



CONCEDIDA

ES	(11) NUMERO	455227	(10) A 1
	(29) FECHA DE PRESENTACION	21 ENE. 1977	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO 651.556	22 de enero de 1976	NORTEAMERICA
651.557	22 de enero de 1976	NORTEAMERICA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL H05H; H01L	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE RECUBRIMIENTO DE SUBSTRATOS POR DEPOSICION DE PLASMA

(71) SOLICITANTE (S)

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

195 Broadway, New York, New York 10007, EE.UU. de A.

(72) INVENTOR (ES)

VICTOR EMERALD HAUSER, HYMAN J.LEVINSTEIN, ASHOK KUMAR SINHA,
RICHARD SIEGFRIED WAGNER

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

POOR
QUALITY

Este invento se refiere a un procedimiento para recubrir substratos por deposición por plasma en un tipo de reactor de flujo radial sin sublimación catódica, activado por radiofrecuencia, que comprende las fases de introducir los gases que han de reaccionar en un reactor enrarecido que contiene los substratos que se desean recubrir; establecer un flujo laminar de gases por los substratos y producir una reacción de descarga luminiscente de plasma en el reactor junto a los substratos.

La fiabilidad de los dispositivos semiconductores, particularmente los dispositivos semiconductores de óxido metálico de silicio (MOS), depende notablemente de la forma en que se pasivan estos dispositivos y la forma en que los dispositivos acabados se aíslan del ambiente. Dos de los problemas principales asociados con los dispositivos semiconductores son la humedad y la contaminación de sodio. Ambos contaminantes tienden a atacar los dispositivos semiconductores sin proteger y pueden dar lugar a fallo del dispositivo. Un procedimiento conocido consiste en utilizar capas de pasivación de nitruro de silicio para proteger la superficie del dispositivo semiconductor contra estos contaminantes, así como para proteger mecánicamente la superficie del dispositivo y para formar una barrera de aislamiento eléctrico.

Diversas publicaciones indican procedimientos para depositar nitrato de silicio a temperaturas por debajo de 450°C , empleando plasma de radiofrecuencia (RF) para proporcionar parte de la energía de activación empleada para la reacción del silano y amoniaco o silano y nitrógeno, o una combinación de silano, amoniaco y nitrógeno. Otras publicaciones indican el empleo de un tubo de cuarzo, un plasma acoplado de una forma inductiva, y gases que fluyen a una presión de aproximadamente 100 micro-

nes. Estas condiciones dan por resultado en general una uniformidad deficiente del espesor de la capa de película, de una pastilla de semiconductor a otra, y un cubrimiento inadecuado. La publicación IMB Technical Disclosure Bulletin de Julio 1967, volumen 10, nº 2, página 100, describe el empleo de una técnica de sublimación catódica reactiva de radiofrecuencia para depositar una capa de nitruro de silicio utilizando un cátodo de silicio y una mezcla gaseosa de amoníaco y argón. La publicación indica la ventaja de emplear amoníaco sobre el nitrógeno puro. No obstante, la película de nitruro de silicio resultante produce un cubrimiento deficiente y la potencia relativamente elevada utilizada conjuntamente con la baja presión necesaria para la sublimación catódica puede dar lugar a rayos X que tienden a deteriorar los dispositivos semiconductores.

La patente EE.UU. 3.757.733, Reinberg, describe un reactor de flujo radial que emplea un proceso de deposición por plasma de radiofrecuencia para depositar películas de nitruro de silicio sobre pastillas de semiconductores. Los gases descritos para utilizarse en el aparato de Reinberg son silano y nitrógeno contenidos en el vehículo gas argón. Uno de los problemas que hemos experimentado con este sistema es que las películas producidas tienden a densidades relativamente bajas y elevadas tensiones. Esta combinación de baja densidad y elevada tensión da lugar a una tendencia al resquebrajamiento por parte de las películas durante las etapas de elaboración ulteriores a temperatura relativamente elevadas que son normalmente necesarias al unir el bloquecito de un semiconductor a un paquete de soporte. Estas características tienden a limitar el espesor útil de la película a unos miles de angstroms para evitar el resquebrajamiento excesivo y frecuentemente es conve-

niente disponer de películas más gruesas para un buen recubrimiento de las distintas etapas del bloqucito semiconductor. Se ha averiguado que el empleo de amoniaco con silano y nitrógeno tiende a mejorar la calidad de la película de silicio-nitrógeno resultante; no obstante, el resquebrajamiento de la película constituye todavía un grave problema.

Sería conveniente poder producir una película de nitruro de silicio sobre la superficie de los dispositivos semiconductores que ofreciera protección contra el manejo, que tuviera un buen aislamiento eléctrico, un buen recubrimiento de las etapas y buena resistencia al resquebrajamiento cuando se somete al calor, y que se pudiera depositar a espesores de aproximadamente un micrón sin resquebrajamiento resultante.

Según este invento, estas metas se consiguen en un procedimiento que se caracteriza porque la fase de introducción de gas comprende introducir silano, amoniaco y un gas vehículo inerte en el reactor, pero eliminando prácticamente la introducción de otros gases reactivos con los mismos.

Las Figuras 1 y 2 ilustran un reactor de flujo radial util en una modalidad del procedimiento del invento.

La Figura 3, ilustra un diagrama de flujo de gases que se puede emplear con el reactor de las Figuras 1 y 2; y

Las Figuras 4, 5, 6, 7 y 8 ilustran cada una un gráfico separado que tiene como eje de abscisa una de las variables de un procedimiento para la deposición de películas sobre pastillas de semiconductores, y como eje de ordenada, características correspondientes de la película depositada.

En general, el presente invento consiste en un procedimiento para recubrir substratos con películas que comprenden silicio y nitrógeno por deposición por plasma en un tipo de reac-

tor de flujo radial sin sublimación catódica y activado por radiofrecuencia (RF). Los gases reactivos utilizados son sileno y amoniaco con un gas vehículo inerte, por ejemplo argón. Se tienen precauciones especiales como el uso de interconexiones exclusivamente de acero inoxidable, para limitar la presencia de gases como N_2 y O_2 en el reactor durante el proceso de deposición. Se utiliza un caudal gaseoso relativamente elevado normalmente de 2.320 cc y una presión dinámica relativamente alta de 950 micrones normalmente.

Las películas protectoras depositadas por el empleo del procedimiento descrito anteriormente tienen una tensión relativamente baja ante un esfuerzo relativamente bajo de compresión, y, por lo tanto, son muy resistentes al resquebrajamiento. En ciertas modalidades preferibles del invento, las películas tienden a ser esencialmente de nitruro de silicio estequiométrico ($Si_3 N_4$) y tienden a estar esencialmente exentas de otras combinaciones orgánicas y/o incorporación de gas vehículo inerte. Estas películas tienen características eléctricas muy similares a las películas de nitruro de silicio producidas por procesos de deposición de vapor químico (CVD). Una diferencia significativa es que las películas producidas por procesos de CVD tienen una tensión relativamente elevada. Es bien sabido que las películas con tensiones o esfuerzos de compresión bajos tienden a ofrecer una mayor resistencia al resquebrajamiento que las de tensión elevada. Estas películas resistentes al resquebrajamiento del presente invento protegen los substratos y, por lo tanto, eliminan la necesidad de montar los substratos en paquetes o cápsulas herméticamente cerradas y permiten su empaquetamiento o encapsulación en paquetes mucho menos costosos.

