

431164



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: METODO PARA ATACAR QUIMICAMENTE UN SUBSTRATO DE SILICIO.

RECEIVED
MAY 17 1964
U.S. PATENT OFFICE
WASHINGTON, D.C.



El invento se refiere generalmente a un método mejorado para el grabado de un material semiconductor con una fase gaseosa con el objeto de fabricar varios dispositivos semiconductores.

5 Para fabricar dispositivos semiconductores, es importante que el material tratado presente superficies lisas y planas exentas de contaminación. Además es importante que las operaciones de tratamiento y de fabricación realizadas en el material mantengan la superficie en este estado.

10 Las operaciones mecánicas que consisten en cortar con sierra un cristal de grandes dimensiones en discos finos y en lapidar y pulir los discos son responsables de un cierto número de desperfectos y de contaminación en la superficie y en la sub-superficie de los discos, y se utilizan operaciones de ataque químico para eliminar el material deteriorado. Desgraciadamente, los métodos de ataque químico convencionales tienden a acentuar inicialmente cualquier rayadura o cualquier zona profundamente deteriorada y por tanto, generalmente, es preciso eliminar una cantidad suplementaria de material considerable para obtener una superficie lisa y plana.

15 Los métodos convencionales químicos o electroquímicos que utilizan un ataque químico en fase líquida no son completamente satisfactorios porque frecuentemente resulta difícil eliminar los residuos del ataque químico y si se les deja permanecer tienen unos efectos perjudiciales marcados sobre los dispositivos fabricados con dicho material.

30 Además, cuando la superficie no está limpia y



lisa, los dopantes que puede ser necesario difundir en la su
perficie durante un tratamiento ulterior no se difundirán
con una uniformidad suficiente para conseguir las caracte-
rísticas eléctricas deseadas.

5 Igualmente, estas películas finas depositadas
a continuación o formadas de otro modo sobre las superfi-
cies atacadas químicamente de los discos faltarán de uni-
formidad si las superficies no son limpias y lisas. Por
ejemplo, el depósito de capas de óxido o de capas formadas
10 epitaxialmente se ve afectado de manera perjudicial.

 Incluso cuando el material semiconductor ha
sido limpiado inicialmente con cuidado, la contaminación pue-
de seguir siendo un problema. El simple hecho de manipular
un disco de material semiconductor durante su tratamiento,
15 cualesquiera que sean las precauciones tomadas, puede dar
lugar al depósito de polvo en la superficie. La contamina-
ción puede incluso producirse en el interior de la cámara de
reacción cerrada que se utiliza para formar las películas
epitaxiales. Por ejemplo, el material que ha sido deposita-
20 do en las superficies internas de la cámara de reacción du-
rante las operaciones de crecimiento epitaxial anteriores
pueden separarse de las paredes y depositarse sobre los dis-
cos.

 Aunque se haya utilizado el ataque químico en
25 fase gaseosa para proporcionar superficies lisas en discos
semiconductores, los procesos de ataque químico en fase ga-
seosa conocidos hasta la fecha no están completamente exen-
tos de problemas. Uno de los problemas es que los métodos
de ataque químico con un gas de la técnica anterior utili-
30 zaban materiales altamente corrosivos. Los productos de co-



rosión resultantes no solamente contaminaban la superficie
de los discos sino que también tienen una acción corrosiva
sobre el mismo equipo de grabado, necesitando su cambio
frecuente. Un problema suplementario consiste en la difi-
cultad de obtener materiales de ataque químico de pureza muy
5 elevada con el fin de evitar una contaminación suplementa-
ria de los discos a partir de esta fuente.

El objeto del invento consiste en proporcionar
un método mejorado para el ataque químico en fase gaseosa de
10 material semiconductor.

El presente invento proporciona por tanto un
método para preparar material semiconductor, que incluye las
etapas que consisten en situar un elemento de cristal de ma-
terial semiconductor elegido en el grupo que consiste en si-
licio y germanio sobre un soporte plano; disponer dicho so-
15 porte en una cámara de reacción cerrada, calentar dicho ele-
mento de cristal a una temperatura inferior a su punto de
fusión 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,
20 hacer pasar una mezcla que consiste esencialmente en gas hi-
drógeno y una pequeña proporción de cloruro de hidrógeno ga-
seoso encima de dicho elemento de cristal caliente para ata-
car la superficie del mismo, detener la circulación del clo-
ruro de hidrógeno gaseoso, y sin retirar dicho elemento de
25 cristal de dicha cámara, hacer pasar un compuesto gaseoso
sobre dicho elemento de cristal.

