



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261343

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 33/107

(22) Přihlášeno 30 09 87
(21) PV 7048-87.U

(40) Zveřejněno 15 06 88

(45) Vydáno 15 06 89

(75)

Autor vynálezu

LASKAFELD DUŠAN RNDr., SLEPÁNEK ANTONÍN ing.,
VOŠTA JAN RNDr., ROŽNOV pod Radhoštěm

(54) Způsob přípravy vysoce čistých chlorsilanů

Kapalné a plynné chlorsilany, jakož i směsi chlorsilanů s jinými plyny, se před jejich dalším použitím čistí mikrofiltrací přes mikrofiltr z materiálu dokonale odolávajícího působení filtrovaného média, přednostně z polymerů polyfluorovaných uhlovodíků, s velikostí pórů pod 1 μ m buď samostatně nebo jako koncový rafinační stupeň po rektifikaci chlorsilanů nebo v kombinaci s částečnou hydrolýzou čištěných chlorsilanů prováděnou před mikrofiltrací.

Vynález se týká způsobu přípravy vysoce čistých chlorsilanů, které jsou používány jako zdroje křemíku ve výrobě výchozího materiálu pro elektroniku a optoelektroniku, kterým je polovodičový křemík, oxid a nitrid křemíku pro realizaci vlastních funkčních struktur mikroelektronických prvků vysokého stupně integrace a oxid křemičitý pro přípravu vláknových vlnovodů s nízkou hodnotou útlumu přenášené energie.

Při těchto aplikacích chlorsilanů je nezbytná jejich extrémně vysoká čistota, ovlivňující bezprostředně rozhodující parametry vytvářených struktur, která je dosahována různými rafinačními postupy aplikovanými u tisícitunových množství těchto látek s vysokou energetickou náročností. Tyto postupy jsou většinou založeny na rafinačním efektu rektifikace doplňované částečnou hydrolýzou vodou nebo jinými činidly. K částečné hydrolýze dochází rovněž při běžných manipulacích s chlorsilany stykem se vzdušnou vlhkostí.

Částečná hydrolýza má vždy za následek tvorbu heterogenních částic polysiloxanů, které jsou schopny na svém velké povrchu adsorbovat nečistoty přítomné ve formě oxidů a chloridů kovů, které jsou v tomto nepolárním prostředí nerozpustné a jsou většinou produkty koroze vnitřního povrchu technologické linky. Heterogenní částice všech druhů mohou pronikat při rektifikaci do destilátu a nelze je tedy rektifikací plně odstranit. Heterogenní částice se pak zabudovávají do depozitu, ev. preformy, kde zvyšují koncentraci nežádoucích stopových příměsí, zejména kovů.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy vysoce čistých chlorsilanů podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že kapalně a plynné chlorsilany, jakož i směsi chlorsilanů s jinými plyny se před jejich dalším použitím čistí mikrofiltrací přes mikrofiltr z materiálu dokonale odolávajícího působení filtrovaného média, přednostně z polymerů polyfluorovaných uhlovodíků, s velikostí pórů pod $1\text{ }\mu\text{m}$ buď samostatně nebo jeho koncový rafinační stupeň po rektifikaci chlorsilanů nebo v kombinaci s částečnou hydrolýzou čištěných chlorsilanů prováděnou před mikrofiltrací.

Mikrofiltrace provedená těsně před adjustací nebo aplikací chlorsilanů výrazně sníží obsah heterogenních částic, které vznikly buď částečnou hydrolýzou nebo jako produkty koroze a řádově snižuje obsahy stopových nečistot přítomných v chlorsilanech. Pro některé účely může mikrofiltrace zčásti nahradit energeticky mnohem náročnější rafinační postupy, zvláště vícenásobnou rektifikaci a lze ji využít jako koncový rafinační stupeň chlorsilanů používaných pro elektroniku a optoelektroniku v kombinaci s postupy, které vedou k vytváření heterogenních částic, např. částečnou hydrolýzou.

