

IV.

344946



ANDROSHUK, A. 1/3-2/4-2/4

344946

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 norteamericana - domiciliada en 195 Broadway, NEW YORK (EE.UU.),

por :

"Método para depositar una película delgada de un compuesto sobre un substrato sólido".

-----:oOo:-----

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

Esta invención se refiere a un método para depositar películas aislantes ó protectoras.

La deposición de una película aislante ó protectora sobre la superficie de un substrato tiene diversas aplicaciones comercia-



les, sobre todo en la elaboración de dispositivos semiconductores eléctricos, tales como diodos y transistores. En la fabricación de estos dispositivos, se emplean películas de óxido para enmascarar ó reservar porciones del semiconductor a fin de obtener una difusión selectiva, y también se emplean como capas inactivantes para proteger la superficie del dispositivo contra la contaminación y las corrientes de fuga. Últimamente, para estos fines se han propuesto películas de nitruro.

El método usual para producir una capa de óxido sobre un cuerpo semiconductor consiste en desarrollar el óxido como resultado de una oxidación termoinducida de la superficie del semiconductor. Esta práctica se ha revelado como inconveniente en la elaboración de dispositivos eléctricos, sobre todo por formar capas inactivantes, pues las características eléctricas del dispositivo, perfectas por lo demás, sufren efectos nocivos por obra de las temperaturas extremadas que se requieren para oxidar la superficie del semiconductor. Además, el desarrollo de películas inactivantes de óxido requiere que una parte del cuerpo semiconductor, del espesor de la capa inactivante, se reserve durante la elaboración para formar después el óxido. Esto plantea serios problemas al fabricar dispositivos de película delgada, donde son muy críticas las tolerancias de espesor y las profundidades de difusión.

Se ha comprobado que la deposición de películas de óxido, nitruro ó similares con ayuda de plasma gaseoso reactivo suprime algunos de los inconvenientes de la práctica anterior. Una técnica de deposición de plasma particularmente útil se describe y reivindica en la patente de EUA. n° 3.287.243, concedida el 22 de noviembre de 1966.

El presente invento se refiere a un método para depositar películas aislantes delgadas mediante una técnica perfeccionada de



plasma reactivo. Es aplicable a la deposición de diversos compuestos aislantes, como óxidos, nitruros, carburos, boruros, etc. Son de interés principal compuestos de silicio, aunque el invento se puede aplicar también a otros cationes, como aluminio y tantalio.

5 Al depositar óxidos ó nitruros de metales por una técnica de plasma anterior a este invento, no ha resultado práctico introducir ambas especies de anión y catión en el plasma en la fase de gas. Es usual desintegrar un cátodo compuesto de metal en un plasma de oxígeno ó nitrógeno. Resulta ventajoso en varios aspectos suministrar el catión al plasma introduciendo un gas apropiado en el plasma que contiene el catión. Entre esas ventajas se cuenta la eliminación de la preparación superficial del cátodo, y la posibilidad de adaptar el procedimiento a la elaboración comercial en gran escala. Con esta técnica, las películas depositadas son especialmente seguras, reproducibles y de excelente calidad.

15 Según el invento, la especie de anión se suministra en forma de gas molecular, como oxígeno ó nitrógeno. También se puede suministrar en forma de un compuesto, como dióxido de carbono ó amoníaco. A este gas se añade el que contiene el catión, que es un compuesto asociado en fase de gas a la temperatura de trabajo (mejor a la temperatura ambiente ó cerca de ella).

20 Al promover una reacción de gases del carácter aquí descrito, con ayuda de un plasma, se ha comprobado que las especies de iones contenidos en el plasma corroen intensamente el aparato sustentador, especialmente los electrodos. El procedimiento se desarrolla con una corriente que disminuye de continuo hasta que el plasma se extingue y los electrodos no sirven ya; esto puede ocurrir al cabo de pocos minutos de actividad. Por consiguiente, no es posible un procedimiento práctico empleando cuerpos reaccionantes gaseosos con los métodos corrientes de desintegración reactiva. Este problema se ha resuelto por el método del invento, manteniendo los electrodos en-



vueltos en un gas protector durante la deposición.

Este y otros aspectos del invento se apreciarán por la siguiente descripción detallada. En el dibujo, la figura es una perspectiva de la cámara de reacción de un aparato útil para la práctica del invento, en cuya figura A indica "argón" y V indica "vacío".

