

Teresa DOBIECH

Krzysztof WACZYŃSKI

Sławomir KOŃCZAK

INSTYTUT FIZYKI POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Badanie przydatności płytkowego źródła domieszek arsenu do krzemu

Arsen, pomimo silnie toksycznych własności jego związków, stanowi nadal interesujące źródło domieszki donorowej. Wiąże się to ściśle z jego własnościami.

Podobnie jak fosfor, charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością w krzemie (w temp. 1200°C - $1,6 \cdot 10^{27}$ at/m³), co umożliwia uzyskanie warstw dyfuzyjnych o dużej koncentracji domieszek. Ponadto posiada mały współczynnik niedopasowania ($\xi = + 0,01$) oraz wykazuje małą szybkość dyfuzji, co umożliwia wytwarzanie warstw domieszkowych nie zmieniających swych pierwotnych kształtów w czasie dalszych procesów termicznych, co predysponuje go do użycia na warstwy zagrzebane.

Dotychczasowe metody domieszkowania krzemu arsenem wymagają stosowania skomplikowanego układu dozownika o dużej szczelności (AsCl_3 , AsH_3) lub dwustrefowego pleca dyfuzyjnego (As_2O_3). W związku z tym zainteresowano się wytworzeniem bezpiecznego źródła arsenu, którego stosowanie nie stwarzałoby tylu problemów technicznych. Rozwinięto badania nad płytkowym źródłem domieszek arsenu (analogicznie do istniejących już stałych płytkowych źródeł fosforu opartych na bazie pirofosforanu krzemu oraz źródeł boru z azotku boru).

Źródła te mogą stanowić spleki materiałów ogniotrwałych (tlenku cyrkonu, tlenku toru, tlenku krzemu lub tlenku glinu) nasycone związkami arsenu. Istotny wpływ na własności źródła mają porowatość i średnica porów spleku oraz jego wytrzymałość mechaniczna w temperaturze dyfuzji. Spleki o objętości porów 30-80% objętości próbki wypełnione około 20 częściami wagowymi związku

domieszki stanowią bardziej bezpieczne, tanie w wykonaniu i wygodne w użyciu płytkowe źródło domieszek arsenu.

WYNIKI PRAC NAD TECHNOLOGIĄ PŁYTKOWEGO ŹRÓDŁA ARSENU

Płytkowe źródło domieszek arsenu do krzemu wytworzono w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej.

Źródło to otrzymano na bazie tlenku glinu jako osnowie źródła oraz pięćtlenku arsenu jako związku domieszki [1]. Tlenek glinu stanowi bowiem najlepszy ze względów ekonomicznych, technologicznych i powtarzalności wyników surowiec dla porowatych płytek. Spektralnie czysty tlenek o uziarnieniu poniżej 60 μm prasowano w matrycy stalowej.

Parametry procesu prasowania były następujące:

temperatura	293 - 303 K
ciśnienie	$4,9 \cdot 10^7$ Pa
czas	30 min
atmosfera	powietrze

W wyniku prasowania uzyskano płytki, które wygrzewano w określonym czasie w temperaturze $1723 \text{ K} \pm 20 \text{ K}$ w atmosferze powietrza w celu otrzymania porowatych spieków. Proces wygrzewania prowadzono w tyłach korundowych z zasypką korundową, po czym chłodzono spieki stopniowo do temperatury pokojowej. Dla uzyskanych spieków oznaczono podstawowe własności: gęstość pozorną, przedział promieni porów oraz związaną z nim porowatość otwartą i powierzchnię porów za pomocą porozymetru rtęciowego firmy Carlo Erba-Strumentaziano typ 1500. Ponadto wyznaczono twardość makroskopową otrzymanych płytek. Wyniki przedstawiono w tabelicy 1.

Porowate płytki tlenku glinu impregnowano nasyconym roztworem As_2O_5 cz.d.a. w wodzie dejonizowanej pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu kilku godzin. Następnie suszono płytki w suszarce w temperaturze 150°C do stałej masy. W celu stwierdzenia równomiernego rozkładu pięćtlenku arsenu w porach spieków wykonano fluorescencyjną analizę rentgenową. Ilościowa analiza arsenu w porach otrzymanych płytek wykazała, że ilość ta jest zgodna z danymi literaturowymi [1].

Celem całkowitej oceny jakości źródła arsenu w postaci sprasowanych płytek przeprowadzono badania nad higroskopijnością otrzymanego źródła arsenu. Stosowany w technologii otrzymywania płytkowego źródła arsenu As_2O_5 jest związkiem higroskopijnym; przyciągając wodę z powietrza przechodzi w kwas arsenowy [2], w związku z czym otrzymane źródła należy przechowywać w eksykatorze nad środkiem suszącym. Ponieważ jednak są one narażone na działanie wilgoci zawartej w powietrzu celowym było zbadać higroskopijność źródła w atmosferze powietrza.

