durante 3 minutos. Se ha encontrado que el transistor de efecto de campo no solamente ha alcanzado una mayor estabilidad sino que tambien se ha obtenido para  $V_{go}$  un valor de substancialmente 0 V. (ver la línea llena en la figura 13). Se ha encontrado que los transistores de efecto de campo fabricados de la misma manera y sometidos al mismo tratamiento tienen tensiones de umbral de compuerta comprendidas entre 0 y 0,3 V y el envejecimiento produce un aumento de dicha tensión de umbral de compuerta de como máximo 0,1 V.

Deberia mencionarse que las propiedades satisfactorias del contacto de acuerdo con la invención se obtienen no solamente mediante la adición de indio, sino que tambien puede agregarse galio además o en lugar de indio. La disminución del punto de fusión del oro por la adición de galio es ligeramente mayor, sin embargo que, en el caso de la adición de indio. El material de contacto de acuerdo con la invención muestra propiedades similares sobre sulfuro de cadmio y forma, por ejemplo, contactos óhmicos con telururo de cadmio de tipo n. El material de contacto tambien es importante para la formación de un contacto óhmico en fotocélulas de sulfuro de cadmio, seleniuro de cadmio o cristales mixtos de los mismos, siendo particularmente ventajosa la baja resistencia de contacto. Además, los transistores de efecto de campo que utilizan sulfuro de cadmio o seleniuro de cadmio y tienen electrodos de fuente y de drenaje de acuerdo con la invención pueden ser usados como elementos fotosensibles.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 17 de agosto de 1.966 con el número

344100



66. 11537, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

### NOTA

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

10

1ª.- Dispositivo semiconductor que utiliza un material semiconductor del tipo A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> al que está aplicado al menos un contacto de base de oro caracterizado porque el contacto consiste en una aleación de oro que contiene al menos uno de los elementos indio y galio y al menos uno de los elementos zinc o cadmio.

15

2ª.- Dispositivo semiconductor de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el material semiconductor consiste en un chalcogeniuro de cadmio y el contacto contiene cadmio.

20

3ª.- Dispositivo semiconductor de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 caracterizado porque el contacto es aplicado a un material semiconductor que consiste en sulfuro de cadmio y/o seleniuro de cadmio.

25

4ª.- Dispositivo semiconductor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque el dispositivo es un transistor de efecto de campo al menos uno de cuyos contactos que actúa como un electrodo de fuente o de drenaje, consiste en la aleación de oro.

30

5ª.- Dispositivo semiconductor de acuerdo con la reivindicación 4 caracterizado porque el transistor de

29.8.67

- 25 - 344 100



efecto de campo tiene al menos un electrodo de compuerta que está separado del material semiconductor por una capa aislante.

5 6<sup>a</sup>.- Dispositivo semiconductor de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque al menos un electrodo de compuerta está aplicado a la misma superficie que los electrodos de fuente y de drenaje.

10 7<sup>a</sup>.- Dispositivo semiconductor de acuerdo con la reivindicación 6 en que el material semiconductor y el material de electrodo están aplicados en forma de capas a una superficie de un substrato, caracterizado porque los electrodos están dispuestos entre el semiconductor y el substrato.

15 8<sup>a</sup>.- Dispositivo semiconductor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque la capa aislante entre el electrodo de compuerta y el semiconductor consiste en óxido de aluminio.

20 9<sup>a</sup>.- Dispositivo semiconductor de acuerdo con las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado porque el electrodo de compuerta y la capa aislante consisten en aluminio oxidado.

10<sup>a</sup>.- Dispositivo semiconductor.

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

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

Madrid,

P.A.