Las pastillas de semiconductores con metalización de

aluminio se calientan a una temperatura del orden de 330°C normalmente durante el proceso de deposición. Las pastillas de semiconductores que tienen una metalización de otro con titanio, platino o paladio y terminales de oro, se calientan a una temperatura del orden de 275°C durante el proceso de deposición. La mezcla de silano y amoniaco permite una considerable variación de los parámetros del proceso de elaboración tales como potencia de RF de entrada, temperatura del sustrato, presión dinámica y caudal gaseoso. Refiriéndonos ahora a las Figuras 1 y 2, se ilustra en estas figuras una sección transversal y una vista superior de un reactor cilíndrico 10, activado por radiofrecuencia (RF), de flujo radial. El reactor 10 comprende una sección de placas superior 12, una sección de placa inferior 14, y una pared lateral cilíndrica 16. La pared lateral 16 se cierra herméticamente a las placas superior e inferior 12 y 14, para definir una cámara rarificable 24.

Un primer electrodo 18, que es normalmente un elemento metálico circular, se acopla a una fuente de radiofrecuencia 22 a través de una red de coincidencia de impedancia 20. El electrodo 18 se ilustra aislado eléctricamente de la placa superior 12. Un segundo electrodo 26, que es normalmente un elemento metálico circular, comprende una superficie superior 28, destinada a sostener pastillas de semiconductores 30, una parte inferior 32, y una parte extrema 34. Los calentadores 36, que están contenidos normalmente dentro del electrodo 26, se utilizan para calentar las pastillas de los semiconductores 30 a una temperatura previamente elegida. Un protector del flujo gaseoso 38 se separa a corta distancia del electrodo 26 y rodea esencialmente el electrodo 16 excepto en la parte de su superficie superior 28 sobre la cual se coloca las pastillas de los semi-

conductores 30. Una parte inferior 40 del protector 38 es esencialmente paralela a la parte inferior 32 del electrodo 26. Una parte extrema en forma de U (en sección transversal) 42, del protector 38, rodea la parte extrema 34 del electrodo 26.

5 Una pluralidad de tubos 44 se comunican con la parte interna de la cámara 24 a través de la laca inferior 14 y la parte inferior 40 del protector 38. Los tubos 44 se acoplan por sus primeros extremos a un anillo de gas 46 que tiene una pluralidad de pequeñas aberturas separadas de una forma prácticamente equidistante 48. El anillo de gas 46 se sitúa dentro de la
10 cavidad entre la parte inferior 32 del electrodo 26 y la parte inferior 40 del protector de gas 38. Los tubos 44 se conectan por sus segundos extremos a un tubo común 50 que tienen una válvula de regulación 52, conectada en serie con el mismo.

15 Un tubo 54 se comunica con el interior de la cámara 24 a través de la placa 14 y el protector 38 y a través de una abertura 56 a través del electrodo 26, y el extremo del tubo 54 se cierra herméticamente dentro de la abertura. El otro extremo del tubo 54 se acopla a bomba de vacío 58 que se utilizan para
20 rarificar el interior de la cámara 24. El tubo 54 es eficaz por lo tanto para rarificar la cámara a través del electrodo 26 y la abertura 56.

Los gases reactivos necesarios para recubrir las pastillas de los semiconductores 30 contenidos dentro de la cámara
25 24 se introducen en el tubo 50 y fluyen según indican las flechas, v.g., alrededor del fondo del electrodo 26 y entonces en dirección a radiales a través de su superficie superior hasta la abertura 56.

30 Se produce una reacción de descarga luminosa de radio frecuencia dentro de la cámara 24 entre los electrodos 28 y 26

cuando se activa la fuente de radiofrecuencia 22 y se introducen gases apropiados en la cámara 24 a través del tubo 50. El protector de gas 38 se separa normalmente unos 6 mm o menos del electrodo 26. Esta corta separación proporciona protección electrostática al gas según fluye hacia la superficie superior del electrodo 26 y, por lo tanto, inhibe prácticamente la reacción por descarga lumínica producida entre el electrodo 18 y la superficie superior 28 del electrodo 26 de modo que no tenga lugar al rededor de la parte extrema 34 y la parte inferior 32 del electrodo 26. Esto sirve para intensificar la descarga luminosa de radiofrecuencia inmediatamente por encima de las pastillas de los semiconductores 30. Además, el protector de gas 38 permite el empleo eficaz de mayor potencia de entrada de radiofrecuencia que lo que se puede conseguir sin el protector. Sin el protector 38 existe la tendencia de que los gases introducidos en la cámara 24 reaccionen por debajo del electrodo 26 y se disipen por lo tanto antes de alcanzar las pastillas de los semiconductores 30. Así, sin el protector 38, el aumento de potencia de radiofrecuencia más allá de un cierto punto no es de utilidad particular para intensificar la reacción de descarga luminosa por encima de las pastillas 30 donde es importante que tenga lugar la reacción.

Las bombas de vacío 58 de la Figura 1, se eligen de modo que sean compatibles con un elevado caudal gaseoso de aproximadamente 2 litros por minuto a una presión superior a un milímetro.

En una modalidad del invento, las paredes 12, 14 y 16 del reactor 10 son de acero inoxidable y el electrodo 18 es de aluminio. Se utilizan dos tubos 44 y el anillo de gas empleado es un elemento tubular que tiene un diámetro de aproximadamente

12,5 mm. La separación entre la sección en forma de U 42 del protector de gas 38 y la parte del extremo 34 del electrodo 26 tiene aproximadamente 6 mm. La separación entre las superficies superior 28 del electrodo 26 y el electrodo 18 es de aproximadamente 25 mm.

En otra modalidad del invento, las paredes superior e inferior 12 y 14 son de aluminio y la pared lateral 16 de pyrex. Como la pared superior 12 se aísla eléctricamente de las paredes 14 y 16, no es necesario que la conexión eléctrica desde la red de coincidencia de impedancia 20 hasta el electrodo 18 se aisle eléctricamente de la pared superior 12. En este reactor, el anillo de gas es un elemento circular que tiene un diámetro de aproximadamente 35 cm. Existe aproximadamente 120 aberturas de salida de gas de aproximadamente un milímetro cada una de diámetro separadas equidistantemente alrededor de este anillo de gas. La separación entre la parte del extremo 34 del electrodo 26 y la parte en forma de U 42 del protector de gas 38 es aproximadamente de 3 mm. La distancia entre la superficie 28 del electrodo 26 y el electrodo 18 es de aproximadamente 25 mm. En la práctica, los substratos de los semiconductores 30 se cargan sobre la superficie de sustentación 28. El reactor 10 se cierra entonces y se practica en su interior el vacío hasta alcanzar una presión de 10^6 negativa en mm. de mercurio. Los calentadores 36 del interior del electrodo 26 se conectan y los substratos de los semiconductores se calientan aproximadamente 275°C . Se admiten gases reactivos en el reactor y se establece una presión dinámica de aproximadamente 600 micrones en el reactor fluyendo los gases de entrada a los caudales deseados. Entonces se activa la fuente de potencia de radiofrecuencia al nivel de potencia deseado.

