

I. FLAKUS, J. NORWICZ, J. PLEWA,
J. BOTOR, L. DZIEWIDEK

OTRZYMYWANIE I ROZKŁAD TERMICZNY STAŁYCH PŁYTKOWYCH
ŹRÓDEŁ DOMIESZEK FOSFORU DO KRZEMU

Streszczenia. W Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej opracowano technologię wytwarzania stałych płytkowych źródeł domieszek fosforu do krzemu. W wyniku syntezy jednozasadowego fosforanu amonu $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ i kwasu metakrzemowego $\text{SiO}_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ otrzymano źródło zawierające pirofosforan SiP_2O_7 z minimalną ilością $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9$, co zapewnia dobrą wytrzymałość mechaniczną i termiczną w warunkach pracy. W czasie termicznego rozkładu źródła fosfor wydziela się w postaci dimeru P_4O_{10} , przy czym prędkość rozkładu jest kontrolowana przez dyfuzję produktów poprzez warstwę stałego produktu powstającego na nieprzereagowanym jądrze.

WSTĘP

W Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach opracowano, przy współpracy z Instytutem Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie, technologię wytwarzania stałych płytkowych źródeł domieszek fosforu do krzemu [1]. W wyniku prowadzonych prac otrzymano źródło w postaci płytki ceramicznej, której składnikiem aktywnym, ulegającym rozkładowi w temperaturze pracy, jest mieszanina pirofosforanów krzemu. Właściwości źródeł oceniano w świetle wyników różnorodnych badań fizykochemicznych. Szczególny nacisk położono na analizę procesu termicznego rozkładu źródeł. Wyniki wykonanych badań korelowano z rezultatami pomiarów rezystancji powierzchniowej i głębokości położenia złącza dla krzemu domieszkowanego z płytkowych źródeł fosforu i wartościami parametrów otrzymanych w ten sposób struktur diodowych. Parametry struktur diodowych są identyczne z parametrami struktur otrzymanych przy użyciu przemysłowej techniki dyfuzji, z wykorzystaniem ciekłego źródła domieszki fosforu POCl_3 . Stałe płytkowe źródła domieszek fosforu, których zalety były już wielokrotnie podkreślone [1, 2, 3, 4, 5], wykazują dobrą zdolność domieszkowania krzemu fosforem na poziomie wymaganym przez Unitrę CEMI w Warszawie i mogą być stosowane wielokrotnie do dyfuzji.

OTRZYMYWANIE STAŁYCH PŁYTKOWYCH ŹRÓDEŁ DOMIESZEK FOSFORU

Jak wspomniano, aktywnym składnikiem stałych płytkowych źródeł domieszek fosforu do krzemu jest mieszanina pirofosforanów krzemu SiP_2O_7 i $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9$. Pirofosforany te otrzymuje się w wyniku reakcji syntezy, co było już wcześniej przedstawione [1]. Substratami są spektralnie czyste jednozasadowy fosforan amonu $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ i kwas metakrzemowy $\text{SiO}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ produkcji krajowej, Instytutu Chemii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej. Warunki syntezy przez zwiększanie szybkości ogrzewania, skracanie czasu wygrzewania w temperaturze syntezy i zwiększenie ilości P_2O_5 w stosunku do ilości stechiometrycznej dobrano tak, aby zminimalizować tworzenie się niekorzystnej fazy $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9$. Jest ona niepożądana, gdyż zawiera mniejszą ilość fosforu oraz ulega stopieniu w temperaturze zbliżonej do temperatury stosowanej przy dyfuzji fosforu do krzemu. Kwestię powtarzalności wyników syntezy należy uznać za opanowaną. Przeprowadzono do tej pory około 60 procesów syntezy, uzyskując identyczne wyniki.

Na podstawie badań rentgenodyfraktometrycznych, wykonanych na dyfraktometrze rentgenowskim DRON-1,5 w warunkach pracy $U = 38 \text{ kV}$, $I = 10 \text{ mA}$, $\text{CuK}\alpha$, stwierdzono, że w wyniku syntezy powstaje głównie faza SiP_2O_7 identyczna z tą, jaką T.Y. Tien i F.A. Hummel [6] nazwali fazą niskotemperaturową α , a F. Liebau, G. Bissert, N. Köppen faza A-III [7, 8, 9, 10, 11]. W minimalnej ilości powstaje faza $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ identyczna z tą, jaką zidentyfikowali T.Y. Tien i F.A. Hummel [6] i jaką F. Liebau, G. Bissert, N. Köppen nazwali fazą C [7, 8, 11]. Faza niskotopliwa $\alpha \text{SiP}_2\text{O}_7$ przechodzi w sposób odwracalny w fazę wysokotemperaturową w temperaturze 1030°C (1303 K), [6, 12]. Faza β topi się kongruentnie w temperaturze 1290°C (1563 K). Faza $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9$ topi się niekongruentnie w 1120°C (1393 K), tworząc związek $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ i bogaty w krzemionkę stop.

Aby polepszyć wytrzymałość mechaniczną źródeł, do mieszaniny otrzymanych w wyniku syntezy pirofosforanów dodaje się dwutlenek krzemu, spektralnie czysty, w postaci amorficznej, w stosunku wagowym 70% SiP_2O_7 i 30% SiO_2 . Skład ten, jak stwierdzono, jest optymalny z punktu widzenia własności mechanicznych źródeł, jak i ich zdolności domieszkowania fosforem. Tak przygotowaną mieszaninę poddaje się procesowi prasowania na zimno, dla otrzymania płytek, a następnie spieka się w atmosferze argonu. Zaproponowana technologia jest o wiele prostsza, bardziej ekonomiczna i nie wymaga stosowania dość skomplikowanej aparatury, jaka jest potrzebna do prasowania na gorąco w atmosferze obojętnej. Eliminuje się również proces cięcia materiału na płytki, przy użyciu specjalnej piły diamentowej [1]. Po procesie spiekania oraz po wielogodziwnym użytkowaniu źródeł do domieszkowania nie stwierdzono istotnych zmian w ich składzie fazowym. Wyniki te są zgodne z analogicznymi badaniami przeprowadzonymi przez N. Jonesa dla źródeł PH 1050 firmy Carborundum Company [13].

