

IV.

374091

C. LEPSSETER, M.P. 22-12.



374091

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>H-01</u>
SUBCLASE <u>L</u>

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

a favor de

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED - de nacionalidad norteamericana - con domicilio en 195 Broadway, NEW YORK (EE.UU.),

por :

"Método para la fabricación de un dispositivo semiconductor de barrera de potencial".

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

M e m o r i a   d e s c r i p t i v a



La presente invención se refiere a un dispositivo de barrera de potencial y a un método para su fabricación.

Ya son muy conocidos dispositivos de barrera de potencial que comprenden diodos de barrera superficial, los cuales se basan en conducción no óhmica sobre una unión de metal a semiconductor. Sin embargo, la característica de inversión "suave" que parece ser un defecto general en dichos dispositivos limita su utilidad para aplicaciones importantes en ciertos dispositivos. El mecanismo responsable de este comportamiento anómalo se ha identificado recientemente como una descarga prematura de inversión causada por los efectos de borde en la unión. Se ha sugerido una solución que consiste en construir el diodo de manera que la unión es esencialmente plana en toda su extensión. Un método para obtener esta estructura comprende el empleo de un anillo de protección de unión p-n como se describe en la publicación "The Bell System Technical Journal", Vol. 47, nº 2, páginas 195-208 (1968). Los diodos fabricados con arreglo a dicho método presentan características bien definidas, casi ideales, de descarga de inversión. Es evidente que un diodo "Schottky" fabricado con una estructura de anillo de protección es un dispositivo útil y potencialmente importante. También es evidente que se aplican consideraciones similares a las uniones p-n clásicas, dado que el perfil de campo eléctrico de una barrera "Schottky" es comparable directamente con el perfil de campo de una unión p-n, y con las finalidades de la invención la barrera "Schottky" se puede considerar como una unión p-n delgada. Así, en sus aspectos más amplios, la presente invención es aplicable a "dispositivos de



barrera de potencial", pretendiéndose que este nombre sea genérico a las varias formas de uniones de rectificación.

El dispositivo mejorado de barrera de potencial en el que el anillo de protección es una capa aislante formada en la superficie plana del dispositivo es estructuralmente distinto de las configuraciones de dispositivo de anillos de protección de unión p-n propuestas anteriormente. En comparación con los anillos de protección de unión p-n conocidos, el anillo de protección aislante es ventajoso gracias a la simplicidad inherente al mismo y a que el diodo se puede fabricar con resistencia en serie menor en la capa de sustrato. También se elimina la capacidad en paralelo de la unión p-n. Más concretamente, se ha descubierto que el voltaje de perforación de inversión de una barrera "Schottky" protegida por una unión p-n es influenciado de manera muy pronunciada por el gradiente de impureza de la unión y que una unión graduada progresivamente aumenta la descarga. Sin embargo, una unión graduada requiere un sustrato más grueso y esto contribuye a una resistencia parásita. La presencia de capacidad en paralelo accidental atribuible a la presencia del anillo protector de unión se pone en evidencia por sí misma.

Son aspectos adicionales de la invención técnicas de fabricación para formar estructuras de anillos de protección aislantes. Aunque hay indudablemente muchos procedimientos posibles para la fabricación de dispositivos de barrera de potencial con anillos protectores aislantes, los que se describen más adelante son especialmente compatibles con técnicas de fabricación plana y de terminales viga.



Por ejemplo, una secuencia de fabricación, que está orientada hacia dispositivos de barrera metálicos de silicio-siliciuro, comprende sucintamente las etapas de depositar un aislante superficial sobre un substrato de siliciuro, corroer una ventana en el aislante, depositar en la ventana una película metálica formadora de siliciuro, depositar dentro de la ventana un contacto metálico para dejar un espacio anular entre el contacto y el óxido, y oxidar el siliciuro expuesto en el anillo y la superficie de silicio debajo de la superficie de contacto para formar el anillo protector de óxido. Se puede apreciar que el anillo protector está colocado en virtud del empleo del contacto metálico como una máscara durante la fase final de oxidación.

