

20 JUL. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	466902
FECHA DE PRESENTACION	11-Febrero-1.978



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 772.804			32 FECHA 28-2-77			33 PAIS E.U.A.		
47 FECHA DE PUBLICIDAD			51 CLASIFICACION INTERNACIONAL CO1B/H01C			62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
64 TITULO DE LA INVENCION "UN METODO PARA FORMAR UNA PELICULA DE FOSFORO-NITROGENO-OXIGENO"								
71 SOLICITANTE (S) INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION (Docket FI9-76-049)								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Armonk, N.Y. 10504, Estados Unidos de América.								
72 INVENTOR (ES) Pei-Ching Li.								
73 TITULAR (ES)								
74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.069)								

MCS/.

Fundamento del invento

El invento se refiere a una nueva posición de materia que es un material amorfo de fósforo-nitrógeno-oxígeno que tiene excelentes características físicas y un método para fabricar el material así como sus aplicaciones.

Descripción de la técnica anterior

Las composiciones de fósforo y nitrógeno son conocidas y están descritas, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. de C.G. Miner 1.634.795, de C.G. Christian 2.884.318, de H. Ulrich 3.859.418 y M. Yamashita y otros 3.931.039. El empleo principal de estos materiales de nitruro ha sido en fertilizantes o alimentos de plantas. Otro empleo propuesto era como fuente de difusión para fósforo en pastillas de silicio para producir regiones del tipo N en la producción de dispositivos semiconductores tales como transistores y circuitos integrados. Ha sido en este contexto en el que la patente de Yamashita y otros, de EE.UU. 3.931.039 describe en su técnica anterior un método para formar un revestimiento de nitruro de fósforo en la columna 1 de la patente. Se señala en esta patente que el revestimiento de nitruro de fósforo es térmicamente inestable y se descompone fácilmente. La patente prosigue describiendo un método para formar una composición de nitruro de fósforo-dióxido de silicio térmicamente estable que es utilizable como una fuente de difusión de impurezas del tipo N para la formación de dispositivos semiconductores.

Resumen del presente invento

De acuerdo con el presente invento, se describe un revestimiento amorfo de fósforo-nitrógeno-oxígeno que es térmicamente estable y no es atacado por una amplia variedad de productos químicos normalmente muy reactivos. La composición de revestimiento se fabrica haciendo reaccionar químicamente compuestos de fósforo y nitrógeno en forma de vapor para formar un revestimiento de fósforo-nitrógeno a temperaturas entre aproximadamente 400-900°C. Se forma un revestimiento de excelentes propiedades físicas por la adición de una fuente de oxígeno gaseosa en los gases de reacción para llevar un componente de oxígeno a la composición de fósforo-nitrógeno.

Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 ilustra una forma de cámara de reacción para fabricar la composición del presente invento;

las FIGURAS 2 y 3 ilustran estructuras que emplean la composición del presente invento en estructuras semiconductoras electrónicas;

la FIGURA 4 es una representación gráfica de la región de formación de la composición a medida que depende de la concentración de la fuente de oxígeno en la mezcla gaseosa de alimentación frente a la temperatura de deposición;

la FIGURA 5 ilustra el efecto de la temperatura de deposición sobre la velocidad de deposición;

la FIGURA 6 muestra composiciones de revestimientos de P-N-O y P-N-O impurificadas con boro fabricadas

a 650°C.

La FIGURA 7 compara la constante dieléctrica frente a la temperatura de deposición de la composición del presente invento con la del nitruro de silicio;

5 la FIGURA 8 muestra la relación entre la temperatura de deposición del material del presente invento frente al índice refractario del revestimiento resultante; y

10 la FIGURA 9 ilustra la velocidad del ataque químico de los revestimiento con  $H_2SO_4$  a temperaturas de 100°C a 230°C.

#### Descripción de las realizaciones preferidas

15 La FIGURA 1 ilustra el aparato para formar el material amorfo de fósforo-nitrógeno-oxígeno del presente invento. El aparato incluye un tubo reactor 10 de cuarzo fundido (dióxido de silicio). Rodeando la pared del reactor está una bobina 12 de calentamiento por inducción para calentar el reactor y cualquier cosa que contenga.

20 Dentro del reactor está un susceptor 14 de grafito que está encerrado en una envolvente 16 de cuarzo fundido (dióxido de silicio). Los sustratos 18 tales como pastillas semiconductoras de silicio se colocan sobre el susceptor de grafito. Las temperaturas de los sustratos 18 se elevan por un procedimiento de calentamiento por inducción

25 RF hasta que la temperatura del sustrato está entre aproximadamente 400-900°C. Los gases de reacción que contienen una fuente de fósforo, nitrógeno y oxígeno se hacen pasar luego a través de la cámara donde ocurre la deposición del material amorfo de fósforo-nitrógeno-oxígeno so-

30

bre los sustratos 18. Los gases preferidos con fosfina ( $\text{PH}_3$ ), amoníaco, ( $\text{NH}_3$ ) y oxígeno ( $\text{O}_2$ ) con nitrógeno como gas vehículo.