Podstawowe własności stałego płytkowego źródła arsenu

	Jednostka	Zakres
Gęstość pozorna	g/cm ³	1,35 - 1,70
Porowatość otwarta	%	50 - 65
Udział objętościowy przedziału promieni porów:		
< 0,1 μm	%	23,7
0,1 - 1 μm	%	67,5 - 68,7
1 - 10 μm	%	7,6 - 8,8
Udział powierzchniowy przedziału promieni porów:		
< 0,1 μm	%	88,5 - 89,1
0,1 - 1 μm	%	9,5 - 10,1
1 - 10 μm	%	1,4 - 1,5
Twardość makroskopowa skala Mosha		2

Wysubżone do stałej masy źródła przechowywano na powietrzu o wilgotności 63% w ciągu 1 godziny, a następnie 4 i 24 godzin. Maksymalna zmiana masy płytek wskutek związania wody zawartej w powietrzu wynosiła 2,4%. Można więc stwierdzić, że działanie pary wodnej zawartej w powietrzu na źródło podczas operacji pośrednich (np. analiza źródła) nie wpływa istotnie na jakość źródła, a powstały hydrat As_2O_5 odłącza cząsteczki wody podczas procesu ogrzewania płytek w temperaturze powyżej 120°C. Przygotowane w opisany sposób płytki stanowią wygodne i bardziej bezpieczne źródło domieszek arsenu do półprzewodnikowego krzemu.

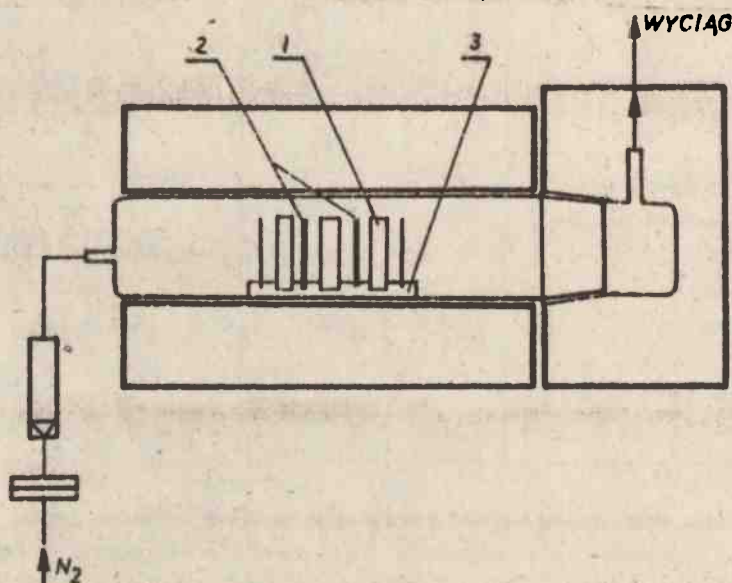
Zagadnienie związane z procesem domieszkowania przy użyciu stałych płytkowych źródeł domieszek były szeroko omawiane w pracach [3 - 8]. Istota procesu domieszkowania z użyciem płytkowych źródeł polega na umieszczeniu w kasecie kwarcowej płytek źródłowych na przemian z krzemowyni, po czym tak załadowaną kasetę wprowadza się w obszar wysokiej temperatury (1100-1450 K) pieca dyfuzyjnego. Jak wynika z szeregu badań, najistotniejszymi parametrami procesu domieszkowania - oprócz oczywiście temperatury i czasu procesu - są: skład atmosfery ochronnej, szybkość przepływu gazu ochronnego oraz geometria układu źródła - płytka krzemowa.

Wykorzystując informacje zawarte w wyżej wymienionych publikacjach ustalono następujące parametry procesów dyfuzji:

- temperatura $T = 1373 \text{ K}$
- czas $t = 60 - 120 \text{ min}$
- atmosfera ochronna - suchy N_2 ($V_{N_2} = 1 \text{ l/min}$)
- odległość źródło-płytki $d = 3 \text{ mm}$

Dyfuzje przeprowadzono w piecu dyfuzyjnym CDO-125/3 - 12/ produkcji ZSRR w układzie przedstawionym na rys. 1.

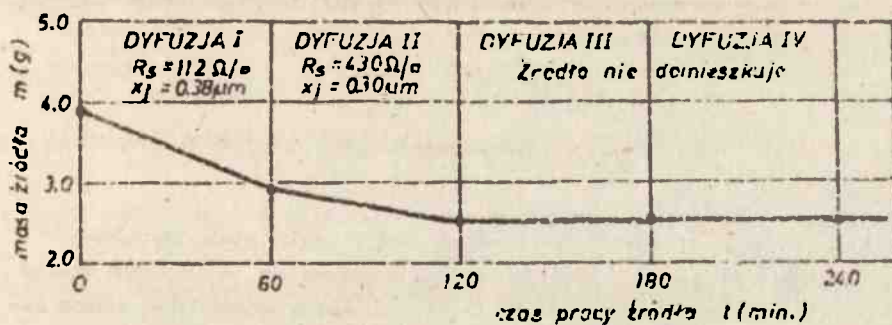
Domieszkowanc krzem typu p o orientacji $\langle 111 \rangle$ i rezystancji $6 - 12 \Omega \text{ cm}$.



