

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

222539
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
H 01 L 21/02

[22] Přihlášeno 17 02 82
[21] [PV 1076-82]

[40] Zveřejněno 29 10 82

[45] Vydáno 15 03 86

(75)
Autor vynálezu

PLEŠEK JAROMÍR dr. ing. CSc., HEŘMÁNEK STANISLAV ing. CSc.,
PRAHA, ŠTÍBR BOHUMIL ing. CSc., ROZTOKY u Prahy, BAŠE KAREL
ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ, JANOUŠEK ZBYNĚK ing. CSc., PRAHA,
ZELENAY EMIL ing., ZICKELBACH ASKOLD ing., PIEŠTANY

(54) Způsob přípravy vrstev typu p na polovodičových krystalech a
epitaxní polovodičových vrstvách

1

2

Vynález se týká přípravy polovodičových krystalů a epitaxních vrstev s různým specifickým odporem dopováním. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se polovodičový materiál dopuje některým z karboranů obecného vzorce $C_2B_nH_{n+2}$, kde n je rovno 4 až 10, s výhodou m-karboranem 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$.

Vynález se týká způsobu přípravy vrstev typu p na polovodičových krystalech a epitaxních polovodičových vrstvách.

Jednou z metod dopování polovodičových krystalů borem je uvádění plynného nebo těžkého dopantu ve směsi s nosným plynem do styku s povrchem zmíněných polovodičových krystalů vyhřátých na optimální teplotu. Jako dopanty jsou například používány páry bromidu boritého, plynný diboran nebo vyšší těžké hydridy boru.

Každý z těchto dopantů má určité nevýhody, které snižují jeho použitelnost. Halogenidy boru se okamžitě rozkládají účinkem vzdušné vlhkosti, vykazují malou účinnost vnášení boru do epitaxní vrstvy, jejich rozklad je výrazně závislý na teplotě dopovaného povrchu, těžké páry halogenidu se snadno odlučují od nosného plynu, což všechno vyvolává malou konstantnost procesu. Plynný diboran reaguje rychle se vzdušným kyslíkem i vlhkostí, vyžaduje složitou aparaturu na přípravu směsi s žádaným obsahem v nosném plynu, a je silně jedovatý. Stejně nevýhody vykazují i kapalně střední borany jako například B_4H_{10} nebo B_5H_9 . Většinu uvedených nevýhod odstranilo použití krystalických boranů jako jsou například $B_{10}H_{14}$, $B_{18}H_{22}$, apod. podle čs. patentů č. 135 289 a 138 984. Jejich použití je však komplikováno jejich značnou jedovatostí. U běžně používaného dekaboranu je horní přípustná koncentrace v provozu 0,05 ppm, tj. 0,025 mg/m³, LD₅₀ = 22,8 mg/kg, LC₅₀ inhalace = 26,0 ppm [Holzman R. T. (editor): Production of the Boranes and Related Research, Academic Press, New York 1967, str. 302].

Druhou nevýhodou těchto boranů je obtížné odstraňování zbytků rozpouštědel, zvláště aromatických, jejichž přítomnost i v malé koncentraci vyvolává slepování krystalků, zhoršování průchodu nosného plynu sytičem, nedostatečné sycení a nutnost regenerace slepeného dekaboranu. Navíc se dekaboran při zahřátí na vzduchu na 100 stupňů Celsia rozkládá za neobvykle prudké exploze, a proto zacházení s ním vyžaduje zvýšená bezpečnostní opatření.

Všechny uvedené nevýhody lze překonat

způsobem přípravy vrstev typu p na polovodičových krystalech a epitaxních polovodičových vrstvách podle tohoto vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se polovodičový materiál dopuje některým z karboranů obecného vzorce $C_2B_nH_{n+2}$, kde n je rovno 4 až 10, s výhodou m-karboranem 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$.

Karborany jsou podstatně stálejší než borany, zahřátý na vzduchu nevybuchují, dají se podstatně lépe čistit a neobsahují proto nežádoucí organická rozpouštědla, a nejeví tendenci ke slepování. Vyšší tepelná stálost než u boranů má příznivý vliv, neboť k rozkladu nedochází již v proudě zahřátého nosného média, ale až po nárazu molekuly na vyhřátý povrch polovodičového krystalu, takže využití dopantu je několikanásobně vyšší. Při obecně vysoké ceně dopovacích činidel představuje tato skutečnost zřetelné snížení výrobních nákladů při dopovacím procesu. Zvláště vhodným dopantem je m-karboran 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$, který má velmi podobnou těžkavost jako dekaboran, takže je ho možno použít za zcela obdobných pracovních podmínek. Na rozdíl od dekaboranu není m-karboran jedovatý a má jen slabý dráždivý účinek na oči a horní cesty dýchací. Maximální přípustná koncentrace v provozu je 2,5 mg/m³ (Denisenko P. P. a kol.: Gig. Tr. Prof. Zabol. 1978, 42), tj. je 150krát vyšší než u dekaboranu, ale na rozdíl od něho nevyvolává žádné patologické změny. S m-karboranem je proto možné pracovat na vzduchu a v dopovacím procesu zajišťuje vysokou reprodukovatelnost a maximální využitelnost obsahu boru v dopantu.

Postupem podle vynálezu lze připravit polovodiče a epitaxní vrstvy s požadovaným specifickým odporem za podobných podmínek jako při použití $B_{10}H_{14}$. Průtok dopující látky lze regulovat množstvím nosného plynu a teplotou sytiče.

Jako příklad provedení vynálezu je v následující tabulce uvedeno použití m-karboranu 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$ ve směsi s dusíkem jako nosným plynem k vytvoření epitaxní vrstvy na křemíku s požadovaným specifickým odporem.

Průtok dusíku nasyceného parami 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$ při t = 30 °C (ml/min)	ρ (Ω /cm)
250	4,3
350	2,4
400	2,1
700	1,7
1500	0,65

Změnami množství nasyceného dusíku v rozmezí řádově od ml/sec do 10 l/min a změnou teploty dopantu lze plynule měnit spe-

cifický odpor vrstvy v rozmezí od 25 do $10^{-3} \Omega$ /cm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy vrstev typu p na polovodičových krystalech a epitaxních polovodičových vrstvách, vyznačený tím, že se polovodičový materiál dopuje některým z kar-

boranů obecného vzorce $C_2B_nH_{n+2}$, kde n je rovno 4 až 10, například m-karboranem 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$.