Otro procedimiento que es de aplicación más general comprende la fase de formar el anillo protector aislante en combinación con una fase de pasivación y comparte la característica del procedimiento antedicho de situar el anillo protector respecto de la barrera empleando el contacto metálico como una máscara durante la oxidación. Una ventaja adicional de esta secuencia de fabricación es la ausencia de una máscara de óxido. La eliminación de esta etapa, que ha llegado a ser aceptada como una necesidad corriente en tecnología plana, constituye un avance.

De acuerdo con la invención se provee clausula de consistencia.

Los citados y otros aspectos de la invención se explicarán más ampliamente en la siguiente descripción detallada.

En los dibujos :



La figura 1 es una vista frontal en sección de un substrato de silicio fabricado de acuerdo con las normas de la invención; y

La figura 2 es una vista frontal en sección de un dispositivo de barrera de silicio fabricado con arreglo a una variante de la invención.

En la figura 1 el substrato -10- es silicio  $n^+$  con una capa tipo  $n$  -11- sobre su superficie. La superficie es oxidada con métodos corrientes como oxidación por vapor o plasma o por precipitación pirolítica de  $SiO_2$  para formar una capa de óxido -12- sobre la superficie de la capa  $n$  -11-. Un espesor adecuado de esta capa corresponde a la gama de  $1000 \text{ \AA}$  a  $10000 \text{ \AA}$ , si bien este espesor no es crítico. Después la capa de óxido se corroe para exponer una ventana que tiene un promedio de dimensión "a" del orden de 25 micras aunque nuevamente se da esta dimensión sólo como ejemplo. En la ventana se deposita un metal formador de siliciuro metálico. Los metales formadores de siliciuro más efectivos son Ni, Ti, Zr, Hf y los seis metales del grupo del platino. La precipitación se puede efectuar mediante varias técnicas corrientes como evaporación o pulverización. El metal se puede evaporar o pulverizar sobre toda la superficie y el conjunto se puede calentar a una temperatura superior a los  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , generalmente de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , para provocar la formación de la capa de siliciuro -13- en la ventana. El metal que permanece sobre el óxido se puede retirar por corrosión o por retropulverización. El espesor de la película depositada es, apropiadamente, de  $1000 \text{ \AA}$  y se puede variar con buenos resultados dentro de la gama de  $400 \text{ \AA}$  a  $2000 \text{ \AA}$ . Después de que



se ha formado el siliciuro, se cubre la superficie del dispositivo con una capa -14- de titanio y una capa -15- de platino para formar parte de un contacto convencional del tipo terminales viga. Espesores adecuados para tales películas son 1000 Å y 3000 Å respectivamente. Estas dimensiones tampoco son críticas. Se ha de emplear suficiente titanio para hacer que el contacto de viga se adhiera bien al siliciuro y cumpla una útil función de "absorción de gases residuales". Con tales fines es suficiente 500 Å a 2000 Å. La capa de platino sirve simplemente para separar la capa de titanio de la capa superpuesta de oro (aplicada más tarde), y a de ser algo más gruesa que la capa de titanio, es decir, de 1000 Å a 5000 Å. Luego la capa de oro superpuesta -16- se deposita sobre una parte del contacto Ti-Pt, dejando un anillo entre la capa superpuesta y el óxido que rodea la ventana. Esta capa superpuesta es típicamente de un grueso de 1 a 20 micras. El grueso debe ser por lo menos doble que el grueso combinado de las capas de Ti-Pt para permitir el empleo de la etapa de retropulverización que se describirá enseguida pero de todos modos no es relativamente importante. El contacto se puede depositar mediante electromoldeo de una manera corriente. La forma y tamaño del contacto metálico no son importantes mientras se protege el anillo entre el contacto y la capa de óxido. Luego se elimina el platino expuesto mediante retropulverización. Durante esta etapa la capa de oro superpuesta actúa como una máscara en el sentido que define la zona de platino que permanece. La retropulverización de la sobrecapa de oro tiene por sí misma poca importancia debido al relativo espesor de las capas



que intervienen. Una técnica de retropulverización útil para esta y para las otras operaciones de retropulverización aquí descritas se exponen y reivindican en la patente estadounidense nº 3.271.286 expedida el 6 de septiembre de 1966 de M.P.Lepselter. El titanio expuesto mediante esta operación se elimina también por retropulverización.

