

364,942

P.- 40.613

RCA 60164

364

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. & C.

CLASE H 01

GRUPO L

Memoria descriptiva



18 MAR.

para solicitar

PATENTE DE INVENCIÓN

por 20 años

a nombre de RADIO CORPORATION OF AMERICA

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N. Y., Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN DISPOSITIVO SEMICONDUCTOR" (Clase Internacional H011 B01j)

19.1.69



Este invento se refiere a un método para tratar dispositivos semiconductores al objeto de mejorar uno o más de sus paramétricos de eficiencia.

5 En la fabricación de dispositivos semiconductores es corriente que se emplee una capa aislante que comprenda, por ejemplo, bióxido de silicón como de cubierta protectora en la superficie del semiconductor. En la fabricación de dispositivos semiconductores de óxido metálico con campo de efecto, se emplea una capa delgada de bióxido de silicón como dieléctrico para brindar un acoplamiento capacitante entre una porción seleccionada de la superficie del semiconductor y un electrodo de control (compuerta) de metal que la recubre.

10

En tales aplicaciones es importante que la capa aislante esté libre de contaminantes que puedan producir inestabilidades en el funcionamiento del dispositivo.

15

En particular los metales alcalinos como el sodio, potasio, y calcio que logran penetrar en la capa de bióxido de silicón, producen el desarrollo de una carga residual o polarización que tiende a ocasionar una inestabilidad perjudicial en las características de operación de los dispositivos semiconductores de óxido de metal. Estos metales alcalinos, al encontrarse presente en la capa de silicón bióxido que recubre un dispositivo semiconductor bipolar, crean la formación de capas delgadas de "inversión" en la superficie, las cuales incrementan las características de filtración del dispositivo y afectan adversamente otros paramétricos de operación.

20

25

Las impurezas metálicas pesadas, tales como de oro, cobre o hierro, actúan como trampas o centros de re-

30

18 MAR.



5 combinación que degradan seriamente la duración de la
conducción de minoría en el material semiconductor. Esta
degradación de la duración resulta en una reducción de
ganancia y en un aumento de disipación de corriente de
frente en el dispositivo afectado.

10 Las técnicas empleadas anteriormente para supe-
rar estos problemas de contaminación estaban orientadas
por: (i) métodos que evitan la entrada inicial de los
contaminantes en el dispositivo semiconductor, y (ii)
métodos para quitar los contaminantes lo más proximamen-
te posible a la terminación del proceso de fabricación
del dispositivo.

15 Los primeros de los métodos referidos, o de
"manipulación limpia", requieren una limpieza cuidadosa
de todos los materiales y del equipo, y que las opera-
ciones de fabricación y ensamblaje sean realizadas en una
atmósfera de circulación laminar libre de polvo. Estos
métodos son efectivos pero engorrosos en su empleo y muy
costosos pues requieren una vigilancia constante, medicio-
20 nes de la contaminación y adiestramiento de los operarios.

25 Los otros procesos empleados para quitar impu-
rezas conocidos hasta ahora, requieren tratamiento a calor
con níquel o aleaciones de níquel. Se cree que estos pro-
cesos mejoran la duración de la conducción de minoría por-
que reducen el número de centros de recombinación en el
material semiconductor.

30 El invento es aplicable a un proceso de fabrica-
ción en el que se forma una capa de material aislante en
por lo menos una parte de una región semiconductora ope-
rante de un elemento semiconductor activo. El invento se



relaciona con una mejora en la cual la capa aislante es
expuesta a una atmósfera que comprende un haliuro de
hidrógeno. El dispositivo semiconductor es calentado a
una temperatura suficientemente alta para convertir un
5 metal deleterio en el dispositivo a un haliuro metáli-
co. La temperaturadebe ser lo suficientemente alta para
volatilizar el haliuro en la superficie expuesta de la
capa aislante, de modo de establecer una graduación para
la difusión hacia el exterior del metal deleterio del
10 dispositivo semiconductor y hacia la superficie expuesta
de la capa aislante.

El dibujo muestra un aparato útil para la apli-
cación del proceso que se describe en la presente memo-
ria en una representación preferida.

15 El aparato que se muestra en el dibujo com-
prende un tubo de horno 1 de resistencia por lo general
cilíndrica, provisto con una abertura de entrada 2 y
una abertura de salida 3. Una tapa de extremo removible
4 permite la inserción y remoción del conjunto de oblea
20 5.

El tubo de horno 5 puede ser calentado por me-
dio de una espiral de resistencia 6 cuyas vueltas son ca-
lentadas mediante una fuente eléctrica de voltaje (que no
se muestra). El conjunto de oblea 5 tiene una cubierta
25 de superficie de cuarzo 7. En la cubierta de cuarzo hay
un número de obleas semiconductoras 8 que pueden compren-
der, por ejemplo, silicón.

