



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43059

Kl. 21 a⁴, 38

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken

Eindhoven, Holandia

Półprzewodnikowy zespół z warstwą zaporową, zwłaszcza tranzystor lub krystaliczna dioda, posiadające hermetyczną osłonę oraz sposób wytwarzania takich zespołów

Patent trwa od dnia 20 września 1958 r.

Pierwszeństwo: 23 września 1957 r. (Holandia).

Wynalazek dotyczy półprzewodnikowych zespołów z warstwą zaporową zwłaszcza tranzystorów lub diod krystalicznych, posiadających hermetyczną osłonę. Ponadto dotyczy metod wytwarzania takich zespołów z warstwą zaporową.

W praktyce stwierdzono, że stabilność półprzewodnikowych zespołów z warstwą zaporową, na przykład z germanu lub krzemu, pozostawia wiele do życzenia, nawet gdy są one umieszczone w hermetycznej osłonie; oznacza to, że przy długim użytku, szczególnie gdy zespoły są wystawione na wysokie temperatury, ich właściwości elektryczne zmieniają się, tj. znacznie obniżają się.

Stwierdzono na przykład w tranzystorach germanowych, że po długim okresie znacznego obciążenia lub przy zwiększeniu się temperatury na przykład do 85°C, współczynnik wzmocnienia prądowego α_{bc} znacznie obniżył się.

Jako współczynnik wzmocnienia prądowego α_{bc} rozumie się tu wielkość określoną przez równanie:

$$\alpha_{bc} = \left(\frac{\Delta I_c}{\Delta I_b} \right) V_{ce}$$

gdzie ΔI_c i ΔI_b oznaczają małe zmiany w prądzie kolektora lub bazy, mierzonym przy stałej różnicy napięcia V_{ce} pomiędzy stykiem emitera i stykiem kolektora.

Znany proces, dający bardzo stabilne tranzystory, polega na tak zwanym „spiekaniu w próżni”, w którym zespół z warstwą zaporową jest nagrzewany w próżni do wysokiej temperatury, na przykład 140°C podczas przebiegu składania. Ten zabieg ma jednak wadę osiągania stabilności kosztem współczynnika wzmocnienia prądowego, obniżającego się podczas zabiegu coraz więcej i więcej, aż do

bardzo niskiej wartości, która wprowadzie wtedy pozostaje stałą. Proces ten ponadto przedstawia trudność techniczną przez konieczność wykończenia zespołu z warstwą zaporową w warunkach, mogących być zachowywanych jedynie z niezmierną trudnością, tj. w próżni.

Wynalazek ma na celu wytwarzanie zespołów z warstwą zaporową w hermetycznej osłonie, wykazujących nie tylko wysoką stabilność, która zostaje zachowana nawet przy wystawieniu zespołu z warstwą zaporową na wysokie temperatury na przykład 140°C, lecz ponadto wykazujących zadowalniające właściwości elektryczne, a w przypadku tranzystorów, między innymi, wysoki współczynnik wzmocnienia prądowego. Ponadto wynalazek ma na celu podanie prostych wykonalnych sposobów wyrobu takich zespołów z warstwą zaporową.

Zgodnie z wynalazkiem w przestrzeni pomiędzy osłoną i właściwym zespołem z warstwą zaporową zostaje wprowadzony arsen, zwłaszcza w tranzystorze lub diodzie krystalicznej z osłoną hermetyczną. Najkorzystniej, gdy arsen jest wprowadzony w wolnej postaci. Jednakże zadowalniające wyniki zostały uzyskane również z arsenem związanym, na przykład jako stopem lub mieszaniną. Jako właściwy zespół z warstwą zaporową rozumie się tutaj półprzewodnik ze swymi elektrodami i przewodami doprowadzającymi.

Wyrażenie „wprowadzany w przestrzeń pomiędzy osłoną i właściwy zespół z warstwą zaporową” oznacza również, że arsen uważa się za wprowadzony w omawianą przestrzeń nawet wówczas, gdy jest umieszczony na osłonie lub na jakiegokolwiek montażowej części lub na właściwym zespole z warstwą zaporową, o ile w swej wprowadzonej postaci lub ilości, w elektrodzie na półprzewodniku nie ma innego zadania, jak ustalenie typu przewodności lub samej przewodności.

