

31158 18



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INTRODUCCION

Solicitante: MOTOROLA, INC.

Domicilio: O'Hare Plaza, 5725 East River Road,
CHICAGO, Illinois, ESTADOS UNIDOS.

Enunciado: UN METODO DE PREPARACION DE MATERIALES
SEMICONDUCTORES.



El invento se refiere de manera general a un método de fabricación de material semiconductor.

5 Uno de los requisitos de fabricación más frecuentes que se imponen al germanio, silicio, y otros materiales con los cuales se fabrican dispositivos semiconductores, consiste en que los materiales deben presentarse bajo la forma de piezas finas, planas y lisas. A este efecto se aserran los cristales de grandes dimensiones de material semiconductor con diamante formando discos, y los discos
10 son lapidados, pulidos mecánicamente y/o atacados químicamente o electroquímicamente hasta conseguir las especificaciones de dimensiones finales o casi finales.

Las operaciones de aserrado, lapidado y pulimentación son la causa de un cierto grado de desperfectos en
15 la superficie o en la sub-superficie a una profundidad reducida de los discos, y las operaciones de ataque químico de los discos sirven para eliminar este material deteriorado. Desgraciadamente, el material semiconductor es tal que utilizando métodos de ataque químico corrientes, el material es
20 atacado inicialmente de manera mucho más rápida en las rayas y en las regiones fuertemente deterioradas y puede ser necesario un trabajo de ataque químico suplementario importante si han de retirarse de este modo las regiones atacadas irregularmente.

25 El ataque químico convencional en fase líquida que utiliza métodos químicos o electroquímicos dejan mucho que desear aparte de su acción sobre el material semiconductor. Los residuos de ataque son frecuentemente difíciles de retirar de la superficie del material semiconductor, y estos
30 residuos tienen a menudo efectos perjudiciales importantes



sobre los dispositivos fabricados con este material.

Además del efecto sobre el carácter eléctrico de los semi-conductores, numerosas operaciones de tratamiento no pueden ser realizadas con la eficacia máxima cuando las superficies del material semiconductor no están extremadamente limpias. Un ejemplo típico consiste en la difusión de estado sólido en la cual los discos de material semiconductor se calientan, usualmente en un horno o aparato equivalente, en presencia de ciertos otros materiales llamados impurezas. En estas condiciones, las impurezas migran hacia el interior a partir de la superficie de los discos y se distribuyen en el interior de los mismos. Las leyes regulares que controlan la distribución de las impurezas en los discos como resultado de la difusión no tienen una importancia directa respecto a esta descripción, pero el carácter de la superficie tiene una influencia sobre el grado en el cual estas impurezas penetran en los discos. El objeto de la difusión consiste en distribuir las impurezas de una manera particular usualmente con relación a la distancia medida hacia el interior a partir de la superficie del disco. Cuando el carácter de una superficie es tal que el grado en el cual las impurezas penetran en esta superficie varía algo a través de la superficie, la distribución de las impurezas se hace menos uniforme que cuando el grado de penetración es constante en toda la superficie y este efecto puede ser indeseable. Se obtiene más fácilmente un grado de penetración constante simplemente formando una superficie limpia y desnuda.

Las películas finas de óxidos metálicos que se depositan o que se forman de otro modo en un substrato de



5 silicio o de germanio carecen de uniformidad cuando los sub-
stratos no están extremadamente limpios. Estas películas pue-
den formarse por técnicas bien conocidas tales como la oxi-
dación de la superficie de un substrato de silicio para for-
mar una capa de dióxido de silicio, evaporando o pulverizan-
do los óxidos o depositándolos por uno cualquiera de los nu-
merosos medios químicos utilizando la pirolisis o la hidrólisis
de otros compuestos. La falta de uniformidad es parti-
cularmente apreciable en el caso en el cual un componente
10 eléctrico tal como un condensador que está dotado de una pe-
lícula fina de dióxido de silicio u otro óxido como dieléct-
rico, se forma directamente en la superficie de un disco de
silicio o de germanio. Las manchas de polvo y residuos sobre
el substrato tienden a interrumpir, deformar y contaminar
15 las películas, y los condensadores utilizando dichos dieléct-
ricos frecuentemente no cumplen con las especificaciones.
Un limpiado previo del substrato en condiciones tales que se
mantenga limpio y exento de polvo parece una solución evi-
dente al problema; sin embargo, en el pasado no ha sido fá-
cil obtener y conservar antes de formar las películas de óxi-
do, unas superficies escrupulosamente limpias.

Otro ejemplo de un procedimiento que exige una
superficie limpia es un método de reducción para la forma-
ción de una película epitaxial de material semiconductor
25 en la superficie de un substrato de un material semiconduc-
tor monocristalino. En este procedimiento epitaxial, el va-
por de un material tal como tetracloruro de silicio, se
mezcla con hidrógeno y se hace circular sobre la superficie
caliente de un material semiconductor tal como silicio. El
30 tetracloruro de silicio es reducido por el hidrógeno formando



silicio y gas de cloruro de hidrógeno en contacto con la superficie caliente. El silicio procedente de esta reacción se deposita sobre la superficie del substrato de silicio, y se forma una película monocristalina de silicio epitaxialmente en el substrato; es decir que la película tiene la misma estructura cristalina que el substrato debido a la influencia orientadora del substrato que ayuda a hacer que los átomos nuevamente formados procedentes de la reacción tomen las posiciones de energía más reducida. Cuando las superficies están sucias, no se produce una formación epitaxial satisfactoria. Esto es generalmente el caso de las capas tanto de germanio como de silicio, cualquiera que sea la elección del substrato o del material de la fuente epitaxial.

Incluso cuando el material semiconductor ha sido perfectamente limpiado, la contaminación sigue siendo un problema. El simple hecho de manipular un disco de material semiconductor, cualquiera que sea el cuidado con el cual se haga esta manipulación, puede producir una superficie sucia. Numerosas manchas de polvo y otro material pueden depositarse sobre un material semiconductor de modo que cuando se somete a un tratamiento epitaxial, por ejemplo, se producen regiones de formación mediocre o discontinua.

Incluso puede producirse un problema similar en el interior de la cámara de reacción cerrada utilizada para la formación de las películas epitaxiales. Por ejemplo, uno de los problemas que se presentan para formar una película de silicio en un substrato de silicio, consiste en que los trozos de material que se han depositado en la cámara de reacción se desprenden y se depositan sobre el silicio. Se produce una formación inadecuada en los puntos del substrato de



silicio cubiertos por estos trozos de material.

Las cámaras de reacción utilizadas en la formación epitaxial del germanio y del silicio, por ejemplo, están hechas usualmente de cuarzo fundido o de algún material compuesto parcialmente de sílice. El hecho de que, según se ha dicho más arriba, el silicio o el germanio se deposita corrientemente en las paredes de la cámara, ha conducido a la conclusión general de que estos materiales tienden a depositarse en el dióxido de silicio lo mismo que en los substratos de silicio y de germanio. Existe la necesidad absoluta de un material de enmascaramiento que pueda ser utilizado para localizar la formación epitaxial en ciertas regiones perfectamente definidas de un substrato semiconductor. Este tipo de material de enmascaramiento es frecuentemente una película de material que resiste a ciertas operaciones o las inhibe; una superficie cubierta con dicha película, provista de orificios en emplazamientos definidos, permitirá que se produzca el tratamiento en estos emplazamientos definidos impidiéndolo o inhibiéndolo sin embargo en todos los emplazamientos cubiertos por la película. Las películas finas de dióxido de silicio son bien conocidas para ser utilizadas como máscara o agente resistente con el objeto de localizar ciertas otras operaciones del proceso de fabricación de semiconductores pero han sido rechazadas como máscara para esta aplicación en la formación epitaxial debido al hecho evidente de que estas películas semiconductoras se depositan en el dióxido de silicio. Sin embargo, si el dióxido de silicio pudiera ser utilizado como máscara para impedir la formación epitaxial, sería fácil adaptar a las aplicaciones epitaxiales la tecnología considerable disponible para



la utilización del dióxido de silicio en otras aplicaciones de enmascaramiento.

5 Debe hacerse observar igualmente que si el dióxido de silicio pudiera ser utilizado para formar máscaras con el objeto de impedir la formación epitaxial, podría realizarse inmediatamente un cierto número de nuevos dispositivos semiconductores.

10 Por consiguiente, uno de los varios objetos de este invento consiste en proporcionar un método para atacar químicamente discos semiconductores sin perturbar la planeidad obtenida por operaciones mecánicas tales como el lapidado y el pulimentado y de tal manera que no deje ningún residuo, o pocos residuos, en las superficies grabadas.

15 Por consiguiente, el presente invento proporciona un método para preparar materiales semiconductores, que incluye las etapas que consisten en situar un elemento de cristal del material semiconductor elegido en el grupo que consiste en el silicio y el germanio sobre un soporte plano; disponer dicho soporte en una cámara de reacción cerrada,
20 calentar dicho elemento de cristal a una temperatura inferior al punto de fusión del mismo y superior a una temperatura mínima que es de 700°C en el caso del germanio y de 850°C en el caso del silicio, hacer pasar una mezcla que consiste principalmente en gas hidrógeno y una pequeña proporción de
25 cloruro de hidrógeno gaseoso sobre dicho elemento de cristal caliente para atacar químicamente su superficie, detener la circulación del cloruro de hidrógeno gaseoso, y sin retirar el elemento de cristal de dicha cámara, hacer pasar encima del elemento de cristal un compuesto gaseoso.

30 En los dibujos adjuntos:



La figura 1 es un dibujo esquemático que representa un aparato adecuado tanto para el ataque químico en fase gaseosa como para la formación epitaxial;

5 La figura 2 es un dibujo isométrico de un disco de material semiconductor cubierto de dióxido de silicio que presenta una abertura rectangular en el dióxido de silicio;

La figura 3 es una sección tomada a través del disco de la figura 2, a lo largo de la línea 3-3;

10 La figura 4 es una vista de la misma sección con una cavidad formada por ataque químico en el material;

La figura 5 es una sección después de que la cavidad ha sido llenada con material formado epitaxialmente;

15 La figura 6 ilustra otras fases de tratamiento para preparar una estructura de transistor a partir de la estructura de la figura 5;

La figura 7 ilustra las fases de un proceso de "aislamiento" eléctrico de ciertas regiones en un disco de material semiconductor;

20 La figura 8 es la aplicación del ataque químico en fase gaseosa a la preparación de transistores tipo mesa;

25 La figura 9 representa el revestimiento de dióxido de silicio de una unión tipo mesa descubierta por ataque químico con cloruro de hidrógeno en fase gaseosa;

La figura 10 es el aparato de la figura 1 modificado de modo que puedan formarse películas de óxido de silicio en el silicio;

30 La figura 11 es el aparato de la figura 10 modificado de modo que puedan formarse en el silicio y en el



germanio diferentes tipos de películas de óxido; y

La figura 12 es el aparato de la figura 1 modificado de modo que pueda realizarse con la ayuda del aparato una difusión en estado sólido.

5 De acuerdo con el invento, el material de silicio y de germanio puede ser atacado químicamente de manera muy uniforme calentando el material uniformemente encima de 700°C en el caso del germanio y encima de 850°C en el caso del silicio, en presencia de cloruro de hidrógeno en fase gaseosa. El límite superior de la temperatura es el punto de fusión del material atacado químicamente.

10 El dióxido de silicio puede ser tratado calentándolo en cloruro de hidrógeno en fase gaseosa. Después de este tratamiento, el dióxido de silicio deja de facilitar la nucleación y la formación del germanio y en menor grado ocurre lo mismo en el caso del silicio. Por tanto, las paredes de las cámaras de reacción de formación epitaxial, típicamente hechas de cuarzo, pueden ser mantenidas casi exentas de formaciones indeseables que tienden a caer sobre el material del substrato con detrimento de la calidad de la película epitaxial.

15 Aplicado a películas finas de dióxido de silicio sobre germanio o silicio, este tratamiento permite la utilización de películas de dióxido de silicio como agente resistente o máscara para evitar la formación epitaxial. Disponiendo orificios en la película antes de su exposición al tratamiento con cloruro de hidrógeno en fase gaseosa, la formación epitaxial puede ser limitada a las regiones abiertas y se deposita ninguna cantidad o muy poca cantidad de silicio o de germanio sobre el dióxido de silicio.

20

25

30



Ya que el substrato descubierto por los orificios de la película de dióxido de silicio pueden ser atacados profundamente en la zona de los orificios y a continuación ser llenados de nuevo con el material formado epitaxialmente se obtiene un buen control de la geometría tridimensional de la formación epitaxial.

Los dibujos adjuntos así como el texto que sigue describen el invento detalladamente así como la utilización del equipo de tratamiento típico asociado con este procedimiento.

La figura 1 es un dibujo esquemático de un sistema de formación epitaxial que está equipado para permitir la introducción en el sistema del cloruro de hidrógeno en fase gaseosa. El sistema es adecuado para ser utilizado para atacar químicamente discos de germanio y de silicio con cloruro de hidrógeno en fase gaseosa y para formar en dichos discos capas epitaxiales.

El sistema consiste en una cámara de reacción 1, hecha típicamente de cuarzo, Se representan unos discos 2 de germanio o de silicio sobre una placa de cuarzo 3 que descansa sobre un susceptor 4 de grafito o de molibdeno.

El susceptor 4 es calentado por energía de radiofrecuencia a partir de la bobina de inductancia 5 que es energizada por un oscilador de calentamiento por inducción (no representado). El material de germanio o de silicio es calentado en gran medida por el susceptor aunque es calentado además directamente por inducción cuando el material está caliente.

Cuando se utiliza el sistema para el tratamiento con cloruro de hidrógeno en fase gaseosa, el cloruro de



hidrógeno en fase vapor seca procedente del depósito de suministro 6 y el hidrógeno procedente de la fuente 7 fluyen en la cámara de reacción 1 a través de la tapa de entrada amovible 8. Los caudales de circulación del hidrógeno y del cloruro de hidrógeno y las proporciones relativas de estos gases se controlan con ayuda de válvulas 17 y 18 y de medidores de caudal 11 y 12. Se dispone de una fuente de suministro de nitrógeno 13 para purgar el sistema del aire antes de introducir el hidrógeno o el cloruro de hidrógeno en la cámara de reacción. El purgado ha de hacerse como procedimiento rutinario para impedir las explosiones. Cuando se desea realizar el purgado, se abre la válvula de nitrógeno 14 que conduce a la cámara de reacción, lo que permite la circulación del hidrógeno a través de esta última durante varios minutos.

La fuente de suministro de cloruro de hidrógeno 6 y las fuentes de suministro de hidrógeno y nitrógeno 7 y 13 están equipadas de válvulas de cierre 10, 9 y 14 de modo que la circulación de estos gases pueda ser interrumpida sin cambiar los reglajes de las válvulas de control 17 y 18. La válvula 15 aísla los controles epitaxiales y fuentes 16 que no se utilizan.

Después del purgado, para atacar químicamente el germanio, se calientan los discos de germanio 2 en la cámara de reacción a una temperatura superior a 700°C pero inferior al punto de fusión del germanio en presencia de cloruro de hidrógeno en fase vapor. La temperatura se mide con un pirómetro óptico.

En el caso del silicio, las temperaturas de los discos son superiores a 850°C , sin llegar al punto de



fusión del silicio.

El cloruro de hidrógeno en fase vapor se diluye hasta la concentración adecuada mezclándolo con gas hidrógeno. La mezcla de los dos gases se hace circular sobre los discos que son atacados químicamente por el cloruro de hidrógeno.

Se forman productos volátiles que son barridos a través de la cámara de reacción por la corriente gaseosa y que salen por el conducto de evacuación 19 siendo los gases conducidos a un quemador (no representado) donde se mezclan con aire y se queman. Los productos de combustión son eliminados en la atmósfera externa.

Después del ataque químico, los discos pueden ser retirados de la cámara de reacción, pero si los discos han de ser utilizados como material de substrato epitaxial, usualmente se dejan sin desplazarlos en la cámara de reacción, en una atmósfera de hidrógeno.

Las capas epitaxiales pueden ser depositadas en los discos 2 calentando los discos y haciendo circular una mezcla gaseosa de hidrógeno y de un compuesto de cloruro del material semiconductor adecuado sobre las superficies descubiertas de los discos. El compuesto de cloruro puede ser tetracloruro de silicio, tetracloruro de germanio o triclorcilano, por ejemplo. La temperatura de los discos puede ser de 700°C - 850°C en el caso del germanio y de 1.000°C - 1.300°C en el caso del silicio. Los materiales gaseosos tienden a reaccionar preferentemente en las superficies descubiertas de los discos formando una capa de material semiconductor monocristalina en estas superficies con la misma orientación cristalina. Para dopar el material epitaxial



mientras se forma, puede añadirse a los materiales gaseosos un compuesto hidruro de una impureza de dopado. Unos componentes hidruros adecuados son la fosfina, la diborana y la arsina. La formación epitaxial y los procesos de dopado pueden ser controlados con mucha precisión de modo que estas capas formadas o epitaxiales puedan ser constituidas para limitar exactamente las concentraciones de impurezas o los niveles de dopado y de acuerdo con tolerancias de espesor muy exactas.

Uno de los problemas que se presentan para obtener material de alta calidad formado epitaxialmente se debe a que unas pequeñas cantidades de silicio o de germanio que se forman en las paredes de la cámara de reacción y en objetos tales como los discos 2 en el interior de la cámara de reacción, tienden a desprenderse y a depositarse sobre los discos y a formar regiones picadas o manchadas de material epitaxial mediocre o interrumpido.

Sin embargo, exponiendo las cámaras de reacción de cuarzo y los objetos de cuarzo utilizados en la cámara de reacción a cloruro de hidrógeno en fase vapor a temperaturas elevadas, se reduce en gran parte la formación ulterior de germanio y silicio en el cuarzo durante el proceso epitaxial. Ya que existen muchas menos escamas o manchas de material epitaxial que se depositan en los discos, la calidad del material epitaxial se ve mejorada.

La calidad del material epitaxial se ve igualmente mejorada de otra manera como resultado indirecto de este tratamiento del cuarzo con el cloruro de hidrógeno. La cámara de reacción de los sistemas epitaxiales del tipo de la figura 1 está hecha de cuarzo y está equipada de un dis-



positivo de inducción para calentar la placa del suscepto-
y los discos. El motivo de esta disposición es la reducción
al mínimo del depósito en las paredes de la cámara ya que el
cuarzo no es directamente calentado por inducción y se for-
man generalmente menos depósitos en las superficies más
5 frías. Los métodos de calentamiento por inducción y de pi-
rometría óptica no permiten obtener la misma finura de con-
trol de temperatura que otros métodos, tales como hornos de
tubo de combustión y sistemas de control del tipo de termo-
10 par, por ejemplo. Con cámaras de reacción de cuarzo trata-
do con cloruro de hidrógeno, el método de control y de ca-
lentamiento no se limita al calentamiento por inducción y a
la pirometría óptica. La velocidad de formación y otras ca-
racterísticas epitaxiales dependen de la temperatura de modo
15 que el material epitaxial puede ser más uniforme como resul-
tado de un mejor control de la temperatura de la cámara de
reacción.

Una consecuencia extremadamente importante del
tratamiento del cuarzo por cloruro de hidrógeno en fase ga-
20 seosa es que el mismo tratamiento aplicado a otras formas
de dióxido de silicio conduce a los mismos resultados.

Cuando se tratan discos de germanio y de sili-
cio de tal manera que unas películas finas de dióxido de
silicio cubran unas partes de la superficie del disco pero
25 no otras y cuando estos discos se atacan químicamente con
cloruro de hidrógeno en fase gaseosa y se someten a un tra-
tamiento epitaxial, se observa que las películas de dióxi-
do de silicio forman una máscara impidiendo la formación epi-
taxial lo mismo que el ataque químico de modo que el trata-
30 miento puede ser limitado a aquellas regiones de los discos



no cubiertas con la película de dióxido de silicio.

Anteriormente, la geometría del dispositivo epitaxial ha sido controlada formando en primer lugar una película epitaxial y a continuación atacándola químicamente para darle la forma deseada. Utilizando una película de dióxido de silicio como agente resistente al ataque químico con cloruro de hidrógeno del substrato de germanio o de silicio, o como agente resistente a la formación epitaxial, es posible obtener un grado considerable de control tridimensional de la formación epitaxial. El tratamiento de las películas de dióxido de silicio con cloruro de hidrógeno en fase gaseosa de modo que resista a la formación epitaxial y la utilización de estas películas como máscara contra el ataque químico en fase gaseosa y la formación epitaxial permite la fabricación de dispositivos nuevos y poco corrientes de semiconductores. Las figuras 2 a 9 ilustran unos métodos de fabricación de dispositivos, en los cuales se utilizan ventajosamente tratamientos con cloruro de hidrógeno en fase gaseosa y técnicas de enmascaramiento.

La figura 2 es un disco de germanio 20 con una fina película de dióxido de silicio 21 situada en su superficie superior. Una "ventana" rectangular 22 ha sido abierta en la película de dióxido de silicio por métodos bien conocidos en la técnica. Estos métodos consisten en formar por ataque químico la ventana de dióxido de silicio con ácido fluorhídrico diluído, estando el resto del dióxido de silicio protegido por un recubrimiento de material resistente al ácido fluorhídrico.

Se representa en la figura 3 una sección tomada a través del disco 20 a lo largo de la línea 3-3. En esta



fase, el germanio 20 no ha sido atacado químicamente; se ha formado solamente por ataque químico la ventana 22 en la película 21 de dióxido de silicio.

5 En la figura 4, una cavidad 23 ha sido formada por ataque químico en el germanio 20. Esta cavidad ha sido formada exponiendo el disco a la circulación de una mezcla de gas de cloruro de hidrógeno y de gas hidrógeno estando el disco calentado a una temperatura superior a 700°C.

10 En la figura 5, se ha llenado la cavidad 23 de la figura 4 con germanio 24 formado epitaxialmente. Ya que el dióxido de silicio ha sido expuesto en caliente al gas de cloruro de hidrógeno, no se forma material de germanio en la película 21. Un diodo epitaxial sencillo se obtiene cuando el disco 20 es de un tipo conductor opuesto al
15 del material epitaxial 24. Ya que el ataque químico de la cavidad 23 y el relleno de la misma con material epitaxial 24 pueden hacerse sin retirar el disco de la cámara de reacción epitaxial 1, la unión 25 entre los dos tipos de germanio puede ser mantenida muy limpia.

20 La figura 6 representa de qué manera la estructura de la figura 5 puede ser tratada adicionalmente para formar una estructura de transistor por medios epitaxiales. En la fase 1, se forma una nueva película 26 de dióxido de silicio encima de la antigua película 21 de dióxido de silicio y del germanio formado epitaxialmente. En la fase 2,
25 se ha retirado una ventana 27 de dióxido de silicio de la parte superior del material epitaxial. En la fase 3, el material 24 formado epitaxialmente ha sido atacado con cloruro de hidrógeno en fase gaseosa para formar una cavidad 28. En
30 la fase 4, la cavidad ha sido rellena con material epita-



xial 29 de un tipo de conductividad opuesta respecto al material epitaxial nuevo de modo que se obtenga una estructura de transistor tipo PNP o NPN.

5 Por ejemplo, si se forman dos estructuras del tipo de diodo 30 y 31, en el mismo substrato semiconductor, según se representa en la fase 1 de la figura 7, es posible "aislarlas" con material epitaxial de alta resistividad de modo que aunque estén conectadas físicamente, la conexión eléctrica entre ellas sea altamente resistiva. Dichas técnicas de aislamiento son útiles para fabricar circuitos eléctricos en substratos semiconductores. En la fase 1 de la figura 7, las dos regiones P 30 y 31 han sido formadas en una sección común 32 de material semiconductor tipo N, el cual a su vez está situado sobre una sección de material tipo P 33 de alta resistividad. En la fase 2, la superficie superior de las secciones N y P ha sido revestida con dióxido de silicio 34. En la fase 3, se ha retirado una región 35 de dióxido de silicio entre las secciones P 30 y 31. En la fase 4, se ha formado por ataque químico una cavidad profunda 36 a través de la sección N y en la región inferior P 33 exponiendo el material a la acción de cloruro de hidrógeno en fase gaseosa, de la manera descrita más arriba. En la fase 5, se ha formado epitaxialmente un material 37 de tipo P de alta resistividad en la cavidad de modo que la unión PN debajo del material 30 tipo P quede "aislada" de la unión PN debajo del material tipo P, en 31.

