

Teresa DOBIECH

## ANALIZA WSPÓLCZESNYCH TECHNOLOGII OTRZYMYWANIA ŹRÓDŁA ARSENU DLA PROCESU DYFUZJI PLANARNEJ DO KRZEMU

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono kierunki badań nad technologią otrzymywania źródła arsenu dla procesu dyfuzji planarnej do krzemu z uwzględnieniem najbardziej perspektywicznych źródeł tej domieszki donorowej.

### 1. Wstęp

Arsen, pomimo silnie toksycznych właściwości jego związków, stanowi nadal interesujące źródło domieszki donorowej. Wiąże się to ściśle z jego właściwościami. Arsen, podobnie jak fosfor, charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością w krzemie (w temp.  $1200^{\circ}\text{C}$   $4,2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ), co umożliwia uzyskanie warstw dyfuzyjnych o dużej koncentracji domieszek. Ponadto posiada prawie identyczny promień jonowy jak krzem, dzięki czemu stopień odkształcenia sieci krystalicznej krzemu jest najmniejszy dla tego pierwiastka. W latach sześćdziesiątych dyfuzję arsenu do krzemu prowadzono w układzie otwartej rury basując głównie na trójtlenku arsenu (arseniku) jako źródle stałym, chlorku arsenu jako źródle ciekłym lub arsenowodorze jako źródle gazowym.

Wyżej wspomniane związki są bardzo toksyczne, co zmusza do zachowania dużej ostrożności zarówno w operacjach przygotowawczych jak i podczas procesu dyfuzji.

Należy podkreślić, że dopuszczalne stężenia związków arsenu w pomieszczeniach zamkniętych są stosunkowo niskie. Dopuszczalne stężenia nieorganicznych związków arsenu w przeliczeniu na czysty arsen wynosi  $0,3 \text{ mg/m}^3$ , natomiast dla arsenowodoru  $0,2 \text{ mg/m}^3$  [1]. W świetle powyższego, jak najbardziej celowe wydają się być prace nad otrzymywaniem źródeł arsenu, które mogłyby być użytkowane w bezpiecznych warunkach z punktu widzenia BHP. Ponadto źródła te powinny wykazywać podczas przechowywania niską prężność par arsenu.

### 2. Skliwo arsenowo-krzemowe

Większe bezpieczeństwo w pracy ze związkami arsenu, możliwość uzyskania powtarzalnych wyników w szerokim zakresie koncentracji powierzchniowo-

wych dla płytek krzemowych o dowolnie dużych średnicach oraz możliwość jednoczesnego tworzenia bardzo cienkich warstw dyfuzyjnych i pasywowania powierzchni krzemu osiąga się przy zastąpieniu predyfuzji procesem osadzania szkliwa arsenowo-krzemowego prowadzonym w niższych temperaturach, w których toksyczność związków arsenu jest mniejsza.

Badania nad osadzaniem szkliwa arsenowo-krzemowego prowadzone są w trzech kierunkach:

- 1) termiczne osadzanie szkliwa,
- 2) anodyzacja płytek krzemowych,
- 3) nanoszenie na powierzchnię płytek krzemowych w temperaturze pokojowej bogatych w domieszkę ciekłych źródeł.

Stosunkowo najwcześniej stosowano osadzanie szkliwa arsenowo-krzemowego na powierzchni płytek krzemowych metodą pirolitycznego rozkładu związku organicznego krzemu w obecności par związku domieszki [2, 3, 4] lub metodą utleniania związków krzemu oraz związków domieszek [5, 6].

W obydwu metodach warstwa osadzona jest w temperaturze rzędu 500°C, po czym pokryte szklivem płytki krzemu wygrzewane są w temperaturze około 1300°C w celu przeprowadzenia procesu dyfuzji.

Ostatnio stosuje się również metodę anodyzacji płytek, tj. elektrolitycznego tworzenia szkliwa arsenowo-krzemowego, w której szklivo narasta kosztem podłoża krzemowego w temperaturze pokojowej [7, 8]. Otrzymaną warstwę szkliwa wygrzewa się w temperaturze 1100°C w celu uzyskania złącza p-n. Metoda ta nie znajduje jednak szerszego zastosowania w przemyśle ze względu na jej duże koszty i uciążliwość procesu.