La afluencia de gas por la abertura de entrada
2 es controlada por medio de una fuente de gas nitróge-
30 no transportador 9 y una válvula de control 10. El gas
transportador de la fuente 9 pasa a través de la válvula



de control 10 y atraviesa en forma de burbujas por una solución líquida 11 dispuesta en un recipiente adecuado 12.

5 El líquido 11 comprende preferentemente una solución azeotrópica o acuosa con ebullición constante de cloruro de hidrógeno, que es mantenida en una temperatura en el orden de 110°C. Para esta substancia la concentración azeotrópica es aproximadamente de 20.24% de cloruro de hidrógeno por peso. La mezcla resultante de hidrógeno/cloruro/ vapor de agua/ nitrógeno entra en el tubo de horno 1 a través de la abertura de entrada 2. La proporción de la afluencia de esta mezcla es controlada ajustando la válvula 10.

15 Al objeto de proteger al operario contra el gas de cloruro de hidrógeno que pueda salir por la abertura de salida 3, se acopla la abertura de salida con una suspensión acuosa 13 de cal colocada convenientemente en un recipiente adecuado 14. La cal actúa como trampa para quitar cualquier cloruro de hidrógeno de la corriente de gas.

20 Es deseable formar una cubierta de bióxido de silicón 15 en cada una de las obleas semiconductoras 8, simultáneamente con el tratamiento de cloruro de hidrógeno. Para lograr esto se calienta el tubo de horno 1 a una temperatura oxidante en el orden de 800° a 1300°C. La temperatura particular empleada será determinada primordialmente por el espesor total de la capa de bióxido de silicón que se desea. La oxidación de cada oblea 8 se comienza abriendo la válvula 10 de modo que la mezcla de gas que contiene cloruro de hidrógeno y vapor de agua entra por la abertura de entrada 2y pasa sobre la superficie expuesta de cada oblea 8.



El vapor de agua en la corriente de gas reacciona rápidamente con la superficie de silicón de cada oblea 8 para formar térmicamente la cubierta de bióxido de silicón en la misma. Inicialmente puede ocurrir algún grabado en la superficie de silicón por el gas de cloruro de hidrógeno, pero el grabado terminará tan pronto como se forme una capa delgada de bióxido de silicón que protegerá al material de silicón recubierto.

La posibilidad de que ocurra el grabado puede ser eliminada completamente, si así se deseara, formando inicialmente una capa delgada de bióxido de silicón. Esto se puede lograr pasando oxígeno o vapor de agua por la abertura de entrada 2 por medio de un conducto independiente del líquido 11. El gas nitrógeno transportador - 9 puede ser burbujeado a través del líquido 11 para proveer la mezcla deseada de vapor de agua y cloruro de hidrógeno al tiempo que cada oblea 8 esté protegida por una capa delgada inicial de bióxido de silicón.

El proceso de oxidación puede ser realizado por la manera indicada en el dibujo hasta que se haya logrado el espesor deseado en la capa de bióxido de silicón 15 por crecimiento. El tratamiento puede ser continuado, después de haberse alcanzado el espesor deseado de bióxido de silicón, con el paso sucesivo de la mezcla de vapor de agua y cloruro de hidrógeno sobre la capa de bióxido de silicón. Como el promedio de crecimiento de la capa de óxido 15 disminuye conforme aumenta el espesor de la capa de óxido, este tratamiento adicional tendrá solamente un efecto pequeño en el espesor de la capa de óxido.



18 MAR 1967

5 Se ha descubierto que con la aplicación de cloruro de hidrógeno de la manera que se ha descrito a una capa de bióxido de silicón, durante y después de la formación por crecimiento de la capa. se obtiene una mejora substancial en la estabilidad y en la duración de la conducción de minoría del dispositivo resultante.

10 Por ejemplo, se dividió una oblea de silicón en dos porciones y se grabaron ambas ligeramente con una solución de hidróxido de sodio al 10% y se lavaron en agua destilada y caliente. Una de las porciones fué expuesta a vapor de agua de manera normal para formar una capa de bióxido de silicón por crecimiento térmico con un espesor de 0,12 micrones (un micrón equivale a una milésima de milímetro) aproximadamente, en una temperatura de alrededor de 1000°C. La otra porción fué expuesta a la atmósfera de vapor de agua con cloruro de hidrógeno que se describió anteriormente para formar por crecimiento una capa de bióxido de silicón del mismo espesor y a la misma temperatura. Las porciones de la oblea fueron templadas en manera convencional en una atmósfera de hidrógeno a temperaturas elevadas. Seguidamente se formó por evaporación una capa de aluminio sobre cada capa de bióxido de silicón y se hicieron mediciones del voltaje de capacitancia antes y después de someterse cada muestra a un paso de 10 voltios (entre la capa de aluminio y la capa semiconductor) a 300°C durante un minuto aproximadamente.