El aparato representado en la figura consiste esencialmente en una cámara principal de reacción -10- y dos cámaras laterales -11- y -12- para alojar los electrodos. La cámara principal -10- contiene un pedestal -13-, en el que se apoya el sustrato -14-. El material del pedestal no es crítico, aunque conviene que sea buen conductor del calor; materiales apropiados son silicio, aluminio, molibdeno, carbono, así como latón y cobre enfriados. También es ventajoso, para evitar la contaminación del sustrato semiconductor, que éste y el pedestal sean del mismo material. Un calentador de RF -15- se dispone fuera del tubo de cuarzo, acoplado inductivamente con el pedestal para calentar el sustrato.

La cámara -11- contiene el ánodo -16-, que es simplemente un bloque de un material conductor, como aluminio. La cámara -12- contiene el cátodo -17-, que puede ser cualquier emisor apropiado de electrones, por ejemplo, un electrodo similar al ánodo, ó un emisor termiónico. Como el cátodo, en este procedimiento, no se desintegra como en los procedimientos corrientes, su composición y su carácter no tienen importancia. Para los fines de este invento, el cátodo se describe como una fuente de electrones capaz de soportar un plasma de la densidad prescrita a continuación.

La única función de los dos electrodos en el procedimiento de este invento consiste en sustentar el plasma gaseoso reactivo. Ninguno de los electrodos participa en la reacción química, ni dirige el flujo de iones libres. Por consiguiente, los dos electrodos se pueden aislar ventajosamente de la zona de reacción. Este aislamiento



se consigue creando una atmósfera de gas protector en torno de cada electrodo, con el plasma gaseoso reactivo limitado a la cámara principal de reacción, donde interesa la deposición. Esto proporciona algunas ventajas importantes. Las impurezas externas ó internas de los electrodos no pueden llegar a la región del sustrato y contaminar el depósito; y, lo que es más importante, los propios electrodos no son consumidos, corroídos ni inactivados por exposición directa al plasma gaseoso reactivo.

El gas protector para los electrodos se obtiene, en el aparato de la figura, haciendo pasar un gas apropiado, como argón, helio ó nitrógeno, por unos conductos de entrada -18- y -19-, a las cámaras -11- y -12- de los electrodos, respectivamente. Igualmente se puede emplear cualquiera de los demás gases inertes. Son también útiles gases tales como dióxido de carbono, aire u otros relativamente inertes para el material de los electrodos. Se apreciará que la presencia de un gas inerte en la cámara del cátodo permite utilizar un emisor termiónico de electrones, lo cual no es posible con los anteriores métodos de desintegración reactiva ó de plasma.

Los cuerpos gaseosos reaccionantes para el plasma son admitidos por el conducto de entrada de gas -20-. Estos reactivos se eligen de acuerdo con el material que haya de constituir la película. Para compuestos de sílice, se emplea silano ó uno de sus derivados, con un gas capaz de suministrar el anión del compuesto deseado.

El gas utilizado para que proporcione el anión del compuesto que interesa será usualmente oxígeno ó nitrógeno. También pueden emplearse amoníaco ó aminas simples para depositar un nitruro. Para la deposición de carburos, suministran las especies de aniones el metano y otros hidrocarburos sencillos.

Los dos gases reactivos se introducen en la cámara de reacción -10-, y se mezclan íntimamente en la superficie del sustrato. Es



5 muy conveniente mezclar los gases reactivos antes de la entrada -20-, pero pueden mezclarse en la cámara utilizando entradas distintas para cada gas.

La interficie del gas protector que envuelve los electrodos con el plasma gaseoso reactivo se mantiene equilibrando los caudales de los gases con una bomba de vacío conectada a los conductos comunes de escape -21- y -22-. El límite del plasma se reconoce fácilmente a simple vista, y se ajusta variando los caudales respectivos hasta que la interficie ocupe la posición adecuada. Es conveniente actuar con el límite de plasma cerca de los conductos de escape -21- y -22-.

Los requisitos del plasma para un funcionamiento eficiente, según los principios de este invento, pueden caracterizarse por su densidad de corriente de saturación y cierto margen de presión. Las presiones de gas que resultan ser más útiles son del orden de 0,1 a 10 Torr. La densidad de corriente de saturación es un parámetro conocido en la especialidad y descrito por Johnson y Malter en Physical Review 1950/80:58. Su margen preferido es del orden de 0,1 a 100 ma/cm². Si la densidad de corriente de saturación baja a menos de este margen, la deposición se hace muy lenta. Con densidades de corriente de saturación por encima del mismo, el substrato se calienta demasiado.

La superficie de deposición del substrato está completamente sumergida en el plasma. Éste se puede configurar ó desviar con campos magnéticos moderados en torno de la cámara de reacción, según la geometría de la misma, para limitarlo a la zona de deposición que convenga.