### 3. Ciekłe źródła arsenu nanoszone na powierzchnię płytek krzemowych

W literaturze dotyczącej technologii dyfuzji domieszek donorowych do krzemu pojawiają się coraz częściej prace sygnalizujące zainteresowanie ciekłymi źródłami bogatymi w domieszkę nanoszonymi na powierzchnię płytek krzemu w temperaturze pokojowej. Jest to szczególnie wyraźne dla arsenu, gdzie literatura do chwili obecnej jest ograniczona, a większość publikacji opisuje technologię otrzymywania ww. źródeł.

Należy podkreślić, że proces otrzymywania tego rodzaju ciekłych źródeł powierzchniowych jest bezpieczny z punktu widzenia BHP, ponieważ przeprowadza się go w stosunkowo niskich temperaturach i może być ściśle kontrolowany, co jest istotne przy pracy z tak toksycznymi związkami. Ponadto źródła te zapewniają ściśle określoną i powtarzalną koncentrację arsenu, równomierny rozkład atomów domieszki bez względu na średnicę stosowanych płytek krzemowych oraz stanowią warstwę ochronną dla płytek krzemowych w wysokich temperaturach, co obniża wzrost ilości defektów w strukturze krzemu.

Większość tego typu źródeł zawiera związki krzemu oraz związki arsenu, które w wyniku wstępnego ogrzewania ulegają rozkładowi tworząc na powierzchni płytek krzemowych warstwę szkliva o składzie  $As_2O_3 \cdot n SiO_2$ , przy czym  $n$  zależy głównie od stężenia związku arsenu w zastosowanym ciekłym źródle.

Należy podkreślić, że źródła te występują zarówno w postaci układów dyspersyjnych złożonych z zawiesiny cząstek stałych w cieczy (zoli) lub zawiesiny cieczy w innej cieczy (emulsji) jak i roztworów prawdziwych.

Jedną z metod jest otrzymywanie ciekłego źródła arsenu w postaci roztworu koloidalnego dwutlenku krzemu i domieszki [9]. Zol kwasu krzemowego w alkoholu etylowym otrzymuje się przez azetropową destylację wodnego zolu kwasu krzemowego z absolutnym alkoholem etylowym. Roztwór związków domieszki uzyskuje się przez wytrząsanie uwodnionego pięciotlenku arsenu w mieszaninie estru etylo-octowego i metylooctowego. Następnie alkoholowy zol dwutlenku krzemu miesza się z roztworem pięciotlenku arsenu. Tak przygotowaną ciecz nanosi się na płytkę krzemową w ilości kilku kropel (2-4), po czym wiruje się w wirówce z szybkością 5000 obrotów/min w celu wytworzenia cienkiej i jednolitej grubości warstwy na płytce. Stwierdzono, że grubość warstwy na płytce wpływa na jakość powierzchni krzemu [10]. Im grubsza jest naniesiona warstwa na płytkę, tym większe występuje uszkodzenie płytek krzemu. Płytki z naniesionym źródłem ogrzewano do temperatury o ok.  $200^{\circ}C$  niższej od temperatury dyfuzji w celu utworzenia warstwy szkliva. Proces dyfuzji prowadzono w czasie 120 minut w temp.  $1170^{\circ}C$  w atmosferze tlenowo-azotowej. W wyniku domieszkowania uzyskano następujące parametry warstwy dyfuzyjnej:

- głębokość położenia złącza p-n  $4,2 \mu m$ ,
- rezystancja powierzchniowa  $15 \Omega / \square$
- koncentracja powierzchniowa  $2 \cdot 10^{20} As/cm^3$ .

