

**POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA**



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

# OPIS PATENTOWY

**80802**

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 22.05.1970 (P. 140813)

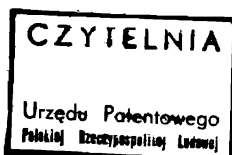
Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1976

**MKP B01j 17/00**

**Int. Cl.<sup>2</sup>B01J 17/00**



**Twórcy wynalazku: Janusz Żak, Jan Ryżko**

**Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Elektronowej przy Nauko-  
wo-Produkcyjnym Centrum Półprzewodników,  
Warszawa (Polska).**

## **Sposób otrzymywania warstwy dwutlenku krzemu na płytkach monokrystalicznego krzemu i urządzenie do stosowania tego sposobu**

**1**

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania warstwy dwutlenku krzemu na płytkach monokrystalicznego krzemu i urządzenie do stosowania tego sposobu.

Utlenianie termiczne jest jednym z zasadniczych procesów w technologii półprzewodnikowej krzemu. Powstający w procesie dwutlenek krzemu  $\text{SiO}_2$  w postaci cienkiej warstwy na odpowiednio przygotowanej powierzchni płytki krzemowej musi odznaczać się bardzo dużą czystością. Czystość tlenku decyduje w dużej mierze o właściwościach przyrządów półprzewodnikowych wytwarzanych następnie na płytce krzemu.

Znany sposób otrzymywania warstwy dwutlenku krzemu  $\text{SiO}_2$  na płytkach monokrystalicznego krzemu polega na poddawaniu tego krzemu działaniu pary wodnej w wysokiej temperaturze około  $1200^\circ\text{C}$  w obecności gazu obojętnego. Czystość powstającego dwutlenku krzemu  $\text{SiO}_2$  zależy od czystości stosowanej pary wodnej, stanowiącej środek utleniający.

W znanych sposobach otrzymywania warstwy dwutlenku krzemu  $\text{SiO}_2$  na przygotowanych płytkach monokrystalicznego krzemu odbywa się proces ich utleniania w odpowiednim piecu przez doprowadzenie pary wodnej, uzyskanej na przykład przez intensywne odparowywanie wody dejonizowanej, znajdującej się w zbiorniku podgrzewanym przez grzejnik zewnętrzny.

Wytworzona w zbiorniku para wodna przechodzi

**2**

do rury kwarcowej reakcyjnej w piecu, powodując utlenianie płytek monokrystalicznego krzemu.

W innym znanym rozwiązaniu otrzymywania warstwy dwutlenku krzemu  $\text{SiO}_2$  na płytkach monokrystalicznego krzemu para wodna przeprowadzona jest przez zastosowanie strumienia gazu obojętnego do rury reakcyjnej. Gaz obojętny nośny na przykład azot znajduje się w zbiorniku pod ciśnieniem, przechodzi przez saturator, w którym znajduje się podgrzewana przez grzejnik zewnętrzny woda dejonizowana.

W czasie przejścia przez ten saturator gaz obojętny nasycy się parą wodną i wprowadza ją do obszaru utleniania płytek monokrystalicznego krzemu, znajdujących się w piecu.

Tak uzyskana para wodna przy pomocy wyżej opisanych urządzeń posiada zanieczyszczenia pochodzące z materiałów, z których wykonane są zasobniki wody dejonizowanej tych urządzeń.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania warstw dwutlenku krzemu  $\text{SiO}_2$  na płytkach monokrystalicznego krzemu przez utlenianie krzemu parą wodną, wytworzoną w urządzeniu, zapewniającym bardzo wysoką jej czystość.

Stwierdzono, że cel ten osiąga się jeżeli część strumienia krążącej wody odprowadza się kroplami i spadające swobodnie krople poddaje się częściowemu odparowaniu, a uzyskaną parę wodną kieruje się do utleniania monokrystalicznego krzemu.

30

Urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku składa się z pompy, dejonizatora i sondy do pomiaru rezystancji wody, które stanowią elementy obwodu zamkniętego. W tym obwodzie krąży dejonizowana woda, której skład jest uzupełniony dozownikiem w postaci kranu, zakończonego kapilarą trwale połączoną z rurą kwarcową pionową ogrzewaną płaszczem grzejnym i zaopatrzoną we wlot gazu obojętnego nośnego i wylot do pieca gazu nasyconego parą wodną, a u dołu w zamknięcie hydrauliczne, połączone przewodem z obwodem zamkniętym.

Uzyskane sposobem według wynalazku warstwy dwutlenku krzemu  $\text{SiO}_2$  na płytkach monokrystalicznego krzemu posiadają bardzo wysoką czystość, umożliwiającą realizację technologii planarnej. Poza tym mają niską gęstość ładunku powierzchniowego i wykazują wysoką jego stabilność w wyniku działania pola elektrycznego w podwyższonej temperaturze.

Rozwiązanie według wynalazku zabezpiecza urządzenie do utleniania i w efekcie — warstwy dwutlenku krzemu  $\text{SiO}_2$  przed wprowadzeniem szkodliwych domieszek dzięki ciągłemu zaopatrywaniu urządzenia w jeden z reagentów — wodę, która w sposób ciągły poddawana jest dejonizacji (demineralizacji) i następnie wprowadzana jest do urządzenia. Dobierając odpowiednią częstotliwość spadania kropli wewnątrz rury kwarcowej pionowej, jej długość i temperaturę ogrzewania, wytwarza się kontrolowaną ilość pary wodnej, umożliwiającą przeprowadzenie powtarzalnego procesu utleniania termicznego.