25 Después se dejó que cada muestra se enfriara y se midió el cambio resultante en la característica del voltaje de capacitancia. La muestra que se había oxidado de la manera normal indicó un cambio mayor de -22,5 voltios, mientras que la muestra tratada con cloruro de hidrógeno por el proceso ya descrito indicó tener un cambio inferior

29.1.69



a -0,2 voltios.

5 Otras muestras que fueron sometidas a oxidación normal y a oxidación en presencia de cloruro de hidrógeno de acuerdo con el proceso descrito, indicaron una mejora en la duración de la conducción de minoría (según mediciones por la técnica de tiempo de almacenaje), en un factor de 3 a 7 para las muestras tratadas con cloruro de hidrógeno.

10 Se cree que la mejor substancial obtenida por el proceso de tratamiento con cloruro de hidrógeno de acuerdo con la representación preferida de la invención, se debe a la reacción del cloruro de hidrógeno con los metales deletorios tales como el sodio, potasio o calcio (que causan carga residual o polarización) y el oro, 15 cobre o hierro (que reducen la duración de la conducción de minoría). El cloruro de hidrógeno reacciona con estos metales y, posiblemente, otros en la superficie expuesta de la capa de bióxido de silicón, convirtiéndolos en los cloruros metálicos correspondientes.

20 Los cloruros metálicos resultantes son relativamente volátiles en la temperatura del proceso y salen de la superficie de bióxido de silicón. Este proceso establece una graduación para la difusión hacia el exterior de los contaminantes metálicos desde la oblea semiconductor y a través de la capa de bióxido de silicón, y desde la superficie expuesta de la capa de bióxido de silicón hacia la atmósfera que la rodea.

25 Esta reacción de "difusión hacia el exterior" o sea la conversión de los contaminantes metálicos en los cloruros metálicos correspondientes, y la volatiliza- 30



ción de los cloruros en la superficie expuesta de la capa de bióxido de silicón, puede ser realizada a temperaturas en el orden de 600° a 120₀°C.

5 Como los otros haliuros de los contaminantes metálicos son volátiles también, se pueden emplear otros haliuros de hidrógeno en vez de cloruro de hidrógeno. En el caso de emplear bióxido de silicón como material aislante, se puede sustituir el cloruro de hidrógeno con bromuro de hidrógeno y con ioduro de hidrógeno. No se puede emplear fluoruro de hidrógeno en este caso porque
10 graba el bióxido de silicón.

Se pueden emplear otros materiales aislantes además del bióxido de silicón empleado como aislante o como dieléctrico colocado en la superficie de la oblea
15 semiconductor. Estos otros materiales aislantes pueden ser tratados también con el proceso aquí descrito y son el Si N_{3 4}, Al O_{2 3}, SiO, Ta O_{2 5}, Nb O_{2 5}, HfO₂, ZrO₂, y combinaciones de los mismos.

El proceso que se describe en la presente memoria mejora la resistencia de radiación del dispositivo resultante al quitar centros de impureza de la capa aislante.
20

En adición al silicón otros materiales semiconductores tales como el germanio, el arseniuro de galio, el fosfuro de galio y otros materiales semiconductores
25 III-V o II-VI, pueden ser protegidos con una capa aislante y tratados con un haliuro de hidrógeno, de la manera que se ha descrito, para mejorar las características de operación del dispositivo resultante.

30 En vez de formar la capa aislante de bióxido de silicón o de otro material aislante, mediante creci-



5 miento térmico, se puede depositar la capa aislante pirolíticamente desde la fase de vapor. En tales casos es preferible usualmente densificar al material depositado pirolíticamente con la aplicación de calor. Al emplear el proceso de depósito pirolítico, se hace preferible emplear el proceso de tratamiento con haliuro de hidrógeno descrito en la presente después de haberse depositado la capa aislante pero antes de densificarla. La razón para hacerlo así es que al densificarse la capa se hace menos permeable a la difusión hacia el exterior de los contaminantes metálicos que se van a quitar. De modo que se obtiene una mejora en el proceso si los contaminantes son quitados por difusión a través de la capa aislante cuando la misma no está densificada y es entonces relativamente más permeable.