Podstawowym problemem w technologii ww. źródeł jest otrzymywanie ciekłych źródeł wykazujących dużą stabilność własności fizycznych i chemicznych, którą określa dopuszczalny okres przechowywania. Firma amerykańska Emulsite Company gwarantuje dla ciekłych źródeł arsenu produkowanych przez siebie stabilność przez okres od 6 miesięcy do 1 roku w zależności od stężenia związków arsenu w źródle [10].

Dzięki zastosowaniu związków krzemooorganicznych (alkoksyksilanów, acyloksymilanów) w technologii otrzymywania ciekłych źródeł arsenu nanoszonych na powierzchnię płytek uzyskuje się stosunkowo dużą stabilność ww. źródeł.

Biorąc to pod uwagę opracowano technologię otrzymywania ciekłego źródła opartą na bezwodnym pięciotlenku arsenu oraz czteroetoksyksilanie [11]. Roztwór zawierający domieszkę syntezuje się poprzez ogrzewanie pięciotlenku arsenu i wody dejonizowanej w nadmiarze bezwodnego alkoholu etylowego, po czym wprowadza się bezwodny alkohol etylowy, octan etylu i czteroetoksyksilan i ponownie ogrzewa. Zawartość procentowa poszczególnych składni-

ków może zmieniać się w granicach kilku procent bez zmiany istotnych właściwości produktu końcowego. Jeżeli wymagane są niewielkie koncentracje powierzchniowe arsenu wówczas otrzymane źródło można rozcieńczać alkoholem metylowym lub etylowym. Otrzymane źródło nanoszono na płytki krzemowe w ilości 2 kropel, po czym wirowano płytki z szybkością 4000 obr/min. Płytki krzemu podgrzewano do temperatury 200°C w celu odparowania resztek rozpuszczalnika i utworzenia warstwy szkliwa. Dyfuzję prowadzono w temperaturze 1000°C przez 70 minut. Uzyskano następujące wyniki:

- głębokość położenia złącza p-n 0,27  $\mu\text{m}$ ,
- rezystancje powierzchniowe 50  $\Omega/\square$
- koncentracja powierzchniowa  $4 \cdot 10^{20}$  As/cm<sup>3</sup>.

Inną technologię otrzymywania ciekłego źródła powierzchniowego na bazie związków krzemorganicznych oparto na produkcji syntezy czteroetoksy-silanu z bezwodnikiem octowym [12, 13, 14]. Podstawowy roztwór otrzymuje się w wyniku syntezy czteroeotoksylanu z bezwodnikiem octowym w alkoholu etylowym, otrzymując octan etylu oraz acyloksysilany (dwuetoksydwuacetyloksysilan, trójetoksyacetoksyilan). Do otrzymanego roztworu acyloksysilanów dodaje się kwas arsenowy jako związek domieszki, po czym źródło nanosi się na płytki krzemowe. W celu usunięcia resztek rozpuszczalnika i utworzenia szkliwa arsenowo-krzemowego, płytki ogrzewano w temperaturze 300°C w ciągu 10 minut. Dyfuzję prowadzono w temperaturze 1150°C w czasie 120 minut w atmosferze tlenu. W wyniku procesu dyfuzji uzyskano następujące parametry:

- głębokość położenia złącza p-n 1,9  $\mu\text{m}$ ,
- rezystancja powierzchniowa 12,3  $\Omega/\square$
- koncentracja powierzchniowa  $2,2 \cdot 10^{20}$  As/cm<sup>3</sup>.

Wyżej omówione źródło zawiera acyloksysilany, które łatwo ulegają rozkładowi do dwutlenku krzemu w stosunkowo niskich temperaturach tworząc szkliwo na powierzchni płytek krzemowych, dzięki czemu powierzchnia płytek pozostaje nieuszkodzona w wyższych temperaturach.