Przypuszcza się, że wpływ stabilizujący arsenu na zespoły z półprzewodzącą warstwą zaporową pochodzi z działania arsenu na półprzewodzącą powierzchnię. W omawianej przestrzeni arsen jest umieszczony w taki sposób, że on lub jego mieszanina mogą ze swego miejsca dosięgnąć półprzewodzącej powierzchni.

Najkorzystniejsze wykonanie zespołu z warstwą zaporową z hermetyczną osłoną jest to, w którym osłona jest wypełniona, przynajmniej częściowo środkiem wiążącym, zawierającym arsen w bardzo rozdrobnionym stanie, tj. w postaci sproszkowanej.

Doskonałe wyniki zostały uzyskane za pomocą środków wiążących, zawierających arsen od 0,1 do 10% na wagę w postaci wolnej. Jednakże zadowalniające wyniki zostały osiągnięte i poza tymi granicami. Jako środek wiążący są szczególnie odpowiednie siliko-organiczne polimery; niektóre z nich są znane pod nazwą silikonowego smaru próżniowego oraz oleju silikonowego i znajdują się w sprzedaży pod nazwami handlowymi „Daw Corning DC7” i „Daw Corning DC 702”. Ponadto istnieją inne wykonania zespołów z warstwą zaporową, zgodnych z wynalazkiem, na przykład te, w których pewna ilość arsenu jest umieszczona w osłonie i jest oddzielona od zespołu z warstwą zaporową przez ściankę porowatą z azbestu lub z wełny kwarcowej, przy czym przestrzeń dokoła zespołu z warstwą zaporową zostaje w razie potrzeby wypełniona substancją nie reagującą z zespołem zawierającym warstwę zaporową, na przykład z piaskiem.

Są też na przykład wykonania, w których właściwy zespół z warstwą zaporową jest najpierw otoczony warstwą lakieru i w wyżej opisany sposób jest umieszczony razem z arsenem w hermetycznej osłonie.

Zgodnie z inną postacią wynalazku, w związku z metodą wytwarzania zespołów z półprzewodzącą warstwą zaporową, zwłaszcza tranzystorów lub diod krystalicznych w hermetycznej osłonie, pewna ilość arsenu, najkorzystniej wolnego, zostaje podczas czynności wykończających wprowadzona w przestrzeń pomiędzy osłoną i właściwy zespół z warstwą zaporową. Według bardzo odpowiedniej postaci takiej metody przestrzeń pomiędzy osłoną i właściwym zespołem z warstwą zaporową, zostaje wypełniona, przynajmniej częściowo, środkiem wiążącym na przykład silikonowym smarem próżniowym, zawierającym arsen w bardzo rozdrobnionym stanie. W celu przyspieszenia procesu stabilizującego, zespół z warstwą zaporową po uprzednim zamknięciu hermetycznym zostaje przez pewien czas nagrzewany do wysokiej temperatury, najkorzystniej pomiędzy 80°C i temperaturą topnienia jednej lub więcej elektrod zespołu z warstwą zaporową, na przykład w ciągu 100 godzin w temperaturze 80°C.

Jako inna alternatywa dopuszczalne jest nagrzewanie powyżej temperatury topnienia jednej lub więcej elektrod, zwłaszcza gdy zespół z warstwą zaporową został uprzednio otoczony warstwą lakieru.

Do napełnienia osłony gazem, mogą być uży-

te zwykłe gazy, zwłaszcza te, które są obojętne w stosunku do zespołu z warstwą zaporową, na przykład azot, wodór, gazy szlachetne lub ich mieszaniny. Nawet napełnienie powietrzem jako gazem dało wyniki zadowalniające, chociaż wyniki osiągnięte w tym przypadku były z reguły mniej zadowalniające od wyników uzyskanych z gazami obojętnymi, takimi jak np. azot.