Algunas de las ventajas del método de grabado
de este invento incluyen una mejor suavidad y uniformidad y
la no utilización de materiales corrosivos. Otras ventajas
30 son la sencillez, el coste relativamente bajo a escala de



fabricación en serie, y la producción de superficies con una contaminación muy reducida. Además, este método puede ser utilizado secuencialmente con una fase de crecimiento epitaxial.

5 El invento se ilustra en los dibujos adjuntos cuya figura única es un diagrama esquemático que representa un sistema para atacar químicamente materiales semiconductores de acuerdo con el método del invento.

10 El material semiconductor que se ataca químicamente de acuerdo con el método del invento es ventajosamente un solo elemento de cristal de silicio o de germanio, aunque también puedan utilizarse varios compuestos semiconductores. El elemento de cristal es ventajosamente un disco que se obtiene químicamente a partir de un cristal de mayores dimensiones formado por los procedimientos bien conocidos de arrastre de cristal o de fusión de zona. Se corta el cristal en discos y los discos son lapidados, pulidos o tratados de otro modo, para que sus caras principales sean sustancialmente paralelas la una a la otra. La dimensión de la sección transversal de los discos puede tener cualquier valor y el espesor de los discos puede estar incluído en una gama práctica de aproximadamente 0,101 á 1,01 mm (4 a 40 milésimas de pulgada).

15 El compuesto semiconductor utilizado para formar los vapores utilizados en el método del invento es un haluro del material semiconductor que ha de ser atacado químicamente. En el caso de un material semiconductor que sea una combinación de elementos, por ejemplo arseniuro de galio, el compuesto semiconductor puede ser un haluro de uno de los elementos. Preferentemente, el compuesto es un

20

25

30



compuesto completamente halogenado tal como tetracloruro de silicio, tetracloruro de germanio, etc., aunque también puedan utilizarse compuestos que contienen una proporción sustancial del halógeno, por ejemplo triclorosilano.

5 El diluyente gaseoso es inerte al material semiconductor a las temperaturas de ataque químico, es decir encima de 700°C. El gas inerte preferentemente es helio pero puede ser también argón, neón, xenón, kriptón o nitrógeno.

10 De acuerdo con un modo de realización del método del invento, se sitúan los discos en un horno de reacción. El horno puede ser un tubo de cuarzo que se calienta por inducción con bobinas de calefacción mientras que los discos están dispuestos en una placa de cuarzo en el interior del horno. Ventajosamente, la temperatura se mantiene durante el ataque químico del germanio entre 700°C y 930°C y preferentemente entre 725°C y 800°C. Cuando se trata de atacar químicamente silicio, la temperatura se mantiene ventajosamente entre 800°C y 1400°C y preferentemente entre 1.000°C y 1.300°C.

La mezcla gaseosa de ataque químico incluye ventajosamente entre 0,01% y 25% en volumen de haluro del semiconductor y preferentemente entre 0,1% y 10%.

25 En un modo de realización preferido del método del invento, se hace pasar una corriente de gas inerte encima de los discos después de que estos han sido situados en el horno antes de la operación real de ataque químico, con el objeto de limpiar el horno. A continuación, se hace pasar una mezcla gaseosa de haluro del semiconductor y de gas inerte encima de los discos calentados para atacar quí-

30



micamente las superficies de los mismos.

Un sistema adecuado para llevar a la práctica el método del invento se representa en el dibujo. En este modo de realización se representa un material semiconductor procedente de un solo cristal que consiste en discos 21 que están situados en una placa 22 de cuarzo soportada por un susceptor 23 de grafito o de molibdeno. La cara superior de cada disco es ventajosamente pero no necesariamente paralela a un plano cristalográfico elegido de los discos, por ejemplo el que se identifica por los Indices de Miller (111). Se calienta el susceptor 23 por una bobina de calentamiento por inducción 24 que está situada en el exterior del tubo de cuarzo 26 el cual forma la cámara de reacción 27.

La mezcla de ataque químico gaseosa se introduce en la cámara de reacción a través de un tubo de entrada 28. Los sub-productos de la reacción que se produce en la cámara 27 salen de la misma por el orificio de salida 29. La temperatura en el interior de la cámara de reacción puede ser medida utilizando un pirómetro óptico que no se representa en el dibujo.