Refiriéndonos ahora a la Figura 3, se ilustra un diagrama de flujo de gases reactivos que se puede utilizar en el reactor de las Figuras 1 y 2. Una fuente 1000 de silano (SiH_4) en un vehículo de gas argón (Ar), una fuente 1100 de amoniaco (NH_3) en un vehículo de gas argón (Ar), una fuente 1200 de tetrafluoruro de carbono (CF_4) 1200, y una fuente 1300 de oxígeno (O_2), se conectan a través de una de las válvulas separadas 1400, 1500, 1600 y 1700, respectivamente, a flujómetros separados 1800, 1900, 2000 y 2100, respectivamente, y después a través de válvulas de fuga separadas 2200, 2300, 2400 y 2500, respectivamente. Las salidas de las válvulas de fuga 2400 y 2500 se conectan ambas a través de la válvula 2900 a una cámara de reacción 2700. La cámara de reacción 2700 puede ser la cámara 24 de las Figuras 1 y 2. Las salidas de las válvulas de fugas 2200 y 2300 se conectan ambas a la cámara de mezcla 2600. La cámara de mezcla 2600 está en comunicación con la cámara de reacción 2700 a través de la válvula 2800.

Los gases reactivos SiH_4 y NH_3 se mezclan en la cámara mezcladora 2600 y después pasan a través de la válvula 2800 al interior de la cámara de reacción 2700. Durante el periodo en que se depositan películas inorgánicas sobre los substratos de los semiconductores, las válvulas 1600, 1700, 2400, 2500 y 2900 están cerradas y las válvulas 1400, 1500, 2200, 2300 y 2800 están abiertas.

Después de una o más operaciones de deposición, se forman películas inorgánicas sobre los electrodos 18 y 26 y sobre otras áreas en el reactor de las Figuras 1 y 2. Para limpiar las películas, se conectan los calentadores y la fuente de radiofrecuencia de la Figura 1 y se abren todas las válvulas 1600, 1700, 2400, 2500 y 2900, y se cierran todas las válvulas 1400, 1500,

2200, 2300 y 2800. Las películas depositadas sobre partes internas del reactor se limpian con la reacción de descarga lumínica de radiofrecuencia resultante (siendo los gases reactivos CF_4 y O_2) y entonces se puede colocar un nuevo conjunto de pastillas de semiconductores en el reactor para deposición sobre las mismas de películas protectoras.

Es conveniente que todos los tubos de interconexión que unen las fuentes de gases ilustradas en la Figura 3 al reactor de las Figuras 1 y 2, sean de acero inoxidable para asegurar que las conexiones estén prácticamente exentas de fugas. De este modo se evita esencialmente que no penetren más que los gases deseados en la instalación durante las operaciones de deposición. Esencialmente se pueden emplear fuentes puras de SiH_4 , NH_3 , y Ar para sustituir la fuente de SiH_4 en Ar 1000 y la fuente de NH_3 en Ar 1100.

En el primer conjunto de condiciones descrito a continuación, el reactor era esencialmente el ilustrado en las Figuras 1 y 2 sin protector de gas y con el electrodo 18 en contacto eléctrico con la placa de punta 12. La pared lateral 16 era de pyrex en este caso. Se emplearon las condiciones de operación siguientes para depositar películas protectoras con las características indicadas sobre substratos de semiconductores:

	1ª Condición de operación (empleando el aparato de las Figuras 1 y 2 sin protector de gas)	2ª Condición de operación (empleando el aparato de las Figs. 1 y 2)
Gas reactivo	$SiH_4/NH_3/Ar$	$SiH_4/NH_3/Ar$
SiH_4	1,25 %	1,70 %
NH_3	1,56 %	2,39 %
Ar	97,19 %	95,91 %
Caudal total (cc)	2000	2320

	1ª Condición de operación (empleando el aparato de las Figs. 1 y 2 sin protector de gas)	2ª Condición de operación (empleando el aparato de las Figs. 1 y 2)	
5	Presión en el reactor (micrones)	1000	950
	Temperatura del sustrato (°C)	330	275
	Potencia de rf sintonizada (vatios) (potencia reflejada = ~ 0)	60	250
10	Espesor de la capa depositada (μ)	1,1	1,1
	Tensión en la capa resultante ($10^9 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}^2}$)	1-2 (tensión)	1-5 (tensión)
	Régimen de ataque en BHF (angstroms por minuto)	175	180
15	Densidad (GCM^{-3})	2,4	2,55
	Composición de la capa resultante (Si/N)	1,1	1,05
	Índice de refracción	2,15	2,05
20	Resistencia al resquebrajamiento (temperatura en °C a la cual se pueden elevar los sustratos con capas depositadas sin resquebrajamiento)	400	450
	Adherencia de la capa depositada	Buena	Buena
	Cubrimiento de tapas de la capa depositada	Muy Bueno	Muy Bueno
25	Resistencia a los arañazos	Bueno	Bueno
	Constante dieléctrica	6,9	6,4
	Rigidez dieléctrica (10^6 V/cm)	3,4	3,9
	Resistividad a $2 \times 10^6 \text{ v/cm}$ (ohm/cm)	5×10^{12}	4×10^{13}

	3ª Condición de operación (empleando el aparato de las Figs. 1 y 2)	4ª Condición de operación (empleando el aparato de las Figs. 1 y 2)
	<u>SiH₄/NH₃/Ar</u>	
5	Gas reactivo	SiH ₄ /NH ₃ /Ar
	SiH ₄	1,78 %
	NH ₃	2,25 %
	Ar	95,97 %
	Caudal total (cc)	2320
	Presión en el reactor (μ)	950
10	Temperatura del substrato (°C)	275
	Potencia de rf sintonizada (vatios) (potencia reflejada = ~ 0)	300
	Espeor (μ)	1,1
15	Tensión en la capa resultante (10 ⁹ $\frac{\text{dinas}}{\text{cm}^2}$)	1-2 (compresión)
	Régimen de ataque en BHF (Angstroms por minuto)	125
	Densidad (CCM ⁻³)	2,75
20	Composición de la capa resultante (Si/N)	0,8
	Indice de retracción	2,00
	Resistencia al resquebrajamiento (temperatura en °C a la cual se pueden elevar los substratos con capas depositadas sin resquebrajamiento)	550
25	Adherencia de la capa depositada	Buena
	Cubrimiento de tapa de la capa depositada	Muy Buena
	Resistencia a los arañazos	Buena
30	Constante dieléctrica	6,8
	Rigidez dieléctrica (10 ⁶ V/cm)	5,0
	Resistividad a 2x10 ⁶ V/cm (ohm/cm)	3 x 10 ¹⁵

La potencia de rf sintonizada indicada para cada una de las condiciones de operación anteriores se tomó de un contador en la fuente de potencia de radiofrecuencia. Se comprenderá que la densidad de la energía de entrada de radiofrecuencia eficaz entre los electrodos de un reactor está en función a la geometría de los electrodos y a la separación entre los mismos. Los reactores utilizados con las condiciones de operación anteriores tienen un electrodo superior circular con un radio de 355,6 mm. El electrodo 18 estaba separado del electrodo 26 aproximadamente 25,4 mm. Un reactor con un tipo o tamaño diferente de electrodos y diferente separación entre los electrodos exigiría una potencia de radiofrecuencia de entrada correspondiente para producir películas sobre pastillas de semiconductores que tuvieran las mismas características descritas anteriormente.

La primera condición de operación es útil para depositar películas protectoras sobre pastillas semiconductoras que utilizan metalización de aluminio. La metalización de aluminio puede resistir fácilmente temperaturas superiores a 330°C. Las condiciones de operación segunda a cuarta se pueden emplear con pastillas de semiconductores que tengan aluminio u oro con terminales de titanio, paladio y oro, porque la temperatura utilizada es inferior a la temperatura en que reaccionan entre sí el titanio y el paladio y el oro.

El resquebrajamiento de las películas protectoras permiten que la humedad y las impurezas (v.g. sodio, ataque la superficie de las pastillas semiconductoras y destruyan por lo tanto la circuitería contenida en su interior. Por lo tanto, es muy importante que las películas protectoras sean lo más resistentes posible al resquebrajamiento, lo cual concuerda con los fines perseguidos por el presente invento.