Los ejemplos de las estructuras resultantes se muestran en las FIGURAS 2 y 3. La FIGURA 2 ilustra una pastilla 20 de silicio que tiene un revestimiento 22 de dióxido de silicio sobre ella y un revestimiento 24 de fósforo-nitrógeno-oxígeno del presente invento sobre el revestimiento 22 de dióxido de silicio. La FIGURA 3 ilustra un sustrato de silicio 20 que tiene el revestimiento 24 de fósforo-nitrógeno-oxígeno del presente invento directamente sobre el sustrato de silicio. Los dispositivos semiconductores pueden formarse dentro del sustrato de silicio 20 y el revestimiento 24 puede actuar bien como un revestimiento de pasivación o un revestimiento de enmascaramiento para las etapas de difusión o implantación de iones.

La presencia de oxígeno en el producto de fósforo-nitrógeno resultante es crítica de modo que el revestimiento se adherirá apropiadamente a los sustratos y será estable y no se descompondrá como harían los revestimientos exentos de oxígeno de nitruro de fósforo a temperaturas ordinarias. El oxígeno se lleva preferiblemente al compuesto por la adición de oxígeno gaseoso a los gases de reacción. La adición de oxígeno acelera también rápidamente la velocidad de deposición.

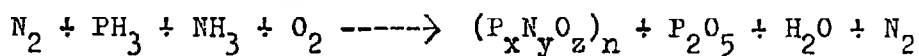
La FIGURA 4 ilustra la región de formación de la composición amorfa de fósforo-nitrógeno-oxígeno durante el intervalo de temperatura de deposición de aproximadamente 400-900°C. En dicha figura en ordenadas se representa la concentración de  $\text{O}_2$  en la mezcla gaseosa de alimentación, excluyendo al  $\text{NH}_3$  y  $\text{PH}_3$ , en % y en abscisas la tempe

ratura de deposición en °C. La concentración de oxígeno en la mezcla gaseosa de alimentación es desde 0,01 hasta aproximadamente 98% excluyendo el amoníaco y la fosfina. Las cruces indican los puntos de los datos en los que se forman buenos revestimientos adherentes y estables. Los cuadrados indican puntos en los que no hay deposición del material del presente invento. Los materiales gaseosos preferidos para deposición del revestimiento de fósforo-nitrógeno-oxígeno son amoníaco, fosfina y oxígeno. Esto es debido a que dichos gases están disponibles con elevada pureza y en forma molecular simple. Por consiguiente, pueden hacerse mínimas las reacciones secundarias indeseables. Además, los materiales fuente en estado gaseoso proporcionan mayor facilidad para el control del procedimiento de DQV. Otros materiales gaseosos que podrían emplearse en lugar de fosfina, amoníaco y oxígeno son P, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, N<sub>2</sub>O, NO, etc. Cuando se emplean P, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y NH<sub>4</sub>Cl, tienen que calentarse previamente a temperatura adecuada, y su vapor puede ser arrastrado a la cámara de reacción por un gas vehículo inerte. Los gases vehículos adecuados además de nitrógeno son He, Ar, y otros gases inertes o sus mezclas.

Con referencia a la FIGURA 5, se muestra en ordenadas la velocidad de deposición en Angstroms/minuto frente a la temperatura de deposición, en abscisas, para la deposición química de vapor empleando fosfina, amoníaco, oxígeno y nitrógeno como gas vehículo a una velocidad de alimentación dada de fosfina, 2,12 cc/minutos. Se ve que la velocidad de deposición tiene el punto máximo a una temperatura de deposición de aproximadamente 500°C. La ve

-locidad de deposición cae luego hasta el nivel de algo me-  
 nos de 200 Angstroms/minuto aproximadamente a 800°C. Esta  
 velocidad de deposición respecto a la temperatura de deposi-  
 ción puede ser mayor o menor dependiendo de los caudales  
 5 de alimentación de los materiales fuente, particularmente  
 la concentración de fosfina.

La película de fósforo-nitrógeno-oxígeno ob-  
 tenida por deposición química de vapor (DQV) es un mate-  
 rial coherente, homogéneo, amorfo. Los procedimientos tie-  
 10 nen lugar en la deposición. Estos incluyen simultáneamen-  
 te reacciones químicas, transferencias de masa y de ener-  
 gía. La reacción total es como sigue:



15 en la que  $(P_x N_y O_z)_n$  es un material denso formado por DQV,  
 libre de cualquier cristalinidad.  $P_2O_5$  y  $H_2O$  parece que  
 son los subproductos de reacción esenciales junto con pro-  
 ductos traza no identificados en la corriente gaseosa exis-  
 tente. El análisis de microensayos de la película (espe-  
 sor de 5000 a 7000 Å ) de la fórmula química antes mostra-  
 20 da,  $(P_x N_y O_z)_n$ , indica que el valor de  $x$  varía de 30 a 32%  
 atómico, el valor de  $y$  de 36 a 48% atómico y el valor de  
 $z$  de 21 a 33% atómico, dependiendo de la concentración de  
 oxígeno en la mezcla de gases de alimentación así como la  
 temperatura de deposición.

25 La composición preferida en términos de % en  
 peso de la película de O-N-O en la fórmula  $(P_x N_y O_z)_n$  es:

P 48-50 % en peso

N 29-36 % en peso

O 10-27 % en peso

30 Estos intervalos de tanto por ciento en peso pueden variar

algo cuando las temperaturas de deposición son superiores o por debajo de 650°C.

La FIGURA 6 ilustra la región de composición preferida de  $(P_xN_yO_z)_n$  a 650°C. La FIGURA 8 da O, N y P en porcentaje atómico. La Tabla I da para los puntos 4-10 las condiciones de deposición y O, N y P en la película resultante en tanto por ciento en peso.

TABLA I

Punto Nº	Tempera tura °C	% de O <sub>2</sub> en la mez cla gaseosa de alimentación	% en peso		
			O	N	P
4	650	0,015	16,24± 0,49	33,86± 0,37	49,89± 0,3
5	650	0,35	20,93± 1,92	30,52± 0,76	48,54± 1,2
6	650	24	21,32± 0,75	29,58± 0,54	49,09± 0,7
7	650	47,6	21,51± 1,77	29,71± 1,24	48,76± 0,7
8	650	91	26,44± 0,57	25,77± 0,41	47,78± 0,7
9	650	0,35(100 cc/ min.) (B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	10,06± 1,48	35,50± 0,51	50,42± 1,1
10	800	24 (300 cc/ min.) (B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	16,57± 0,94	35,74± 0,60	47,67± 0,6

Los puntos 1 y 2 representan los compuestos PN y P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, respectivamente, y el punto 3 el compuesto PON sencillo. Todos estos compuestos conocidos se preparan por métodos distintos del procedimiento de DQV. Los puntos 8 y 9 de la

FIGURA 6 representan películas  $(P_xN_yO_z)_n$  impurificadas con boro a 650°C y 800°C. La composición de las películas impurificadas mostradas en este diagrama de P-N-O se alcanzan descuidando el contenido de boro debido a que el elemento boro ligero está fuera de la capacidad de detección del ensayo. La película  $(P_xN_yO_z)_n$  cuando se deposita sobre una pastilla de silicio gruesa con espesor de aproximadamente 1 micra, presenta tres bandas de absorción características, fuertes y anchas, centradas en 1230, 910 y 480  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas muestran un desplazamiento muy débil, con la variación de la concentración de oxígeno durante la deposición.

Con referencia ahora a la FIGURA 7, la constante dieléctrica, en ordenadas, de la película de fósforo-nitrógeno-oxígeno varía de 8 a aproximadamente 6, dependiendo de la temperatura de deposición de la película en °C representada en abscisas, como se muestra en esta gráfica. La constante dieléctrica más elevada se obtiene a temperaturas de deposición de película más bajas. Sin embargo, la constante dieléctrica aumenta a temperaturas de deposición mayores del orden de 800-900°C, en las que se aproxima a la constante dieléctrica mayor, obtenida en la deposición de película a aproximadamente 400°C. La constante dieléctrica de la película mínima del material se obtiene en el orden de 600°C. La gráfica compara el material presente, curva 30, con el nitruro de silicio recién depositado 32 y con el nitruro de silicio después de un recocido 34 con nitrógeno a 1000°C durante 20 horas. El recocido prolongado de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  aumenta generalmente la constante dieléctrica debido a un amplio aumento de la cristalinidad del nitru-

ro de silicio. Con la excepción del material presente depositado a temperaturas por debajo de 550°C, este material verdaderamente amorfo tiene una constante dieléctrica comparable a la del nitruro de silicio con o sin recocido después de la deposición.

El índice de refracción representado en ordenadas, también depende de la temperatura de deposición representada en abscisas como se muestra en la Figura 8. Los puntos de los datos de este gráfico muestran puntos experimentales en los que se depositaron revestimientos del material de fósforo-nitrógeno-oxígeno a varias temperaturas de deposición empleando el procedimiento de deposición química de vapor (DQV) de fosfina, amoníaco y nitrógeno como gas vehículo. Los resultados muestran que se obtiene un aumento continuo en el índice de refracción desde la temperatura de deposición de 400°C hasta la temperatura de deposición de 900°C en el índice refracción de aproximadamente 1,6 a 2,0 cuando se determina a una longitud de onda de 5461 Å.

La constante dieléctrica del material presente depende también de la concentración de oxígeno así como de la temperatura de deposición. La Tabla 2 ilustra los ejemplos de dicha dependencia de la propiedad.

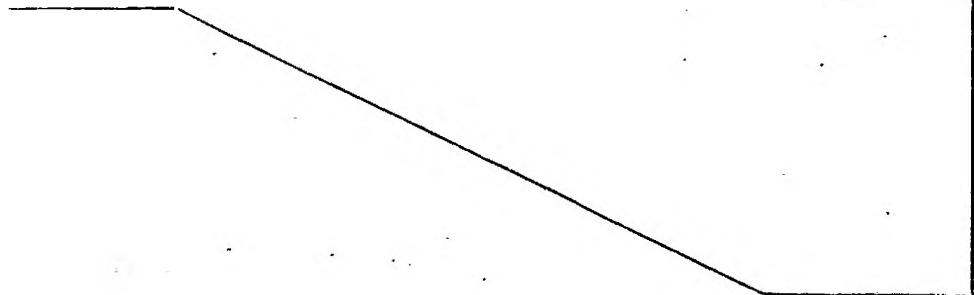


TABLA II

	Deposi- ción Tempe- ratura °C	Índice de refracción n a 5461 °Å	Espesor de la pelícu- la en Å	O <sub>2</sub> cc/min	N <sub>2</sub> li- tros por min.	% de O <sub>2</sub> en la alimen- tación	Constan- te die- léctri- ca
5	860	1,89	1046	5000	15,5	24,4	6,95
	800	1,942	960	10	20,5	0,05	7,49
	800	1,931	813	8	20,5	0,039	6,8
10	550	1,711	1130	4	10,5	0,038	6,3
	550	1,722	1151	2	10,5	0,019	6,3
	500	1,717	1169	2	8,8	0,0235	6,2
	450	1,682	1189	2	7,5	0,0266	6,74
	655	1,876	1000	2	12,5	0,016	6,8
15	850	1,961	882	8	20,5	0,039	7,08
	610	1,772	863	2	12,5	0,016	6,58
	800	1,857	1229	5000	15,5	24,4	6,54
	650	1,747	1299	5000	5,5	47,6	6,7
	700	1,931	922,7	2	16,5	0,012	6,75