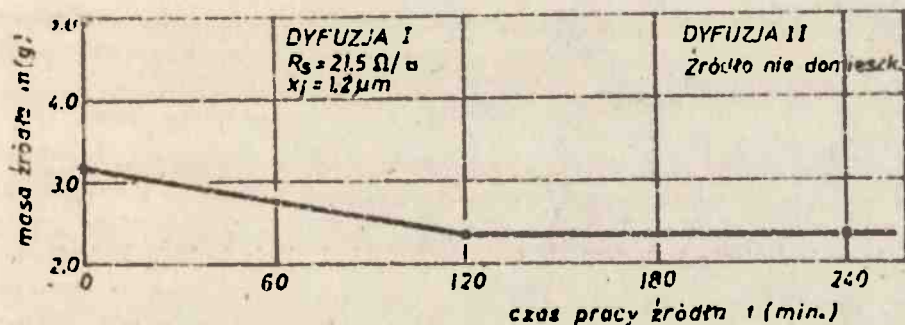
Rys. 1. Układ do dyfuzji arsenu ze stałego, płytkowego źródła. 1 - stałe płytkowe źródło arsenu, 2 - płytki krzemowe, 3 - kaseata kwarcowa

Zagadnieniem podstawowym w przypadku oceny przydatności stałego płytkowego źródła domieszki jest określenie zdolności domieszkowania danego źródła, przy czym określeniem tym obejmujemy także parametry źródła jak czas efektywnego domieszkowania (czas życia źródła) oraz możliwość wprowadzenia określonej dozy domieszki do krzemu.

Zdolność domieszkowania stałego płytkowego źródła arsenu kontrolowano przez wykonanie szeregu następujących po sobie procesów dyfuzji przy wykorzystaniu tego samego płytkowego źródła. Wykonano dwie serie procesów dyfuzji w serii 1 czas kolejnych dyfuzji wynosił 60 min, w serii 2 - 120 min. Po kolejnych procesach dyfuzji kontrolowano wagę źródła. Zmiany masy źródła w zależności od czasu pracy w danej temperaturze przedstawiono na rysunkach 2 i 3.



Rys. 2. Zależność masy płytkowego źródła arsenu od czasu pracy w temperaturze $T = 1373 \text{ K}$. I, II, III, IV - parametry warstw dyfuzyjnych uzyskanych w kolejnych dyfuzjach kontrolnych.
Parametry procesów dyfuzji - czas $t = 60 \text{ min}$, temperatura $T = 1373 \text{ K}$



Rys. 3. Zależność masy płytkowego źródła arsenu od czasu pracy w temperaturze $T = 1373 \text{ K}$. I, II - parametry warstw dyfuzyjnych uzyskanych w kolejnych dyfuzjach kontrolnych.
Parametry procesów dyfuzji - czas $t = 120 \text{ min}$, temperatura $T = 1373 \text{ K}$

Na rysunkach tych zaznaczono również parametry warstw domieszkowych:

- głębokość położenia złącza p-n x_j - pomiaru wykonano mikroskopem interferencyjnym na szlifie sferycznym, po ujawnieniu obszarów typu n i p roztworem trawiącym (10 ml HF stężony 1:1 do 3 kroplei dymiącego HNO_3),
- rezytywność powierzchniową κ_{\perp} - zmierzona za pomocą liniowej sondy czterostrzowej firmy Signatone.

Jak widać z danych przedstawionych na rys. 2 i 3, czas efektywnego domieszkowania z płytkowego źródła wynosi około 120 min pracy w temperaturze 1373 K . Po dyfuzjach III i IV w serii 1 (II w serii 2) nie uzyskano już złącza p-n. Związane jest to z wyczerpaniem całego "zapasu" domieszki w płytkowym

źródle. Proces uwalniania się domieszki (w postaci par As_2O_3) nie jest równomierny w trakcie całego czasu pracy płytkowego źródła, o czym świadczą spadające koncentracja powierzchniowa atomów domieszki (N_s w krzemie w serii 1 od $N_s = 10^{26} \text{ m}^{-3}$ w dyfuzji I do $N_s = 10^{25} \text{ m}^{-3}$ w dyfuzji II).

WNIOSKI

Wyprodukowane w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej stałe płytkowe źródło arsenu zapewnia domieszkowanie krzemu arsenem na wymaganym poziomie. Pomimo krótkiego czasu efektywnego domieszkowania spieki stanowiące osnowę źródła mogą być wielokrotnie wykorzystane do procesów dyfuzji krzemu arsenem po ponownym nasyceniu związkami domieszki.

(Wpłynęło 17.VI 1981)

LITERATURA

1. Patent U.S.A., 3920, 682.
2. Józefowicz E.: Chemia nieorganiczna. PWN, W-wa 1962.
3. Gollsmith, RCA Review, 28, 1967, 344.
4. Rupprecht J, Electr. Soc., 120, 1973, 1260.
5. Blach J, Electr. Soc., 121, 1974, 722.
6. Frankowski J, Solid State Technol, 19, 1976, 36.
7. Nowakowski J, Inslul Circuits, 1976, April.
8. Junes J, Electrochem Soc., 133, 1976, 155B.
9. Flakus, Kontakt; Materiaty Elektron., 25, 1979, 40.