

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

61483

Patent dodatkowy
do patentu

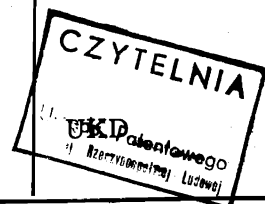
Zgłoszono: 07. IX. 1967 (P 122 496)

Pierwszeństwo: 20. IX. 1966 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Opublikowano: 10. XII. 1970

Kl. 21 g, 11/02

MKP H 01 1, 7/34

Właściciel patentu: Western Electric Company Incorporated, Nowy Jork
Stany Zjednoczone AmerykiSposób przygotowywania domieszkowych obszarów po-
wierzchni płytki krzemowej do bezprądowego pokrywania
metalem przewodzącym

1

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób przygotowywania domieszkowych obszarów powierzchni płytki krzemowej do bezprądowego pokrywania metalem przewodzącym.

Pierwszym etapem wytwarzania przyrządów półprzewodnikowych jest wyhodowanie monokryształu, na przykład z krzemu, germanu lub ze związków pierwiastków należących do III i IV grupy układu okresowego. Stopiony materiał, stosowany do wytwarzania monokryształu, domieszkuje się pierwiastkiem określającym rodzaj przewodnictwa (pierwiastkiem grupy III lub V) tak, aby monokryształ miał przewodnictwo typu p, lub typu n. Otrzymany monokryształ zostaje następnie podzielony na szereg cienkich płytek. Płytki te domieszkuje się domieszkami określającymi rodzaj przewodnictwa, w celu wytworzenia w nich jednego lub więcej złączy p-n. Po wytworzeniu złączy p-n, płytkę dzieli się na wiele małych części, stanowiących płytki przyrządu półprzewodnikowego. W celu wytworzenia przyrządu półprzewodnikowego, na przykład tranzystora płytkę taką umieszcza się w osłonie, a jej poszczególne obszary łączy się z wyprowadzeniami.

Pewną trudność stanowi otrzymanie silnych pod względem mechanicznym i charakteryzujących się małą opornością połączeń pomiędzy obszarami płytki przyrządu półprzewodnikowego i wyprowadzeniami.

2

Znany jest sposób wykonywania połączeń obszarów płytki przyrządu półprzewodnikowego z wyprowadzeniami, według którego do płytki pokrytej uprzednio metalem przewodzącym przyłączane są wyprowadzenia przez łączenie termokompresyjne lub przez lutowanie. Przed dołączaniem wyprowadzeń płytkę pokrywa się za pomocą pokrywania bezprądowego. Jeżeli zachodzi potrzeba, po wykonaniu pokrycia niklowego nakłada się jeszcze dodatkową warstwę przewodzącą.

Przy stosowaniu tego sposobu trudno jest otrzymać jednolitą warstwę niklu dobrze przylegającą do powierzchni płytki. Jest to spowodowane uprzednią obróbką płytki, podczas przygotowywania jej powierzchni do pokrywania bezprądowego. Na przykład, zanim płytka zostanie umieszczona w kąpieli, konieczne jest usunięcie tych części powierzchni płytki, które zostały zanieczyszczone szklistymi warstwami mieszaniny krzemu z domieszką podczas dyfuzji domieszek w płytkę. Jeżeli jedynie jedna z powierzchni płytki była domieszkowana, usunięcie tej szklistej warstwy nie przedstawia trudności, ponieważ znane są reagenty, które usuwają szkliste warstwy zarówno z domieszkowanej, jak i z niedomieszkowanej powierzchni płytki. Jednakże, jeżeli jedna z powierzchni płytki jest domieszkowana jedną domieszką, a druga inną domieszką, obie powierzchnie mogą być wystarczająco różne pod względem chemicznym aby stworzyć konieczność poddania

każdej z powierzchni płytki odrębnej obróbce chemicznej.

Jako przykład można podać płytkę krzemową domieszkowaną z jednej strony fosforem, a z drugiej strony borem. W tym przypadku, przed umieszczeniem płytki w kąpeli, w celu bezprądowego pokrycia jej niklem, konieczne jest usunięcie produktów utleniania, którymi są szkło fosforokrzemianowe z jednej strony i szkło borokrzemianowe z drugiej strony. Mimo, że obie te szkliste powierzchnie można rozpuścić we fluorowodorze, działanie fluorowodoru jest różne dla każdej ze stron płytki gdyż, fluorowódór łatwo rozpuszcza szkło fosforokrzemianowe, ale znacznie trudniej rozpuszcza szkło borokrzemowe.

