

Wnioski

Parametry ceramiki z α -BN pozwalają przypuszczać, że będzie ona znajdować, coraz szersze zastosowania, również poza elektroniką. Przedstawione przykładowe ceramiki wytworzone w Z-8 ITME pozwalają stwierdzić, że podstawowe problemy technologiczne związane z wytwarzaniem α -BN, zostały opanowane.

LITERATURA

1. Samsonow T.W.: *Nitrydy*, Kijów, Naukowa Dumka 1969.
2. Opracowanie metody syntezy azotku boru. *Opracowanie ONPMP*, 1976
3. *Pat. USA 3 241 919*
4. *Pat. Jap. 70 36 213*
5. *Pat. RFN 1 0 87 578*
6. *Pat. RFN 1 112 052*
7. *Pat. USA 2 922 699*
8. *Pat. USA 3 495 955*
9. *Pat. Franc. 2 063 844*
10. *Pat. USA 3 473 894*
11. Tiede E., Buschev F.: *Ber.* 53, 1920, 2206
12. *Pat. USA 2 834 650*
13. *Pat. USA 2 974 013*
14. *Pat. Wielk. Brytania 770 000*
15. *Pat. Wielk. Brytania 742 326*
16. *Pat. RFN 1905 424*
17. *Pat. ZSRR 129 647*
18. Lanbengayer A. W., Condile G. F.: *J. Anal. Chem. Soc.* 70, 2274 1948
19. *Pat. USA 2 606 818*
20. Belfarti D. i in.: *Nature* 190, 1961, 901
21. Branovich L.E. i in.: *Gouv. Rep. Annaunce (U.S.)* 72, N2, 50, 1972 (wg *Chem. Abstr.*)
22. *Zgl. Pat. Polskie*
23. Ruppeecht D., Stach J.: *J. Elektrochemical Soc.* 120, 1973, 1266

Iwona FLAKUS, Sławomir KOŃCZAK, Krzysztof WACZYŃSKI
Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej
Wacław Marek REĆKO
ITME

Ocena przydatności płytkowego źródła domieszek fosforu do krzemu

Powszechnie obecnie w kraju stosowaną metodą domieszkowania krzemu fosforem jest domieszkowanie z wykorzystaniem ciekłych źródeł fosforu, takich jak tlenochlorek fosforu (POCl_3) lub trójchlorek fosforu (PCl_3). Technologia takiego domieszkowania, polegająca na umieszczeniu płytek krzemowych w strumieniu par domieszki, których ciśnienie cząstkowe reguluje się zmieniając przepływ gazu rozcieńczającego pary źródła, stwarza liczne problemy techniczne, co jest jej istotną wadą. Jednym z bardziej krytycznych parametrów procesu, trudnym do kontrolowania, jest dopasowanie szybkości przepływu gazu nośnego do temperatury źródła par domieszki oraz do temperatury strefy pieca, w której przebiega proces dyfuzji. Jedynie temperaturę strefy

grzejnej pieca można kontrolować z zadawalającą dokładnością. Szybkość przepływu gazu nośnego jest ważna z tego względu, że parametr ten określa warunki reakcji, jaka zachodzi na powierzchni płytki krzemowej, pomiędzy cząsteczkami domieszki i krzemu. Dlatego też liczba nośników, położenie złącza i niektóre jego własności zależą od szybkości przepływu gazu oraz czasu przepływu, zaś powtarzalność parametrów złącza zależy od stałości szybkości przepływu w czasie. Poza tym chlorki fosforu są toksyczne, wywołują korozję aparatury, a przede wszystkim, na co pragniemy tu zwrócić uwagę, są łatwo lotne i żrące, co powoduje, że obsługa procesu technologicznego z użyciem tych związków jest uciążliwa i niebezpieczna.