La cuarta condición de operación da por resultado películas que son de nitruro de silicio prácticamente estequiométrico (Si_3H_4) y que esencialmente no contienen otras combinaciones orgánicas o incorporación de argón. Las características físicas de las películas resultantes de Si_3H_4 son superiores a las películas de Si_3N_4 producidas por deposición química de vapor (CVD) en el sentido de que son mucho menos susceptibles al resquebrajamiento que el Si_3H_4 producidos por CVD. La razón es que las películas de nitruro de silicio resultantes de la cuarta condición de operación tienen tensiones de compresión relativamente bajas y no las tensiones relativamente elevadas de las películas producidas por CVD.

Es importante observar que en todas las condiciones de operación se han adoptado precauciones para limitar la presencia de nitrógeno (N_2) u oxígeno (O_2) en el reactor durante las reacciones de descarga lumínica. Se ha determinado por experimentos que la adición de pequeñas cantidades de N_2 (hasta el 2 %) u O_2 (hasta 0,2 %) en la mezcla de gases reactivos puede perjudicar sensiblemente las características de las películas resultantes. La adición de solamente un 2 % de nitrógeno a los gases reactivos dan por resultado un aumento de un orden de magnitud en las tensiones de la película resultante, y un aumento en el régimen de ataque de BHF superior a 7 veces. La adición de tan solo 0,2 % de O_2 a los gases reactivos da por resultado un aumento de 7 veces el régimen de ataque de BHF. Por consiguiente, es conveniente mantener los niveles de nitrógeno y oxígeno por lo menos por debajo de dichas cantidades y parece conveniente mantener los niveles lo más bajo que sea económicamente práctico.

Se ha observado que utilizando los procedimientos del presente invento en ocasiones se han producido desarrollos nodu-

lares esporádicos en las películas depositadas sobre algunas pastillas de semiconductores. Se cree que existe una gran correlación entre la contaminación de la superficie de las pastillas de los semiconductores por carbón (procedente de residuos cocidos de material fotorresistente inactivo y/o materia particulada y la aparición de desarrollos nodulares. Se cree que la presencia de contaminación sobre la superficie de las pastillas de los semiconductores produce una reacción de fase gaseosa en las proximidades de la zona contaminada que da por resultado los desarrollos nodulares. Dichas reacciones de fase gaseosa, en respuesta a la contaminación superficial han demostrado aparecer con mayores probabilidades en condiciones de temperaturas superiores a 200°C y caudales superiores a 1000 cc. Es importante atenuar la contaminación superficial porque los métodos del presente invento utilizan dichas temperaturas y caudales.

Para eliminar esencialmente todo desarrollo nodular se ha hallado que el método particularmente eficaz consiste en limpiar las pastillas de los semiconductores antes de la deposición de películas protectoras sobre las mismas. Después que las pastillas de semiconductores se han elaborado por metalización, pero antes de cualquier proceso normal de cocción de la metalización, se pueden utilizar los procedimientos de limpiezas siguientes:

1. Desprender cuidadosamente todo el material fotorresistente inactivo empleando desprendedor A30 siempre que resulte práctico.

2. Eliminar cualquier carbón residual por ebullición en una mezcla de 90 % H₂O y 10 % H₂O₂ por espacio de 10 minutos seguido de aclarado con H₂O desionizada (15 minutos o más).

3. Realizar el proceso de cocción de metalización nor-

mal (v.g. aluminio 450°C en H₂ por espacio de media hora; Ti/Pd/Au 250°C en gas formador por espacio de 16 horas; Ti/Pt/Au 325°C en gas formador por espacio de unas 3 horas.

5 4. Volver a limpiar frotando ambos lados de las pastillas semiconductoras en tritón X (dilución 1 : 20.000) seguida de una mezola de 90 % H₂O y 10 % H₂O₂ seguido de aclarado con H₂O (15 minutos o más).

10 Con el procedimiento de limpieza descrito anteriormente se ha podido averiguar que se eliminó esencialmente el desarrollo nodular por lo menos en varios cientos de pastillas de semiconductores que se habían recubierto con las películas protectoras por los métodos descritos anteriormente.

15 Después que se ha depositado la capa protectora sobre las pastillas de los semiconductores, se sacan del reactor. Entonces se abren las ventanillas para los contactos en la capa protectora hasta la metalización para facilitar la unión de hilos conductores en dichas zonas o la deposición de puntas de terminales de Ti/Pd/Au en dicha zona. Se deberá tener cuidado de asegurar que las paredes laterales de las ventanillas de contacto sean por lo menos verticales y no en ángulos reentrantes. Esto ayuda a asegurar que solamente las zonas de silicio destinadas a los contactos queden al descubierto. De este modo quedan las pastillas en esencia herméticamente cerrada.

20

25 Empleando las segundas condiciones de operación como norma, se estudiaron los efectos de variar los cinco parámetros principales del proceso, o sea: (A) presión gaseosa, (B) caudal gaseoso total, (C) presión, (D) temperatura del substrato y (E) potencia de entrada de radiofrecuencia en el reactor. Los gráficos ilustrados en las Figuras 4, 5, 6, 7 y 8 representan cada uno, sobre la abscisa una de las variables indicadas anterior-

30

mente, y sobre la ordenada respectiva algunas de las características resultantes de la película depositada sobre las pastillas de semiconductores.

A. Composición Gaseosa

5 El gráfico de la Figura 4, ilustra el efecto de aumentar la concentración de SiH_4 ($1,4 \leq \% \text{SiH}_4 \leq 1,9$; $0,5 \leq \text{SiH}_4/\text{NH}_3 \leq 0,9$) en los gases de reacción. Estas composiciones gaseosas se consiguieron ajustando los flujómetros para 3 % SiH_4 en Ar y 5 % NH_3 en Ar a diversos ajustes complementarios para mantener el flujo total constante.

10 Como cabía esperar, el aumento en la concentración de SiH_4 daba lugar a un aumento lineal correspondiente en la relación de Si/N en la película (desde $\sim 1,0$ a $\sim 1,2$), y un aumento lineal en el índice de refracción (desde $\sim 1,9$ hasta $\sim 2,2$).

15 Con la concentración más baja empleada de SiH_4 , ($\text{SiH}_4/\text{NH}_3 = 0,52$), la densidad de la película demostró ser relativamente baja ($\sim 2,3 \text{ gom}^{-3}$), y el régimen de ataque de BHF era correspondientemente elevado (250 Angstroms/minuto). Con el aumento en la relación de SiH_4/NH_3 , la densidad de la película ρ demostró

20 una cresta amplia ($\rho \approx 2,55 \text{ gom}^{-3}$) para $0,58 \leq \text{SiH}_4/\text{NH}_3 \leq 0,79$. La densidad ρ se redujo de nuevo a $\text{SiH}_4/\text{NH}_3 \sim 0,9$; No obstante, esto no iba acompañado de un aumento correspondiente en el régimen de ataque de BHF, probablemente porque las películas tenían ahora un contenido de Si mucho más elevado ($\text{Si/N} \sim$

25 $1,2$). La película σ , que se encontraba siempre tensa, demostró una cresta a $\text{SiH}_4/\text{NH}_3 \sim 0,6$, que se situaba a una concentración de SiH_4 ligeramente menor que para la cresta en ρ .