Alberto de Elzabur  
Paseo de la Castellana

344100

344100

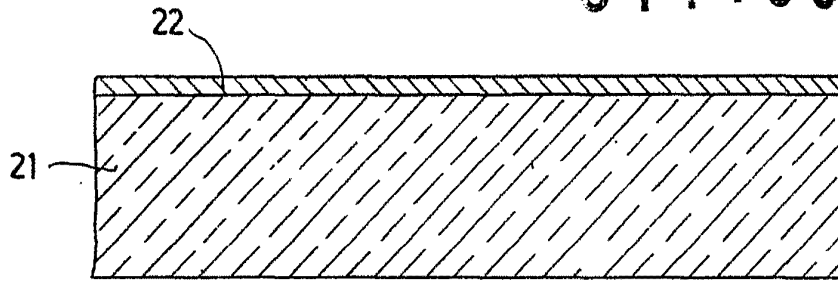


FIG. 1

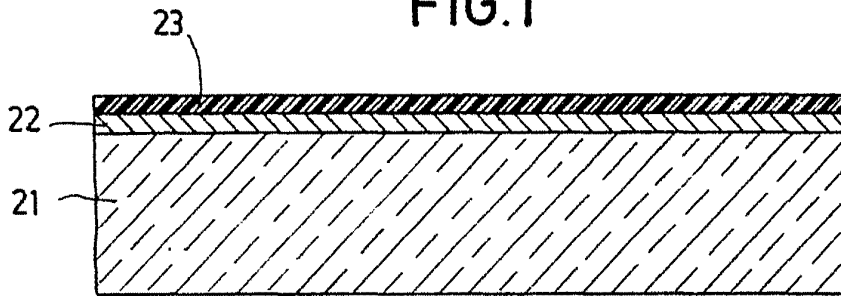


FIG. 2

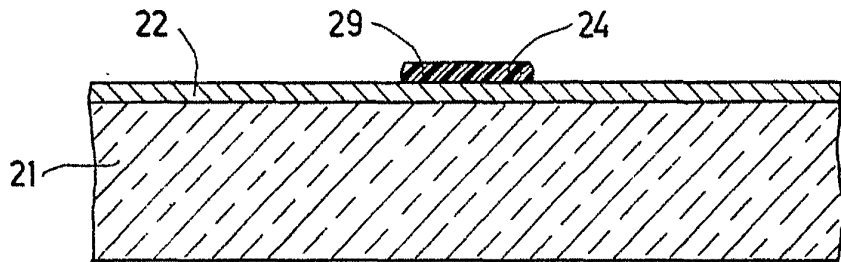


FIG. 3

