

407115

407115

22.5



407115

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

SEMIKRON Gesellschaft für Gleichrichterbau
und Elektronik m.b.H.

entidad alemana, domiciliada en Wiesentalstrasse
40, 8500 Nürnberg, Alemania, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN RE
CUBRIMIENTO ESTABILIZANTE Y/O AISLANTE SOBRE
SUPERFICIES DE SEMICONDUCTORES"

=====

Inventor: Berkner Rolf

Prioridad: Solicitud de patente en República
Federal de Alemania, nº P 21 55 849.6
de fecha 10 noviembre 1971.

407 115

22 51



Int. Cl.: H 01 L

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la fabricación de componentes semiconductores de elevada capacidad de carga de tensión de bloqueo, la protección de la superficie del semiconductor contra las impurezas indeseadas, así como su aislamiento eléctrico, adquieren una gran importancia, particularmente en la zona de la superficie de la salida del paso o de los pasos p-n, en vistas a un comportamiento óptimo de bloqueo. Para obtener un comportamiento así es conocido el procedimiento de aplicar sobre los sectores correspondientes de la superficie un recubrimiento con una laca de protección o también por oxidación del material semiconductor. Estas capas de óxido se obtienen substancialmente mediante mordentado y/o lavados con productos químicos oxidantes, mediante oxidación anódica en electrolitos inorgánicos u orgánicos, mediante oxidación térmica o mediante la descomposición pirolítica de compuestos adecuado. - - - - -

Sin embargo, en los procedimientos conocidos para la formación de una capa de óxido estabilizante sobre superficies de semiconductores es particularmente desventajoso que cuando se origina la capa de óxido se incorporan materias extrañas indeseadas en cantidad considerable, por lo cual no siempre queda asegurada la mejora y la estabilización exigida.

407115



- das del comportamiento de bloqueo de los componentes semiconductores. Además, la oxidación térmica para obtener una capa de espesor deseado exige temperaturas de procedimiento elevadas que menoscaban las características físicas del material conductor. En la oxidación mediante descomposición pirolítica, las temperaturas de procedimiento son desde luego inferiores, pero la capa de óxido que se obtiene en ella no siempre satisface las exigencias en cuanto a la protección de la superficie del semiconductor contra impurezas atmosféricas.
- 5.
10. La invención se plantea el problema de fabricar sobre una superficie limpiada de un semiconductor una capa de óxido aislante y/o estabilizante del comportamiento de bloqueo que impida la influencia de materias extrañas nocivas. - - - - -
15. La invención se refiere a un procedimiento para producir un recubrimiento estabilizante y/o aislante sobre superficies de semiconductores mediante la oxidación de las mismas en un líquido que contiene oxígeno molecular y estriba en que se utiliza como líquido un disolvente para substancias orgánicas, porque se disuelve en el disolvente por lo menos una substancia orgánica adecuada para la fotosensibilización, y porque con ayuda de la substancia orgánica activada por la acción de la energía luminosa sobre la solución, se oxidan las superficies preparadas del semiconductor humedecidas con el disolvente. - - - - -
- 20.
- 25.

Por la fotografía en colores es conocido el proce-

407115

22



dimiento de utilizar determinados colorantes orgánicos que sensibilizan para la luz de onda más larga el haluro de plata de la capa fotográfica sensible a la luz de determinadas longitudes de onda, lo cual se denomina sensibilización espectral. El colorante adicionado en reducidas cantidades se encuentra fijamente absorbido en el núcleo del haluro de plata. Actúa como transmisor de energía luminosa al haluro para el desdoblamiento del mismo en plata y en halógeno y se desintegra en procesos subsiguientes para el revelado de la capa fotográfica. - - - - -