W celu stwierdzenia, czy proces technologiczny nie powoduje wprowadzenia do źródeł niepożądanych zanieczyszczeń po każdym etapie technologicznym przeprowadzono kontrolną analizę składu chemicznego źródeł i zawartych w nich śladowych pierwiastków za pomocą fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej. Badania prowadzone na spektrometrze rentgenowskim sekwencyjnym Philips 1450 AHP w warunkach pracy $U = 50$ kV, $I = 20$ mA, PC, C. Stwierdzono, że przy narzuconym, dość ostrym reżimie czystości podczas wytwarzania stałych, płytkowych źródeł decydujący wpływ na czystość produktu końcowego ma jakość substancji wyjściowych.

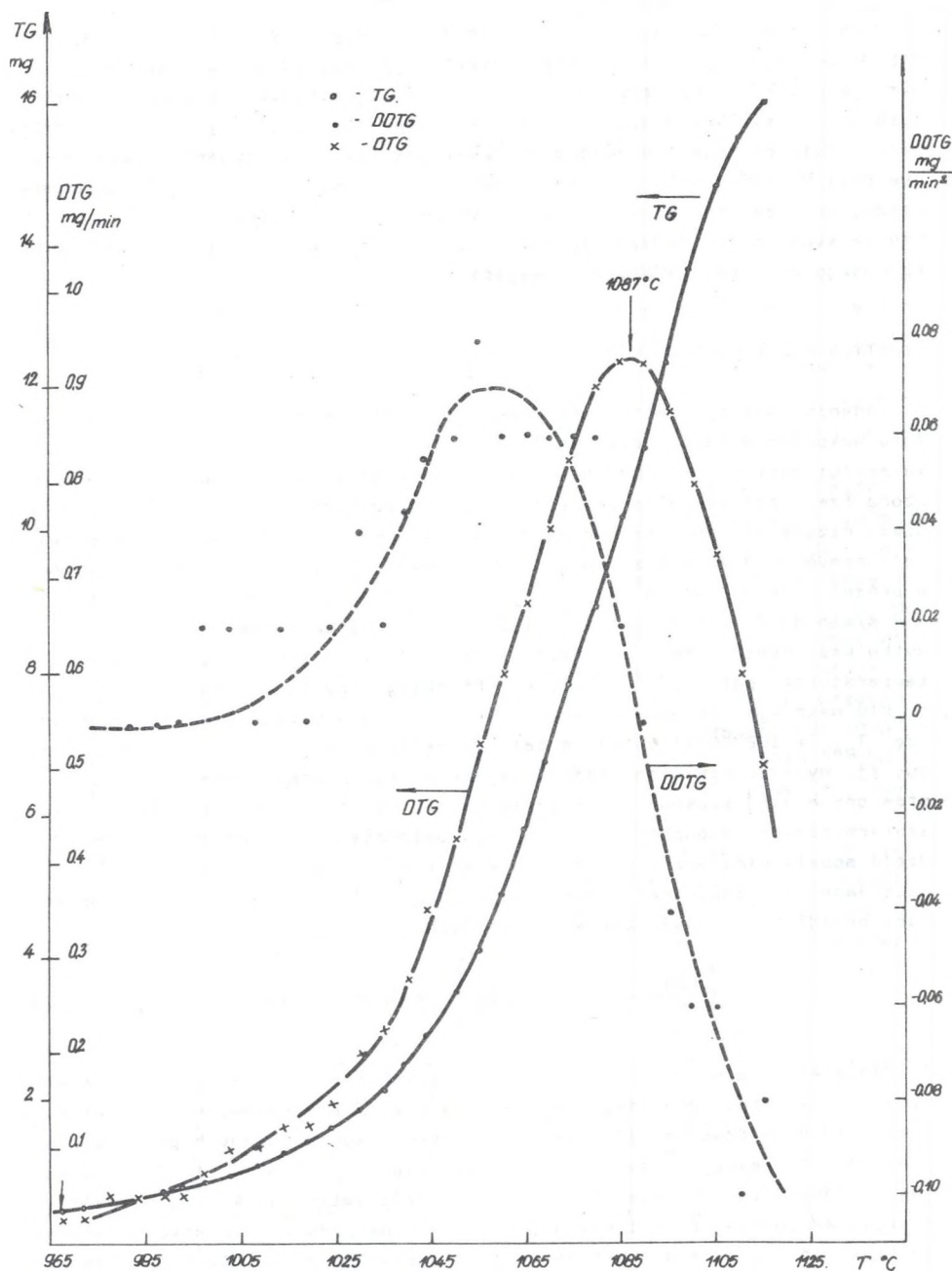
KINETYKA ROZKŁADU TERMICZNEGO ŹRÓDEŁ

Badania termogravimetryczne rozkładu termicznego źródeł domieszek fosforu wykonano w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach, przy użyciu termowagi Mettler TA1. Badanie wykonano w próżni, w związku z czym wyznaczona tzw. "proceduralna temperatura początku rozkładu" pdt [14] będzie nieco niższa niż przy ciśnieniu atmosferycznym. Wyniki badań termogravimetrycznych próbki o masie 0,4448 g i wymiarach 11 x 11 x 2 mm ogrzewanej w próżni niższej niż $p = 2 \cdot 10^{-5}$ mm Hg. ($2,66 \cdot 10^{-3}$ Pa) z szybkością $\beta = 4$ K/min do temperatury 1115°C (1389 K) przedstawia rys. 1. Z krzywej ubytku masy wynika, że w warunkach pomiaru źródło zaczyna się rozkładać w temperaturze $pdt = 972^\circ\text{C}$ (1245 K). Przebieg krzywej prędkości ubytku masy DTG wskazuje, że największa szybkość rozkładu osiąga się w temperaturze $T_{\max} = 1087^\circ\text{C}$ (1360 K). W celu określenia mechanizmu procesu rozkładu, tj. wyznaczenie etapu najwolniejszego tego procesu, wykorzystano przedstawiony w [15] sposób rozróżniania modeli kinetycznych dla danych niezotermicznych. W odpowiednio dobranym układzie współrzędnych różne rodzaje modeli kinetycznych generują krzywe kinetyczne różnego kształtu. Jeżeli dane doświadczalne, uzyskane w warunkach liniowego wzrostu temperatury przedstawić w układzie współrzędnych