La TABLA III indica la resistencia a la rup-  
tura dieléctrica (modo de acumulación) para los revesti-  
mientos de fósforo-nitrógeno-oxígeno depositados sobre los  
sustratos de silicio limpios, empleando fosfina, amoníaco,  
oxígeno y nitrógeno como gas vehículo.

30

08028

TABLA III

Temperatura de deposición °C	Resistencia a la ruptura, $\times 10^6$ V/cm.
500	13,8
600	14,7
700	12,8
800	84
860	10

La resistencia a la ruptura dieléctrica de la Tabla III se midió por el método del pisón sobre un punto de aluminio de 508 micras de diámetro sobre la película de P-N-O de aproximadamente  $1000 \text{ \AA}$  en sustratos de (100)Si del tipo N. Con fines de comparación, se calculó toda la resistencia a la ruptura basada en el espesor de dióxido de silicio equivalente. Cuando se compara con las películas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depositadas sobre sustratos de Si en el mismo intervalo de temperatura, la resistencia a la ruptura de la película P-N-O es 2 ó 3 veces mejor que la del nitruro de silicio. En comparación con  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , el revestimiento de P-N-O no solamente muestra mayor resistencia a la ruptura dieléctrica, sino también presenta mejor compatibilidad con el sustrato de silicio. Las películas del revestimiento de P-N-O de hasta 2 micras de espesor sobre silicio no originan ninguna fisuración por tensiones o alabeamiento del sustrato. El  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sobre sustrato de silicio muestra generalmente fisuras y alabeamiento cuando su espesor alcanza 0,8 micras.

El material de fósforo-nitrógeno-oxígeno es

muy estable y no se descompone a temperaturas normales en el intervalo de 900°C. El material no es atacado por agua, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido fosfórico, hidróxido de amonio, peróxido de hidrógeno, hidróxido de amonio más peróxido de hidrógeno, peróxido de hidrógeno más ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fluorhídrico más ácido nítrico, agua regia, solución de hidróxido de sodio (aproximadamente 50%), sistemas de pirocatecol-etilendiamina-agua. Incluso no se humedece por solución de ácido fluorhídrico.

La estabilidad del material es tal que es difícil atacar químicamente empleando técnicas de ataque químico normales. El ataque químico por ión reactivo puede realizarse satisfactoriamente empleando un sistema de tetracloruro de carbono. Por ejemplo, en el ataque químico con ion reactivo por tetracloruro de carbono a una temperatura de 225°C se atacará el material de fósforo-nitrógeno-oxígeno a aproximadamente 30 Angstroms por segundo.

El material de P-N-O no se ataca virtualmente por ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ) a temperaturas por debajo de 100°C. Sin embargo, el material puede atacarse químicamente solamente con  $H_2SO_4$  concentrado a temperaturas elevadas. La FIGURA 9 muestra, en ordenadas, la velocidad de ataque químico del material empleando  $H_2SO_4$  al 96% a temperaturas de 100°C a 230°C; en abscisas se representa la temperatura de deposición en °C. Como definición modelo, la película de P-N-O se reviste por DQV con  $SiO_2$  de aproximadamente 1000 Å, se trata luego con fotolitografía convencional eliminando por ataque químico la zona de óxido no deseada. El ataque químico por  $H_2SO_4$  concentrado

a temperatura elevada eliminará la película de P-N-O a través de la ventana de óxido abierta. La temperatura del ataque químico preferido empleando  $H_2SO_4$  está por encima de aproximadamente  $190^\circ C$  y por debajo del punto de ebullición o fumante del  $H_2SO_4$ .

Existen muchas aplicaciones de este material amorfo de fósforo-nitrógeno-oxígeno debido a su excelente estabilidad y capacidad para resistir el ataque químico. Una aplicación importante sería como fuente de difusión para fósforo en pastillas de silicio. Esta difusión produciría una región del tipo N en el silicio que es importante en la fabricación de transistores y circuitos integrados. Pueden producirse niveles elevados de concentración de fósforo en la región difundida a partir del revestimiento presente del orden de  $10^{20}$  a  $10^{21}$  átomos por  $cm^3$  y la profundidad de unión de 1,2 a 1,4 micras. La difusión se llevó a cabo a  $1000^\circ C$  o más en un ambiente de  $O_2$ . La película de P-N-O depositada en pastillas de Si de 0,5 a 1 micras de espesor se colocó a aproximadamente 0,762 mm del dispositivo al que iba a difundirse. El tiempo a esa temperatura es aproximadamente media a una hora con  $O_2$  a 1 litro/minuto fluyendo a través del tubo de reacción.

Otra aplicación importante es el empleo de la película de P-N-O en los dispositivos de memoria FET en la región de puerta. La estructura sería, por ejemplo:

- (1) Dispositivo de metal/película de P-N-O/silicio (MPS)
- (2) Dispositivo de metal/película de P-N-O/ $SiO_2$ /silicio (MPOS)
- (3) Dispositivo de silicio/película de P-N-

-O/SiO<sub>2</sub>/silicio (SPOS).

La TABLA IV da datos experimentales sobre el dispositivo MPOS [metal Al-(P<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)<sub>n</sub>-SiO<sub>2</sub>-Si] en el que hay un punto de Al de 508 micras de diámetro en (P<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)<sub>n</sub> sobre SiO<sub>2</sub> de 200 Å en un sustrato de Si(100)P.

TABLA IV

Temperatura °C	% de O <sub>2</sub>	Oxido equiva lante Å	V <sub>FB</sub>	Carga neta por cm <sup>2</sup>
800	0,034	289	-1,20V	2,87 x 10 <sup>11</sup>
850	0,034	268	-1,10V	2,32 x 10 <sup>11</sup>
700	0,014	291	-1,20V	2,85 x 10 <sup>11</sup>
600	0,016	323	-1,12V	2,06 x 10 <sup>11</sup>
500	0,024	320	-0,99V	1,23 x 10 <sup>11</sup>
450	0,026	310	-0,96V	1,07 x 10 <sup>11</sup>

Otras aplicaciones incluyen aislamiento de alambre, el revestimiento protector del condensador para circuitos integrados, u otros empleos, así como máscaras de ataque químico.

Los ejemplos siguientes se incluyen simplemente para ayudar a la comprensión del invento y pueden hacerse variaciones por expertos en la técnica sin separarse del espíritu y alcance del invento.

Ejemplo 1

Se colocaron sustratos de silicio en el suscepto de grafito del reactor horizontal mostrado en la

Figura 1. El reactor tenía 82,55 mm por 57,15 mm y 762 mm de largo. Se conectó el calentamiento por inducción y la temperatura de los sustratos de silicio se aumentó hasta 400-900°C dependiendo del experimento particular de este ejemplo. Los caudales de alimentación gaseosa constantes de fosfina,  $\text{PH}_3$ , eran 2,1 cc/minutos y de amoníaco,  $\text{NH}_3$ , 200 cc/minuto. Se varió el contenido de oxígeno en el nitrógeno como gas vehículo. El oxígeno variaba desde 1 a 5000 cc/minuto y el  $\text{N}_2$  desde 3 litros/minuto hasta 20,5 litros/minuto, dependiendo de la temperatura de deposición. En la Figura 4, la cantidad más baja de  $\text{O}_2$  en la alimentación es 1 cc/minuto y la más alta 5000 cc/minuto. La  $\text{N}_2$  máxima en la mezcla de alimentación es 20,5 litros/minuto. A cada temperatura de deposición hay un caudal de alimentación total favorable de modo que pueda producirse un espesor de película más uniforme. El caudal total aumenta generalmente con la temperatura de deposición. Las películas de la Figura 4 tienen espesores que varían desde aproximadamente 1000 Å hasta unas cuantas micras. Las cruces y cuadrados en la Figura 4 son puntos de datos reales de la temperatura de deposición en °C frente a la concentración de oxígeno en la mezcla gaseosa de alimentación excluyendo el amoníaco y la fosfina. Se ve de la Figura 4 que el material de fósforo-nitrógeno-oxígeno se forma solamente con éxito dentro de la línea discontinua. Fuera de esta línea discontinua o bien no existe deposición o existe un revestimiento inestable.

#### Ejemplo 2

Una pastilla de silicio que tenía un revesti-

miento de fósforo-nitrógeno-oxígeno sobre ella se sometió a agua hirviendo a temperaturas de deposición de 470°, 500° y 700°C. El revestimiento no se vio afectado después de 7 días de sometimiento continuo a agua hirviendo.

5

### Ejemplo 3

Un revestimiento de fósforo-nitrógeno-oxígeno a temperaturas por encima de 450°C. no se vio afectado después de 12 días de sometimiento continuo a agua a temperatura ambiente.

10

### Ejemplo 4

Se formaron pastillas de silicio que tenían revestimientos de fósforo-nitrógeno-oxígeno sobre ellas a las temperaturas de deposición de películas especificadas en la Tabla V. Las pastillas se sometieron a una temperatura de 1000°C en O<sub>2</sub> durante 1 hora. Los revestimientos desaparecieron. Las pastillas se limpiaron luego con HF y se enjuagaron en H<sub>2</sub>O. Los resultados de difusión mostraron una unión superficial o poco profunda de 0,18 a 0,29 micras, concentración superficial en el orden de 10<sup>19</sup> átomos/cm<sup>3</sup> y resistencia de la lámina de 300 a 1000 ohmios/cuadrado. Los datos mostrados no dependen de la temperatura de deposición de la película.