La anterior sucesión de operaciones se pretende que sea solamente a título de ejemplo. Son posibles muchas variaciones que conducen al mismo resultado. Por ejemplo, si el siliciuro se deposita sobre toda la superficie del sustrato antes de formar la capa de óxido -12- resulta innecesario retirar el metal formador de siliciuro de la superficie de óxido. El objetivo perseguido en esta etapa del procedimiento es formar un anillo entre el contacto metálico y la capa de óxido.

Luego se somete el conjunto a una fase de oxidación para dar lugar al crecimiento de una capa de óxido en el siliciuro que puede ser, por ejemplo, la superficie de siliciuro de zirconio expuesta en el anillo. Esta capa se puede hacer crecer mediante el método descrito y reivindicado en la patente estadounidense nº 3.337.438 expedida el 22 de agosto de 1967 de G. W. Gobeli y J. R. Ligenza. No es suficiente con depositar una película de óxido en el anillo, mientras que el anillo protector aislante se ha de extender por debajo de la superficie metálica de contacto de silicio-siliciuro hasta una profundidad que sobrepasa el espesor de carga espacial. Concretamente, sería ordinariamente suficiente que la capa aislante se extendiera por lo menos en una superficie de contacto



de 1000 Å por debajo de la superficie metálica de contacto de silicio-siliciuro. Cuando se utiliza platino como metal formador de siliciuro, el siliciuro de platino se retira preferentemente por retropulverización antes de la oxidación, dado  
5 que el siliciuro de platino resiste la oxidación. La estructura resultante es un dispositivo de barrera de potencial en el que, debido al anillo de protección de óxido, la barrera es plana en toda su extensión. El anillo protector de óxido determina una exacta coincidencia con el contacto metálico en  
10 virtud del empleo del contacto metálico como máscara durante el crecimiento del óxido.

Un procedimiento diferente para la formación de una estructura anular de protección de óxido, y que es preferido desde el punto de vista de la simplicidad, se describe en relación con la figura 2. Un substrato de silicio -20- con una  
15 capa n -21- se expone a un metal formador de siliciuro para formar una capa metálica de siliciuro -22- sobre toda la superficie del semiconductor. Luego se aplica el contacto metálico -23- a la superficie de siliciuro mediante evaporación  
20 y corrosión localizada de acuerdo con técnicas usuales de película delgada. El contacto puede estar constituido por cualquier metal conductor como oro o titanio, o por un formador de película o metal de válvula como aluminio, tántalo, niobio, tungsteno, zirconio o hafnio. Después se oxida el conjunto,  
25 por ejemplo mediante la técnica de plasma citada con relación a la fabricación del dispositivo de la figura 1. La capa de óxido crecerá en la superficie de siliciuro y en el contacto metálico si comprende un metal formador de película. La zona



convertida se delinea en la figura 2 mediante una línea de trazos -24- que indica la cuantía de penetración del oxígeno. La zona de siliciuro situada debajo del contacto permanece sin ser afectada (mientras que el contacto metálico es lo bastante grueso para evitar la penetración de oxígeno a través del contacto), pero rodeada por un anillo aislante protector de óxido. La etapa de oxidación que forma el anillo de protección cumple una doble misión que comprende el aislamiento de toda la superficie del dispositivo.

Aunque la precedente descripción concierne ampliamente a las barreras metálicas de siliciuro, la presente invención es aplicable también a barreras ordinarias de metal a semiconductor, como las de aluminio sobre silicio, paladio sobre germanio, oro sobre arseniuro de galio y otras combinaciones donde la superficie del substrato es la superficie de contacto de la barrera.

Los siguientes ejemplos se dan como muestra de la invención.