El producto de la reacción del plasma se depositará espontáneamente en el substrato, por las siguientes razones : El plasma consiste en iones positivos y negativos, y electrones libres. Los electrones son mucho más móviles que los iones; por consiguiente, los



electrones penetrarán en cualquier cuerpo que esté en contacto con el plasma, y le darán un "potencial de pared". Por eso, para que el substrato reciba un intenso bombardeo de iones, no necesita ser convertido en "cátodo efectivo" con fuente de c.c. externa. Sumergido en el plasma, se hace "cátodo virtual" por obra del potencial de pared. El siguiente ejemplo se ofrece para ilustrar el invento.

EJEMPLO 1

El aparato utilizado fue el mismo representado en la figura. Se colocaron láminas bien pulimentadas de silicio sobre un pedestal de silicio, y se encerraron en la cámara de reacción -10-. El pedestal se hizo girar por impulsión magnética, para dar uniformidad al depósito. El substrato se calentó a unos 350 °C, empleando el calentador de RF, y se admitió gas argón por las entradas -18- y -19-. Como alternativa del argón, es muy eficaz el nitrógeno en concepto de gas protector; y resulta conveniente en este particular procedimiento, pues ya se emplea nitrógeno como uno de los cuerpos reaccionantes. A través de la entrada -20-, se admitió una mezcla de tetrabromuro de silicio y nitrógeno, hasta una presión total de 0,8 Torr. La presión de gas determina en parte la densidad del plasma. Dan un plasma útil presiones del orden de 0,1 a 10 Torr. La cantidad de SiBr₄ fue de 0,1 % en volumen del gas nitrógeno. Se ha comprobado que este parámetro podía variar entre 0,01 y 1 % para obtener resultados satisfactorios. Este margen general de concentraciones sirve en lo esencial para todos los reactivos gaseosos ensayados. El plasma se inició con una bobina Tesla, entre un ánodo de aluminio refrigerado con agua y un cátodo a 200 voltios y 1 amperio. El cátodo era un filamento de tubo electrónico 5U₄, que conducía 10 amperios a 5 voltios. El caudal de gas argón se ajustó hasta extender el plasma aproximadamente entre los dos conductos de escape -21- y -22-. La breve vía



libre media de las moléculas de gas a esas presiones, y la corriente opuesta de gas, impiden que los gases reactivos penetren en los compartimientos del ánodo y del cátodo.

5 El sustrato de silicio se dispuso totalmente sumergido en el plasma. Un imán de alnico, con un campo de 2000 a 3000 gauss, se montó en lo alto de la cámara de reacción, para desviar el plasma a la zona del sustrato. Este es un recurso optativo, en relación con la geometría del aparato concretamente utilizado. Naturalmente, si el plasma se extiende sin necesidad hasta rebasar la región del sustrato, se desperdician potencia y reactivos gaseosos.

10 Se continuó la deposición durante 20 minutos después de atacar el plasma. Se formó una película de nitruro de silicio de 0,5 micra de espesor uniforme, con excelente calidad de superficie. La temperatura del sustrato durante la deposición era de 350 °C. Se ha comprobado que es posible obtener buenos depósitos dentro del margen de 15 300-800 °C. Las películas de nitruro de silicio formadas a 300-400 °C eran amorfas, lo cual constituye una buena calidad para muchas aplicaciones en la elaboración de semiconductores. Por ejemplo, el nitruro de silicio amorfo es atacado más rápida y uniformemente que 20 las películas cristalinas. Esta propiedad es importante cuando la película se emplea como plantilla de difusión. Al subir la temperatura de deposición a más de 400 °C, la película se vuelve cada vez más cristalina. El sustrato deriva calor del plasma durante el proceso de deposición, en cantidad determinada por la densidad de corriente del plasma. Bajo la mayoría de las condiciones aquí prescritas, hay que suministrar calor suplementario al sustrato para 25 proporcionarle la temperatura adecuada.

La baja temperatura de deposición de este procedimiento es una de sus características salientes. Las técnicas pirolíticas de 30 antes requirieron típicamente temperaturas del sustrato del orden de



1000 °C. Van surgiendo nuevas aplicaciones, como el enmascaramiento de dispositivos en líneas de haces, que no pueden tolerar temperaturas tan altas, y donde es de particular importancia la deposición a baja temperatura según el invento.