Los vapores pueden formarse a partir de un haluro líquido del semiconductor, por ejemplo, tetracloruro de silicio, contenido en un saturador 30. Un gas diluyente inerte tal como helio, procedente de una fuente 31 se hace pasar a través del líquido por medio de tuberías adecuadas 32 y 33. La velocidad de circulación del gas entrante es controlada por la válvula 35 y es medida por un medidor 36. En la tubería 32 está igualmente dispuesta una válvula de cierre 34. Una tubería de salida 37 procedente del saturador 30 conduce a una tubería principal 38 que está conectada con el orifi-



5 cio de entrada 28 de la cámara de reacción a través de la
 válvula 39. Cuando se inicia el funcionamiento del sistema,
 la válvula 39 está cerrada y la mezcla de gas procedente de
 las tuberías 37 y 38 sale a través de una tubería 41 que con-
 tiene una válvula 42 mientras se estabiliza la mezcla de gas.

10 La proporción de vapores de haluro del semi-
 conductor en el gas inerte puede ser controlada con preci-
 sión mediante la dilución del gas que sale del saturador 30
 con cantidades adicionales de gas inerte suministradas a
 partir de otra fuente 43, a través de la tubería principal
 44 que está conectada con la tubería 38. La tubería 44
 tiene unas válvulas 45 y 47 y un medidor 46 para controlar
 y medir la velocidad de circulación del gas inerte que cons-
 tituye la mayor parte de la mezcla gaseosa.

15 La presión de vapor encima del líquido en el
 saturador 30 se mantiene constante conservando el saturador
 30 a una temperatura constante por ejemplo con serpentines
 de refrigeración (no representados). La mezcla de gas re-
 sultante se hace pasar por las tuberías 38 y 28 a la cámara
20 de reacción 27 y sobre las superficies de los discos 21, pa-
 ra atacar químicamente sus superficies. Los sub-productos
 son retirados por la tubería de salida 29.

25 Después de conseguir el grado deseado de ata-
 que químico, se cierran las válvulas 34 y 47 y el hidrógeno
 procedente de una fuente 48 se hace pasar a través del lí-
 quido de haluro del semiconductor en el saturador 30 por
 medio de una tubería 49. La tubería 49 tiene unas válvulas
 50 y 52 y un medidor 51. El gas hidrógeno que pasa a través
 del saturador 30 se mezcla con los vapores de hal del se-
30 miconductor que contiene. Los vapores resultantes salen del



5 saturador por las tuberías 37 y 38. Una cantidad suplementaria de hidrógeno procedente de una fuente 53 puede ser añadida a la corriente gaseosa de la tubería 38 a través de una tubería 54. La tubería 54 tiene unas válvulas 55 y 57 y un
medidor 56. La mezcla gaseosa resultante en la tubería 38 que consiste en una pequeña proporción del haliuro de semiconductor en gas hidrógeno se hace pasar a la cámara 27 y por la superficie de los discos 21 formando una capa epitaxial en las superficies de los discos de cristal único.

10 Antes de empezar la fase de ataque químico es ventajoso eliminar el aire y otros contaminantes de la cámara de reacción 27 mediante la introducción de un gas inerte procedente de una fuente 58 a través de una tubería 62, de la tubería principal 38 en el interior de la cámara 27. La
15 tubería 62 tiene unas válvulas 59 y 60 y un medidor 61. Igualmente, cuando se pasa de la fase de grabado a la fase de crecimiento epitaxial, es conveniente limpiar la cámara de reacción 27 con hidrógeno procedente de una fuente 63 a través de la tubería 67. La tubería 67 tiene unas válvulas
20 64 y 65 y un medidor 66. Las películas epitaxiales dopadas pueden ser obtenidas introduciendo pequeñas cantidades de impurezas de dopado en la corriente de gas principal a partir de otras fuentes, (no representadas).

25 Los ejemplos que siguen ilustran unos modos de realización específicos del invento aunque no está previsto que los ejemplos limiten de ninguna manera el alcance del invento.

EJEMPLO I

30 El aparato descrito más arriba ha sido utilizado para atacar químicamente un disco obtenido a partir de un



crystal de silicio único, de acuerdo con el procedimiento que sigue.