Niskotemperaturowy rozkład czteroeocyloksysilanów wykorzystano w swoich badaniach nad ciekłymi źródłami powierzchniowymi Genser [15]. Czteroeocyloksysilan otrzymywano w wyniku syntezy chlorku krzemu z bezwodnikiem octowym w obecności etoksyetanolu. W wyniku reakcji tworzy się czteroeoacetyloksysilan i chlorek acetylu, który oddestylowano, a czteroeoacetyloksysilan przekształcono w celu podwyższenia czystości. Następnie czteroeoacetyloksysilan rozpuszczano w alkoholu etylowym i dodawano pięciotlenek arsenu. Tak przygotowane źródło nanoszono na płytki krzemowe, które ogrzewano w temperaturze 250°C, w celu całkowitego rozkładu czteroeoacetyloksysilanu do dwutlenku krzemu i utworzenia na powierzchni płytek szkliwa arsenowo-krzemowego.

Należy zaznaczyć, że acyloksysilany nie wykazują stosunkowo wysokiej stabilności, co może wpływać na niewystarczająco długi dopuszczalny okres

przechowywania źródeł. Równocześnie napięcie powierzchniowe dla roztworów monomerów krzemu jest niższe niż dla roztworów polimerów, w związku z czym trudno jest uzyskać grubsze warstwy tego typu źródła na powierzchni płytek krzemu.

Celem wytypowania polimeru silikonowego o dużej chemicznej stabilności i wysokim współczynniku napięcia powierzchniowego zbadano roztwory polimerów silikonowych - polidwualkilosiloksanów [16]. Siloksany są substancjami chemicznie stabilnymi, odpornymi na działanie wilgoci w temperaturze pokojowej, ale całkowity rozkład polimerów silikonowych następuje w temperaturze 600°C w obecności tlenu lub w temperaturze ok. 150°C w obecności czonu albo w temperaturze pokojowej w obecności tlenu atomowego, co może wpływać niekorzystnie na zmianę powierzchni krzemu.

W celu otrzymania ciekłego źródła opartego na bazie polimerów zwieszano polimer metylosilikonowy firmy Owens-Illinois typ 650 ze związkiem arsenu - arsenosiloksanem ( $\text{As}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_3]$ ) w n-butylooctanie [16, 17]. Arsenosiloksan zastosowano jako związek arsenu z powodu wysokiej chemicznej stabilności i małej toksyczności. Tak przygotowane źródło nanoszono na płytki krzemowe, które wygrzewano w temperaturze 180°C w atmosferze azonu w celu rozkładu polimeru. Dyfuzję prowadzono w temperaturze 1200°C przez 15 minut w przepływie tlenu, a następnie przez 55 minut w strumieniu azotu.

Wyżej opisane ciekłe źródło arsenu wykazuje wysoką stabilność chemiczną i stosunkowo niską toksyczność, ale jest mało ekonomiczne w zastosowaniach techniki. Stosowane związki arsenu wymagają dodatkowej syntezy z ogólnie dostępnych związków tego pierwiastka, a ponadto wymagano jest stosowanie złożonych związków krzemu, co podraża koszty produkcji tego typu źródła.

#### 4. Stałe źródła arsenu

Obecnie prowadzi się również prace badawcze nad stałym źródłem arsenu, które wygrzewa się z płytkami krzemowymi w jednej strefie temperatury. Literatura omawiająca ww. technologię jest jeszcze bardzo uboga.

Ostatnio zastosowano w Japonii jako stałe źródło arsenu płytki kryształu arsenku krzemu ( $\text{SiAs}$ ,  $\text{SiAs}_2$ ) [18]. Arsenki krzemu są chemicznie trwałymi substancjami w temperaturze pokojowej, a więc łatwo je można przechowywać. W ampule kwarcowej układa się na przemian płytki arsenku krzemu i płytki krzemowe. Ampulę ogrzewa się pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym zatapia się w celu zapewnienia bezpiecznych warunków pracy z arsenem w wysokich temperaturach. Zatopioną ampulę wprowadza się do pieca dyfuzyjnego o temperaturze 1000°C, a proces dyfuzji prowadzi się w czasie 60 minut. Metoda ta jest stosunkowo mało wygodna i nieekonomiczna.