Korzystne parametry procesu zależne od długości i średnicy rury kwarcowej pionowej wynoszą odpowiednio: temperatura 200–600°C, częstotliwość spadania kropli 10–100 kropli na minutę i przepływ gazu nośnego 0,1–1,0 litra na minutę.

Urządzenia według wynalazku uwidoczniono schematycznie na rysunku.

Urządzenie składa się z pompy 1 połączonej z dejonizatorem 2 i sondy 3 do pomiaru rezystancji wody, stanowiące elementy obwodu zamkniętego krążącej dejonizowanej wody oraz z dozownika w postaci kranu 4 zakończonego kapilarą 5 połączoną w sposób trwały z rurą kwarcową pionową 6 z płaszczem grzejnym 7 i zaopatrzoną we wlot 8 gazu obojętnego i wylot 9 do pieca gazu nasyconego parą wodną, a u dołu w zamknięcie hydrauliczne 11 połączone przewodem z obwodem zamkniętym.

Sposób według wynalazku ilustruje poniższy przykład.

Przykład: Wodę wprowadza się nieprzerwanie w czasie trwania procesu utleniania do obwodu zamkniętego, składającego się z pompy 1, dejonizatora 2 i sondy 3, przy czym krąży ona w obiegu ciągłym wymuszonym przez pompę 1, i przechodząc przez dejonizator 2, jest dejonizowana (demineralizowana) w sposób ciągły. Zdejonizowana woda jest następnie przepuszczana przez sondę 3 celem dokonania pomiaru jej rezystancji, na przykład wynosząc ona może 12–15  $\text{M}\Omega\text{cm}$  w temperaturze 20°C i przez kwarcowy dozownik w formie kranu 4 za pomocą połączonej z nim kapilary 5 doprowa-

dza się krople korzystnie z prędkością 60 kropli na minutę, które spadają swobodnie do wnętrza rury kwarcowej pionowej 6 o długości około 800 mm i średnicy 15 mm ogrzewanej zewnętrznie za pośrednictwem płaszcza grzejnego 7 do temperatury 400°C. Spadające krople wody nie stykają się z gorącymi ściankami rury kwarcowej pionowej 6, ale podczas przelotu ulegają częściowemu odparowaniu. Wytworzona w ten sposób para wodna jest porrywana przez strumień gazu obojętnego nośnego na przykład azotu, doprowadzonego przez wlot 8 z prędkością 0,2 litra na minutę i wraz z nim kierowana jest do utleniania w piecu 10 monokrystalicznego krzemu w formie płytek. Część nieodparowanej wody zawracana jest do obiegu zamkniętego przez zamknięcie hydrauliczne 11.

Utleniania dokonuje się w temperaturze 1200°C w rurze kwarcowej reakcyjnej podwójnej (rura w rurze) o długości 1500 mm o jej średnicach zewnętrznych 40 mm i 30 mm, umieszczonej w wyżej wymienionym piecu oporowym grzejnym w jego strefie grzejnej o długości około 200 mm, którego długość całkowita wynosi 850 mm i średnica 50 mm.

Do jednorazowego procesu utleniania w wyżej opisanych warunkach używa się 10 płytek monokrystalicznego krzemu o średnicy 20 mm i grubości 0,5 mm każda z nich. Produktem tego procesu utleniania są płytki monokrystalicznego krzemu, pokryte warstwą dwutlenku krzemu  $\text{SiO}_2$  (dielektryka) o składzie stechiometrycznym, gdy na jeden atom krzemu w warstwie przypadają dwa atomy tlenu.

W wyniku utleniania tych płytek w czasie około 120 minut grubość warstwy dwutlenku krzemu  $\text{SiO}_2$  na płytce monokrystalicznego krzemu wynosi około 0,5 mikrometra.

Główne zastosowanie sposobu i urządzenia według wynalazku może znajdować w wytwarzaniu przyrządów półprzewodnikowych w mikroelektronice.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania warstwy dwutlenku krzemu na płytkach monokrystalicznego krzemu na drodze jego utleniania parą wodną w obecności gazu obojętnego w temperaturze około 1200°C, przy czym parą wodną wytwarza się przez odparowanie wody krążącej w wymuszonym obiegu zamkniętym wody, **znamienny tym**, że część strumienia wody krążącej odprowadza się kroplami i spadające swobodnie krople poddaje się częściowemu odparowaniu, a uzyskaną parą wodną kieruje się do utleniania monokrystalicznego krzemu.

2. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1, zawierające zbiornik gazu obojętnego pod ciśnieniem, saturator z wodą dejonizowaną, grzejnik zewnętrzny, podgrzewający tę wodę dejonizowaną w tym saturatorze, przez który przechodzi gaz obojętny nośny dla nasycenia parą wodną, odprowadzaną do utleniania monokrystalicznego krzemu w piecu, **znamienne tym**, że składa się z pompy (1), ze znanego dejonizatora (2) i sondy (3) do

pomiaru rezystancji wody, stanowiące elementy obwodu zamkniętego, w którym krąży woda dejonizowana oraz z dozownika w postaci kranu (4) zakończonego kapilarą (5) trwale połączoną z rurą kwar-

cową pionową (6) z płaszczem grzeijnym (7) i zaopatrzoną we wlot (8) gazu obojętnego nośnego i w wylot (9) do znanego pieca (10) tego gazu, a u dołu w zamknięcie hydrauliczne (11).