15

20

25

30

08028

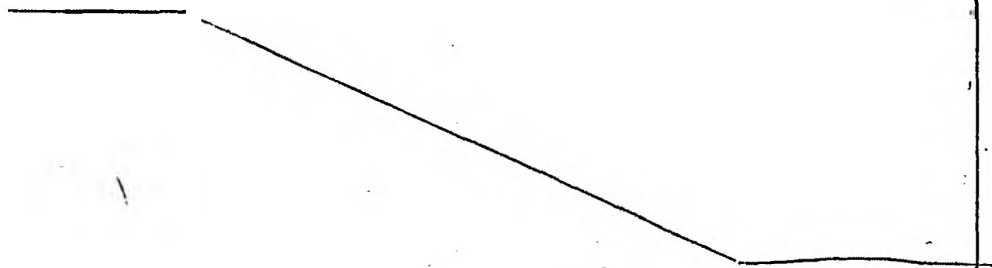


TABLA V

	Temperatura de deposi- ción de la película, °C	Profundidad de la unión, micras	Concentración superficial en átomos/cm <sup>2</sup>	Resistencia de la lámina oh- mios/cuadrado
5	4A 400	0,29	10 <sup>19,2</sup>	240
	4B 450	0,19	10 <sup>18,7</sup>	1003
	4C 650	0,18	10 <sup>18,5</sup>	951
10	4D 750	0,21	10 <sup>19,2</sup>	418
	4E 900	0,25	10 <sup>19,2</sup>	309

15 Aunque el invento se ha mostrado y descrito particularmente con referencia a sus realizaciones preferidas, ha de entenderse por los expertos en la técnica que pueden hacerse lo anterior y otros cambios en la forma y detalle sin separarse del espíritu y alcance del invento.

20

25

30

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un método para formar una película de fósforo-nitrógeno-oxígeno que comprende: proporcionar una cámara de reacción que tiene una temperatura de sustrato de aproximadamente 400 a 900°C con un sustrato adecuado; y hacer pasar los gases de reacción  $\text{PH}_3$ ,  $\text{NH}_3$  y un gas que es una fuente de oxígeno a través de la cámara para deposi-  
15 tar dicha película de fósforo-nitrógeno-oxígeno sobre dicho sustrato.

2ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho gas que es una fuente de oxígeno es  $\text{O}_2$ .

20 3ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la cámara de reacción tiene una temperatura de sustrato de aproximadamente 450° a 850°C.

4ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que dicho gas  $\text{O}_2$  es mayor que aproximadamente 0,01% de la mezcla gaseosa de reacción.

25 5ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que los caudales de alimentación de gas están entre aproximadamente 0,5 y 2,5 cc/minuto para  $\text{PH}_3$  y entre aproximadamente 100 cc/minuto y 300 cc/minuto para  
30  $\text{NH}_3$ .

5 6ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 5ª, en el que dicho gas que es una fuente de oxígeno es  $O_2$  y su contenido en la parte de gas inerte del  $O_2$  de los gases de alimentación está entre aproximadamente 0,01% y 98%.

10 7ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que se emplea un gas vehículo inerte y su caudal de alimentación está entre aproximadamente 3 litros/minuto y 20,5 litros/minuto.

8ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 7ª, en el que dicho gas vehículo inerte es  $N_2$ .

9ª.- UN METODO PARA FORMAR UNA PELICULA DE FOSFORO-NITROGENO-OXIGENO.

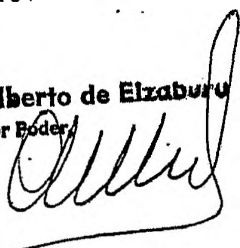
15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 11.FEB.1978