Bardzo zadowalniające wyniki zostały osiągnięte w wykonaniu wynalazku przy zespolach z półprzewodzącą warstwą zaporową, w których ciało półprzewodzące jest wykonane z germanu lub krzemu, zwłaszcza w tych zespolach z warstwą zaporową, posiadających tranzystor typu p-n-p. Zgodnie z wynalazkiem zespoły z warstwą zaporową wykazują nie tylko zadowalniającą stabilność i wysoki współczynnik wzmocnienia prądowego, lecz są również odporne na bardzo wysokie temperatury, na przykład do 200°C – 300°C; po takim zabiegu termicznym znane tranzystory stawały się zasadniczo bezużyteczne w tym, co tyczy się ich właściwości elektrycznych.

Na rysunku uwidoczniono podłużny przekrój tranzystora, posiadającego hermetyczną osłonę, w którym zgodnie z wynalazkiem, arsen jest wprowadzony w przestrzeń pomiędzy osłonę i właściwy zespół z warstwą zaporową.

Właściwy zespół 1 z warstwą zaporową umieszczony jest w hermetycznej osłonie szklanej, składającej się z dwóch części spojonych, szklanej nóżki 2 i szklanej gruszki 3. Najkorzystniej zespół elektrod jest umieszczony w osłonie szklanej, ponieważ osłona metalowa mogłaby łatwiej niż obojętne szkło reagować z arsenem lub z jego związkiem. Jednakże wynalazek oczywiście nie ogranicza się do osłon szklanych. Przestrzeń 4 pomiędzy osłoną 2, 3 i właściwym półprzewodzącym zespołem 1 w znacznej części jest wypełniona silikonowym smarem próżniowym, zawierającym arsen w postaci wolnej i bardzo rozdrobnionej. Elektrody tranzystora są przyłączone do doprowadzających przewodów 5, 6 i 7, wprowadzonych na zewnątrz poprzez szklaną nóżkę 2.

Kilka wyników osiągniętych przy wykonaniu wynalazku, zostanie porównanych z tymi, które uzyskano za pomocą tranzystorów, wykonanych w znany sposób.

W poniżej podanych przykładach, odnoszących się do tranzystorów germanowych, właściwy zespół półprzewodzący każdorazowo składał się z tranzystora typu p-n-p ze stopu germanowego tej samej serii fabrykacyjnej, otrzymanego przez spawanie grudki emitera i grudki kolektora, obu z czystego indu oraz styku bazowego ze stopu cynowo-antymonowego (95% na wagę Sn, 5% na wagę Sb) z krążkiem germanu o grubości w przybliżeniu 150 μ , w przybliżeniu w ciągu 10 minut w temperaturze 600°C w atmosferze azotu – wodoru.

W podanych przykładach, odnoszących się do tranzystorów krzemowych, właściwy zespół półprzewodzący składał się każdorazowo z tranzystora typu p-n-p ze stopu krzemowego tej samej serii fabrykacyjnej, otrzymanego przez spawanie elektrody emitera i elektrody kolektora, obu z aluminium oraz styku bazowego ze stopu złoto-antymonowego (99% na wagę Au, 1% na wagę Sb) z krążkiem silikonowym typu n.

Należy zauważyć, że wartości współczynnika wzmocnienia prądowego były zawsze mierzone w tranzystorach, ochłodzonych do temperatury pokojowej.

Ponadto należy zauważyć, że szum i prąd zaporowy w tranzystorach według wynalazku, opisanych w poniżej podanych przykładach są bardzo niskie i podlegały minimalnym zmianom.

Przykład I. Tranzystor germanowy typu p-n-p został wykonany znanym sposobem w hermetycznej osłonie szklanej, która przedtem została wypełniona suchym silikonowym smarem próżniowym, wysuszonym przez pewien czas w temperaturze 100°C. Osłona była wypełniona azotem. Po zamknięciu, współczynnik wzmocnienia prądowego α_{bc} wynosił 91; następnie tranzystor był ogrzewany w temperaturze 140°C. Po dwóch godzinach ogrzewania i ostudzeniu tranzystora do temperatury pokojowej, współczynnik wzmocnienia prądowego α_{bc} został ponownie zmierzony i wykazał spadek do wartości 39. Po nagrzewaniu do 140°C przez 200 godzin α_{bc} tranzystora ostudzonego do temperatury pokojowej był nie wyższy od 14. Stabilność tego tranzystora była bardzo słaba.