30 A pesar de que la mayor parte del trabajo presente ha comprendido condiciones de operación en las cuales la relación de silano a amoniaco estaba comprendida entre 0,5 y 0,9, que se

crea la gama preferible, puede ser factible depositar películas protectoras útiles con relaciones situadas fuera de esta gama.

B. Caudal Gaseoso

5 El gráfico de la Figura 5 ilustra el efecto de aumentar el caudal total sobre las demás variables del proceso. El caudal total se varió en la gama de 1,0 a 2,5 litros minuto⁻¹, con la relación de SiH₄/NH₃ constante a 0,71 (% SiH₄ = 1,70. Se podrá ver por la Figura 5, que aumentando el caudal se llega a una mayor proporción de deposición (de 120 a 200 angstroms/minuto), un índice de refracción mayor, y una mayor relación de Si/N en la película (de 0,8 a 1,05). Para esta gama de composición de la película, la densidad de la película parece ejercer un efecto dominante sobre el régimen de ataque de BHF; un máximo amplio en ρ corresponde a un mínimo amplio en el régimen de ataque. La tensión se reduce al aumentar el flujo; este es probablemente el resultado de una mayor pureza de la película (con respecto a una posible contaminación por nitrógeno/oxígeno) cuando se aumenta el flujo.

C. Presión

20 El gráfico de la Figura 6, ilustra el efecto de aumentar la presión sobre las demás variables del proceso. El promedio de presión durante la deposición de la película se varió desde \sim 700 hasta 1000 micrones (\pm 25 micrones). Según se ilustra en la Figura 6, al aumentarse la presión se consigue también un mayor régimen de deposición, mientras que la densidad y el régimen de ataque de BHF no cambia mucho. El índice de refracción se redujo linealmente. Esto se correlaciona en general (v.g. para presiones \leq 750 μ) con una reducción en la relación de Si/N en la película.

D. Temperatura del Substrato

30

El gráfico de la Figura 7 ilustra los efectos de variar la temperatura de los substratos de los semiconductores sobre las demás variables del proceso. La gama limitada de temperaturas de los substratos estudiadas ($200 \leq T_s \leq 300^\circ\text{C}$) se vio influida por el deseo de permanecer por debajo de las temperaturas a las cuales la interdifusión de Pd-Au (en Ti/Pd/Au de metalización) resulta excesiva. Según se ilustra en la Figura 7, el parámetro T_s (temperatura del substrato) ejerce un efecto pronunciado en el régimen de ataque de BHF, que se reduce de una forma casi exponencial al aumentar el T_s . La reducción en el régimen de ataque de BHF se asocia con un aumento lineal en la densidad de la película, ρ , y en el índice de refracción, n . Así, en las películas depositadas a 200°C , el régimen de ataque de BHF era de 700 Angstroms/minuto, densidad era de $\sim 2,3 \text{ gcm}^{-3}$ y el índice de refracción era $\sim 1,85$. Resulta interesante saber que estas películas tenían también una relación bastante grande de Si/N ($\sim 1,2$) y una gran tensión ($7 \times 10^9 \text{ dinas cm}^2$). Aumentando T_s , tanto ρ y la relación de Si/N en la película mostraban un mínimo poco pronunciado a $\sim 250^\circ\text{C}$; no obstante, era preferible una T_s más elevada de 275°C porque daba lugar a películas con una mayor densidad ($2,55 \text{ gcm}^{-3}$) y un régimen de ataque algo menor sin un aumento excesivo en ρ .

E. Potencia de Entrada de Radiofrecuencia

El gráfico de la Figura 8, ilustra el efecto de aumentar la potencia de entrada de radiofrecuencia. Se investigaron las potencias de entrada de radiofrecuencia sintonizadas en la gama de 10 a 350 wattios (potencia reflejada es = 0). Para esta serie de experimentos, se mantuvo constante la relación SiH_4/NH_3 a 0,8 y de SiH_4 a 1,81. Con el aumento de potencia de radiofrecuencia se pudo averiguar que se producía un aumento rápido y

lineal en la ρ de la película (mediciones de peso-ganancia, empleando película de un micrón de espesor). Desde $2,2 \text{ gm}^{-3}$ a 100 watos hasta $2,8 \text{ gm}^{-3}$ a 350 watos. Las películas gruesas (un micrómetro) con menor densidad tenían un tinte amarillento distintivo cuando se depositaban sobre todos los dispositivos metalizados de Al, mientras que las que tenían densidades de $\leq 2,4 \text{ gm}^{-3}$ aparecían más agrisadas y más transparentes. Tanto el σ de la película como el régimen de ataque de BHF mostraban un comportamiento bimodal a ~ 275 watos. Por debajo de este nivel de potencia, los esfuerzos eran de tensión baja ($\sim 0,5 \times 10^9$ dinas cm^2) y los regímenes de ataque eran relativamente elevados (275 a 325 angstroms/minuto). A potencias de radiofrecuencia de ≤ 300 watos, los esfuerzos, que habían sido de tensión, se convertían en esfuerzos de compresión ($1-2 \times 10^9$ dinas cm^2) y los regímenes de ataque de BHF eran relativamente bajos (< 150 angstroms/minuto). Es significativo que el índice de refracción mostraba una reducción al aumentar la potencia de radiofrecuencia. El índice de refracción, composición de la película, y densidad de la película se ha correlacionado empleando la ecuación de Lorentz-Lorenz.

Se cree que aumentando la potencia de radiofrecuencia el plasma adquiere una densidad electrónica mayor, que produce una descomposición más completa de los reactivos SiH_4 y NH_3 . Esta condición da lugar a películas con una composición de Si_3N_4 estequiométrica esencialmente sin incorporación de hidrógeno ni argón y, por lo tanto, con características aislantes eléctricas excelentes que son comparables a las del Si_3N_4 producido por CVD.

Se han producido películas de nitruro de silicio estequiométricas empleando una relación de 0,7 de silano a amoníaco

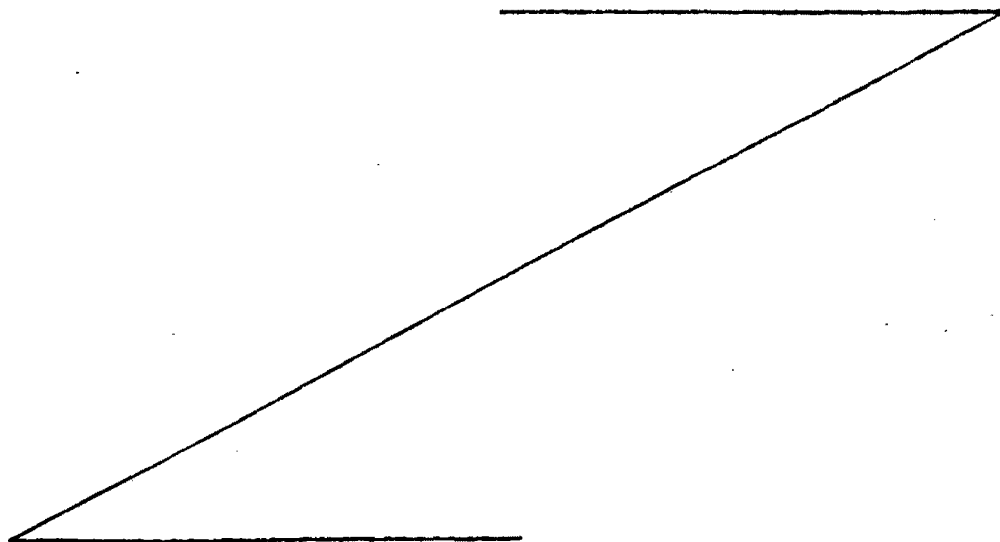
co, 1,72 % de silano, argón como gas vehículo, un flujo de 2320 cc, una presión de 950 μ , una temperatura del sustrato de 275 °C y una potencia de radiofrecuencia de entrada de 400 vatios.