E J E M P L O 1  
 =====

Este ejemplo se refiere a un procedimiento para fabricar una estructura similar a la que se ilustra en la figura 1.

Como substrato se emplea una oblea de silicio -10- provista de una capa epitaxial -11- de aproximadamente 1 ohm cm. de tipo n, Se forma una capa de óxido -12- de 5 micras mediante pirólisis de tetraetoxisilano en hidrógeno a 900 °C. o una mezcla de Cl<sub>4</sub>Si, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> a 1000 °C., todos los cuales son métodos muy conocidos para formar películas de SiO<sub>2</sub>. El



5 óxido se corroe mediante técnicas fotolitográficas corrientes para formar una ventana con la dimensión "a" de la figura 1, igual a 25 micras. A continuación y mediante una técnica usual se pulveriza sobre la superficie del conjunto una película de zirconio de un espesor de 0,1 micras. La película y el substrato se calientan a una temperatura de 700 °C. para formar siliciuro de zirconio en la ventana de la capa de óxido. El zirconio que cubre la capa de óxido se puede retirar si se desea con HF diluido que disuelve el zirconio pero no ataca apreciablemente el siliciuro de zirconio. De otra forma, la capa de siliciuro -13- se puede aplicar a toda la superficie del substrato antes de la formación de la capa de óxido -12-, en cuyo caso se evita la fase de retirar el zirconio de la superficie de la capa de óxido. Para formar el contacto metálico, se pulverizan 0,15 micras de titanio sobre la superficie, después de lo cual se pulverizan 0,35 micras de platino. Esta pulverización es asimismo convencional. Aquí es conveniente emplear un sistema de dos cátodos como el que se describe en "Rev. Sci. Inst., 32, 642-645 (1961)". A continuación se superponen 12 micras de oro sobre el contacto de Pt-Ti por electromoldeo de una manera convencional empleando, por ejemplo, la técnica de electrodeposición que se describe en la patente estadounidense nº 2.905.601.

25 La zona electromoldeada tiene dimensiones que proveen el espacio anular entre el contacto tipo viga -14-, -15-, -16- de la figura 1, y el contorno de la ventana en el óxido -12-. El conjunto es retropulverizado, durante cuyo proceso se retiran el platino y el titanio del anillo. Durante esta fase se



pierde un espesor correspondiente de oro, pero este espesor es pequeño en comparación con el espesor de la capa superpuesta. Luego se forma el anillo protector de óxido haciendo crecer una capa de óxido en el siliciuro de zirconio expuesto, empleando el contacto metálico como máscara. La oxidación se lleva a cabo exponiendo la capa de siliciuro a un plasma de oxígeno de elevada energía. El plasma es engendrado mediante una fuente de microondas que funciona con una potencia de 300 a 1000 vatios a 2450 mc. en oxígeno con presión de un torr. y c. c. de 70 volts. entre los electrodos. Más detalles de este procedimiento se encuentran en la patente estadounidense nº 3.337.438. La capa de oxígeno se hace crecer hasta una profundidad de aproximadamente 2000 Å que requiere una exposición de alrededor de 20 minutos al plasma de oxígeno.

La estructura resultante contiene una barrera plana profunda rodeada por un anillo protector aislante.

E J E M P L O 2  
 =====

Este ejemplo se refiere a un procedimiento para la formación de la estructura del anillo de protección de óxido de la figura 2 y se caracteriza por su simplicidad y economía.

Un substrato -20- de silicio tipo n de pequeña resistividad provisto de una capa epitaxial -21- de resistividad mayor (~1 ohm cm.) se emplea como substrato como en el ejemplo 1. Se forma una capa de siliciuro de zirconio -22- esencialmente con la misma técnica antes descrita con relación a la formación de la capa -14- de la figura 1. En la capa de siliciuro se hace un contacto metálico -23- por evaporación