10 A manera de ejemplo se señala que el nitruro de silicón puede ser depositado pirolíticamente en un substrato de silicón por reacción en fase de vapor de silano (SiH_4) y amoniaco (NH_3) a una temperatura en el orden de 500° a 700°C . El tratamiento a calor con cloruro de hidrógeno anteriormente descrito puede ser realizado (en este caso con preferencia en una atmósfera libre de vapor de agua) a una temperatura de 600° a 800°C . Después que el tratamiento de cloruro de hidrógeno se ha completado, o durante el tratamiento con cloruro de hidrógeno, la capa de nitruro de silicón puede ser hecha más densa mediante tratamiento con calor a una temperatura en el orden de 900°C .

25 Cuando la oblea de silicón, según la representación preferida de la invención, es sometida a una

7 8 MAR 1968



5

mezcla de vapor y cloruro de hidrógeno para oxidar y simultaneamente quitar los ingredientes de metales deleterios de la oblea semiconductora, el promedio de afluencia de vapor en relación con el promedio de afluencia del cloruro de hidrógeno es determinado por la composición de la solución acuosa en ebullición constante o azeotrópica de cloruro de hidrógeno.

10

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 20 de Marzo de 1.968 Nº 714.577, se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

20

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:

25

30

1.-Un procedimiento de fabricación de un dispositivo semiconductor, comprendiendo los pasos de: proveer un substrato que tenga un número de regiones semiconductoras operantes y formando por lo menos un elemento activo semiconductor, encontrándose por lo menos una de dichas regiones contigua a una superficie determinada de dicho substrato; y formando una capa de material aislante en dicha superficie determinada que recubra por lo menos una parte de dicha por lo menos una región, incluyendo dicho dispositivo por lo menos un ingrediente de metal deleterio, caracterizado porque la mejora compren-

21.1.69

18 MAR



5 de: exponer dicha capa a una atmósfera que comprenda un haluro de hidrógeno; y calentar dicho sustrato a una temperatura suficiente para convertir dicho metal a un haluro metálico y volatilizar el haluro en la superficie expuesta de dicha capa aislante, estableciéndose así una graduación para la difusión hacia el exterior de dicho metal desde dicho dispositivo hacia la superficie expuesta.

10 2.-Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha capa comprende bióxido de silicón y dicha atmósfera comprende cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno o yoduro de hidrógeno.

15 3.-Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha temperatura es en el orden de 600° a 1200°C.

4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que por lo menos una parte de dicho paso de exposición es realizado durante por lo menos una parte de dicho paso de formación.

20 5.-Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicha capa es formada por oxidación térmica de dicho material semiconductor.

25 6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho paso de formación comprende: depositar pirolíticamente dicha capa desde la fase de vapor con anterioridad a dicho paso de exposición; y densificar dicha capa por tratamiento térmico a una temperatura específica después de haberse iniciado dicho paso de exposición.

30 7.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-

18 MAR



dicación 2, en el que por lo menos una parte de dicha oxidación es realizada al pasar una atmósfera que comprenda vapor y cloruro de hidrógeno sobre dicha superficie determinada.

5

8.-Un procedimiento de fabricación de un dispositivo semiconductor.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

10

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

Madrid, 18 MAR. 1963;

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder.

29.1.69

JMS/.

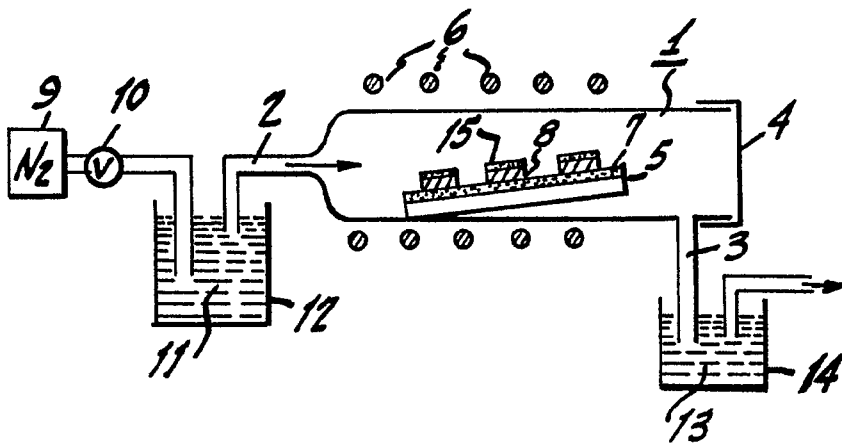
-13-

SPAIN

RADIO COMPOSITION OF ALBERTA

364942 L/I

18 MZ



Alberto de Alzabura
Director