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder



25

30

08028

MPB.-

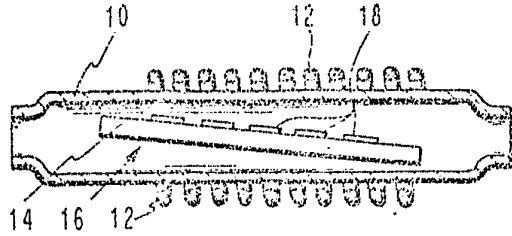


FIG. 1

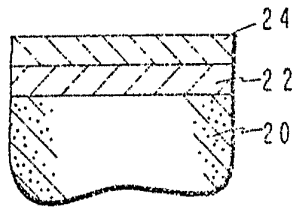


FIG. 2

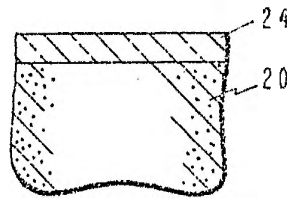


FIG. 3

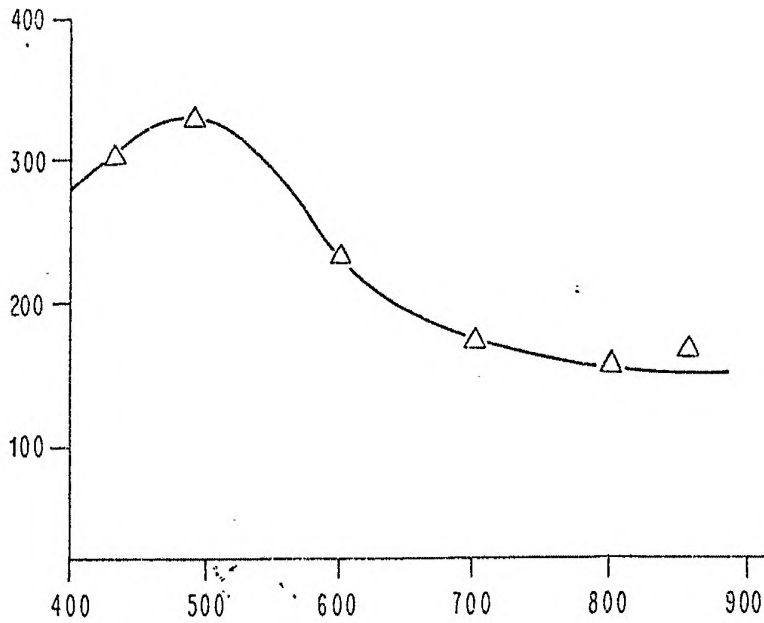
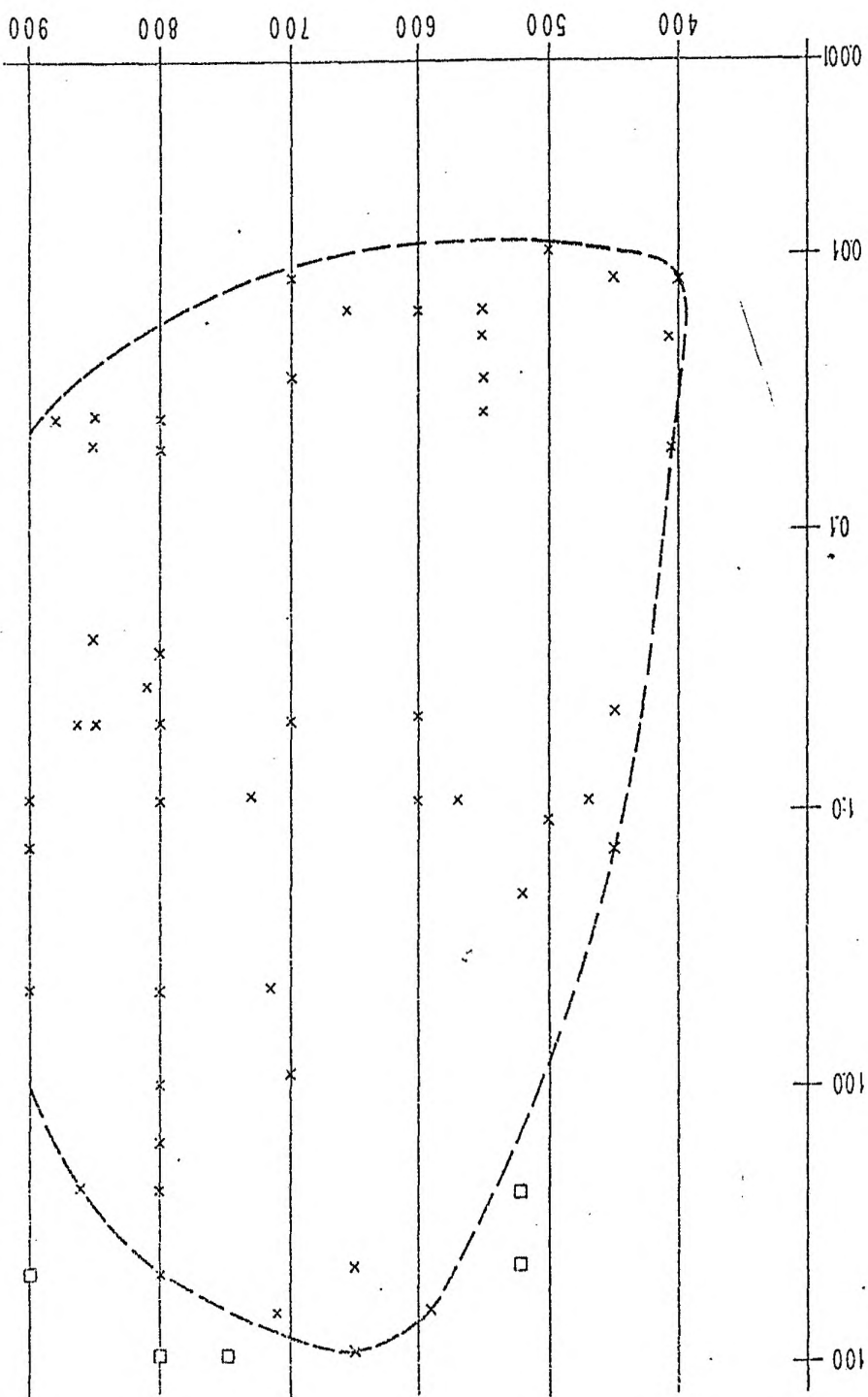


FIG. 5

Alberto de Elizaburu  
Per Vozes.

Alfredo de Eizaburu  
Per. Pos.