Przykład II. W tranzystorze germanowym tej samej serii fabrykacyjnej, jak wspomniany w przykładzie I i wykonanym w taki sam sposób, po zamknięciu, współczynnik wzmocnienia prądowego α_{bc} wynosił 89. Podczas

następnej próby wytrzymałości, w której tranzystor został nagrany do 85°C, współczynnik wzmocnienia prądowego α_{bc} spadał coraz więcej i więcej, tak, że po 1000 godzinach był nie wyższy od 30. Stabilność tego tranzystora, wykonanego w znany sposób, bez zastosowania wynalazku, była szczególnie słaba.

Przykład III. Tranzystor germanowy, poprzednio wspomnianego typu, po wytrawieniu, gdy współczynnik wzmocnienia prądowego α_{bc} wynosił jeszcze 97, był nagrzewany w próżni w temperaturze 145°C w ciągu trzech godzin („spiekany w próżni“) i w tym stanie zamknięty w osłonie szklanej. Wskutek spiekania w próżni, współczynnik wzmocnienia prądowego α_{bc} spadł do 25, tj. w przybliżeniu do jednej czwartej wartości początkowej. Podczas następnej próby wytrzymałości w temperaturze 65°C w ciągu 1000 godzin, stabilność tranzystora okazała się szczególnie zadowalniająca, aczkolwiek współczynnik wzmocnienia prądowego był bardzo niski.

Przykład IV. Podobny tranzystor germanowy typu p-n-p był wykonany, zgodnie z wynalazkiem, w osłonie szklanej, napełnionej uprzednio w przybliżeniu do 60% suchym silikonowym smarem próżniowym, zawierającym 5% na wagę, arsenu wolnego w ziarnkach. Ogólna ilość silikonowego smaru próżniowego wynosiła około 60 mgs. Ponadto osłona była wypełniona azotem gazowym. Po zamknięciu, współczynnik wzmocnienia prądowego α_{bc} wynosił 61. Następnie tranzystor był nagrzewany w temperaturze 140°C w ciągu 300 godzin, tak, iż współczynnik wzmocnienia prądowego stopniowo wzrastał. Po stabilizacji współczynnik wzmocnienia prądowego α_{bc} tranzystora, ostudzonego do temperatury pokojowej, wynosił 99; podczas następnej próby wytrzymałości w temperaturze 85°C w ciągu 1000 godzin, wartość ta nie zmieniła się znacznie. Stabilność tego tranzystora, wykonanego zgodnie z wynalazkiem, była przeto szczególnie zadowalniająca, podczas gdy również współczynnik wzmocnienia prądowego α_{bc} tranzystora, wciąż jeszcze otoczonego silikonowym smarem z domieszką arsenu, spadł do 42 w przybliżeniu w ciągu jednej minuty. Wykazywały to wszystkie tranzystory wykonane zgodnie z wynalazkiem.

Przykład V. W tranzystorze germanowym wykonanym zgodnie z wynalazkiem, jak wskazano w przykładzie IV, po zamknięciu współczynnik wzmocnienia prądowego α_{bc} wynosił 61. Następnie tranzystor ten był nagrze-

wany w temperaturze 85°C w ciągu 1500 godzin. Wartość współczynnika wzmocnienia prądowego α_{bc} , mierzona w temperaturze pokojowej po 100, 500, 1000, 1500 godzinach, wynosiła odpowiednio 75, 87, 90 i 93. Z powyższego wynika, że stabilność tego uprzednio nie przegrzanego tranzystora zgodnego z wynalazkiem jest zadowalniająca pomimo wielkiego termicznego obciążenia. Następnie tranzystor był nagrzewany w temperaturze 140°C w ciągu 100 godzin, po czym zmierzony współczynnik α_{bc} wynosił około 107.