Praktické využití způsobu přípravy vysoce čistých chlorsilanů podle vynálezu je objasněno na následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

Trichlorsilan používaný jako základní surovina ve výrobě polovodičového křemíku, přiváděný z mezioperačního zásobníku, je po odpaření do proudu vodíku s obsahem kyslíku pod 5 ppm a vody pod 2 ppm filtrován přes teflonový mikrofiltr s porozitou pod $1\text{ }\mu\text{m}$ těsně před vstupem do depozičního reaktoru. Touto operací poklesne řádově obsah kovů ve vyrobeném křemíku. V porovnání se standardním postupem bez mikrofiltrace se rovněž sníží i koncentrace elektroaktivní příměsi bóru až na řád 10^{11} atomů/cm³.

P ř í k l a d 2

Chlorid křemičitý rafinovaný rektifikací, kterou se sníží obsah trichlorsilanu pod 10 ppm, uhlovodíků, organokřemičitých sloučenin a siloxanů pod 1 ppm se před adjustací do speciálně vyčištěných přepravních kontejnerů, nebo přímo před aplikací při výrobě preforem pro vláknové vlnovody, filtruje přes teflonový mikrofiltr s porozitou pod $1\text{ }\mu\text{m}$. Koncentrace kovových stopových nečistot poklesne na hodnotu pod 10 ppb, což umožňuje výrobu optických vlnovodů jak PCS, tak i typu GI s nízkými ztrátami přenášené energie.

P ř í k l a d 3

Plynný dichlorsilan používaný v elektronice pro přípravu epitaxních, izolačních a pasivačních vrstev, odebíraný zpravidla z přepravní tlakové láhve, se těsně před vstupem do reaktoru pro vytváření epitaxních nebo LPCVD vrstev filtruje přes teflonový mikrofiltr s porozitou pod $1\text{ }\mu\text{m}$. Snížení množství heterogenních částic se projevuje snížením počtu poruch na zpracovávané desce a tím zvýšením výtěžnosti vyráběných polovodičových součástek.

P ř í k l a d 4

Trichlorsilan určený pro výrobu polovodičového křemíku s obsahem 100 ppb bóru je podroben částečné hydrolyze vodní párou obsaženou v inertním plynu při rosném bodu $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, dávkovaném k trichlorsilanu v poměru 1:100. Vzniklé heterogenní částice polysiloxanů adsorbující bór jsou po 120 hodinách odstraněny filtrací přes teflonový mikrofiltr s porozitou pod $1\text{ }\mu\text{m}$. Koncentrace bóru v trichlorsilanu poklesne pod 30 ppb a z takto rafinovaného trichlorsilanu lze přímo vyrábět polovodičový křemík bez další energeticky náročné rektifikace.

P ř í k l a d 5

Chlorid křemičitý určený pro výrobu vláknových vlnovodů, který má obsah kovových nečistot nad 50 ppb, je částečně hydrolyzován vodní párou obsaženou v inertním plynu s rosným bodem $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vzniklé heterogenní částice jsou odstraněny filtrací přes teflonový mikrofiltr s porozitou pod $1\text{ }\mu\text{m}$. Rafinovaný chlorid křemičitý je adjustován do speciálně vyčištěných přepravních nádob a používán pro výrobu křemenných vláknových vlnovodů typu GI s útlumem přenášené energie při vlnové délce $0,8\text{ }\mu\text{m}$ pod 2 dB/km.

P ř í k l a d 6

Chlorid křemičitý, používaný jako zdroj křemíku pro přípravu epitaxních vrstev na deskách monokrystalického křemíku, je před adjustací do přepravních nádob, ev. před vstupem do epitaxního reaktoru vyčištěn filtrací přes teflonový mikrofiltr s porozitou pod $1\text{ }\mu\text{m}$. Tím poklesne koncentrace kovových nečistot snižujících dobu života minoritních nositelů proudu na hodnotu pod 10 ppb, což vede ke zlepšení vlastností epitaxních vrstev.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy vysoce čistých chlorsilanů, vyznačující se tím, že kapalně a plynné chlorsilany, jakož i směsi chlorsilanů s jinými plyny se před dalším použitím čistí mikrofiltrací přes mikrofiltr z materiálu odolávajícího působení filtrovaného media, výhodně z polymerů polyfluorovaných uhlovodíků, s velikostí pórů pod $1\text{ }\mu\text{m}$, buď samostatně nebo jako koncový rafinační stupeň po rektifikaci chlorsilanů, nebo v kombinaci s částečnou hydrolyzou čištěných chlorsilanů, prováděnou před mikrofiltrací.