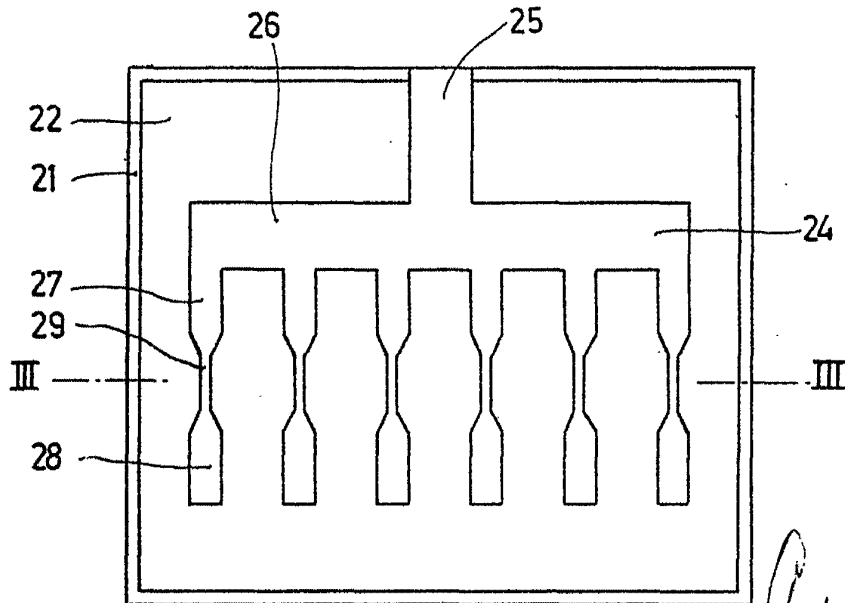


FIG. 4

*Handwritten signature or initials in the bottom right corner.*

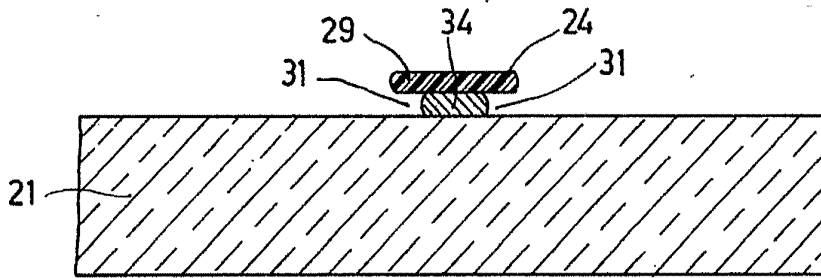


FIG. 5 344 100

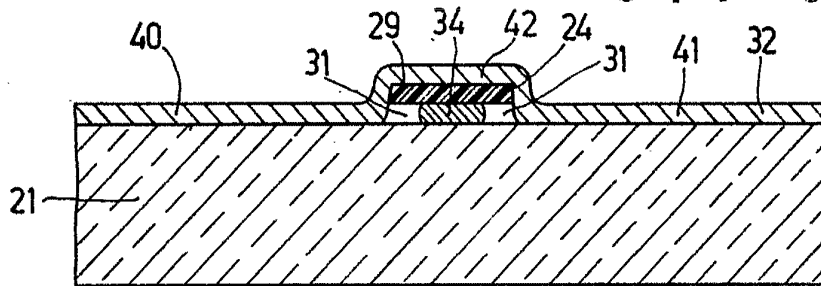


FIG. 6