5 El ejemplo precedente se repitió empleando oxígeno en vez de nitrógeno, y se obtuvieron películas de óxido de silicio de calidad superior. El ángulo de humectación de una gota de agua con la película aislante se midió en ellas; este ensayo es de interés para determinar la reacción frente a materiales fotorresistentes. Un ángulo
10 lo pequeño de contacto, que implica una superficie hidrófila, da por resultado el socavamiento de la película fotorresistente durante la operación de corrosión. Las películas de dióxido de silicio preparadas por este método presentan un ángulo inicial de contacto de 5-10° si el plasma se ha extinguido y los reactivos siguen penetrando
15 en la cámara de oxidación. Si los reactivos se interrumpen dos minutos ó más antes de extinguirse el plasma, el ángulo inicial de contacto aumenta hasta 35-40°. El primer tipo de observación se deriva probablemente de gases que no reaccionan del todo en la superficie de la película, experimentan hidrólisis y dan una superficie hidrófila,
20 con el consiguiente ángulo reducido de contacto. El contacto adicional con el plasma despues de interrumpir el vapor, da una reacción más completa y un ángulo mayor de contacto. Resultados similares se han obtenido con nitruro de silicio. No se han comunicado dificultades del procedimiento de fotorresistencia al exponer las muestras
25 por poco tiempo a plasma de nitrógeno despues de cortar la corriente de reactivos gaseosos.

Se prepararon otras muestras en las que se depositaron películas de nitruro de silicio sobre otras de óxido de silicio, empleando sucesivamente oxígeno y nitrógeno en el plasma. Así se obtuvieron
30 densidades de carga superficial del orden de 5×10^{11} . Esta propiedad



de las películas es importante para la inactivación de semiconductores.

5 Mezclas de oxígeno y nitrógeno se pueden emplear en el plasma para obtener una película mixta de nitruro y óxido. La corrosión de esta película con ácido fluorhídrico acuoso ó con ácido fosfórico caliente (180 °C) es más rápido que el de otra de nitruro de silicio. Esta mayor rapidez de corrosión hace las películas mixtas de óxido y nitruro superiores a las de nitruro de silicio para ciertas aplicaciones.

10 El material sustentador de silicio se varió entre los haluros y SiH_4 , sin cambio alguno insólito en el rendimiento. Se ha comprobado que el SiH_4 es útil del mismo modo que el tetrabromuro del ejemplo 1. El disilano, Si_2H_6 , y el trisilano, Si_3H_8 equivalen químicamente al SiH_4 , y son de igual utilidad. Otros haluros de silicio
15 actúan del mismo modo que el tetrabromuro de silicio en este procedimiento. Entre ellos, los más disponibles son tetracloruro de silicio, silicobromoformo, SiHBr_3 y silicocloroformo, SiHCl_3 . Un gas como el siloxano, $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$, es sin duda útil para formar películas de óxido, y también de nitruro de silicio principalmente, pues la relación de nitrógeno a oxígeno (empleando un gas portador de nitrógeno
20 ó de amoníaco) sigue siendo elevada. Igualmente es útil la silicilamina, $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$, para la finalidad del invento.

Para definir el invento, los materiales con silicio apropiados dentro del procedimiento descrito son silano y sus derivados. Estos
25 comprenden tetrahaluro de silicio y silano como últimos miembros; siloxano, que es el nombre común de (hexa-)hexaóxociclosilano, y siliciamina, que lo es de (tri-)nitrilosilano. Todos estos compuestos funcionan de acuerdo con la precedente descripción.

Entre los gases portadores de aniones, los más interesantes son
30 oxígeno, nitrógeno y amoníaco. Otro material importante para los fi-



nes del procedimiento es el carburo de silicio, y en este caso se
 emplea metano u otro hidrocarburo simple, del modo descrito, para
 obtener el anión. El carburo de silicio tiene un punto de fusión
 muy alto, y es difícil de preparar por técnicas corrientes; posee
 5 algunas propiedades interesantes y útiles de semiconductor.

Los compuestos de germanio se pueden preparar en forma aná-
 loga a la deposición de compuestos de silicio, empleando como mate-
 ria inicial haluro de germanio, en combinación con una fuente ade-
 cuada de aniones. En general, no se emplean películas aislantes de
 10 compuestos de germanio en la elaboración de semiconductores, en vis-
 ta de la superioridad propia de los compuestos de silicio en casi
 todos los aspectos.

El procedimiento del ejemplo se siguió también para depositar
 películas sobre otros sustratos, como arseniuro de galio y cuarzo.
 15 Todo material sólido estable en las condiciones de elaboración se
 puede revestir de una película aislante por este procedimiento.

Los entendidos en la materia pueden idear diversas modificacio-
 nes y ampliaciones adicionales del invento; dentro del espíritu y al-
 cance de éste se consideran, desde luego, todas las variaciones y cam-
 20 bios basados en las enseñanzas mediante las cuales el invento ha he-
 cho progresar la especialidad.