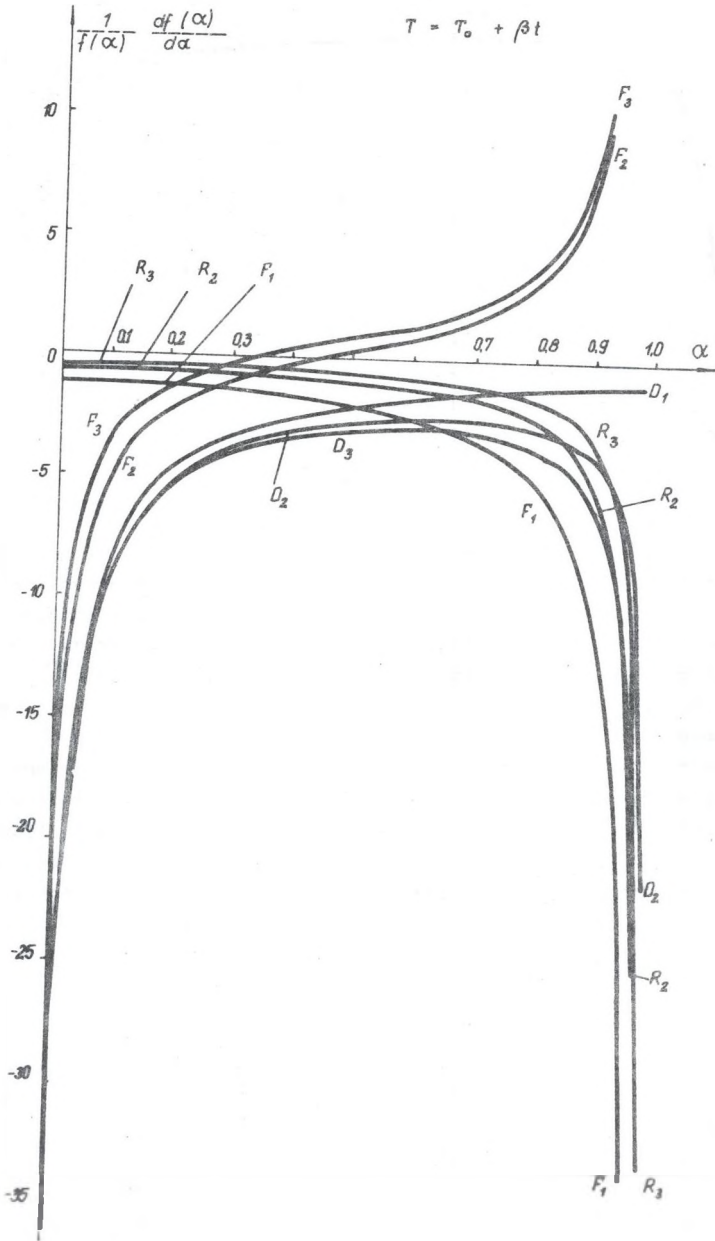
$$\left\{ \frac{DDTG}{DTG^2} - \beta \frac{E}{RT^2} \cdot \frac{1}{DTG} \right\} \text{ w funkcji TG,} \quad (1)$$

to ułożą się one wzdłuż odpowiednich krzywych charakterystycznych dla danego typu kontroli przebiegu reakcji. Na rys. 2 przedstawiono krzywe odpowiadające zależności (1), dotyczące reakcji kontrolowanych przez zarodkowanie (F), reakcję chemiczną (R) i dyfuzję (D). Indeksy 1, 2, 3 określają odpowiednio symetrię jedno-, dwu- i trójwymiarową. Potrzebną wartość energii aktywacji E oblicza się uprzednio na podstawie wyników pomiarów. Tylko ta wartość energii aktywacji jest prawdopodobna, dla której zależność (1) odpowiada krzywym modelowym.

Obliczone wartości stałych kinetycznych rozkładu termicznego źródła domieszki fosforu zestawiono w tabelicy 1.A - stała przedeksponencjalna rów-



Rys. 1. Kinetyka rozkładu stałego płytkowego źródła domieszek fosforu w warunkach liniowego wzrostu temperatury przy ciśnieniu nie wyższym niż $2 \cdot 10^{-5}$ mm Hg



Rys. 2. Równanie modelowe różnych rodzajów kontroli reakcji w układzie

$$\left\{ \frac{DDTG}{DTG^2} - \beta \frac{E}{RT^2} \cdot \frac{1}{DTG} \right\} \text{ w funkcji TG}$$



Rys. 3. Rozkład stałego płytkowego źródła domieszek fosforu kontrolowany przez dyfuzję produktów poprzez warstwę produktu stałego

Tablica 1

Wartości parametrów kinetycznych oraz niektóre pomiary statystyczne dopasowania równania $\ln(g(\alpha)) - 2 \ln T = A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$ do danych doświadczalnych uzyskanych dla rozkładu termicznego stałych płytkowych źródeł domieszek fosforu