Según la invención se utilizan para la oxidación fotosensibilizada de superficies de semiconductores unos colorantes orgánicos de por sí conocidos, que quedan absorbidos en la capa de óxido prevista y resultan incorporados. Estas sustancias orgánicas presentan en su estructura química una cadena, también como componente de un sistema heterogéneo de anillos, con enlaces sencillos y dobles dispuestos alternativamente y con un átomo terminal de nitrógeno, oxígeno o azufre. Este sistema, que se encuentra en un disolvente, es llevado por activación mediante energía luminosa a un nivel de energía más elevado, forma brevemente en un estado altamente reactivo obtenido de este modo un compuesto con oxígeno molecular disuelto y cede el mismo a la superficie del semiconductor que tiende a la oxidación debido a etapas preparatorias del proceso. - - - - -

La condición previa para un efecto de esta clase es la utilización de un disolvente con un elevado contenido

3:2:76

407115

22 SEP



de oxígeno molecular y con una buena solubilidad de los colorantes previstos, así como la acción de luz con longitudes de onda adecuadas. - - - - -

5. Como sensibilizantes son adecuadas sustancias orgánicas del grupo de las porfirinas, de los colorantes polimetínicos, por ejemplo cianina, de los colorantes tiazínicos, por ejemplo tionina, y del grupo de los fluoranos, por ejemplo rodamina B. Están disueltas cada vez en una cantidad desde 10^{-2} a 10^{-6} mol/l en el disolvente. - - - - -

10. Para disolver estas sustancias se emplea agua y preferentemente disolventes orgánicos con una elevada solubilidad de oxígeno, por ejemplo cetonas bajas y alcoholes. Se consiguieron resultados favorables con acetona, metanol, etanol e isopropanol. En caso necesario puede enriquecerse especialmente con oxígeno un disolvente que se haya elegido. - - - - -

15. El margen de la longitud de onda de la radiación luminosa se encuentra preferentemente entre $0,01 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m}$.

20. Para evitar una influencia desfavorable de impurezas, particularmente de materias extrañas ionizadas, que se depositan eventualmente en la formación de capas de óxido según la invención o después de producir las mismas dentro o sobre ellas, pueden disolverse adicionalmente con las sustancias sensibilizantes otros aditivos orgánicos en el disolvente, que ligan coordinativamente tales materias extrañas me-

25.

407 115²² s



5. mediante la llamada formación de quelatos y evitan de este modo la formación de itinerarios adicionales de corriente. Estos otros aditivos son incorporados en las capas de óxido previstas y forman simultáneamente una barrera contra las impurezas que tienden a la difusión en la capa de óxido procedentes de otras capas dispuestas encima, por ejemplo de una capa de laca aislante. Como formadores de quelatos se utilizan sustancias del grupo de las oximas, de las poliaminas y de los polioles. Por ejemplo, la sustancia cianina, prevista como sensibilizante, puede utilizarse con salicilaldoxima, con ácido tetraetilendiamfínico o con 8-hidroxiquinolina como formador de quelato. - - - - -

15. Un desarrollo de la invención estriba en la utilización de sustancias orgánicas, las cuales actúan como sensibilizante y que pueden ligar también impurezas simultáneamente mediante la formación de quelatos en virtud de un tratamiento adecuado o también a causa de su estructura química fundamental. Tales sustancias que tienen las dos características se encuentran en el grupo de las porfirinas, entre ellas porfirina, en el grupo de los colorantes polimetínicos, entre ellas p-dimetil-amino-bencilideno-rodanina, la cual es particularmente adecuada en relación con la utilización de plata en la fabricación de componentes semiconductores para la ligazón coordinativa de iones de plata indeseados, y en el grupo de los fluoranos, entre ellas la calceína.

