

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



URZĄD
PATENTOWY
RP

OPIS PATENTOWY 151 167

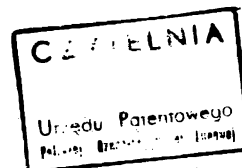
Patent dodatkowy
do patentu nr -----

Zgłoszono: 87 03 11 /P. 264595/

Pierwszeństwo -----

Zgłoszenie ogłoszono: 88 10 27

Opis patentowy opublikowano: 1990 12 31



Int. Cl.⁵ C30B 25/02
H01L 21/205

Twórcy wynalazku: Sławomir Kończak, Teresa Dobiech, Krzysztof Waczyński, Joachim Gmyrek, Stanisław Krompiec

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im.W.Pstrowskiego /Gliwice/

SPOSÓB WYTWARZANIA ROZWIROWYWANEGO ŹRÓDŁA ARSENU ALBO FOSFORU DO DYFUZJI PLANARNEJ W KRZEMIE

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rozwirowywanego źródła arsenu lub fosforu do dyfuzji planarnej w krzemie.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr 87 113 sposób wytwarzania silikonowych powłok tlenkowych zawierających domieszki, polegający na pokryciu półprzewodników roztworem sporządzonym w wyniku reakcji czteroetyloortokrzemianu z bezwodnikiem octowym w obecności odpowiedniego rozpuszczalnika. W roztworze znajdują się również odpowiednie domieszki. Po ogrzaniu do temperatury dyfuzji wyżej wspomnianej warstewki tworzy się zawierająca domieszkę powłoka tlenkowa, z której następuje dyfuzja tych domieszek do półprzewodnika.

Znany jest również z polskiego opisu patentowego nr 138 815 sposób wytwarzania na powierzchni półprzewodników warstwy związków krzemu zawierającej bor, fosfor, arsen albo gal i będącej źródłem dla dyfuzji boru, fosforu, arsenu albo galu. Ortokrzemian etylu użyty w ilości w przeliczeniu na dwutlenek krzemu od 1 do 20% całkowitej masy kompozycji przed jej naniesieniem na płytki półprzewodnika, w polarnym rozpuszczalniku organicznym lub ich mieszaninie, poddaje się hydrolizie w obecności silnych kwasów nieorganicznych o stężeniu 10^{-1} do 10^{-5} mola l kompozycji w temperaturze 18-80°C w czasie 0,5-1 godziny, po czym do tak otrzymanego hydrolizatu dodaje się ester organiczny boru, fosforu, arsenu albo galu i alkoholu alifatycznego zawierającego od 1 do 4 atomów węgla w cząsteczce, w ilości takiej, aby uzyskać stosunek krzemu do atomu boru, fosforu, arsenu albo galu, najczęściej stosowany od 0,3 do 1000, a po upływie następnej godziny reakcji kompozycję przenosi się do zamkniętego pojemnika i przetrzymuje przez co najmniej dobę.

Według wynalazku sposób wytwarzania rozwirowywanego źródła arsenu lub fosforu do dyfuzji planarnej w krzemie z tetraalkoksylanu i związków arsenu lub fosforu w rozpuszczalniku organicznym lub ich mieszaninie charakteryzuje się tym, że związek arsenu lub fosforu użyty w

ilości od 2 do 15% całkowitej masy źródła w rozpuszczalniku organicznym lub wodnym roztworze rozpuszczalnika organicznego ochładza się do temperatury od -3 do $+7^{\circ}\text{C}$, po czym dodaje się tetraalkoksylanu w ilości takiej, aby uzyskać stosunek atomów krzemu do atomów arsenu lub atomów fosforu od 0,5 do 500 w rozpuszczalniku organicznym lub ich mieszaninie użytych w ilości zapewniającej jednorodność źródła. Reakcję prowadzi się w temperaturze $+3$ do $+10^{\circ}\text{C}$ w czasie 1 godziny, po czym próbkę powoli ogrzewa się do temperatury pokojowej. Otrzymane źródło przesącza się do polietylenowego pojemnika szczelnie zamykanego i przetrzymuje w temperaturze pokojowej przez co najmniej 24 godziny, po czym pojemnik ze źródłem przechowuje się w temperaturze $+4$ do $+5^{\circ}\text{C}$.

Korzystnym jest stosowanie jako związku fosforu kwasu ortofosforowego i jako związku arsenu kwasu ortoarsenowego lub adduktu kwasu arsenowego z ϵ -kapolaktamem, która przed ochłodzeniem rozpuszcza się w temperaturze pokojowej w mieszaninie wody i rozpuszczalnika organicznego. Korzystnym jest również stosowanie jako związku fosforu lub arsenu tlenków tych pierwiastków, które przed ochłodzeniem poddaje się reakcji z wodą w wodnym roztworze rozpuszczalnika organicznego w temperaturze $20-85^{\circ}\text{C}$ w czasie $0,5-1$ godziny. Korzystnym jest również stosowanie jako związku fosforu estrów kwasu fosforowego, które przed ochłodzeniem poddaje się reakcji hydrolizy w obecności wody w rozpuszczalniku organicznym, prowadzonej w temperaturze $20-80^{\circ}\text{C}$ w czasie 1 godziny.