Przykład VI. Tranzystor germanowy tej samej serii został wykonany w hermetycznej osłonie szklanej (wypełnienie azotem gazowym), uprzednio napełnionej silikonowym smarem próżniowym, zawierającym około 1% na wagę wolnego arsenu w ziarnkach. Właściwy zespół półprzewodnikowy został uprzednio pokryty lakierem, znanym pod nazwą handlową SR 98 i był nagrzewany w temperaturze 140°C przez dziesięć godzin. Po zamknięciu tego tranzystora według wynalazku współczynnik α_{bc} wynosił 76. Po nagrzewaniu przez 165 godzin w temperaturze 140°C, współczynnik α_{bc} wzrósł do 94. Po 1000 godzinach w temperaturze pokojowej oraz podczas pośrednich pomiarów współczynnik wzmocnienia prądowego wynosił jeszcze 94. Następnie tranzystor był nagrzewany do 300°C przez sześć godzin. Tranzystor, wykonany zgodnie z wynalazkiem, okazał się zdolny do oparcia się temu wysokiemu obciążeniu termicznemu, podczas gdy elektrody były w stanie topnienia. Po tej próbie współczynnik wzmocnienia prądowego α_{bc} wynosił 115, podczas gdy prądy upływu i szum zachowały swoją szczególnie niską wartość.

Przykład VII. Tranzystor germanowy typu p-n-p został wykonany w hermetycznej osłonie szklanej, w której zostało uprzednio umieszczone, pod zatycką z waty kwarcowej, ziarno arsenu (wagi około 1 mg). Po zamknięciu współczynnik wzmocnienia prądowego α_{bc} wynosił 63. Po 50 godzinach nagrzewania w temperaturze 140°C współczynnik ten wzrósł do 74, a po nagrzewaniu w ciągu 250 godzin w temperaturze 140°C wynosił 99. Po następnym nagrzewaniu w temperaturze 100°C w ciągu 500 godzin, zmiany we właściwościach elektrycznych zwłaszcza w współczynniku α_{bc} pozostawały w granicach 2%. To samo dotyczy następnej próby wytrzymałości, w której tranzystor został obciążony w otaczającej temperaturze 50°C w ciągu 500 godzin przez 50 mW

(napięcie na kolektorze – bazie 10V, prąd emitera 5 mA).

Przykład VIII. Inny tranzystor germanowy typu p-n-p tej samej serii został wykończony w hermetycznej osłonie szklanej, a przestrzeń pomiędzy osłoną i właściwym tranzystorem została w znacznej części wypełniona silikonowym smarem próżniowym zmieszany z 10% na wagę arsenowej mieszaniny (In 95% na wagę, As 5% na wagę). Właściwy zespół półprzewodnikowy został uprzednio otoczony lakierem, znanym pod nazwą handlową „Araldite” i utwardzony w temperaturze 100°C w ciągu 15 godzin. Po zamknięciu współczynnik wzmocnienia prądowego α_{bc} wynosił 39. Po 50 godzinach nagrzewania w temperaturze 140°C współczynnik wzmocnienia prądowego α_{bc} wzrósł do 91. Po dalszym nagrzewaniu w ciągu 200 godzin w temperaturze 140°C współczynnik α_{bc} wynosił 107. Następnie tranzystor został poddany próbie wytrzymałości, w której został nagrzany do 50°C i jednocześnie obciążony przez 50 m W (napięcie na kolektorze-bazie 10 V, prąd emitera – 5 mA). Po poddaniu tej próbie wytrzymałości przez jeden tydzień współczynnik α_{bc} wynosił 110 w pokojowej temperaturze. Po dalszych dwóch tygodniach tego samego obciążenia współczynnik α_{bc} wynosił 100.

Z tego przykładu jest oczywiste, że nawet tranzystory, zawierające arsen w związanej postaci w przestrzeni pomiędzy osłoną i właściwym zespołem z warstwą zaporową wykazują zadowalniającą stabilność i wysoki współczynnik wzmocnienia prądowego i są zdolne do wytrzymywania nagrzewania do stosunkowo wysokiej temperatury.

Przykład IX. Tranzystor germanowy typu p-n-p został wykończony w hermetycznej osłonie szklanej (wypełnienie azotem gazowym), która była napełniona silikonowym smarem próżniowym zmieszany, zgodnie z wynalazkiem, ze związkiem arsenu, tj. z 5% na wagę As_2O_3 . Właściwy półprzewodnikowy zespół został uprzednio zaopatrzony w warstwę lakieru, znanego pod nazwą handlową „SR 98”. Po zamknięciu współczynnik α_{bc} wynosił 57. Następnie zespół został nagrzany do 85°C. Podczas pierwszych 500 godzin współczynnik α_{bc} spadł do 41, lecz po 1000 godzinach wynosił 59. Następnie tranzystor był nagrzewany w temperaturze 140°C w ciągu 100 godzin tak, że współczynnik α_{bc} wzrósł do 104. Następnie tranzystor był nagrzewany w temperaturze 300°C przez sześć godzin, po których pomiar

w temperaturze pokojowej wykazał współczynnik wzmocnienia prądowego $\alpha_{bc} = 110$.