Model	A	$\frac{E}{R}$	$r^2(\bar{y}-\bar{y})^2$	$s^2(\hat{y})$	r
F ₁	13,428	43117,110	32,959	$1,220 \cdot 10^{-2}$	0,995039
F ₂	-1,468	20244,058	7,266	$3,031 \cdot 10^{-3}$	0,994414
F ₃	-6,433	12619,708	2,823	$1,339 \cdot 10^{-3}$	0,993658
R ₁	13,258	42901,856	32,631	$1,202 \cdot 10^{-2}$	0,995064
R ₂	12,649	43009,341	32,795	$1,211 \cdot 10^{-2}$	0,995052
R ₃	12,272	43045,233	32,849	$1,214 \cdot 10^{-2}$	0,995048
D ₁	42,879	88432,704	138,646	$4,822 \cdot 10^{-2}$	0,995534
D ₂	42,299	88575,831	139,095	$4,846 \cdot 10^{-2}$	0,005329
D ₃	40,833	88623,758	139,246	$4,854 \cdot 10^{-2}$	0,995326

nania Arrheniusa, R - stała gazowa, r - współczynnik korelacji $s^2(\hat{y})$ - wariancja przeciętnego pomiaru, $g(\alpha)$ - postać równania modelowego w funkcji stopnia przereagowania, T - temperatura bezwzględna. Jedynie dla $E/R \approx 88600$ krzywa (1) posiada przebieg odpowiadający krzywej modelowej (rys. 3). Należy przyjąć, że rozkład termiczny stałych płytkowych źródeł domieszek fosforu jest kontrolowany przez proces dyfuzji (D_2 , D_3). Wyboru pomiędzy modelami można dokonać uwzględniając postać próbki. Badane źródła wykonane są ze sprasowanych w prostopadłościan kuliastych ziaren, dlatego naturalna jest hipoteza, że proces rozkładu jest limitowany prędkością dyfuzji produktów rozkładu poprzez warstwę produktu stałego, powstającą na nieprzereagowanym rdzeniu kuliastym.

Proces rozkładu może być w przybliżeniu opisany zależnością

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1,919 \cdot 10^{23} \exp\left(-\frac{88623}{T}\right) \cdot \frac{2}{3} \frac{1}{(1-\alpha)^{-1/3} - 1} \left[\frac{1}{\min}\right]$$

EMISJA ZWIĄZKÓW FOSFORU

Badanie emitowanych z próbki par i gazów przeprowadzono na spektrometrze mas z komórką Knudsen. Dokładna budowa i zasada działania spektrometru IMS-01 BK jest opisana we wcześniejszych pracach [16, 17]. Pozwala on na identyfikację rodzaju emitowanych substancji i określenie ich prężności cząstekowych.

Do pomiaru użyto nierozbieralnych kwarcowych komórek Knudsen w kształcie baniek o średnicy 15 mm, wysokości 15 mm i średnicy otworka efuzyjnego

go około 1 mm. Próbki po sproszkowaniu wypywano do komórki Knudsena przez otworek efuzyjny. Wstępne próby przeprowadzono również w rozbiernych komórkach tantalowych. Stwierdzony po pomiarze przyrost masy komórki oraz obecność w widmie mas jedynie jonów fosforu wskazuje na reakcję materiału badanego z tygłem. Stosowano następujące parametry pracy spektrometru mas: napięcie jonizujące 70 V, prąd jonizujący 0,3 mA, napięcie powielacza 1,4 kV, zdolność rozdzielcza 1300, napięcie przyspieszające 8 kV. Inne parametry ustawiono tak, aby zapewnić optymalne warunki pomiaru dla najcięższego rejestrowanego jonu tzn. dla jonu $P_4O_{10}^+$ o masie $M = 284$.

Wstępną identyfikację widma mas przeprowadzono dla proszku o składzie 70% SiP_2O_7 i 30% SiO_2 używanego do produkcji płytek ceramicznych. W czasie identyfikacji ogrzewano próbkę do temperatury $967^\circ C$ (1240 K) i przeprowadzono rejestrację widma mas w zakresie $M = 10-600$ przy otwartej, a następnie przy zasłoniętej przesłonie pomiędzy komórki Knudsena a źródłem jonów. Identyfikację powtórzono na innej próbce, rejestrując jedynie jony, których natężenie zmieniało się wraz z przesłonięciem otworu efuzyjnego. Pomiar wykonano w temperaturze $943^\circ C$ (1216 K) i $990^\circ C$ (1263 K), ogrzewając próbki przez okres 2 godzin w każdej z temperatur. Za jony pochodzące od próbki przyjęto te, których natężenie zmieniało się po zasłonięciu otworu efuzyjnego, przy czym stosunek natężeń ich prądów jonowych słabo zmieniał się z temperaturą. Pomiar emisji związków fosforu wykonano dla uprzednio sproszkowanych materiałów w zakresie temperatury $777^\circ C$ (1050 K) - $977^\circ C$ (1250 K), zmieniając temperaturę skokowo co 50° i wytrzymując próbki w każdej z temperatur przez 40 min. Pomiar wykonywano zarówno w trakcie ogrzewania, jak i chłodzenia próbki.

Rejestrowano prądy jonowe pięciu jonów, mianowicie: $P_4O_{10}^+$, $P_3O_7^+$, $P_2O_5^+$, PO^+ , P_2^+ . Jako wynik pomiaru przyjmowano prąd, który ustalał się pod koniec okresu wygrzewania.

Dodatkowo przeprowadzono pomiar izotermiczny w temperaturze $972^\circ C$ (1245 K) (w czasie 4 h 40') rejestrując prądy sześciu jonów mających największy udział w widmie mas, to jest: $P_4O_{10}^+$, $P_3O_7^+$, PO_2^+ , PO^+ , P_2^+ , $P_2O_5^+$.