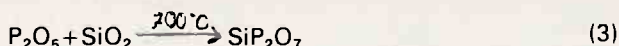
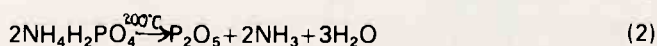
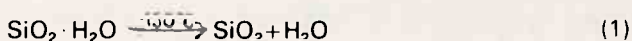
W związku z tym zainteresowano się wytworzeniem bezpiecznego źródła fosforu, którego stosowanie nie stwarzałoby tylu problemów technicznych. Kierunkiem, w którym rozwinięto poszukiwania, było (podobnie jak przy realizacji źródeł boru płytki z azotku boru) płytkowe źródło domieszek fosforu [1] ÷ [3]. Tego typu źródła upraszczają procedurę domieszkowania, a przy tym są one bezpieczne, tanie w wykonaniu i wygodne w użyciu. Mając na uwadze wszystkie te fakty w wielu krajach podjęto prace nad wytworzeniem płytkowego źródła fosforu.

W ostatnich latach ukazało się szereg opracowań dotyczących technologii wytwarzania płytkowych źródeł fosforu, przy czym można tutaj wyróżnić dwa kierunki badań: próby wytworzenia stałego źródła fosforu ze związków fosforo-azotowych (azotki fosforu, np. PN , P_3N_5 , P_4N_6) i próby, w których stosowano związki fosforo-krzemowe (pirofosforany krzemu $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ lub $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). Próby te zostały ukończone sukcesem – firma Garborundum Company na bazie $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ wyprodukowała płytkowe źródło fosforu, znane pod firmową nazwą PH 1050.

1. WYNIKI PRAC KRAJOWYCH NAD TECHNOLOGIĄ PŁYTKOWEGO ŹRÓDŁA FOSFORU

W Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach, we współpracy z Instytutem Technologii Materiałów Elektronicznych, na bazie krajowych odczynników wytworzono płytkowe źródło domieszek fosforu do krzemu. Źródło to otrzymano poddając prasowaniu w wysokiej temperaturze mieszaninę składającą się z pirofosforanu krzemu SiP_2O_7 i dodatkowych składników modyfikujących własności substancji podstawowej. Jako dodatki modyfikujące stosowano dwutlenek cyrkonu ZrO_2 lub dwutlenek krzemu SiO_2 . Pirofosforan krzemu $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (SiP_2O_7) uzyskano w wyniku reakcji syntezy następujących substratów: jednozasadowego fosforanu amonu $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ cz.d.a. i kwasu metakrzemowego $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ cz.d.a.

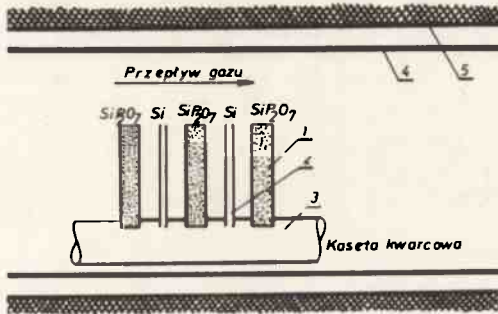
Reakcja syntezy przebiega następująco:



Aby uzyskać materiał o możliwie dużej koncentracji fosforu, warunki syntezy dobrano tak, by tworzył się przede wszystkim pirofosforan o składzie SiP_2O_7 (30,7% P), a nie pirofosforan $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9$ (23,6% P). Otrzymany w wyniku syntezy pirofosforan krzemu SiP_2O_7 lub mieszanina SiP_2O_7 i $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9$ może, po sprasowaniu, stanowić stałe źródło domieszek fosforu. Tak wykonane źródło wykazuje jednak bardzo małą wytrzymałość mechaniczną, przez co nie nadaje się do stosowania w procesach przemysłowych. Dlatego otrzymaną masę modyfikuje się dodając ZrO_2 lub SiO_2 , co polepsza mechaniczne

własności wytworzonego źródła oraz umożliwia regulowanie procentowej zawartości fosforu w produkcie końcowym. W wyniku prasowania uzyskuje się materiał w kształcie walca, który następnie pocięty na płytki o żądanej grubości stanowi wygodne, bezpieczne płytkowe źródło domieszki fosforu do półprzewodnikowego krzemu.

W następnym etapie prowadzono badania nad domieszkowaniem półprzewodnikowego krzemu fosforem, wykorzystując płytkowe źródła fosforu o składzie: 70% SiP_2O_7 + 30% ZrO_2 . Proces domieszkowania przeprowadzono w rurze reakcyjnej, jak na rys. 1.



Rys. 1. Schemat rozmieszczenia płytek krzemowych i stałych płytkowych źródeł fosforu w piecu dyfuzyjnym

Płytki źródłowe 1 i krzemowe 2 umieszczono na przemian w kasecie kwarcowej 3, którą wprowadzono w obszar wysokiej temperatury pieca dyfuzyjnego 5, ograniczono rurą kwarcową 4. Odległość między płytkami wynosiła 3 mm, a szybkość przepływu gazu – 3 l/min. Szybkość przepływu gazu nośnego oraz odległość między płytkami są to parametry ściśle ze sobą związane (Monkowski i Stach [4], [5]). W celu uzyskania jednorodnego domieszkowania krzemu fosforem konieczny jest taki dobór odległości pomiędzy płytkami i szybkości przepływu, aby otrzymać stacjonarny stan atmosfery w obszarze między płytką źródłową a krzemową, tzn. bez turbulencji, a nawet bez przepływów laminarnych. Dla przyjętych tutaj wartości parametrów warunk ten jest spełniony. Do dyfuzji używano płytek krzemowych typu p o orientacji $\langle 111 \rangle \pm 2^\circ$, rezystywności $6 \div 12 \Omega\text{cm}$.

Przed procesem dyfuzji płytki poddano myciu wg. standardowej technologii. Woda używana do końcowego mycia miała rezystywność 8 $\text{M}\Omega\text{cm}$. Przed procesem dyfuzji płytki źródłowe poddano wygrzewaniu przez 30 min w atmosferze azotu w temperaturze 1300 K w celu odparowania z nich zanieczyszczeń. Jest to jedyny zalecany [5] sposób przygotowania płytkowych źródeł do dyfuzji.

Dyfuzję prowadzono w piecu dyfuzyjnym SDO-125/3-12 produkcji ZSRR, o następujących parametrach:

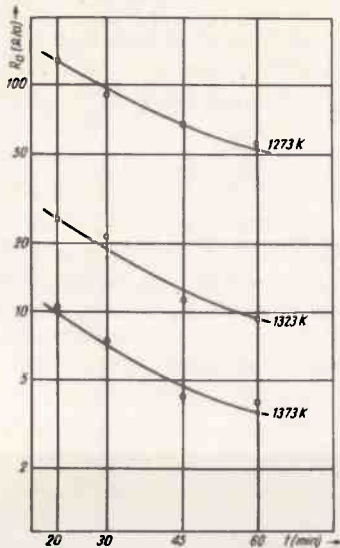
Zakres temperatur	1000 ÷ 1520 K
Stabilizacja temperatury	±0,25 K
Długość strefy pieca ze stabilizacją temperatury ±0,25 K	450 ÷ 500 mm
Długość strefy pieca ze stabilizacją temperatury ±0,5 K	600 mm

Procesy ładowania i wyjmowania płytek z pieca przeprowadzono w komorze laminarnej, zapewniającej odpowiedni stopień czystości powietrza (nie więcej niż 5 cząstek o rozmiarach $\leq 0,7 \mu\text{m}$ na 1 dm^3 powietrza). Przed dyfuzją kasetę kwarcową z płytkami krzemowymi i źródłowymi wygrzewano wstępnie w temperaturze 620 K przez 15 min w argonie i dopiero potem wsunęto ją do gorącej strefy pieca. Celem wstępnego ogrzewania jest doprowadzenie do termicznej równowagi płytek krzemowych i źródłowych w temperaturze 620 K. Dyfuzję przeprowadzono w temperaturze 1370 K.