5 Se cree que se puede producir nitruro de silicio estequiométrico con la combinación apropiada de las escalas de variables expuestas a continuación:

	Caudal (cc) -	1500	-	2800
	Presión (μ) -	800	-	1100
	% SiH ₄ -	0,5	-	2,0
10	SiH ₄ /NH ₃ -	0,5	-	1,0
	Potencia de entrada de radiofrecuencia (vatios) -	200	-	500
	Temperatura del sustrato (°C) -	250	-	400

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

20



REIVINDICACIONES

5 1ª.- Procedimiento de recubrimiento de sustratos por deposición de plasma, en un tipo de reactor de flujo radial, sin sublimación catódica, activado por radiofrecuencia que comprende las etapas de introducir los gases de reacción en un reactor rarificado que contiene los sustratos que se desean recubrir; establecer un flujo laminar de gases por los sustratos; y producir una reacción de descarga luminosa de plasma en el reactor en un punto adyacente a los sustratos; caracteriza


10 do porque la etapa de introducción de gases comprende introducir silano, amoniaco y un gas vehículo inerte en dicho reactor pero evitando prácticamente la introducción de otros gases reactivos con los mismos.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se establece un caudal de gases relativamente elevado a través del reactor y una presión dinámica relativamente elevada dentro del reactor.

20 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por un caudal de gases a través del reactor superior a 1500 cm^2 y una presión dinámica superior a 800μ .

25 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la presión de los gases dentro del reactor está comprendida entre 800 y 1100 micrones, el porcentaje de silano es del orden de 0,5 a 2,0 de los gases introducidos, la relación de silano y amoniaco está comprendida entre 0,5 y 1,0 y los sustratos se calientan a una temperatura comprendida entre $250-450^\circ\text{C}$.

30 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se ajusta la potencia de radiofrecuencia por unidad de área en el reactor a un nivel que produce una prime-



ra reacción de descarga luminosa de plasma en el reactor en una zona adyacente a los substratos, que es de suficiente densidad para hacer que se deposite una película sobre los substratos la cual es de nitruro de silicio esencialmente estequiométrica con esfuerzos de compresión y para asegurar que la película esté esencialmente exenta de cualquier compuesto de silicio-hidrógeno, compuesto de silicio-nitrógeno-hidrógeno, o de cualquier incorporación de gas vehículo inerte.

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el gas vehículo es argón.

7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además por la fase de calentar los substratos en el reactor.

8^a.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque comprende las etapas adicionales de: extraer los substratos del reactor después de haberse conseguido el recubrimiento deseado; introducir tetrafluoruro de carbono y oxígeno en el reactor; y hacer que una segunda reacción de descarga luminosa de plasma en el reactor limpie las películas depositadas de las zonas internas del reactor.

9^a.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado además porque el reactor se calienta durante las fases de limpieza.

10^a.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado además porque la presión dinámica dentro del reactor durante la deposición es de 700 micrones o mayor, el caudal de gases es de 1500 cc o mayor, la relación de silano a amoniaco es del orden de $0,5 \leq \text{silano/amoniacoo} \leq 1,0$, y la temperatura a la que se calientan las pastillas es de 200°C o mayor.

11^a.- Procedimiento de recubrimiento de substratos por



deposición de plasma, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

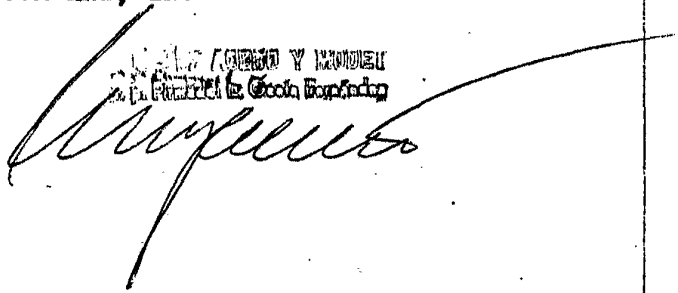
Esta Memoria consta de 24 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid 21 ENE. 1977

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED.

AL SEÑOR JUAN Y MANUEL
DE LA FUENTE Y CORTES, FUNDADORES

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed text of the addressees.A small, handwritten mark or signature in the bottom left corner of the page.