Wyniki identyfikacji widma mas przedstawiono w tabelicy 2. Symbol chemiczny poszczególnych jonów ustalono przez kombinowanie różnych składów atomów fosforu i tlenu tak, aby liczba masowa otrzymanej cząsteczki była równa liczbie masowej rejestrowanego jonu. W czasie wygrzewania próbki w ustalonej temperaturze obserwowano ciągły spadek natężenia prądów jonowych. Zgodnie z danymi zawartymi w pierwszej części niniejszego opracowania, można to wyjaśnić brakiem równowagi termodynamicznej pomiędzy fazą gazową a skondensowaną, na skutek dyfuzji produktów rozkładu przez warstwę stałego produktu. Jon $P_4O_{10}^+$ jako najcięższy został uznany za jon molekularny, to znaczy powstały w wyniku jonizacji molekuly P_3O_{10} . Pozostałe jony mogą pochodzić z fragmentacji molekuly P_4O_{10} lub też z fragmentacji i jonizacji produktów termicznej dysocjacji tejże molekuly. Je-

Tablica 2

Wyniki identyfikacji widma mas rozkładu źródeł domieszek fosforu

M	Jon	Identyfikacja				Próbka
		1263 K		1216 K		1262 K
		widmo mas %	tło	widmo mas %	tło	widmo mas %
284	$P_4O_{10}^+$	100	34	100	24	100
205	$P_3O_7^+$	76	11	85	7	100
142	$P_2O_5^+$	2,8	26	3,3	20	3,1
126	$P_2O_4^+$	0,28	30	0,41	23	-
94	$P_2O_2^+$	0,22	38	-	100	-
63	PO_2^+	26	21	24	15	-
47	PO^+	51	20	58	35	52
124	P_4^+	1,26	82	-	100	-
93	P_3^+	0,12	75	0,1	80	-
63	P_2^+	12,9	60	12	65	8,7
31	P^+	1,9	58	1,6	56	-
80	-	1,2	1,2	1,58	25	-
54	-	0,71	33	1,12	52	-
45	-	0,58	5	0,95	8	-

zeli założyć się, że w parach występują hipotetyczne molekuly P_4O_{10} , P_3O_7 i O_2 powstałe w wyniku reakcji:



to stała równowagi tej reakcji dana jest równaniem:

$$K_p = \frac{P_{P_3O_7} P_{O_2}}{P_{P_4O_{10}}}, \quad (3)$$

Ponieważ w komórce Knudsena skład fazy gazowej jest wyznaczony przez rozkład pirofosforanu krzemu, to stosunek ciśnień cząstkowych $P_{O_2}/P_{P_3O_7}$ jest stały. Wartość tej stałej jest wyznaczona przez stechiometrię reakcji (2) i proces efuzji. Ciśnienie tlenu w równaniu (3) może być więc wyeliminowane przez zastosowanie zależności:

$$P_{O_2} = P_{P_3O_7} \cdot \text{const.} \quad (4)$$

Niech w wyniku jonizacji z molekuł P_4O_{10} powstają jony $P_4O_{10}^+$ a z molekuł P_3O_7 jony $P_3O_7^+$. Stałą ciśnieniową (3) można zastąpić stałą prądową

$$K_y = \frac{J_{P_3O_7^+}^5}{J_{P_4O_{10}^+}^3}. \quad (5)$$

Po uwzględnieniu w równaniu (3) równań (5), (4) otrzymuje się zależność łącząca prądy jonowe $J_{P_3O_7^+}$ i $J_{P_4O_{10}^+}$ w czasie pomiaru izotermicznego:

$$J_{P_3O_7^+} = K_y^{1/5} J_{P_4O_{10}^+}^{3/5} \quad (6)$$

Po obustronnym podzieleniu przez $J_{P_4O_{10}^+}$ i zlogarytmowaniu powyższego równania, otrzymuje się:

$$\log (J_{P_3O_7^+}) = \left(\frac{3}{5} - 1\right) \log J_{P_4O_{10}^+} + \log K_y^{1/5}. \quad (7)$$

Dla innych jonów występujących w widmie mas można przeprowadzić podobne rozumowanie, prowadzące do równania postaci:

$$\log (J_i) J_{P_4O_{10}^+} = \left(\frac{n}{m} - 1\right) \log J_{P_4O_{10}^+} + C_1, \quad (8)$$

gdzie:

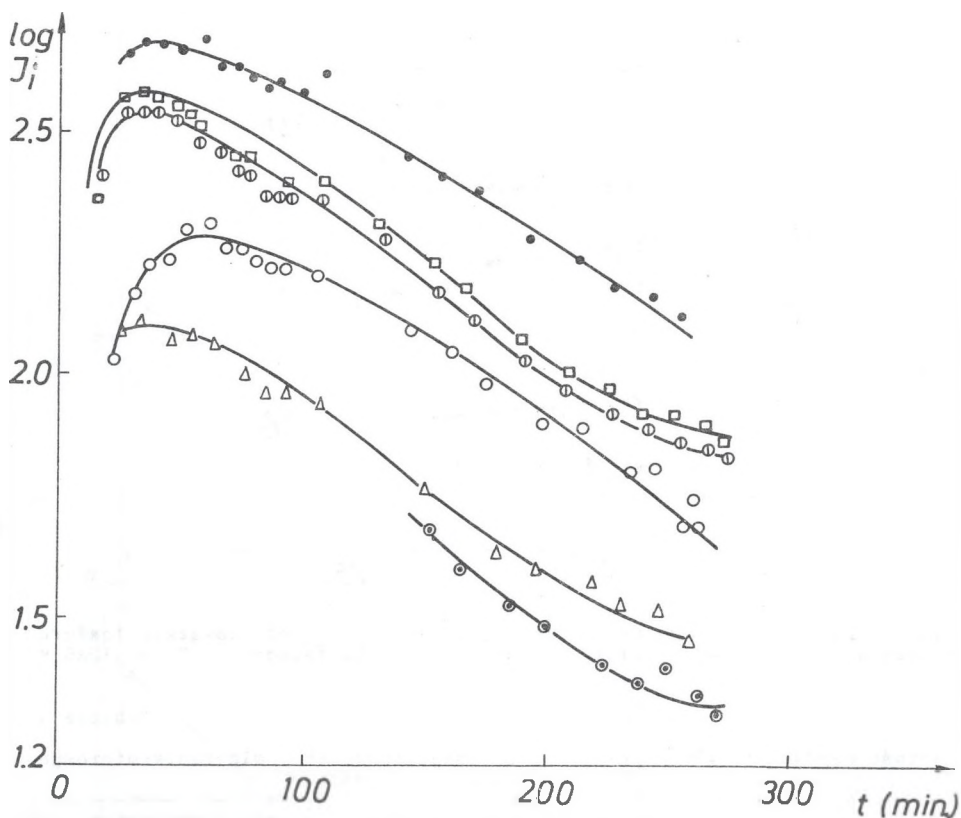
C_1 - stała,

n - liczba cząsteczek P_4O_{10} po lewej stronie równania reakcji,

m - liczba cząsteczek po prawej stronie równania reakcji.

Badanie współczynników korelacji i regresji równania (8) dla różnych składowików widma mas pozwala ocenić pochodzenie jonów. Jeżeli dany jon powstaje w wyniku fragmentacji molekuły P_4O_{10} , to należy oczekiwać współczynnika korelacji bliskiego zeru. W przeciwnym przypadku wartość współczynnika regresji może służyć do weryfikacji założeń dotyczących reakcji w fazie gazowej i procesu jonizacji. Jeżeli np. miałyby miejsce reakcje (2), to współczynnik regresji równania (8) powinien wynosić

$$a = \left(\frac{3}{5} - 1\right) = -0,4.$$



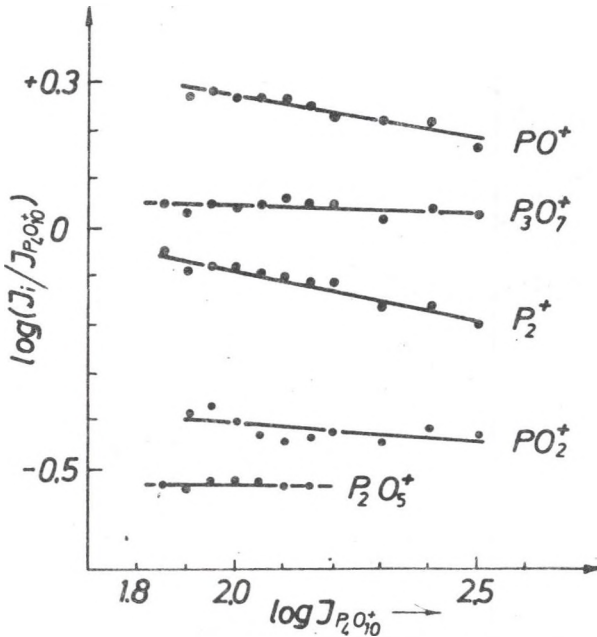
Rys. 4. Zmiana natężenia prądów jonowych w trakcie izotermicznego rozkładu źródła domieszek fosforu. $T = 1245 \text{ K}$

Zależność czasową obserwowanych prądów jonowych podczas pomiaru izotermicznego przedstawia rys. 4. Wykorzystując wyniki przedstawione na rysunku 4 sporządzono wykres obserwowanych prądów jonowych we współrzędnych: $\log(J_i/J_{P_4O_{10}^+})$ w funkcji $(\log J_{P_4O_{10}^+})$ przedstawiony na rys. 5. Metodą najmniejszych kwadratów znaleziono współczynniki regresji i korelacji równania (8) dla następujących stosunków prądów jonowych:

$$J_{P_2^+}(J_{P_4O_{10}^+}; J_{PO^+}) J_{P_4O_{10}^+}; J_{P_3O_7^+}(J_{P_4O_{10}^+}); J_{P_2O_5^+}(J_{P_4O_{10}^+}; J_{PO_2^+}) J_{P_4O_{10}^+};$$

Wyniki są przedstawione w tabelicy 3.

Dla jonów P_2^+ i PO^+ należy przyjąć hipotezę o występowaniu korelacji przy poziomie ufności 0,999 [18]. Jony P_2^+ pochodzą prawdopodobnie z jonizacji polimerów fosforu, hipoteza ta wydaje się prawdopodobna, ponieważ obserwuje się jony odpowiadające polimerom fosforu od P do P_4 (ta-



Rys. 5. Zmiana stosunków prądów jonowych wybranych jonów związków fosforu w czasie izotermicznego rozkładu źródła domieszek fosforu $T = 1245 \text{ K}$

Tablica 3

Wartość współczynników regresji i korelacja równ. (8) dla izotermicznego rozkładu źródła domieszek fosforu