W związku z tym, jeżeli płytkę zanurzy się w roztworze fluorowodoru na czas wystarczający do usunięcia fosforokrzemianów, wówczas borokrzemiany pozostaną nierozpuszczone. Natomiast jeśli płytkę pozostawi się w roztworze przez czas wystarczający do usunięcia warstwy borokrzemianu, powierzchnia zawierająca wdyfundowany fosfor staje się, z przyczyn dotychczas nie znanych, bierna w stosunku do kąpeli pokrywającej. Przypuszczalnie z tego powodu nikiel nie pokrywa jednolicie powierzchni płytki, a na tych obszarach powierzchni, które zostały pokryte osiąga się stosunkowo słabą przyczepność warstwy niklu. Dotychczas aby osiągnąć skuteczne pokrycie niklem, każdą z powierzchni płytki poddaje się oddzielnej obróbce chemicznej, celem usunięcia pokrywającej ją warstwy tlenkowej.

Celem wynalazku jest opracowanie nowego, lepszego sposobu przygotowania płytki domieszkowanej domieszkami przeciwnego typu do bezprądowego pokrywania płytki niklem. Sposób ten powinien zapewnić uzyskanie jednolitej i dobrze przylegającej warstwy niklu na skutek usunięcia fluorowodorem szklistych warstw wytworzonych na powierzchni krzemu podczas dyfuzji domieszek obu rodzajów tak, by powierzchnie obszarów domieszkowanych obu rodzajów przewodnictwa były aktywne, przy czym przygotowanie płytki do pokrywania powinno odbywać się równocześnie dla obszarów o obu rodzajach przewodnictwa.

Cel ten osiągnięto według wynalazku w ten sposób, że aby uaktywnić oczyszczony przez trawienie we fluorowodorze i płukanie w wodzie obszar powierzchni płytki krzemowej, domieszkowany fosforem, w celu polepszenia przywierania metalu przewodzącego przynajmniej do tego obszaru, oczyszczoną płytkę krzemową zanurza się przed pokrywaniem w wodny roztwór wodorotlenku amonu o pH rzędu 8 do 10, podgrzany do temperatury 80—90°C, następnie płytkę krzemową suszy się w odpowiedniej atmosferze, na przykład w powietrzu, po czym ponownie zanurza się ją w roztwór fluorowodoru na czas wystarczający do usunięcia tlenków wytworzonych podczas suszenia i/lub podczas zanurzenia w wodorotlenku amonu.

Sposób według wynalazku, umożliwia usunięcie szklistych warstw z obu powierzchni podwójnie domieszkowanej dyfuzyjnie płytki krzemowej, w celu przygotowywania jej do bezprądowego po-

krywania niklem z zastosowaniem pojedynczego reagentu.

Jeżeli domieszkowanej fosforem powierzchni nie podda się aktywacji wodorotlenkiem amonu przed przystąpieniem do bezprądowego pokrywania jej niklem, na powierzchni płytki odłoży się słabo przylegająca warstwa metalu.

Wynalazek jest wyjaśniony bliżej za pomocą rysunku, na którym podany jest schemat przykładowego sposobu wytwarzania podwójnie domieszkowanych dyfuzyjnie diod krzemowych.

Według podanego na rysunku sposobu wytwarzania przyrządu półprzewodnikowego z dużego monokryształu o przewodnictwie typu n lub typu p przez pocięcie go wytwarza się półprzewodnikowe płytki. Jedną z powierzchni takiej płytki pokrywa się roztworem zawierającym akceptor, na przykład roztworem bezwodnika kwasu borowego w mieszaninie glikolu i eteru, a drugą powierzchnię pokrywa się roztworem zawierającym donor, na przykład roztworem pięciotlenku fosforu w mieszaninie glikolu i eteru. Roztwory te są nakładane na przeciwne strony płytki na przykład za pomocą malowania. Następne płytki układa się w stosy i ogrzewa w piecu w wysokich temperaturach, przez czas wystarczający do termicznej dyfuzji boru i fosforu w głąb płytki i do otrzymania żądanych charakterystyk złączowych.

Drugim etapem jest obróbka powierzchni płytki. Podczas dyfuzji, na powierzchniach płytki tworzą się warstwy tlenkowe, które należy usunąć przed pokryciem płytki niklem. Ponieważ takie warstwy tlenkowe są substancjami szklistymi znanymi jako szkła fosforokrzemowe i borokrzemowe, należy je usunąć, rozpuszczając je w kąpeli z kwasu fluorowodorowego. Jest zrozumiałe, że okres czasu, w ciągu którego płytkę należy trzymać w kąpeli kwasowej, zależy od stężenia i temperatury kąpeli, jak również od grubości szklistej warstwy uformowanej na powierzchni płytki. Zwykle płytkę zanurza się w kąpeli stężonego kwasu fluorowodorowego w temperaturze pokojowej na około 12 minut, co wystarcza dla usunięcia szklistych warstw z obu powierzchni płytki.

Po wyjęciu płytki z kwasu, przemywa się ją i poddaje się następnie obróbce w kąpeli wodorotlenku amonu. Chociaż dokładnie nie ustalono w sposób krytyczny parametrów kąpeli NH_4OH , stwierdzono, że najlepsze wyniki otrzymuje się zanurzając płytkę w wodnym roztworze NH_4OH na około cztery do sześciu minut, przy pH roztworu rzędu 8 do 10 (najlepiej około 9), i temperaturze roztworu rzędu 80—90°C (najlepiej około 85°C). Płytkę wyjmie się następnie z roztworu wodorotlenku amonu, suszy w powietrzu i zanurza ponownie na przeciąg około trzech minut do kąpeli kwasu fluorowodoru, celem usunięcia tlenków, które tworzą się podczas suszenia lub zanurzania w roztworze wodorotlenku amonu. Po wyjęciu płytki z kwasu fluorowodorowego poddaje się ją końcowemu przemyciu i zanurza w roztworze służącym do bezprądowego pokrywania niklem. Jeżeli płytki nie podda się opisanej obróbce w kąpeli wodorotlenku amonu, wówczas jak stwierdzono, podczas bezprądowego pokrywania niklem, na płyt-

ce nie odłoży się jednolita i przylegająca warstwa niklu, szczególnie na stronie domieszkowanej fosforem.

W celu bezprądowego pokrycia płytki niklem zanurza się ją w kąpeli z chlorku niklawego i podfosforynu sodowego. Na obu powierzchniach płytki tworzy się cienka powłoka niklowa. Płytkę następnie suszy się i ogrzewa w piecu w temperaturze około 840°C, przez czas wystarczający do spiekania niklu z obydwoma powierzchniami płytki.

Płytkę wyjmuje się następnie z pieca, zanurza ponownie w roztworze kwasu fluorowodorowego na około piętnaście sekund, celem usunięcia warstwy tlenkowej, która tworzy się podczas spiekania i następnie zanurza się ją ponownie w roztworze chlorku niklawego i podfosforynu sodowego na około pięć minut, w celu nałożenia dodatkowej warstewki niklu. Często pożądane jest nałożenie na powierzchnię niklu pokrycia ze złota.

Po dokonaniu tego, płytkę tnie się na wiele małych płytek stanowiących poszczególne przyrządy półprzewodnikowe, które mocuje się w osłonie i przymocowuje się do nich wyprowadzenia, na przykład metodą termokompresyjną lub przez spawanie czy lutowanie. Otrzymuje się silne z punktu widzenia mechanicznego i niskoomowe połączenia pomiędzy wyprowadzeniami i przyrządem półprzewodnikowym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przygotowywania domieszkowanych obszarów powierzchni płytki krzemowej do bezprądowego pokrywania metalem przewodzącym, na przykład niklem, przy czym wymienione domieszkowane powierzchniowo obszary są utworzone przez dyfuzję ciepłą fosforu w jeden

obszar powierzchni krzemu i dyfuzję domieszek odmiennego typu, na przykład boru w inny obszar powierzchni płytki krzemowej na skutek czego obszary powierzchni płytki krzemowej, które mają być pokryte, są zanieczyszczone podczas dyfuzji szklistą warstwą powierzchniową mieszaniny krzemu z domieszką, a omawiany sposób zawiera etap czyszczenia domieszkowanych obszarów w celu usunięcia wymienionych szklistych warstw za pomocą zanurzenia płytki krzemowej w roztworze fluorowodoru i etap czyszczenia tych obszarów w wodzie, **znamienny tym**, że aby uaktywnić domieszkowany fosforem oczyszczony obszar powierzchni płytki krzemowej, w celu polepszenia przywierania metalu przewodzącego przynajmniej do tego obszaru, oczyszczoną płytkę krzemową zanurza się przed pokrywaniem w wodny roztwór wodorotlenku amonu o pH rzędu 8 do 10 podgrzany do temperatury 80—90°C, następnie płytkę krzemową suszy się w odpowiedniej atmosferze, na przykład w powietrzu po czym ponownie zanurza się ją w roztwór fluorowodoru na czas wystarczający do usunięcia tlenków wytworzonych podczas suszenia i/lub podczas zanurzania w wodorotlenku amonu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że płytkę krzemową zanurza się na około 12 minut w stężonym roztworze fluorowodoru w temperaturze pokojowej w celu usunięcia szklistych warstw z obu stron płytki, a oczyszczoną w ten sposób płytkę zanurza się w roztworze wodorotlenku amonu na około 4—6 minut w celu uaktywnienia oczyszczonych obszarów powierzchni domieszkowanych fosforem po czym płytkę krzemową zanurza się po osuszeniu ponownie w roztwór fluorowodoru na około 3 minuty w celu usunięcia tlenków.