Należy zauważyć, że w tranzystorach według wynalazku, które po zamknięciu nie są ogrzewane przez pewien czas do wysokiej temperatury, niekiedy stwierdza się zmniejszenie współczynnika α_{bc} . Takie tranzystory, zgodnie z wynalazkiem, są przeto najkorzystniej nagrzewane przez pewien czas do wysokiej temperatury, na przykład 140°C, dopóki nie zostanie osiągnięta stała ostateczna wysoka wartość współczynnika α_{bc} .

Przykład X. Tranzystor krzemowy typu p-n-p zgodnie z wynalazkiem, został umieszczony w hermetycznej osłonie szklanej, uprzednio napełnionej w znacznej części silikonowym smarem próżniowym, zawierającym 5% na wagę arsenu w bardzo rozdrobnionym stanie. Po zamknięciu, współczynnik wzmocnienia prądowego wynosił 24. Następnie tranzystor został nagrzany do 140°C. Po 50, 200, 350 godzinach współczynnik α_{bc} w temperaturze pokojowej wynosił odpowiednio 24, 25, 24. Jak widać przy zastosowaniu wynalazku, również tranzystor krzemowy daje się zupełnie zadowalniająco stabilizować.

Przykład XI. Podobny tranzystor krzemowy typu p-n-p został wykończony bez zastosowania wynalazku w hermetycznej osłonie szklanej, wypełnionej suchym silikonowym smarem próżniowym (bez arsenu). Po zamknięciu współczynnik α_{bc} wynosił 28; po 350 godzinach nagrzewania w temperaturze 140°C, wartość ta spadła do 16. Zgodny z wynalazkiem tranzystor przytoczony w przykładzie X ma przeto wyraźnie lepszą stabilność.

Należy w końcu zauważyć, że wynalazek nie ogranicza się do wyżej opisanych przykładów. Ilość arsenu, na przykład nie jest krytyczną, chociaż należy unikać zbyt dużych i zbyt małych ilości. Nie jest on ponadto ograniczony do tranzystorów stopowych ani też do powyżej wspomnianych półprzewodników.

Zastrzeżenia patentowe

1. Półprzewodnikowy zespół z warstwą zaporową, zwłaszcza tranzystor lub krystaliczna dioda, posiadające hermetyczną osłonę, znaną tym, że przestrzeń pomiędzy osłoną, i właściwym zespołem z warstwą zaporową zawiera arsen.
2. Półprzewodnikowy zespół według zastrz. 1, znamienny tym, że wprowadzony arsen jest w postaci wolnej.

3. Półprzewodnikowy zespół według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że osłona jest wypełniona przynajmniej częściowo środkiem wiążącym, zawierającym arsen w bardzo rozdrobnionym stanie.
4. Półprzewodnikowy zespół według zastrz. 3, znamienny tym, że środek wiążący stanowi jeden lub więcej polimerów siliko-organicznych.
5. Półprzewodnikowy zespół według zastrz. 3 i 4, znamienny tym, że środek wiążący zawiera 0,1 do 10% na wagę arsenu.
6. Półprzewodnikowy zespół według zastrz. 1, znamienny tym, że półprzewodnik tranzystora ma budowę typu p-n-p.
7. Półprzewodnikowy zespół według zastrz. 1 – 6, znamienny tym, że umieszczony jest w osłonie szklanej.
8. Sposób wytwarzania półprzewodnikowych zespołów według zastrz. 1 – 7, znamienny tym, że zespół z warstwą zaporową, po hermetycznym zamknięciu go, zostaje przez pewien czas nagrzany do wysokiej temperatury.
9. Sposób według zastrz. 8, znamienny tym, że zespół z warstwą zaporową jest nagrzewany w ciągu 100 godzin do temperatury pomiędzy 80°C i temperaturą topnienia jednej lub więcej elektrod.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy