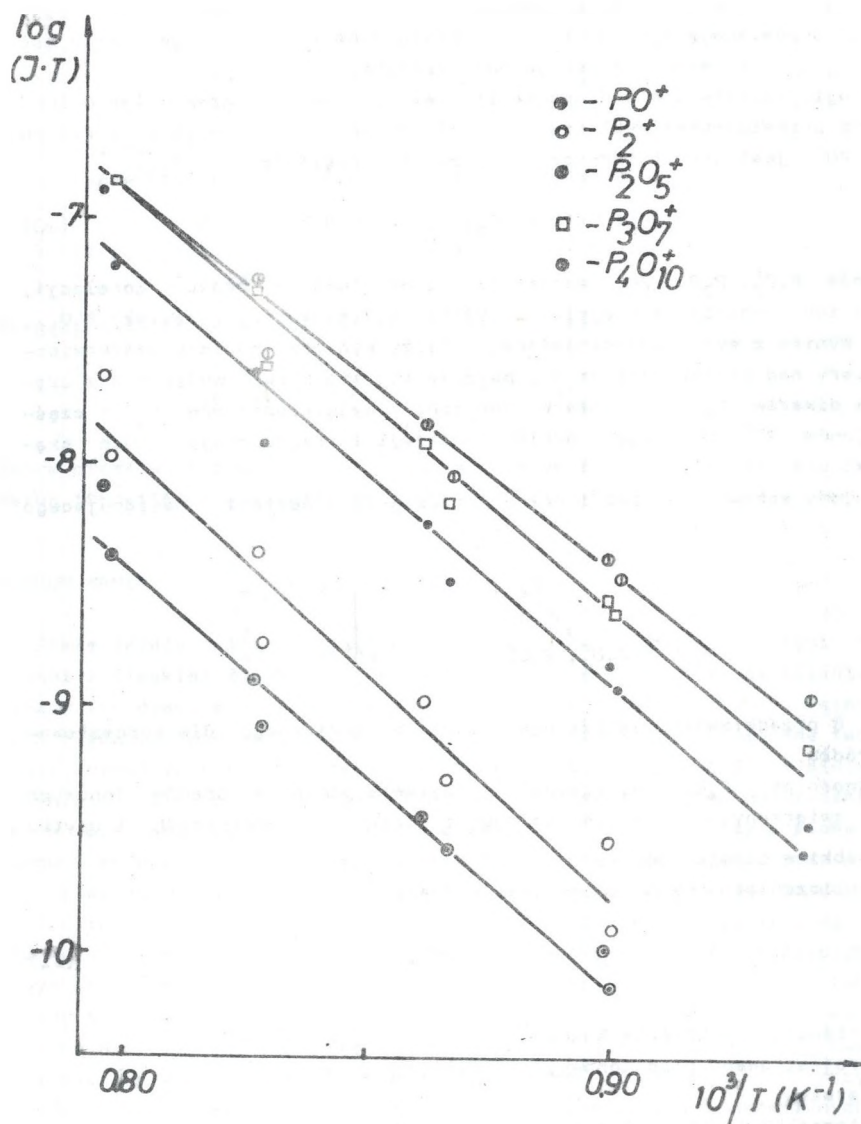
Jon	Liczba punktów	Współczynniki równ. (8)		Prawdopodobieństwo hipotezy o braku korelacji (wg [18])
		regresja	korelacja	
$P_3O_7^+$	11	-0,023	-0,397	>0,1
$P_2O_5^+$	7	+0,014	+0,204	>0,1
PO_2^+	10	-0,063	-0,511	>0,1
P_2^+	10	-0,199	-0,952	>0,001
PO^+	10	-0,166	-0,941	>0,001

beła 2). Gdyby wolny fosfor tworzył się w wyniku termicznej dysocjacji P_4O_{10} , mp. wg reakcji



to współczynnik regresji zgodnie z (8) powinien wynosić

$$a = \frac{1}{7} - 1 \approx -0,857.$$



Rys. 6. Wyniki rozkładu stałego źródła fosforu w warunkach zmiany temperatury

Znaleziony współczynnik regresji wynosi $a = -0,199$, czyli jego wartość jest znacznie mniejsza od wartości obliczonej. Przyjęto, że wolny fosfor powstaje poza komórkę Knudseną w wyniku reakcji tlenków fosforu z tantalowymi ekranami. Wskazuje to na również wcześniej wspomniana doświadczenie z tygłem tantalowym. Podobnie wysoki współczynnik korelacji dla prądu jonowego odpowiadającego jonom PO^+ wskazuje na to, że fragmentacja molekuł P_4O_{10} nie może być ich jedynym źródłem.

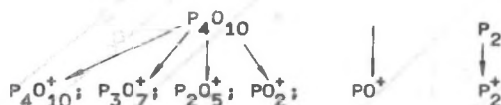
Z drugiej strony stwierdzona wartość współczynnika regresji ($a = -0,166$) różna od przewidywanej wyklucza hipotezę, że jedynym źródłem prekursorów jonów PO^+ jest proces termicznej dysocjacji cząsteczek P_4O_{10} .



Dla jonów $P_3O_7^+$, $P_2O_5^+$, PO_2^+ można przyjąć hipotezę o braku korelacji, dlatego ich pochodzenie przypisano wyłącznie fragmentacji cząstek P_4O_{10} .

Jak wynika z wyżej przedstawionej analizy wyników pomiaru izotermicznego, pary nad pirofosforanem krzemu składają się prawie wyłącznie z cząsteczek dimerów P_4O_{10} a obserwowane jony z wyjątkiem jonów P_2^+ i częściowo jonów PO^+ , powstają w wyniku jonizacji i fragmentacji tych cząsteczek.

Przyjęty schemat jonizacji można przedstawić w postaci następującego wykresu



Na rys. 6 przedstawiono wyniki pomiaru nieizotermicznego dla sproszkowanego źródła.

Prężność par P_4O_{10} wyliczono na podstawie pomiarów prądów jonowych $J_{P_4O_{10}^+}$ zmierzonych pod koniec każdego z okresów izotermicznych i ubytku masy próbki w czasie pomiaru.

Do obliczeń stosowano następujące równanie

$$P = k \cdot J \cdot T, \quad (11)$$

gdzie:

- P - ciśnienie w komórce Knudseną,
- J - rejestrowany prąd jonowy,
- k - stała,
- T - temperatura bezwzględna.

Stałą k wyznaczono za pomocą równania:

$$k = \sqrt{\frac{M}{2RT}} \cdot S \cdot \int_{t_1}^{t_2} \sqrt{T} J dt \Delta m, \quad (12)$$

gdzie:

Δm - ubytek masy (4,7 mg przy $m_0 = 0,1905$ g),

M - ciężar cząsteczkowy, $M_{P_4O_{10}} = 284$,

R - stała gazowa,

S - powierzchnia otwórka efuzyjnego (0,78 mm²),

$\int_{t_1}^{t_2} \sqrt{T} J dt$ - obliczono na podstawie pomiarów ($3,654 \cdot 10^{-5}$).

Wyniki obliczeń można przedstawić w postaci zależności

$$\lg P_{P_4O_{10}} \pm 0,14 = - \frac{15150}{T} + 11,76 \quad (\text{Pa}), \quad (13)$$

która określa prężność par $P_{P_4O_{10}}$ nad stałym źródłem dla zakresu temperatur 1050-1250 K w czasie pomiarów.

PODSUMOWANIE

Stała źródła domieszek fosforu wykonana przez Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej została poddana badaniom mającym na celu określenie warunków ich dysocjacji termicznej w temperaturach zbliżonych do stosowanych obecnie w procesie domieszkiwania krzemu fosforem. Stosowana technologia pozwoliła otrzymać źródło, zbudowane głównie z SiP_2O_7 z minimalną jedynie ilością $Si_2P_2O_9$, co zapewnia większą wytrzymałość mechaniczną źródeł w warunkach podwyższonej temperatury. Zastosowany proces prasowania na zimno i spiekanie sprasowanego materiału w atmosferze argonu jest procesem łatwiejszym niż stosowany uprzednio proces prasowania na gorąco wraz z ciśnieniem strzymanego wyrobu na płytki. Badania rozkładu termicznego źródła wykonano w Instytucie Metali Nieżelaznych wskazując, że zasadniczym gazowym produktem rozkładu jest dimer P_4O_{10} . Proces rozkładu jest kontrolowany przez dyfuzję produktów poprzez warstwę produktu stałego powstającego na nieprzereagowanym jądrze. Dla wstępnej oceny prędkości reakcji rozkładu źródła oraz prężności par $P_{P_4O_{10}}$ nad źródłem można wykorzystać podane w pracy równania empiryczne. Dane te odnoszą się do określonych warunków doświadczalnych.

Przedstawione rezultaty sugerują możliwość zastosowania opracowywanych przez Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej stałych płytkowych źródeł domieszek fosforu do krzemu w miejsce obecnie stosowanej technologii z użyciem ciekłego POCl_3 .

LITERATURA

- [1] Flakus I., Kończak S.: *Materiały Elektroniczne*, 25, 1979, 40.
- [2] Coldsmith N., Olmstead J., Scotty J.: *RCA Review*, 28, 1967, 344.
- [3] Rupprecht D., Stach J.: *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1973, 1266.
- [4] Stach J., Turley A.: *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1974, 722.
- [5] Flakus I., Kończak S.: *Materiały z konferencji Fizyka dla przemysłu. Wrzesień 1980, Kraków.*
- [6] Tien T.Y., Hummel F.A.: *J. American Ceramic Soc.*, Vol. 45, No 9, 1962, 422.
- [7] Liebau F., Bissert G., Koppen N.: *Z. anorg. allg. Chem.*, 359, 1968, 113.
- [8] Liebau F., Bissert G.: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, 1742 (Spec. No).
- [9] Bissert G., Liebau F.: *Naturwissenschaften*, 56, (4), 1969, 212.
- [10] Liebau F., Hesse K.F.: *Naturwissenschaften*, 56, (12) 1969, 634.
- [11] Corbridge D.E.C.: *The structural chemistry of phosphorus*, Amsterdam 1974.
- [12] *Procesy technologiczne w elektronice półprzewodnikowej*. WNT, Warszawa 1980, 305.
- [13] Jones N.: *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1976, 1565.
- [14] Wendtland W.W.: *Thermal Methods of Analysis*, J. Wiley and Sons, New York 1972.
- [15] Plewa I., Norwicz I., Hajduk N., Romańska M.: *Thermochem. Acta*, 46, 1981, 217.
- [16] Golonka J., Botor J., Dulat M.: *Rudy Metale Nieżelazne*, 21, (9) 1976, 315.
- [17] *Ibid.*, 21 (10), 1976, 330.
- [18] Volk W.: *Statystyka stosowania dla inżynierów*. WNT, Warszawa 1973.

Recenzent: doc. dr Zdzisław Librant

Wpłynęło: 21.09.1982 r.

ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТВЁРДОГО ПЛИТЧОГО ИСТОЧНИКА ПРИМЕСИ ФОСФОРА К КРЕМНИЮ

Резюме

В Институте Физики Силезского Политехнического Института разработано технологию получения твёрдых плиточных источников примесей фосфора к кремнию. В результате синтеза одноосновного фосфата аммониевого $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ и метакремневой кислоты $\text{SiO}_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ получено источник фосфора, содержащий пирофосфат кремния SiP_2O_7 с минимальной примесью $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9$, который отличается хорошими механическими и термическими свойствами в условиях работы источника. Во время термического разложения фосфор испаряется в форме димера P_4O_{10} . Скорость разложения зависит от скорости диффузии через пласт твёрдого продукта разложения, который возникает на твёрдом ядре субстрата.

SYNTHESIS AND THERMAL DISSOCIATION OF SOLID LAMELLAR SOURCES OF PHOSPHORUS ADMIXTURES TO SILICON

Summary

A technology for the production of solid lamellar sources of phosphorus admixtures to silicon has been elaborated at the Institute of Physics at Silesian Technical University. As a result of a synthesis of the mono-basic ammonium phosphate $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and the methasilicate acid $\text{SiO}_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ a source has been obtained containing pyrophosphate SiP_2O_7 with a small amount of $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9$, which assures good mechanical and thermal strength under operational conditions. During thermal source dissociation phosphorus evaporates in the form of a P_4O_{10} dimer, while the dissociation rate is controlled by diffusion of the products through the layer of a solid product formed on the unreacted nucleus.