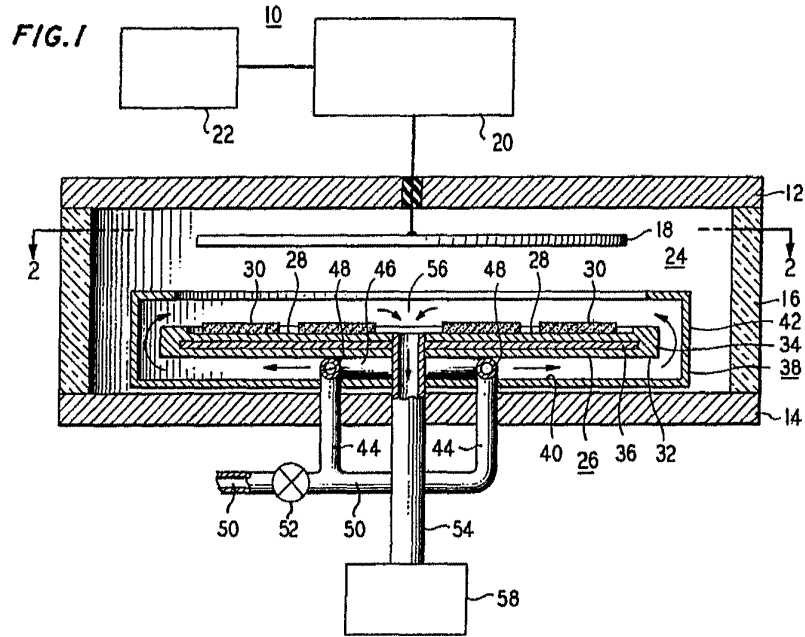


FIG. 2

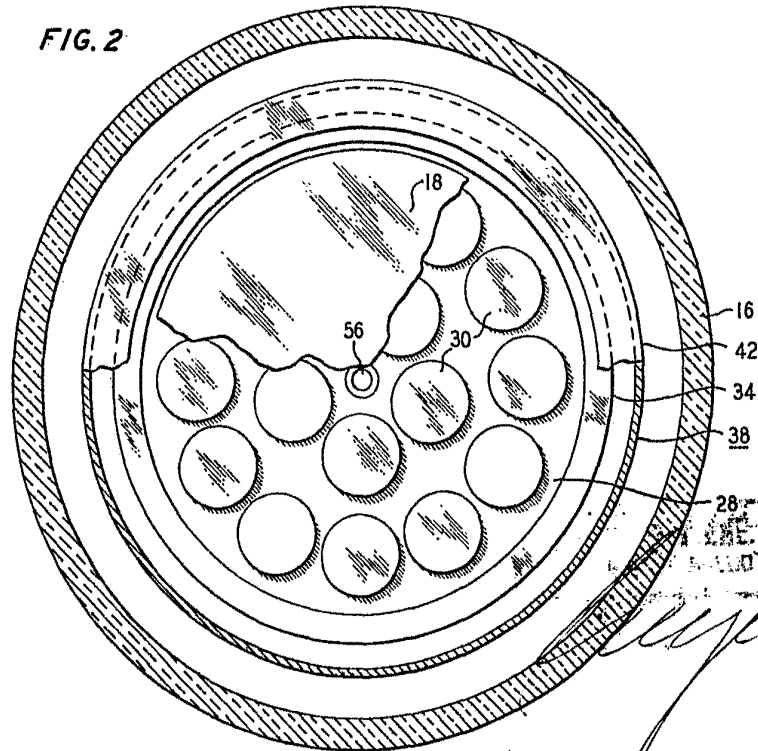
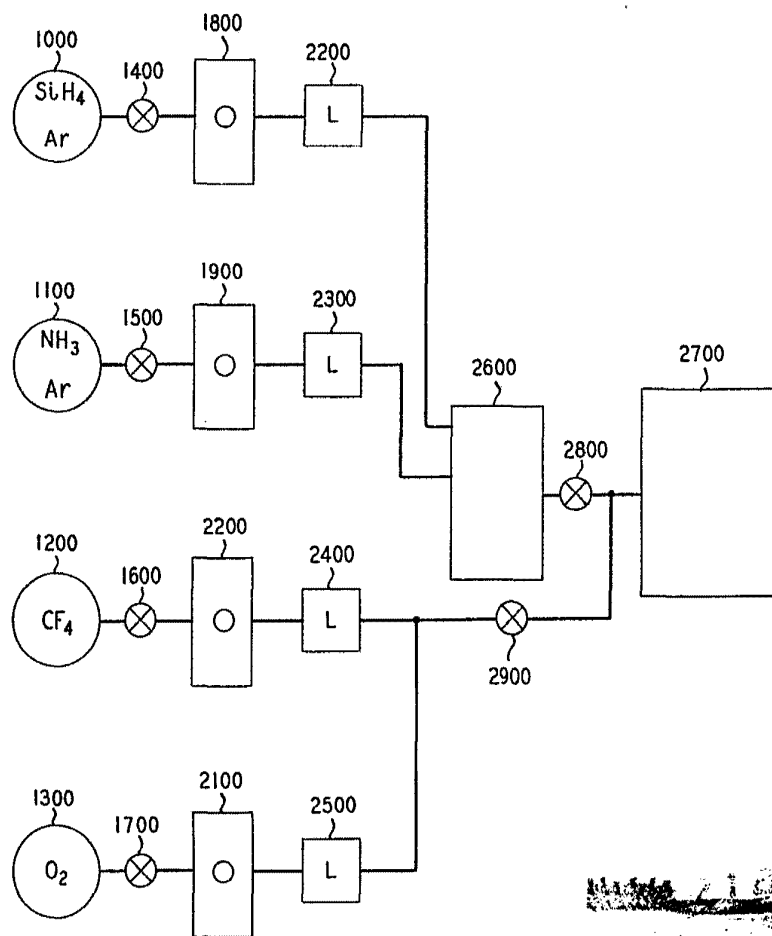


FIG. 3



MANUFACTURED BY
WESTERN ELECTRIC COMPANY
[Signature]