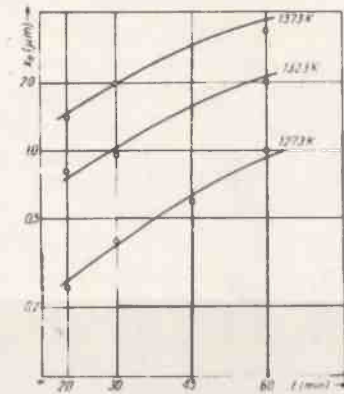
Zastosowano różne czasy dyfuzji: 20 min, 30 min, 40 min i 60 min. Zmierzono podstawowe parametry warstw dyfuzyjnych, takie jak rezystywność powierzchniowa R oraz głębokość położenia X_{z} złącza p-n. Wykonanie pomiarów tych wielkości pozwoliło

na stwierdzenie, że otrzymane wyniki zbliżone są do rezultatów uzyskanych przez innych autorów [4] ÷ [6] badających możliwości domieszkowania krzemu fosforem przy wykorzystaniu stałych źródeł domieszek.

Rezystywność powierzchniową R_{\square} zmierzono za pomocą czterostrzowej, liniowej sondy typu JKM 4. Zmiany rezystywności powierzchniowej w zależności od czasu dyfuzji przedstawiono na rys. 2. Głębokość położenia złącza p-n wyznaczono dokonując pomiaru mikroskopowego na szlifie sferycznym. Szlif ten wykonano za pomocą kuli o średnicy 57,1 mm, stosując standardową pastę diamentową. Obszary typu n i p ujawniono poddając interesujący nas obszar krzemu działaniu następującego roztworu trawiącego: 10 ml HF stężony i 1 do 3 kropel dymiącego HNO_3 . Pomiaru głębokości położenia złącza wykonano na mikroskopie interferencyjnym wg Linnika typu MII 4 produkcji radzieckiej, o długości fali 5260 Å. Zależność głębokości położenia złącza od czasu przedstawiono na rys. 3.



Rys. 2. Zależność rezystancji powierzchniowej płytek krzemu od czasu dyfuzji dla różnych temperatur krzemu $\rho = 6 - 12 \Omega\text{cm}$ (111) domieszkowany z płytkowych stałych źródeł dyfuzji 70% SiP_2O_7 + 30% ZrO_2 , przepływ argonu 3 l/min



Rys. 3. Zależność głębokości położenia złącza n-p od czasu dyfuzji dla różnych temperatur krzemu $\rho = 6 - 12 \Omega\text{cm}$, (111) domieszkowany ze źródeł 70% SiP_2O_7 + 30% ZrO_2 ; przepływ argonu 3 l/min

WNIOSKI

Wyprodukowane w Instytucie Fizyki na bazie krajowych odczynników stałe płytkowe źródło domieszek fosforu zapewnia możliwość silnego domieszkowania krzemu fosforem. Procedura domieszkowania przy użyciu tego źródła jest nieskomplikowana i może być prowadzona w standardowych, jednostrefowych piecach dyfuzyjnych, bez konieczności budowy dodatkowych instalacji, a samo źródło jest bezpieczne i wygodne w obsłudze.

LITERATURA

1. Goldsmith N, Olmstead J, Scotty J.: *RCA Review* 28, 1967, 344
2. Rupprecht D., Stach J.: *J. Electrochem. Soc.* 120, 1973, 1266
3. Stach J., Turley A.: *J. Electrochem. Soc.* 121, 1974, 722
4. Monkowski J., Stach J.: *Solid State Technol.* 19, 1976, 38
5. Monkowski J., Stach J.: *Insul. Circuits.*, April 1976
6. Jones: *J. Electrochem. Soc.* 123, 1976, 1565