30 Algunos de los usos valiosos del procedimiento de enmascaramiento con dióxido de silicio y de ataque químico en fase gaseosa, pueden no incluir la formación de germanio o silicio epitaxial. La técnica de enmascaramiento y de



ataque químico es muy útil para preparar uniones limpias con dimensiones precisas del tipo grabado tales como uniones de colector para transistor mesa. La figura 8 ilustra las fases de preparación de las uniones de colector. La fase 1

5 representa una fase de un disco de germanio o de silicio antes de empezar las operaciones de formación de mesa. La fase 2 representa un disco después de que una película de dióxido de silicio ha sido depositada en el disco 38. La fase 3 representa el disco 38 con el dióxido de silicio 39 y el material resistente al ácido fluorhídrico en su sitio. La fase

10 4 representa el disco después de atacar el dióxido de silicio con ácido fluorhídrico y después de que el material resistente al ácido haya sido eliminado del resto del dióxido de silicio 41. La fase 5 representa el disco 38 después del

15 grabado con cloruro de hidrógeno en fase gaseosa que representa los mesas 42 debajo del dióxido de silicio 41. La fase 6 representa el disco 38 y los mesas 42 después de que el dióxido de silicio ha sido eliminado mediante exposición al vapor de fluoruro de hidrógeno por ejemplo. Una exposición

20 al vapor de fluoruro de hidrógeno en concentración bastante elevada no podría hacerse en la cámara de reacción de cuarzo 1 ya que la misma cámara sería pronto atacada; en este caso, es conveniente utilizar para esta fase particular otra cámara (no representada) hecha de polietileno. Sin embargo, puede

25 aprovecharse el hecho de que el cloruro de hidrógeno reacciona más rápidamente con el dióxido de silicio cuando se aumenta la temperatura; el vapor de fluoruro de hidrógeno muy diluido en hidrógeno puede ser utilizado calentando los discos a 100°C aproximadamente para aumentar la velocidad de reac-

30 ción en las superficies de los discos, y de esta manera, la



cámara de reacción de cuarzo puede ser utilizada ya que, como no se calienta es atacada químicamente solamente en menor grado. Después de que se ha formado la zona del colector por ataque químico, los dispositivos se encuentran
5 limpios ya que los productos de ataque son volátiles.

Se indican más adelante unos modos de realización específicos del tratamiento en fase gaseosa de acuerdo con el invento, para el germanio y para el silicio. Los procedimientos de grabado del germanio y del silicio son
10 muy similares y el mismo equipo básico puede ser utilizado para ambos materiales.

Para realizar el grabado plano, es decir para que la operación de grabado proporcione finalmente una superficie muy plana en un disco de silicio o de germanio, es
15 necesario empezar con un disco de cristal que ha sido primeramente lapidado y/o pulido con el grado de planeidad y de acabado deseados y este grado de planeidad permanece relativamente sin cambio al ser realizada adecuadamente la operación de ataque con cloruro de hidrógeno en fase gaseosa. Generalmente, además de ser conservada, la superficie acabada
20 o pulida se ve mejorada.

Después de que los discos han sido lapidados o pulidos, se desengrasan con tricloretileno, se lavan con alcohol y se secan con algodón.

25 Los discos limpios se colocan sobre una placa limpia de cuarzo fundido 3 que cubre un susceptör 4 de grafito. El espesor del grafito es aproximadamente 0,952 x 5,08 x 20,32 cm (3/8 x 2 x 8 pulgadas) y el recubrimiento de cuarzo es aproximadamente de 1,58 mm (1/16 pulgadas).

30 Después de situar en ellos los discos, se colo-



can el cuarzo y el susceptor en la región rodeada por una bobina en la cámara de reacción 1. En la cámara de reacción, se sitúa un soporte de cuarzo (no representado) que mantiene el susceptor y la placa de modo que formen un ángulo de 6° aproximadamente respecto al eje largo de la cámara de reacción, según se representa en la figura 1. Se ha comprobado que este ángulo reducido facilita una acción de ataque químico más uniforme y además proporciona la formación más uniforme del material epitaxial.

Después de cargar la cámara, se coloca nuevamente la campana de extremidad 8 en la cámara de reacción 1 para obturar el sistema. Se elimina el aire de la cámara de reacción 1 introduciendo en ella nitrógeno seco. Típicamente, la cámara de reacción tiene un diámetro interior de 74 mm y una longitud de aproximadamente 1 metro y la purga se hace perfectamente con una circulación de nitrógeno de 6 litros por minuto durante 3 minutos.

Inmediatamente después de cerrar el paso del nitrógeno se comienza la circulación del hidrógeno. En este modo de realización, en el caso de silicio. la circulación es típicamente de 32 litros por minuto y en el caso del germanio es de 25,4 litros por minuto.

Se activa el generador de radiofrecuencia para calentar el susceptor 4 y los discos 2. Los discos alcanzan su temperatura y a continuación se introduce el gas de cloruro de hidrógeno. Una temperatura adecuada para el silicio es 1.200°C y para el germanio 900°C.

Se introduce el gas de cloruro de hidrógeno en la cámara de reacción para iniciar la acción de ataque químico. La circulación de cloruro de hidrógeno en el caso de



ataque químico de silicio es de 500 cm³ por minuto, y en el caso del germanio de 1,4 litros por minuto.

En las condiciones indicadas más arriba, el ataque químico del silicio se hace a una velocidad de aproximadamente 0,3 micrones por minuto y el del germanio a una
5 velocidad de 1,0 micrón por minuto.

Después de atacar una cantidad suficiente de material en los discos, se detiene la operación suprimiendo progresivamente la energía de radiofrecuencia para que los
10 discos se enfríen. A continuación se detiene la circulación del cloruro de hidrógeno y del hidrógeno en este orden y se hace pasar nitrógeno a través de la cámara de reacción. Después de 3 minutos aproximadamente o más, la campana de extremidad puede ser retirada y los discos grabados
15 pueden ser extraídos si se desea.