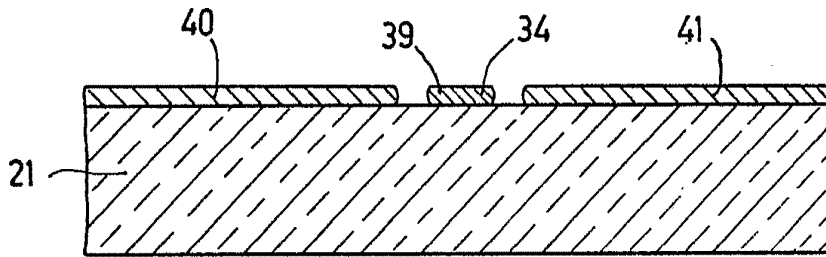


FIG. 7

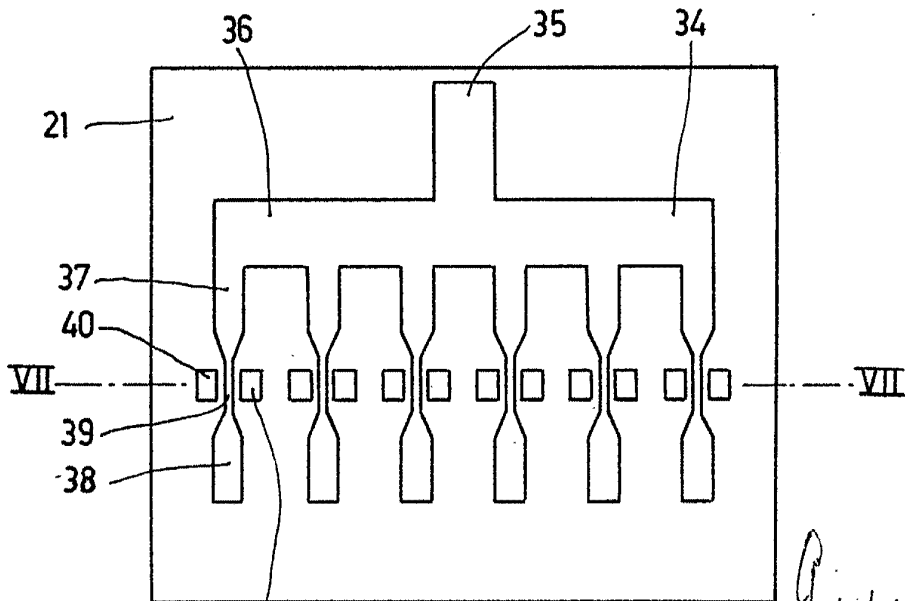


FIG. 8

*Handwritten signature or initials.*

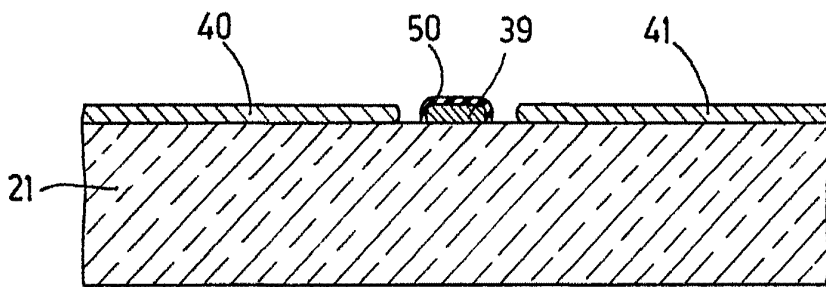


FIG. 9 344100