FIG. 4



INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

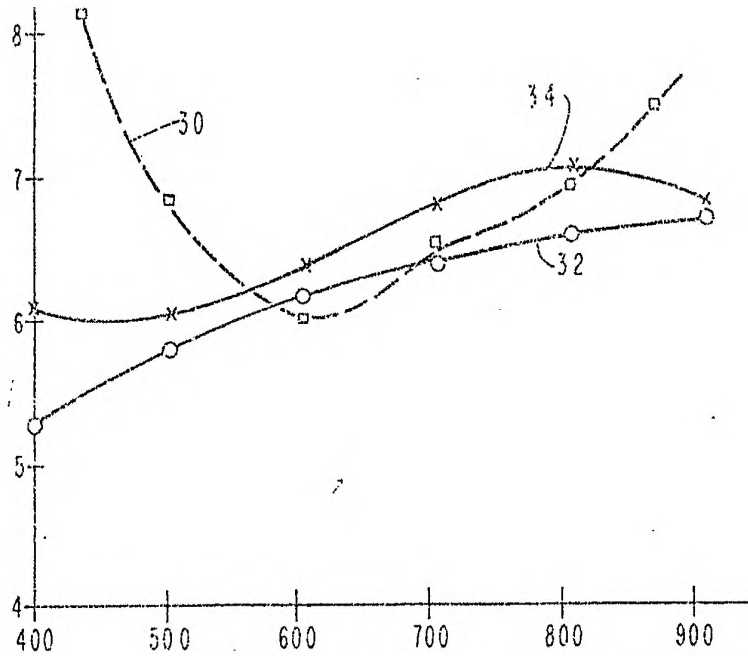


FIG. 7

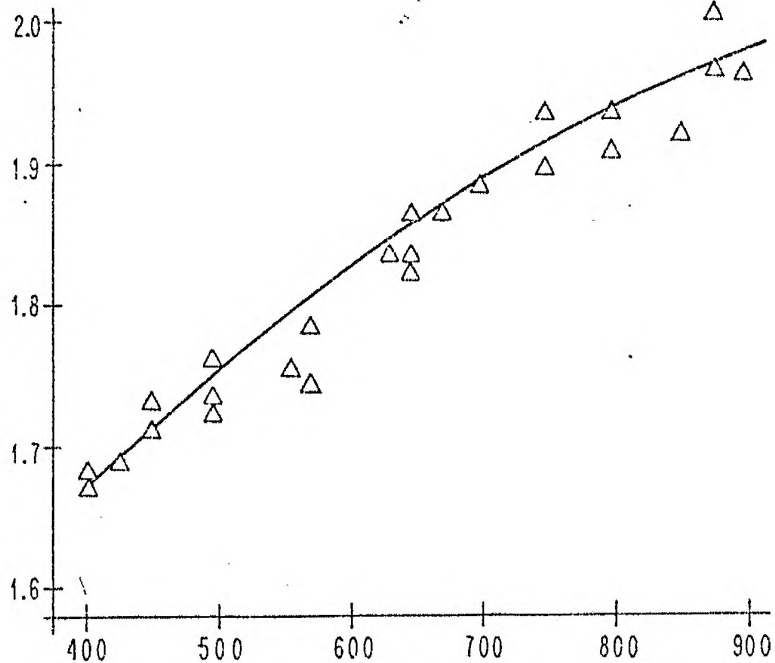


FIG. 8

Alfred de Elzshorn  
Per Pader,

FIG. 6

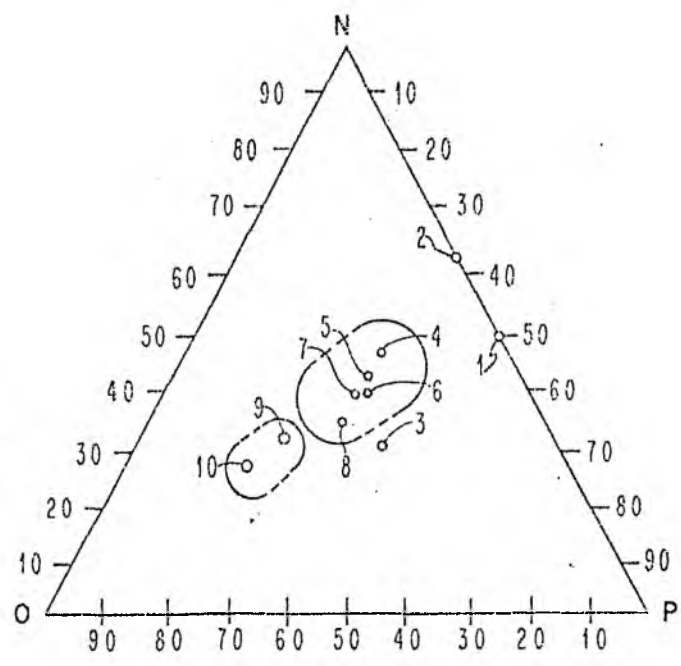
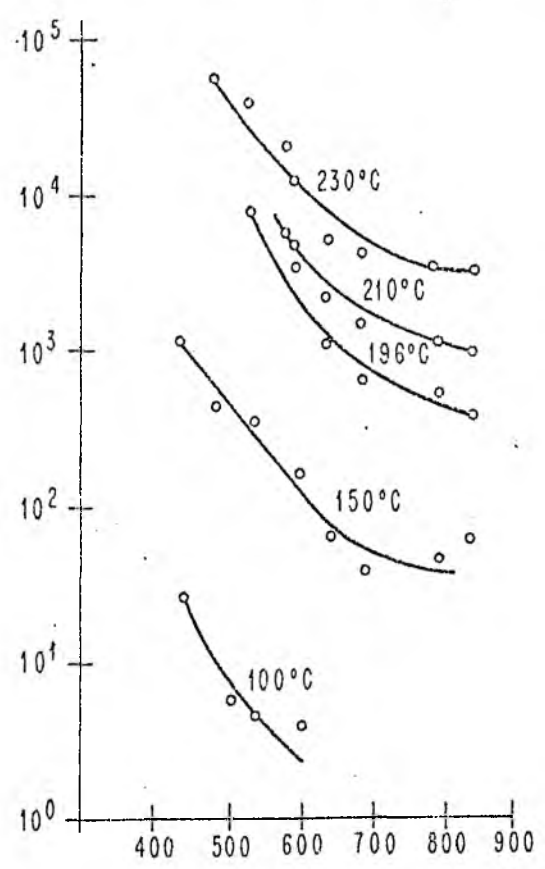


FIG. 9



Alberto de Elzebur  
Prof. Páez