N O T A
 =====

25 Se reivindica como objeto de la presente patente:

1. - Método para depositar una película delgada de un compues-
 to sobre un sustrato sólido, el cual comprende las fases de poner el
 sustrato en contacto con plasma gaseoso producido por una descarga
 de c.c. entre dos electrodos; caracterizado porque se mezclan en el
 30 plasma al menos dos cuerpos reactivos gaseosos, uno de los cuales con-



tiene el anión del compuesto, y el otro el catión; y se aísla al menos uno de los electrodos de los reactivos gaseosos mezclados, manteniendo no menos de uno de ellos en una envoltura de un gas inerte respecto al electrodo.

5 2. - Método según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos uno de los electrodos se aísla introduciendo un gas protector en torno de su superficie, y ajustando los caudales relativos de la mezcla de cuerpos reaccionantes gaseosos y del gas protector de manera que se forme una interficie esencialmente de gas estático entre
10 al menos el precitado electrodo de manera que éste se halle continuamente sumergido en el gas protector con exclusión de los reactivos gaseosos, y el límite del plasma coincidente con dicha interficie del gas.

15 3. - Método según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la mezcla de reactivos gaseosos se introduce en una cámara de reacción, entre dos electrodos, a una presión del orden de 0,1 a 10 Torr.

20 4. - Método según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque el substrato se mantiene a una temperatura del orden de 300 a 800 °C, calentando para ello el plasma hasta que se deposite sobre el substrato una película aislante substancial de dicho compuesto.

 5. - Método según las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, caracterizado porque el plasma tiene una densidad de corriente de saturación de iones positivos en el gas del orden de 0,1 a 100 ma/cm².

25 6. - Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque uno de los cuerpos reaccionantes gaseosos es silano ó uno de sus derivados.

 7. - Método según la reivindicación 6, caracterizado porque el otro cuerpo reaccionante se elige del grupo constituido por oxígeno, nitrógeno, amoniaco, metano y dióxido de carbono.

30 8. - Método según la reivindicación 7, caracterizado porque se



depositan sucesivamente dos películas empleando uno tras otro oxígeno y nitrógeno.

5 9. - Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el gas protector se elige del grupo constituido por helio, argón, nitrógeno y dióxido de carbono.

10. - Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el substrato es de silicio.

10 11. - Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de cuerpos reaccionantes gaseosos se compone de nitrógeno con 0,01 a 1 % de SiBr_4 .

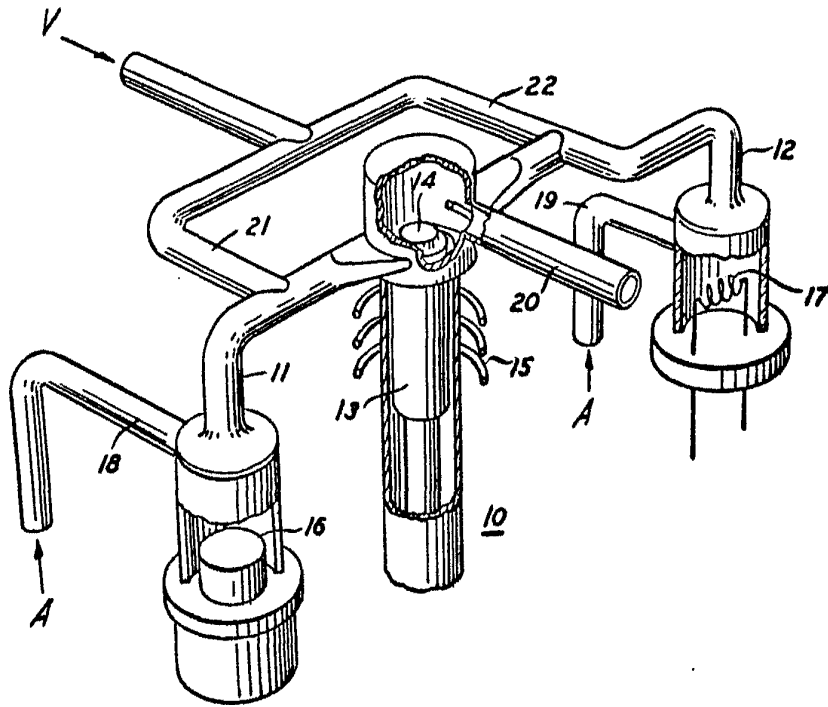
12. - Método para depositar una película delgada de un compuesto sobre un substrato sólido.

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

BARCELONA, 30 AGO. 1967

P. A.

344046



P.A.
[Handwritten signature]