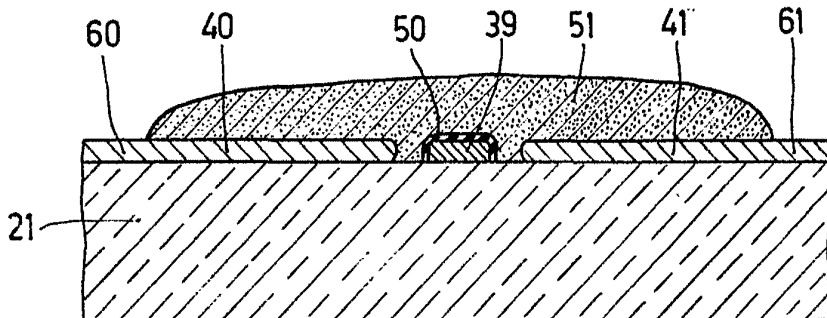


FIG. 10

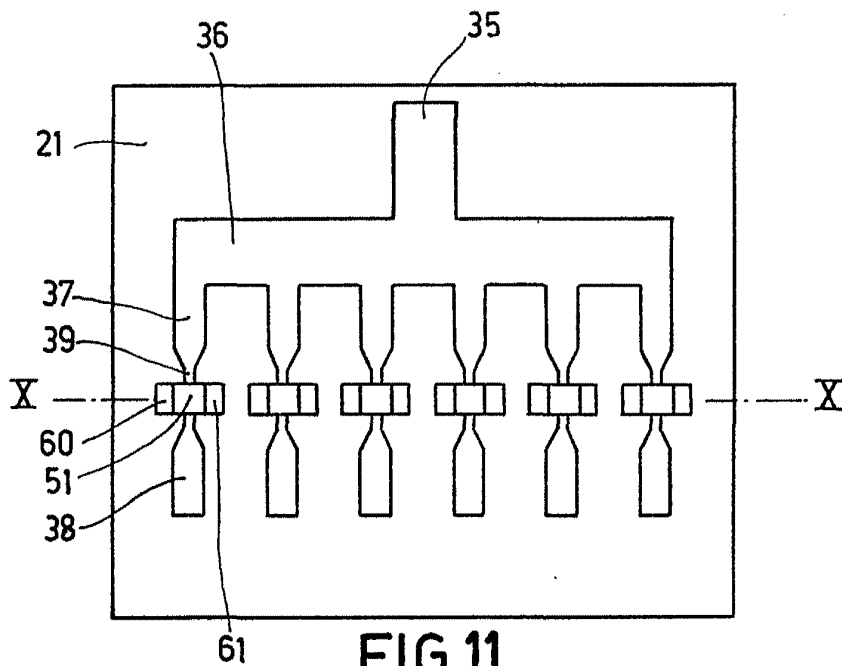


FIG. 11

*Curta*

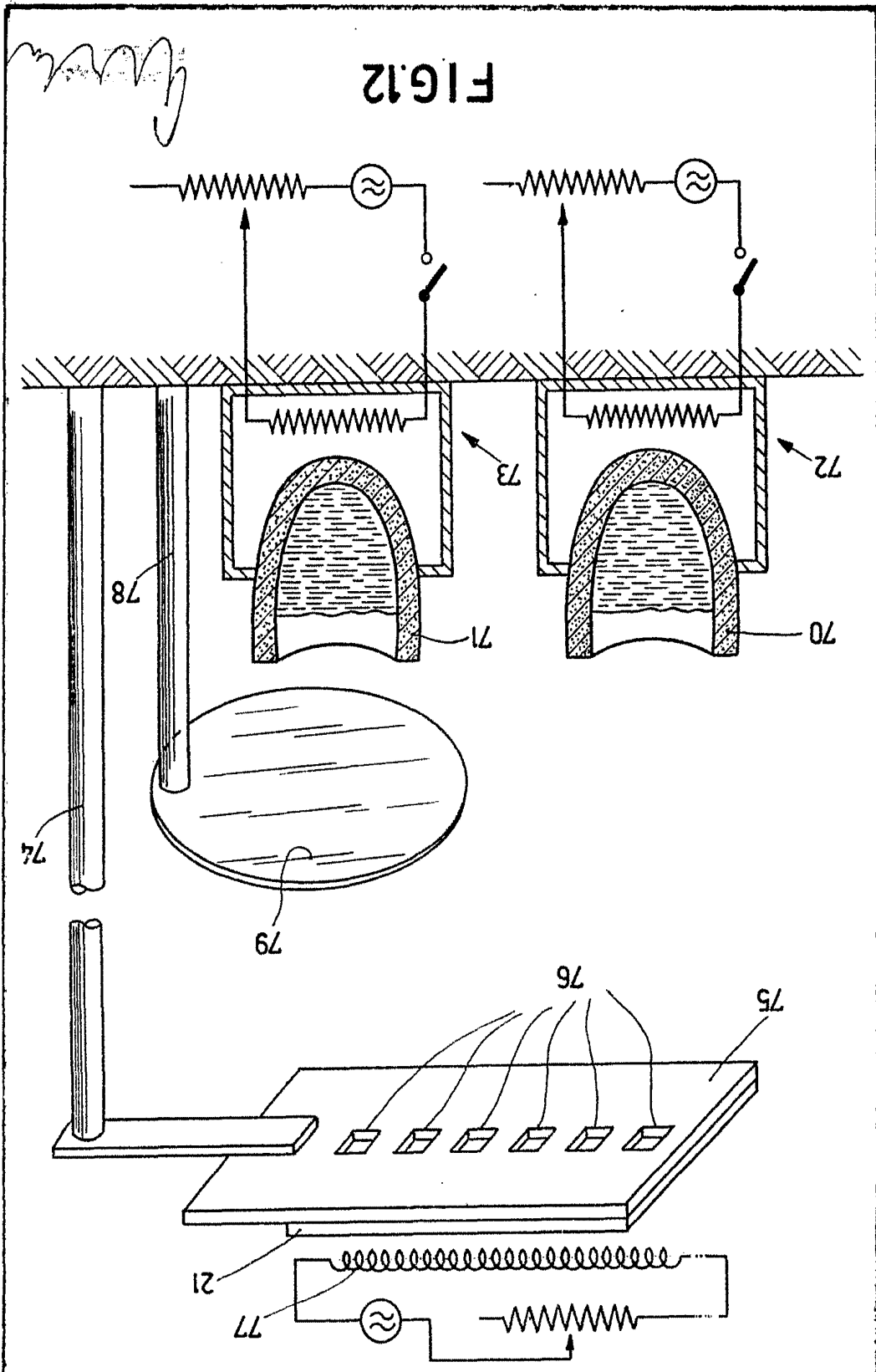


FIG. 12

344100



1 SEP 1911

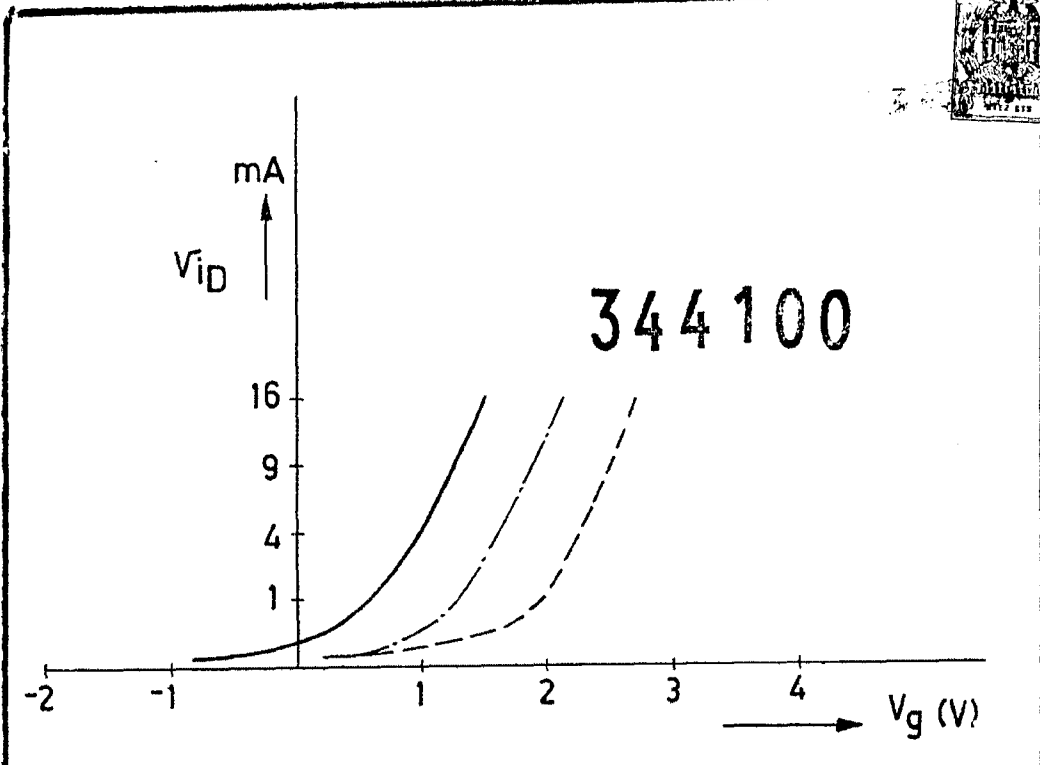


FIG.13