de 10 micras de aluminio empleando un grueso filamento de tungsteno a 1200 °C (presión de vapor de Al  $10^{-2}$  torr.). El contacto se define después de enmascarar mediante fotografía corriente, corroyendo con NaOH diluido. La estructura  
5 resultante se oxida como en el ejemplo 1 para formar el anillo protector de óxido alrededor de la barrera de potencial profunda. El proceso de oxidación forma asimismo una capa aislante sobre el contacto de aluminio. En este ejemplo la  
10 etapa de oxidación realiza simultáneamente dos importantes funciones : formación del anillo protector aislante y aislamiento de la superficie del dispositivo, comprendiendo el contacto metálico. Antes de la oxidación se puede hacer convenientemente el contacto eléctrico a -23- mediante, por ejemplo, hilo conductor, terminales viga o circuito impreso.

15 Los diodos de barrera de potencial fabricados con esta técnica presentaron buenas características de descarga de inversión. Una descarga bien definida tuvo efecto a 40 volts. aproximadamente que es muy próximo al valor ideal teóricamente.

20 E J E M P L O 3  
-----

En este ejemplo se sigue el procedimiento del ejemplo 2, a excepción de que se omite la capa metálica de siliciuro. El contacto de aluminio forma una barrera superficial con el substrato de silicio y la oxidación se lleva a cabo directamente. Aunque las características eléctricas de la barrera  
25 de Al-Si son diferentes de las de la barrera de siliciuro-Si del ejemplo 2, el anillo protector de óxido, que es la esencia de la invención, es igualmente efectivo.



Aún cuando las partes específicas o detalladas de la descripción precedente son amplias con relación a barreras metálicas de siliciuro de silicio y anillos protectores de óxido, la contribución de la presente invención se considera más general. Esencialmente, la invención tiene por finalidad cubrir un anillo protector aislante en combinación con una barrera de potencial. Por ejemplo, una variación evidente consistiría en el empleo de un anillo protector de nitruro de silicio que se puede obtener mediante un procedimiento casi idéntico al descrito con relación a la formación del anillo protector de óxido. La sustitución de un plasma de nitrógeno por el plasma de oxígeno en la etapa de oxidación es total.

Con las finalidades de la invención sólo es esencial que el anillo protector sea aislante. Aunque existen sin duda otras posibilidades, el empleo de nitrógeno, oxígeno y carbono, y mezclas de ellos, como  $\text{NO}^+$  y  $\text{CO}^+$ , serían más probablemente útiles sobre la base de prueba existente. Además, el anillo protector se puede emplear juntamente con otras barreras metálicas semiconductoras, por ejemplo, paladio-germanio y arseniuro de oro-galio. La palabra "anillo" se emplea en el presente texto como un nombre conveniente para definir un perímetro. Evidentemente, el perímetro suponemos puede tener otras configuraciones, tales como forma poligonal o estrellada.



N O T A  
=====

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención :

1. - Método para la fabricación de un dispositivo semiconductor de barrera de potencial, que comprende las etapas de depositar una capa aislante sobre un substrato semiconductor; formar una ventana en la capa aislante; formar una capa semiconductor metálica en la ventana, caracterizado por formar un contacto metálico dentro de la ventana pero separado de la misma alrededor sustancialmente de la periferia del contacto para formar un anillo semiconductor metálico expuesto; y formar un anillo protector aislante, formando una capa aislante en el anillo semiconductor metálico y en la superficie del semiconductor a una profundidad de por lo menos la profundidad de la capa semiconductor metálica.

2. - Método para fabricar un dispositivo de barrera de potencial, que comprende las fases de depositar un contacto metálico sobre un substrato semiconductor para formar una carrera de rectificación de metal a semiconductor, caracterizado por contactar las partes expuestas del substrato alrededor del contacto metálico con un plasma gaseoso que comprende iones seleccionados del grupo constituido por oxígeno, nitrógeno, carbono y mezclas de éstos en tales condiciones que el semiconductor es convertido en una zona aislante alrededor del contacto metálico y debajo de la superficie del substrato semiconductor mientras se deja la barrera metal a semiconductor ampliamente intacta.



3. - Método, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el sustrato es silicio y el semiconductor metálico es un siliciuro.

5 4. - Método para la fabricación de un dispositivo de barrera de potencial, que comprende las fases de formar una capa de siliciuro metálica sobre la superficie de un sustrato plano de silicio, produciendo así un siliciuro metálico en la barrera de rectificación de silicio, caracterizado por depositar un contacto metálico sobre la capa de siliciuro metálico, y contactar por lo menos las porciones expuestas de la 10 capa de siliciuro metálico alrededor del contacto metálico con un plasma gaseoso que comprende iones seleccionados del grupo constituido por oxígeno, nitrógeno, carbono y mezclas de los mismos en tales condiciones que el siliciuro metálico se convierte en una zona aislante alrededor del contacto metálico, 15 mientras se deja el siliciuro metálico en la barrera de silicio situado debajo del contacto metálico ampliamente intacto y continuar la exposición en el plasma gaseoso hasta que la profundidad de la zona aislante situada debajo de la superficie sobrepase la profundidad de la capa de siliciuro metálico. 20

5. - Método, según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 4, en el que el contacto metálico comprende Zr, Hf, Al, W, Ta o Nb y se expone por sí mismo al plasma gaseoso para formar un revestimiento aislante en la superficie del contacto. 25

6. - Método, según las reivindicaciones 1 ó 4, en el que el componente metálico del siliciuro metálico es elegido del grupo formado por Ni, Ti, Zr, Hf y los seis metales del

374091



grupo del platino.

7. - Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa aislante está formada por un plasma gaseoso.

5 8. - Método para la fabricación de un dispositivo semiconductor de barrera de potencial.

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

BARCELONA, 20 NOV. 1969

P. A;

374091



FIG. 1

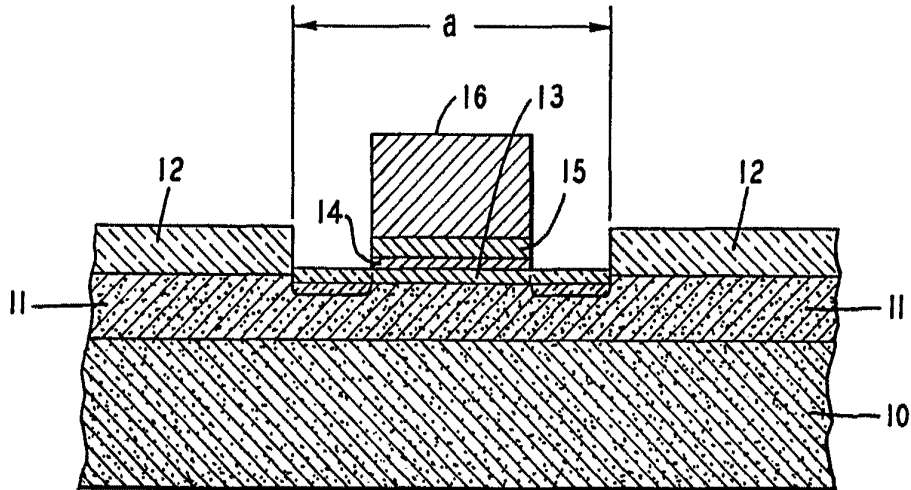
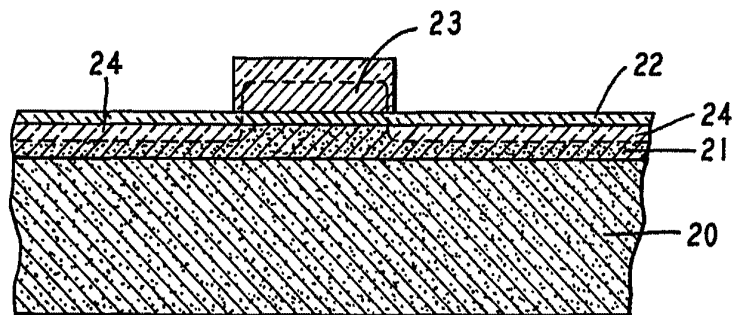


FIG. 2



FOR AUTORIZACION

*[Handwritten signature]*