FIG. 4

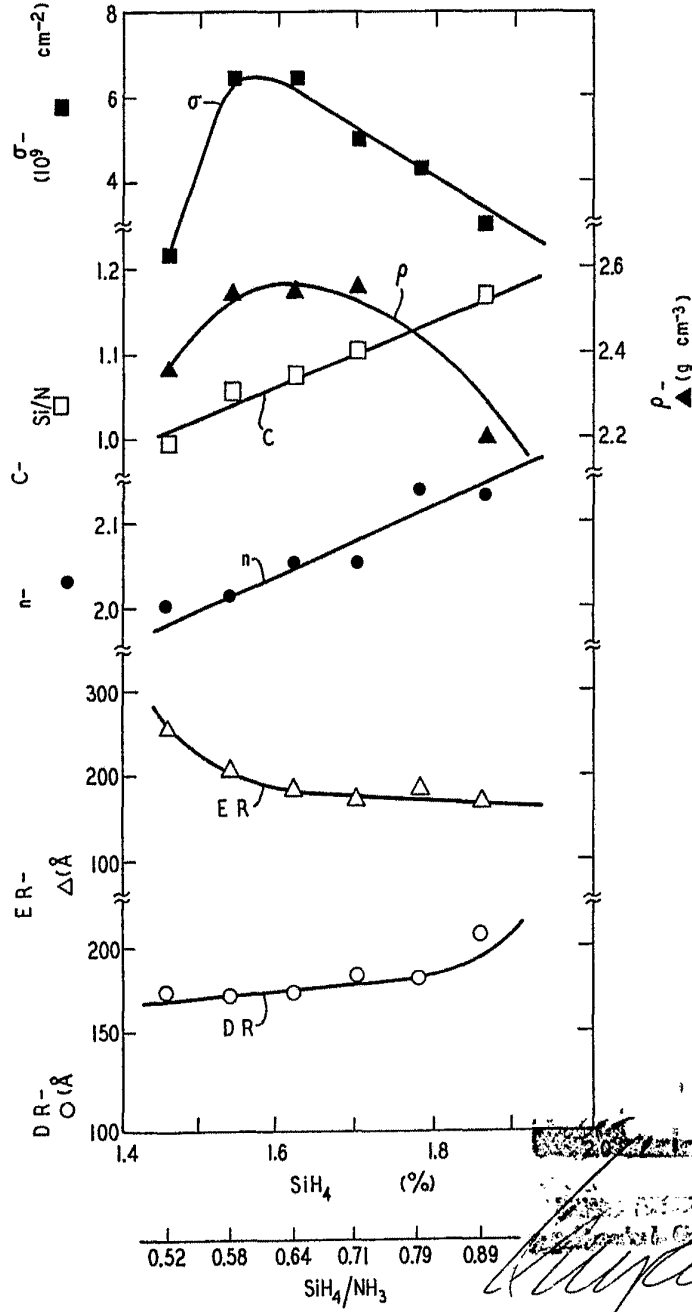
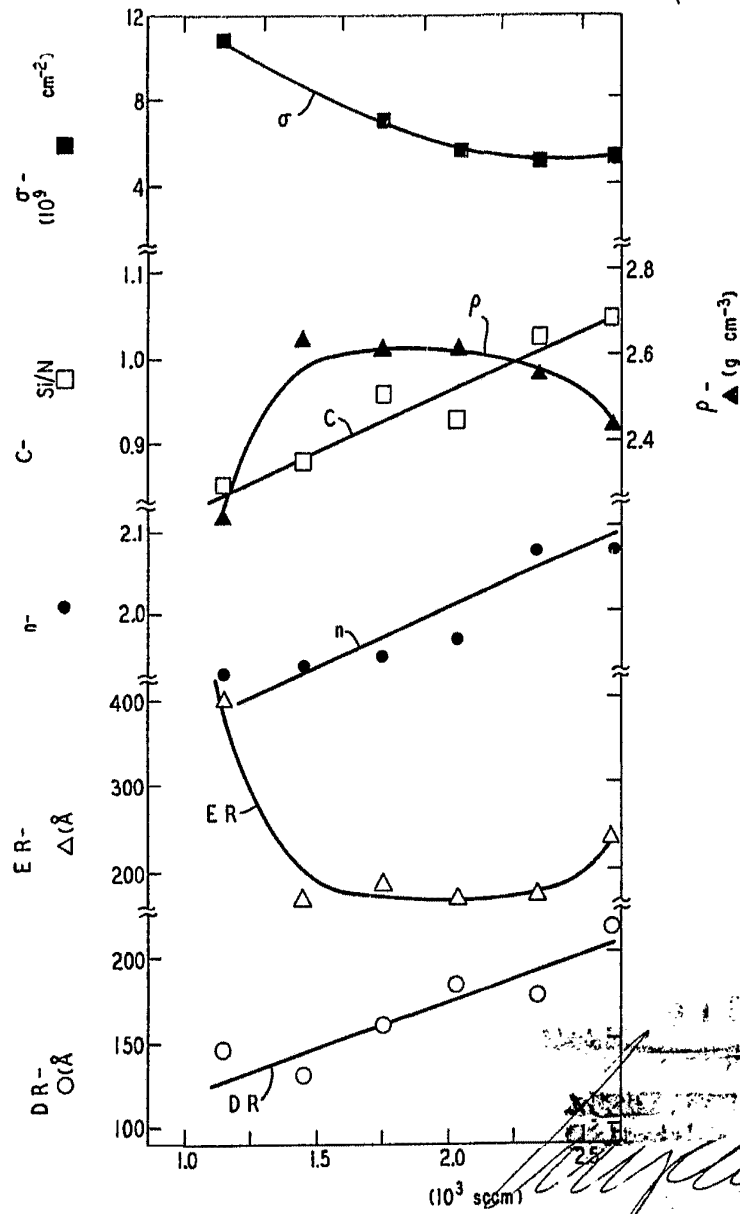
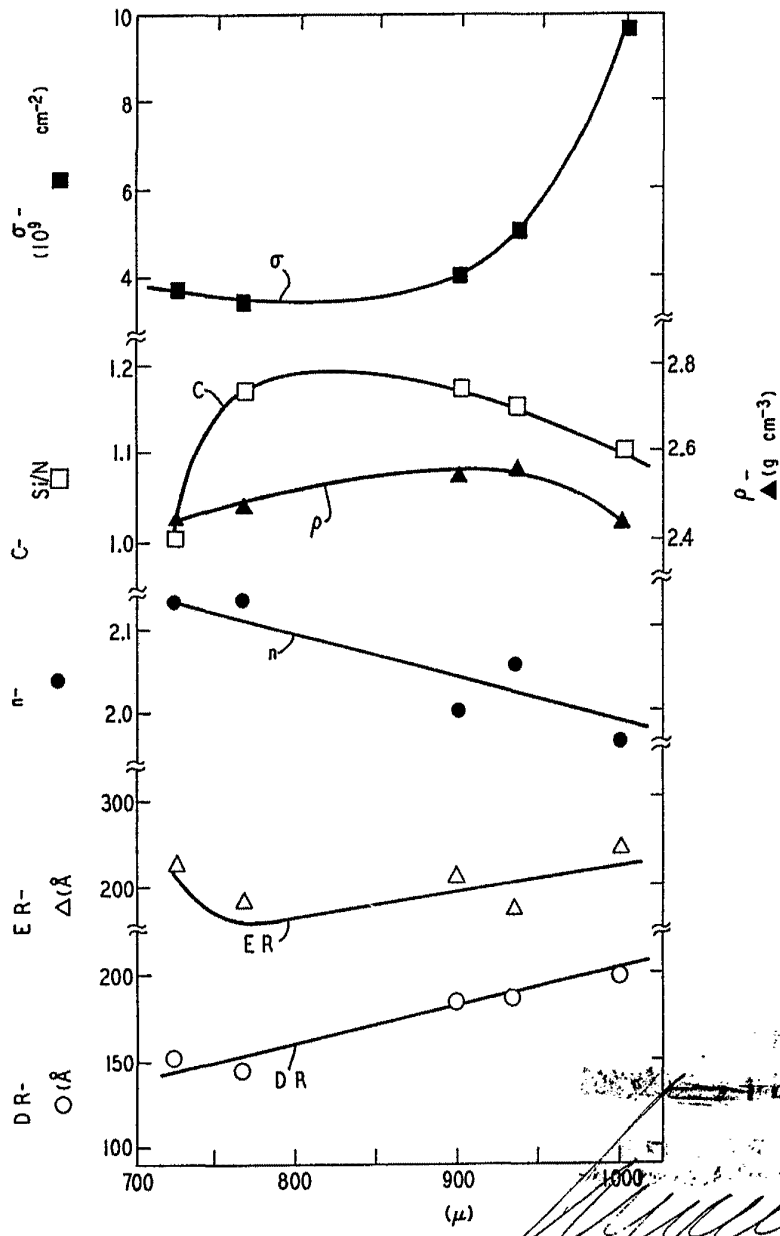


FIG. 5



WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED
 28

FIG. 6



[Handwritten signature]

FIG. 7

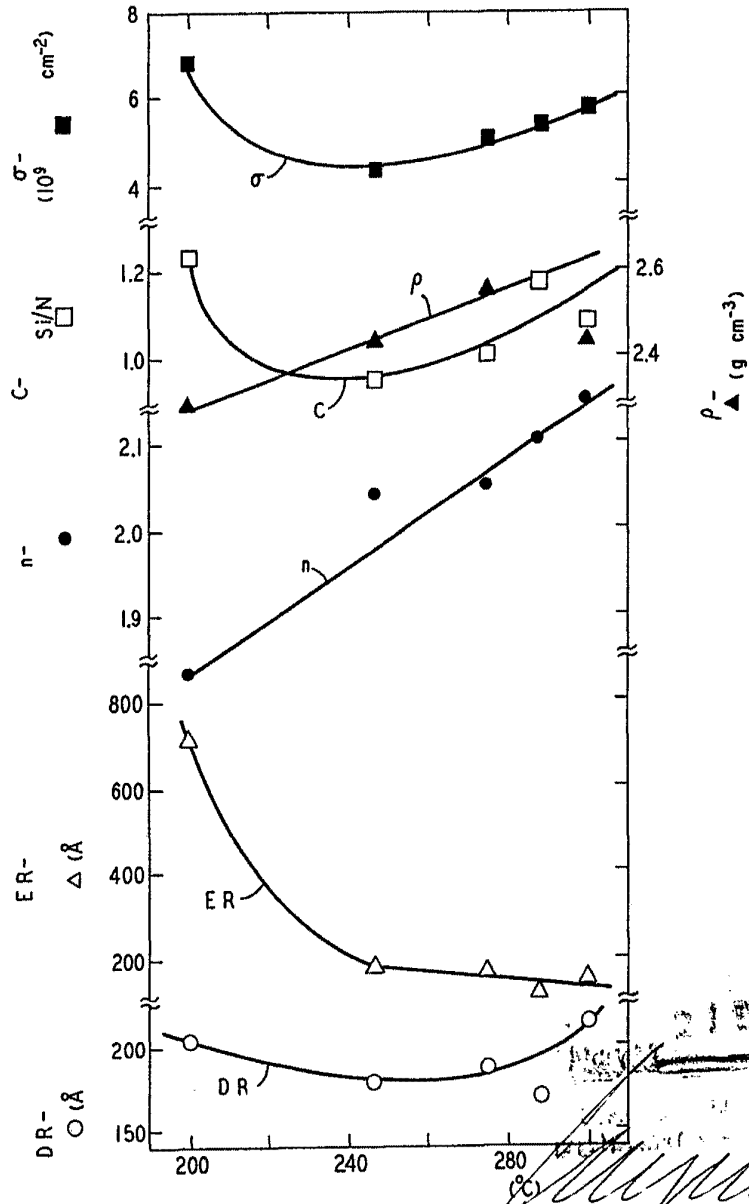


FIG. 8