Un cierto número de discos de silicio de un tamaño de aproximadamente 1,77 mm de diámetro (0,7 pulgada) y aproximadamente 0,187 mm de espesor (7,5 milésimas de pulgada) han sido situados en una caja de grafito cubierta con cuarzo y la caja ha sido introducida en un horno. Se ha calentado el horno a una temperatura de aproximadamente 1.100°C y se ha hecho un lavado con helio. Una corriente de gas helio con un caudal de aproximadamente 30 litros/minuto se mezcló con una mezcla de vapor de tetracloruro de silicio y de helio teniendo aproximadamente un caudal de 1 litro/minuto. El helio presentaba una pureza muy elevada y contenía menos de 10 partes por millón de impurezas totales. El gas helio se hizo pasar a través de un recipiente conteniendo tetracloruro de silicio líquido a 25°C para formar el vapor. La pureza del tetracloruro de silicio era tal que era capaz de formar un silicio con una resistividad superior a 30 ohmios/cm.

La mezcla de gas conteniendo aproximadamente 1% de tetracloruro de silicio se hizo pasar a través del horno epitaxial durante aproximadamente 10 minutos después de lo cual se enfrió el horno, y la caja conteniendo los discos se retiró del horno. Los discos se examinaron visualmente y se encontró que presentaban superficies limpias y lisas sustancialmente exentas de inclusiones o contaminantes. Además los discos se examinaron bajo microscopio y se confirmaron así los resultados del examen visual. Las superficies estaban limpias y lisas.

La caja conteniendo los discos previamente atacados químicamente se colocó nuevamente en el horno epitaxial



y se limpió la atmósfera del horno con gas hidrógeno mientras se calentaba el horno a una temperatura de aproximadamente 1.100°C. Se mezcló una corriente de gas hidrógeno a un caudal de aproximadamente 30 litros/minuto con una mezcla de tetracloruro de silicio y de hidrógeno a un caudal de aproximadamente 500 cm³/minuto. El hidrógeno era de pureza muy elevada y contenía menos de aproximadamente 10 partes por millón de impurezas. El tetracloruro de silicio procedía de la misma fuente que la que se había utilizado en la fase de ataque químico y se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 25°C mientras se hacía pasar el gas hidrógeno a través de él. El tetracloruro constituía aproximadamente 0,5% en volumen de la mezcla gaseosa que se hizo pasar a través del horno epitaxial durante aproximadamente 20 minutos. A continuación se enfrió el horno y se retiró del horno la caja conteniendo los discos.

Se examinaron visualmente los discos y la capa de silicio formada en los discos de silicio se encontró lisa y uniforme y sustancialmente exenta de inclusiones. Además se examinaron los discos bajo microscopio confirmándose los resultados de la observación visual. La capa epitaxial en cada disco era lisa y uniforme y exenta de inclusiones sustancialmente en toda su superficie.

Unos dispositivos semiconductores tales como transistores o diodos fabricados con el procedimiento descrito más arriba presentaron propiedades eléctricas iguales o superiores a las de los dispositivos hechos por otros procedimientos de ataque químico y de crecimiento del silicio.

EJEMPLO II-

El procedimiento utilizado en este ejemplo ha



5 sido el mismo que el del Ejemplo I, salvo que el caudal de la
mezcla de gas helio y tetracloruro de silicio mezclada con
la corriente principal de gas helio era doble. Los discos
se situaron en un horno y a continuación se atacaron quími-
camente durante un periodo de tiempo relativamente corto
del orden de 10 minutos. Después del tratamiento de ataque
químico, se enfrió el horno y se retiraron los discos para
ser examinados. Los discos presentaban superficies limpias
y lisas. Se colocaron nuevamente los discos en el horno y
10 se formó una capa epitaxial en las superficies atacadas quí-
micamente de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo I. Se
examinó la capa epitaxial sobre los discos y se encontró que
era lisa, uniforme y sustancialmente exenta de inclusiones.
Los discos se utilizaron para la fabricación de varios dispo-
15 sitivos semiconductores que presentaron propiedades eléctri-
cas iguales o superiores a las de los dispositivos hechos
por otros procedimientos de ataque químico y de crecimiento
del silicio.