Korzystnym jest stosowanie jako tetraalkoksylanu, tetraetoksylanu, tetrapropoksy-sylanu, tetrabutoksylanu, tetrapentoksylanu. Korzystnym jest stosowanie jako rozpuszczalnika organicznego alkoholu etylowego, dioksanu, octanu etylu. Otrzymanym według wynalazku źródłem pokrywa się powierzchnię płytki krzemowej w wyniku procesu rozwirowywania źródła przy szybkości obrotów wirówki $2000-7000$ obrotów/minutę i wstępnie wygrzewa się w temperaturze $150-600^{\circ}\text{C}$ w celu usunięcia rozpuszczalnika oraz utworzenia szkliwa fosforowokrzemowego lub arsenowo-krzemowego, stanowiącego bogate źródło pierwiastków domieszkujących do krzemu.

Zaletą wynalazku jest możliwość uzyskania w rozwirowywanym źródle polimerów silikonowych o budowie głównie łańcuchowej, dzięki prowadzeniu procesu hydrolizy tetraalkoksylanu w obniżonej temperaturze, co zapewnia powtarzalne wyniki w procesie dyfuzji oraz stabilność źródła podczas przechowywania w temperaturze $+4$ do $+5^{\circ}\text{C}$ przez okres od kilku do kilkunastu miesięcy. Ponadto katalizatorem procesu hydrolizy tetraalkoksylanu jest kwas stanowiący jednocześnie związek domieszki, co nie wymaga stosowania dodatkowo innych kwasów.

P r z y k ł a d I. Do kolby o pojemności 1 dm^3 wprowadza się 220 ml bezwodnego alkoholu etylowego, 18 ml wody dejonizowanej, $29,1\text{ g}$ adduktu kwasu arsenowego z ϵ -kapolaktamem $/\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \text{HN}(\text{CH}_2)_n\text{CO}/$, które intensywnie miesza się aż do momentu rozpuszczenia adduktu w roztworze wodno-alkoholowym, w wyniku czego addukt ulega procesowi rozpadu z wydzieleniem kwasu ortoarsenowego. Następnie obniża się temperaturę roztworu do 5°C ciągle mieszając, po czym dodaje się 45 ml tetraetoksylanu w 107 ml bezwodnego alkoholu etylowego. Reakcję prowadzi się w czasie 1 godziny w temperaturze $+5^{\circ}\text{C}$, po czym podwyższa się temperaturę źródła do temperatury pokojowej. Otrzymane źródło przesącza się do pojemnika polietylenowego szczelnie zamykanego i przechowuje się przez co najmniej 24 godziny w temperaturze pokojowej.

Źródło arsenu nanosi się na płytki krzemowe przy użyciu wirówki o obrotach $3000-5000\text{ min}^{-1}$, wstępnie ogrzewa w celu odparowania rozpuszczalnika i utworzenia warstwy szkliwa arsenowokrzemowego. Płytke krzemu pokrytą szkliwem umieszcza się w piecu dyfuzyjnym w temperaturze 1230°C , uzyskując po czasie 16 godzin rezystancję powierzchniową $20\ \Omega/\text{cm}^2$.

P r z y k ł a d II. Do kolby o pojemności 1 dm^3 wprowadza się 200 ml dioksanu, 18 ml wody dejonizowanej, $9,40\text{ ml}$ 85% kwasu ortofosforowego, chłodzi się do temperatury $+3^{\circ}\text{C}$, intensywnie mieszając, po czym dodaje się 45 ml tetrabutoksylanu w 127 ml dioksanu. Reakcję prowadzi się przez 1 godzinę w temperaturze $+5^{\circ}\text{C}$, po czym podwyższa się temperaturę źródła do temperatury pokojowej. Otrzymane źródło przesącza się do pojemnika polietylenowego szczelnie zamykanego i przechowuje się w temperaturze pokojowej oraz co najmniej 48 godzin.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania rozwirowywanego źródła arsenu lub fosforu do dyfuzji planarnej w krzemie z tetraalkoksylanu i związków arsenu lub fosforu w rozpuszczalniku organicznym lub ich mieszaninie, z n a m i e n n y t y m, że związek arsenu lub fosforu użyty w ilości od 2 do 15% całkowitej masy źródła w rozpuszczalniku organicznym lub wodnym roztworze rozpuszczalnika organicznego ochładza się do temperatury od -3 do $+7^{\circ}\text{C}$, po czym dodaje się tetraalkoksylanu w ilości takiej, aby uzyskać stosunek atomów krzemu do atomów fosforu lub arsenu od 0,5 do 500 w rozpuszczalniku organicznym lub ich mieszaninie, użytych w ilości zapewniającej jednorodność źródła, reakcję prowadzi się w temperaturze $+3$ do $+10^{\circ}\text{C}$ w czasie 1 godziny, po czym próbkę powoli ogrzewa się do temperatury pokojowej, a następnie przesącza do pojemnika polietylenowego szczelnie zamykanego i przetrzymuje w temperaturze pokojowej co najmniej 24 godziny.

2. Sposób według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że jako związek fosforu stosuje się kwas ortofosforowy i jako związek arsenu kwas ortoarsenowy lub addukt kwasu arsenowego z 8 kaprolaktamem, które przed ochłodzeniem rozpuszcza się w temperaturze pokojowej w mieszaninie wody i rozpuszczalnika organicznego.

3. Sposób według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że jako związek arsenu lub fosforu stosuje się tlenki tych pierwiastków, które przed ochłodzeniem poddaje się reakcji z wodą w wodnym roztworze rozpuszczalnika organicznego w temperaturze $20-85^{\circ}\text{C}$ w czasie 1 godziny.

4. Sposób według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że jako związek fosforu stosuje się estry kwasu fosforowego, które przed ochłodzeniem poddaje się reakcji hydrolizy w obecności wody w rozpuszczalniku organicznym, prowadzonej w temperaturze $20 - 80^{\circ}\text{C}$ w czasie 1 godziny.