Antes de producir las capas de óxido según la in-

407 113² SE⁷



vención, el cuerpo del semiconductor es sometido a uno de los procedimientos de mordiente conocidos, con el fin de obtener una superficie limpiada y exenta de óxido. En el proceso de lavado previsto a continuación del mordentado para la limpieza de restos de mordiente se recubre entonces la superficie del semiconductor con un recubrimiento según la invención. Para este fin se añade a un disolvente, que sirve de medio de lavado y que presenta oxígeno molecular, una substancia sensibilizante y en caso necesario un formador de quelatos, y a continuación se expone la solución, en la que se encuentra el cuerpo semiconductor o los cuerpos semiconductores, a la temperatura de ambiente interior durante cierto tiempo a la luz diurna o a una radiación de luz de onda corta, el cual está determinado por el espesor de capa deseado, produciéndose mediante la reacción recíproca del oxígeno, de la substancia orgánica y en su caso también del disolvente, la oxidación de las superficies del semiconductor. Los ensayos efectuados, en los que por una parte se sometieron cuerpos semiconductores al procedimiento según la invención y se recubrieron entonces con una laca de silicona corriente en el mercado sin aditivos estabilizantes, y en los que por otra parte se efectuó de modo conocido el mordentado, la limpieza y el recubrimiento con una laca estabilizante de cuerpos semiconductores, han demostrado que los recubrimientos estabilizantes y/o aislantes efectuados según la invención sobre superficies de semiconductores, satisfacen total y plenamente las condiciones exigidas. - - - - -

5.

10.

15.

20.

25.

407115 22



5: Una capa de óxido producida según el tratamiento indicado puede reforzarse todavía más, en caso necesario, mediante la aplicación de una mezcla de una sustancia polimerizadora y/o condensadora y un fotosensibilizante, así como en su caso con uno o varios formadores de quelatos, sometiéndola en una atmósfera con contenido de oxígeno a un tratamiento térmico y/o una radiación luminosa. - - - -

10. Las ventajas del procedimiento según la invención estriban en que la producción de una capa estabilizante se efectúa ya dentro del marco del proceso de lavado que sigue al mordentado, por lo cual resultan eliminadas las etapas especiales del procedimiento para la estabilización de la superficie del semiconductor, porque las sustancias orgánicas utilizadas, de por sí caras, solamente se requieren en 15. cantidades muy reducidas y contribuyen con ello particularmente a la economía del procedimiento, porque las condiciones del procedimiento no son críticas en absoluto y posibilitan con ello siempre resultados fácilmente reproducibles, y porque las sustancias utilizadas en el ulterior tratamiento 20. del cuerpo semiconductor, que se pueden evaporar o descomponer bajo condiciones correspondientes del procedimiento, resultan químicamente ligadas en la capa de óxido mediante la incorporación de sustancias formadoras de quelatos y no pueden menoscabar por consiguiente las características 25. del material semiconductor. - - - - -

407115 22 SEP.



N O T A

Se declaran de novedad y propiedad por España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

5. 1.- Procedimiento para la producción de un recubrimiento estabilizante y/o aislante sobre superficies de semiconductor, mediante la oxidación de las mismas en un líquido que contiene oxígeno molecular, caracterizado porque se utiliza como líquido un disolvente para sustancias orgánicas, porque se disuelve en el disolvente por lo menos una sustancia orgánica adecuada para la fotosensibilización, y porque con ayuda de la sustancia orgánica activada por la acción de la energía luminosa sobre la solución se oxidan las superficies preparadas del semiconductor humedecidas con el disolvente. - - - - -

10.

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente se utiliza agua o cetonas bajas o alcoholes. - - - - -

20. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como sustancias orgánicas adecuadas para la fotosensibilización se utilizan sustancias del grupo de las porfirinas, de los colorantes polimetínicos, de los colorantes tiazínicos o de los fluoranos. - - - - -

Handwritten signature

407 115



4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque para la activación del fotosensibilizante se utiliza radiación luminosa de un margen de ondas entre $0,01 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m}$. - - - - -

5. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque con el fotosensibilizante se utiliza adicionalmente por lo menos un aditivo orgánico adecuado para ligar iones extraños mediante la formación de quelatos. - - - - -

10. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se utiliza una substancia orgánica que es adecuada simultáneamente como fotosensibilizante y como formador de quelatos. - - - - -

15. 7.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN RECUBRIMIENTO ESTABILIZANTE Y/O AISLANTE SOBRE SUPERFICIES DE SEMICONDUCTORES". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diez hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 22 SET. 1972

C. A. M. CURELL SUÑOL

mpm.

M. Curell Suñol

M. Curell Suñol