Si se quiere formar una película epitaxial en toda la superficie superior de los discos, el procedimiento es algo diferente ya que se detiene la circulación del cloruro de hidrógeno y se hace circular gas hidrógeno en el
20 sistema durante 2 minutos aproximadamente, dando comienzo a continuación a la formación epitaxial.

Cuando se utiliza una máscara de dióxido de silicio para localizar el ataque químico y/o la formación epitaxial, se cubre la superficie de los discos con una
25 capa fina de dióxido de silicio. Los discos pueden ser pre-atacados con cloruro de hidrógeno en fase gaseosa antes de aplicar el óxido, pero esta operación es opcional. Cualquiera de los métodos conocidos para formar películas de dióxido de silicio puede ser utilizado siempre y cuando la
30 película sea anhídrica, densa, continua y con un espesor su-



perior a 1000 unidades Angstrom. Por ejemplo, una película de dióxido de silicio puede formarse en el silicio por oxidación en una atmósfera de oxígeno o de vapor de agua a 750°C - 1200°C. Una película de dióxido de silicio puede formarse en el silicio o en el germanio por hidrólisis de vapores de tetracloruro de silicio.

Las regiones del disco que han de ser tratadas quedan al descubierto debido al ataque químico del dióxido de silicio en estas regiones. Esto se hace a menudo cubriendo el dióxido de silicio, salvo en estas regiones, con un agente resistente no atacable por el ácido fluorhídrico, y situando a continuación el disco en ácido fluorhídrico diluido para eliminar el dióxido de silicio descubierto.

Después de esta operación, se enjuaga el disco en agua, se seca, y se elimina el agente resistente por un método adecuado. A continuación se limpia cuidadosamente el disco.

Los discos se sitúan en una cámara de reacción del tipo descrito más arriba para su ataque químico de acuerdo con este modo de realización. A partir de este momento el proceso es el mismo que para el ataque químico de un disco no provisto de una máscara. Los caudales y las temperaturas son también idénticos.

Después de realizar el ataque a la profundidad deseada, las cavidades pueden ser llenadas con silicio o germanio formado epitaxialmente, si se desea. Empleando estos modos de realización, pueden realizarse las estructuras de dispositivo ilustradas en las figuras 3 a 9 así como estructuras similares.

Ya que el ataque químico por cloruro de hidrógeno



no en fase gaseosa es un proceso muy limpio, sería muy adecuado proteger las regiones descubiertas de las uniones del dispositivo semiconductor con una película de dióxido de silicio antes de retirar el material recientemente grabado de la cámara de ataque químico 1. La figura 9 en la cual la fase 1 representa una vista en sección de la fase 5 de la figura 8, muestra una variante de método de tratamiento de un dispositivo mesa. En la figura 9, fase 1, el disco 38 se representa con el mesa 42 cubierto en su parte superior con dióxido de silicio 41. Usualmente, en una estructura mesa, existe una región de material semiconductor 43 del tipo de conductividad opuesta de modo que se forma una unión PN 44. En la fase 2, se ha formado una película de dióxido de silicio 45 sobre la superficie del disco para que la unión 44 no esté al descubierto. Este dióxido de silicio puede situarse o puede formarse sobre el disco sin retirar éste de la cámara de reacción, utilizando varios procedimientos. Uno de ellos consiste en introducir humedad en la cámara de reacción cuando los discos son de silicio. Esta operación se realiza después de interrumpir la circulación del cloruro de hidrógeno, haciendo burbujear hidrógeno a través de agua para saturarlo antes de que penetre en la cámara de reacción.

El aparato representado en la figura 10 es una forma modificada del que se muestra en la figura 1. La modificación consiste en añadir un borboteador de laboratorio corriente 46 y las válvulas 47 y 48 a la válvula de hidrógeno 17.

Después del ataque con el cloruro de hidrógeno, si se desea una película de dióxido de silicio, se mantienen



calientes los discos de silicio dejando en funcionamiento el generador de radiofrecuencia. La válvula de cierre de cloruro de hidrógeno 10 se cierra y la cámara de reacción 1 se limpia con gas hidrógeno. Las válvulas 47 y 48 del borboteador se abren y se cierra la válvula de hidrógeno 17 para que el hidrógeno burbujee a través del agua en el borboteador 46 antes de penetrar en la cámara de reacción. El dióxido de silicio caliente se forma en las superficies de los discos mientras se encuentran en la cámara de reacción de modo que se preserva la limpieza de la unión tratada con cloruro de hidrógeno.

Las películas de dióxido de silicio y de otros óxidos metálicos se depositan también fácilmente in situ después de la fase de ataque con cloruro de hidrógeno en fase gaseosa de los discos semiconductores después de modificar el aparato de la figura 10 para obtener el que se representa en la figura 11 añadiendo una fuente de suministro de vapor de aliuro metálico, por ejemplo. Es posible depositar a bajas temperaturas películas de dióxido de silicio, que son particularmente útiles, sobre discos de silicio y de germanio exponiendo éstos al vapor de tetracloruro de silicio en condiciones adecuadas. En la figura 11, un borboteador 49 de tetracloruro de silicio, un indicador de circulación 50, una válvula dosificadora 51 y una válvula de paso 52 han sido añadidos al aparato de la figura 10. Después de proceder al ataque del silicio y del germanio en el aparato y después de su enfriamiento, se purga la cámara de reacción con nitrógeno durante unos pocos minutos y después de cerrar la válvula 17 se abren las dos válvulas 46 y 48 del borboteador de agua 47 para que el nitrógeno saturado de agua penetre en



la cámara de reacción. La válvula de paso de tetracloruro de silicio se abre y se forma nitrógeno saturado con tetracloruro de silicio mediante la dosificación del nitrógeno con la ayuda de la válvula dosificadora 51 y del indicador de circulación 50 a través del borboteador de tetracloruro de silicio 49. El vapor de tetracloruro de silicio y el vapor de agua son llevados a la cámara de reacción donde el agua es absorbida por la superficie del disco y el tetracloruro de silicio es hidrolizado por esta agua formándose dióxido de silicio en la superficie de este disco. La velocidad de formación del dióxido de silicio puede ser aumentada calentando los discos a una temperatura inferior a 200°C, pero si los discos se calientan a una temperatura demasiado elevada, el agua absorbida es desplazada de la superficie y la reacción no se produce adecuadamente.