Bardziej ekonomicznym i wydajnym źródłem jest cienka płytka sprasowanego ogniotrwałego materiału (tlenku magnezu, cyrkonu, krzemu lub glinu) nasycona związkiem arsenu [19]. Ze względów ekonomicznych i technologicznych najlepszym surowcem dla porowatych płytek stanowiących osnowę źródła jest tlenek glinu sprasowany pod ciśnieniem.

Sprasowane i wygrzane w temperaturze  $1400^{\circ}\text{C}$  płytki tlenku glinu nasycono roztworem pięciotlenku arsenu pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej. Płytki źródłowe umieszczano na przemian z dwoma płytkami krzemu w łożdce kwarcowej. Dyfuzję prowadzono w atmosferze argonu w temperaturze ok.  $1000^{\circ}\text{C}$  w czasie 1 godziny. Parametry dyfuzji, odległość płytek i szybkość przepływu gazu obojętnego tak dobierano, żeby ilość substancji toksycznych w gazie wylotowym z pieca była minimalna. Należy podkreślić, że metoda ta jest prosta i stosunkowo tania, ponieważ otrzymane spieki tlenku glinu można stosować kilkakrotnie do dyfuzji poprzez powtórne nasycanie ich związkiem domieszki.

Wadą jest konieczność nasycania płytek praktycznie po każdym procesie domieszkiwania.

### Wnioski

Najbardziej perspektywicznymi źródłami dla procesu dyfuzji arsenu do krzemu wydają się być ciekłe źródła powierzchniowe, które gwarantują równomierny rozkład domieszki w krzemie, szczególnie na płytkach o dużych średnicach (do 100 mm) i zapewniają powtarzalne wyniki w procesie dyfuzji. Poza tym, co jest bardzo istotne, procedura przygotowania tego typu źródeł jest stosunkowo bezpieczna z punktu widzenia BHP.

### LITERATURA

- [1] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 17.III.1976. Dziennik Ustaw Nr 13 z dnia 6.IV.1976.
- [2] D.E. Lee: Solid State Electron. 10, 623 1967.
- [3] Dimitrow: Elektroprow. Priborost. 8, 128 1973.
- [4] A. Arai, Y. Terunuma: Jap. J. Appl. Physics, 9 961 1970.
- [5] M. Ghezso, D.J. Brown: Electrochem., Society, 120, 110 1973.
- [6] T. Itoch, K. Shinada: J. Appl. Physics 46, 1943 1975.
- [7] J.J. Antula: Phys. Chem. 79, 23 1975.
- [8] J. Antula: J. Applied Physics, 48, 2581 1977.
- [9] E. Koberstein i in.: Offenlegungsschrift 2, 262, 021.
- [10] Biuletyn Emulsitone Company, Whippany.
- [11] Motorola Inc., Offenlegungsschrift 2, 340, 111.
- [12] J.G. Fish i in.: Offenlegungsschrift 23, 35, 025.

- [13] G.P. Pollack i in.: United State Patent 3, 837 873.
- [14] G.P. Pollack i in.: United State Patent 3, 915, 766.
- [15] M. Genser: United State Patent 3, 515, 943.
- [16] K.D. Beyer: Electrochem Society, 123, 1556 1976.
- [17] K.D. Beyer: Offenlegungsschrift 2, 306, 614.
- [18] S. Ishiguro i in.: Offenlegungsschrift 26, 34, 427.
- [19] D.A. Venkatu: United State Patent 3, 920, 882.

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ИСТОЧНИКА МЫШЬЯКА  
ДЛЯ ПРОЦЕССА ДИФфуЗИИ В КРЕМНИЙ

Р е з ю м е

В работе представлены направления исследований в области технологии получения мышьяка для процесса диффузии в кремний с учетом наиболее перспективных источников этой донорной примеси.

ANALYSIS OF ARSENIC SOURCE TECHNOLOGY FOR PLANAR  
DIFFUSION IN SILICON

S u m m a r y

In this paper the progress in solid planar arsenic source technology has been presented. An analysis of the most convenient types of donor sources for planar doping of silicon has been done.

Recenzent: Prof. Witold Rosiński

Wpłynęło: 07.12.1981 r.