EJEMPLO III

20 El procedimiento utilizado en este Ejemplo ha si-
do el mismo que en el Ejemplo I salvo que los discos proce-
dían de un solo cristal de germanio y que se utilizó tetra-
cloruro de germanio en lugar de tetracloruro de silicio. La
temperatura de la operación de ataque químico fué de aproxi-
25 madamente 750°C. El caudal de la mezcla de gas helio-tetra-
cloruro de germanio ha sido aproximadamente de 800 cm³/minuto
y esta mezcla se incorporó en una corriente principal de he-
lio circulando con un caudal de aproximadamente 25 litros/
minuto para formar una mezcla conteniendo aproximadamente
30 0,4% en volumen de tetracloruro. El tratamiento de ataque



químico duró aproximadamente 5 minutos. Se comprobó que los discos atacados químicamente presentaban superficies lisas y limpias similares a la de los discos de los Ejemplos I y II.

5 Se formó una capa epitaxial sobre las superficies atacadas químicamente de acuerdo con el procedimiento general del Ejemplo I pero utilizando tetracloruro de germanio en lugar de tetracloruro de silicio. Los dispositivos hechos a partir de los discos resultantes presentaron la
10 misma elevada calidad que los discos de los Ejemplos anteriores.

EJEMPLO IV

 El procedimiento de este Ejemplo ha sido el mismo que el del Ejemplo I, salvo que el helio se sustituyó por argón. Se obtuvieron los mismos resultados de ataque químico de alta calidad que en el Ejemplo I.
15

EJEMPLO V

 El procedimiento de este Ejemplo ha sido el mismo que el del Ejemplo II, salvo que se sustituyó el helio por gas nitrógeno teniendo una pureza de aproximadamente 99,99%. Los dispositivos hechos con los discos después de atacarlos químicamente y de formar en ellos una capa de material, presentaron una elevada calidad similar a la de los dispositivos de los Ejemplos anteriores.
20

 La descripción, los dibujos y los Ejemplos que anteceden, demuestran que el invento proporciona un nuevo método para el ataque químico de materiales semiconductores. El método de ataque químico según el invento proporciona una mejor suavidad y uniformidad y no utiliza materiales corrosivos. Además, el método es sencillo y presenta un coste
25
30



relativamente reducido a escala de producción industrial y da lugar a superficies con contaminación muy reducida.

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

5

REIVINDICACIONES

10

1.- Método para atacar químicamente un substrato de silicio que consiste en someter el substrato de silicio a una mezcla gaseosa que consiste esencialmente en un compuesto de silicio completamente halogenado y un diluyente inerte manteniendo la temperatura del substrato en un valor superior a 800°C, siendo dicho diluyente inerte en presencia del silicio a la temperatura de ataque químico.

15

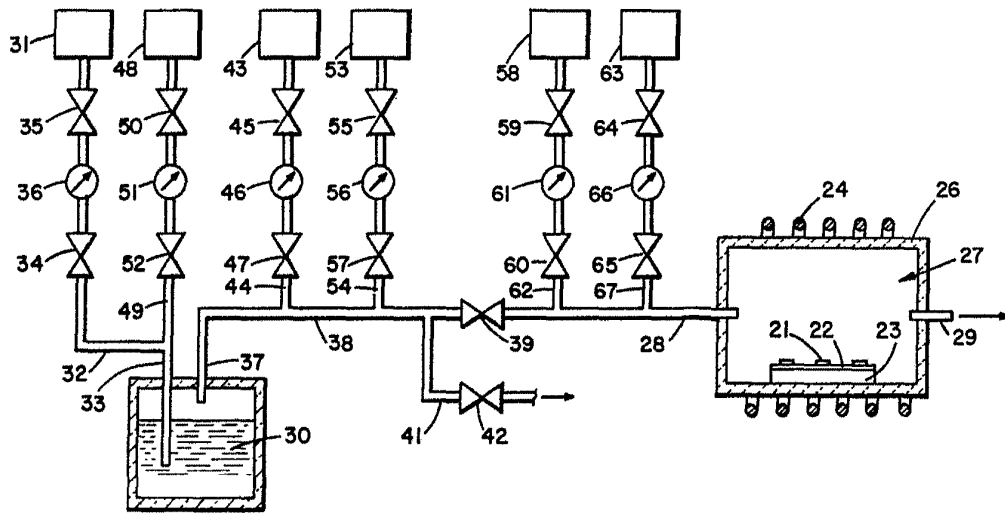
2.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de introducción que se solicita:
METODO PARA ATACAR QUIMICAMENTE UN SUBSTRATO DE SILICIO.

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

Madrid, 18 octubre 1.974

BERNARDO UNGRIA

P.P.
[Handwritten signature]



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