El ataque químico con cloruro de hidrógeno en fase gaseosa es útil igualmente como tratamiento previo del material semiconductor inmediatamente antes y a veces después de las operaciones de difusión en estado sólido. Usualmente, estas operaciones pueden realizarse en el mismo aparato donde se hace la difusión. La figura 12 representa el aparato de la figura 1, pero equipado además con un depósito 53 de material de fuente de impurezas bajo presión, de las válvulas 54 y 55 y de un medidor de caudal 56 de modo que el material que constituye la fuente de impurezas pueda ser dosificado en la cámara de reacción 1 pulverizándolo sobre los discos calientes 2 y alterando sus características mediante difusión en estado sólido de las impurezas procedentes del material de la fuente de impurezas en los discos. Cuando se hace el ataque con cloruro de hidrógeno en fase



gaseosa inmediatamente antes de la difusión, la superficie es extremadamente limpia e ideal para la difusión, ya que el grado en el cual la impureza penetra en los discos en la superficie de los mismos, es la misma en toda la superficie cuando esta última está constituida por el mismo material, es decir exenta de material extraño. Además, la elevada concentración de impurezas existentes en una superficie puede ser reducida por ataque de la superficie con cloruro de hidrógeno en fase gaseosa, eliminando así la parte de la superficie que presenta una fuerte concentración de impurezas y dejando una nueva superficie con una concentración más reducida. Esto es útil ya que permite el cambio de la resistividad eléctrica, de la tensión disruptiva, de la velocidad de recombinación superficial y de otras características de la superficie.

Las condiciones de trabajo de estos modos de realización se consideran como óptimas o casi óptimas, y en estas condiciones, es posible atacar químicamente germanio y silicio con una precisión considerable, aunque manteniendo un elevado grado de planeidad y de acabado superficial. La planeidad no cambia salvo en los bordes extremos; estos bordes se redondean ligeramente. La rugosidad superficial es aproximadamente de 0,2 micrones entre la parte superior de las crestas y el fondo de las ondonadas. En un cierto número de discos (hasta 40) atacados químicamente al mismo tiempo, la variación de espesor debida al ataque químico es igual o inferior a 3%. La variación entre un grupo de discos grabados en estas condiciones, comparada con otro grupo grabado en las mismas condiciones es igual o inferior a 5%.



Es posible obtener un ataque químico satisfactorio, ataque químico plano inclusive, en una amplia gama de temperaturas, concentraciones de cloruro de hidrógeno y caudales de circulación de gas. Estas condiciones se indican en la Tabla I. La concentración de cloruro de hidrógeno es el porcentaje del mismo en una muestra de cloruro de hidrógeno y de gas hidrógeno. La velocidad de circulación se indica por "Velocidad Superficial del Gas" que se obtiene tomando el caudal de circulación total de la mezcla de cloruro de hidrógeno y de hidrógeno y dividiéndolo por la sección transversal de la cámara de reacción en el emplazamiento donde se produce el ataque por gas.

TABLA I

<u>Condiciones</u>	<u>Germanio</u>	<u>Silicio</u>
15 Temperatura:	760°C - 945°C	900°C - 1435°C
Concentración de HCl	0 - 100%	0 - 100%
Velocidad superficial del gas	0,3 - 25 cm/seg.	0,3 - 25 cm/seg.

En estas condiciones, es posible hacer variar las velocidades de ataque del germanio y del silicio entre 0 y 0,25 mm por minuto (0 y 10 milésimas de pulgada por minuto).

Se ve claramente que el invento, (1) proporciona un medio para atacar químicamente el germanio y el silicio con un elevado grado de control y sin contaminación; (2) gracias a su acción en el equipo de cuarzo permite formar un material epitaxial de calidad mejorada; (3) utilizado con máscara de dióxido de silicio permite el ataque localizado del germanio o del silicio; (4) por su acción sobre el dióxido de silicio facilita la formación epitaxial localizada en el germanio o en el silicio; (5) permite realizar nue-



vas estructuras de dispositivos semiconductores; y (6) proporciona un medio para mejorar algunos procesos de fabricación de semiconductores existentes.

En resumen la Patente de Introducción que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1.- Método de preparación de materiales semiconductores, que incluye las fases que consisten en situar un elemento en forma de cristal del material semiconductor elegido en el grupo que consiste en silicio y germanio sobre un soporte plano; disponer dicho soporte en una cámara de reacción cerrada, calentar dicho elemento en forma de cristal a una temperatura inferior al punto de fusión del mismo y superior a una temperatura mínima de 700°C en el caso del germanio y de 850°C en el caso del silicio, hacer pasar una mezcla que consiste esencialmente en gas hidrógeno y una pequeña proporción de cloruro de hidrógeno gaseoso sobre dicho elemento en forma de cristal caliente para atacar químicamente su superficie, detener la circulación del cloruro de hidrógeno gaseoso, y sin retirar dicho elemento en forma de cristal de dicha cámara, hacer pasar un compuesto gaseoso encima de dicho elemento en forma de cristal.

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se forma un revestimiento de dióxido de silicio que constituye una máscara en porciones elegidas de dicha superficie de los elementos en forma de cristal antes de hacer pasar dicha mezcla encima de dichos elementos calientes en forma de cristal para descubrir unas zonas superficiales pre-determinadas de los elementos en forma de cristal de modo que puedan ser sometidas a dicha reacción de ataque químico.



3. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: UN METODO DE PREPARACION DE MATERIALES SEMICONDUCTORES.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintinueve páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 18: Octubre 1.974
BERNARDO UNGRIA
P.P.

10

15

20

25

30

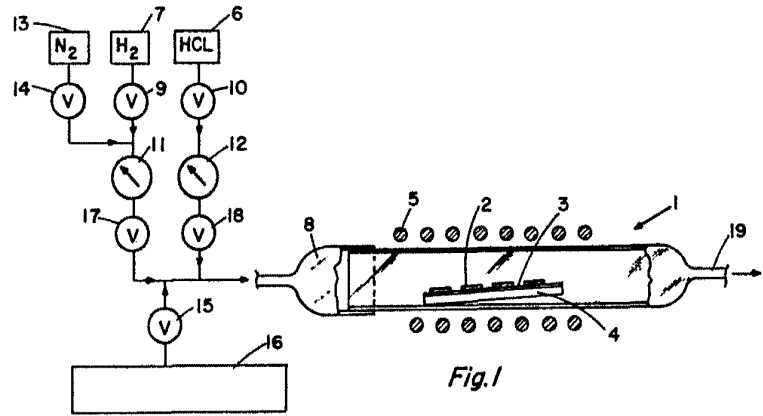


Fig.1

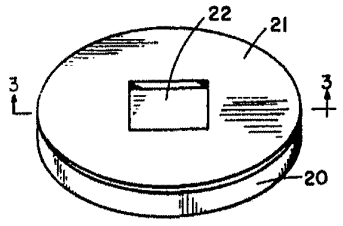


Fig.2

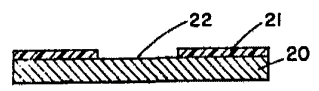


Fig.3

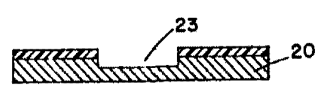


Fig.4

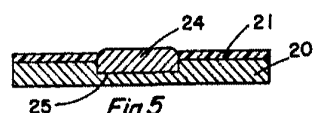


Fig.5

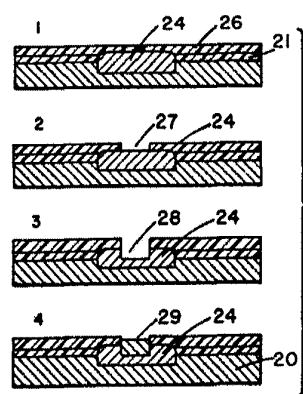


Fig.6

ESCALA VARIABLE
Madrid, 18 Octubre 1.974
BERNARDO UNGRIA
p.p.

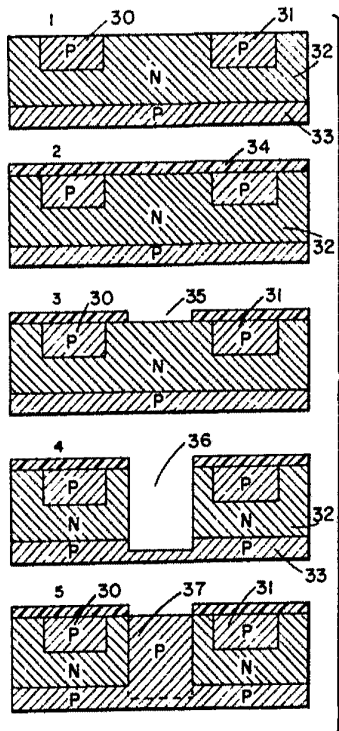


Fig. 7

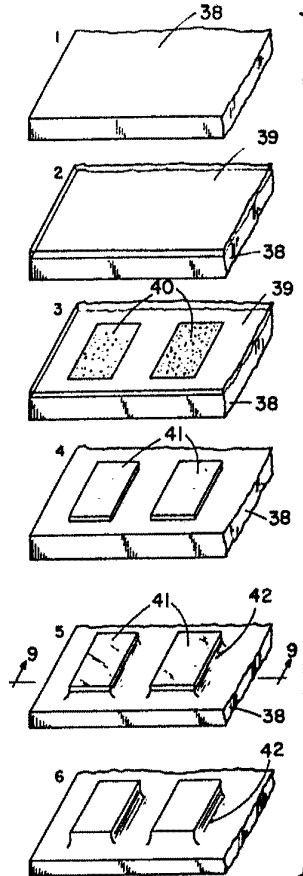


Fig. 8

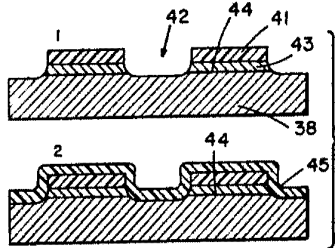


Fig. 9

ESCALA VARIABLE
Madrid, 18 Octubre 1.974
BERNARDO UNGRIA
p.p.

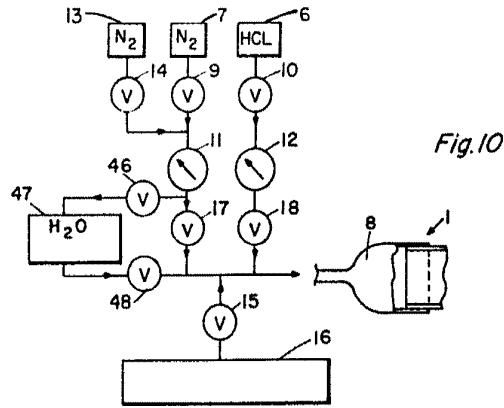


Fig.10

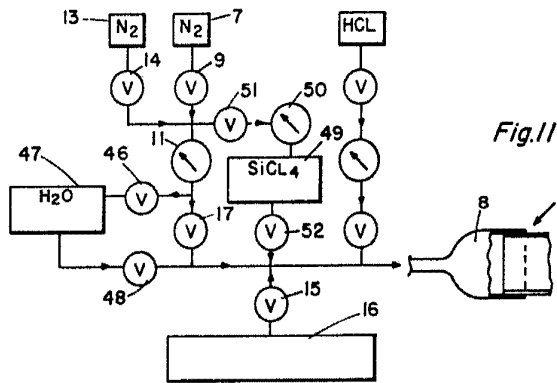


Fig.11

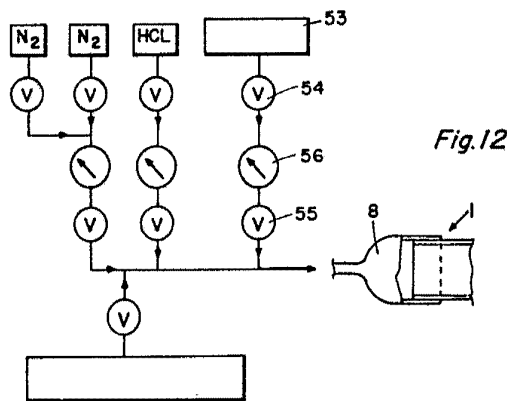


Fig.12

ESCALA VARIABLE
 Madrid, 18 Octubre 1.974
 BERNARDO UNGRIA
 p.p.