



УКРАЇНА

(19) UA (11) 64602 (13) C2
(51) МПК (2006)
C30B 15/00
C30B 29/42 (2007.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ АРСЕНІДУ ГАЛІЮ

1

(21) 2003076607
(22) 15.07.2003
(24) 15.03.2007
(46) 15.03.2007, Бюл. № 3, 2007 р.
(72) Ковтун Геннадій Прокопович, Щербань Олексій Петрович, Ніколаєнко Юрій Єгорович
(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР "ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"
(56) SU 1809847, A3, 15.04.93
SU 970906, A1, 15.06.91
RU 2054495, C1, 20.02.96
US 4483735, A, 20.11.84

2

(57) Спосіб одержання монокристалів арсеніду галію, який включає розплавлення полікристалічного матеріалу під шаром герметизуючого флюсу, що містить вологу, в атмосфері високочистого інертного газу та витягування монокристалу з розплаву на затравку, який **відрізняється** тим, що перед витягуванням монокристалу з розплаву здійснюють вертикальну спрямовану кристалізацію розплаву у напрямку до флюсу із швидкістю 0,008...0,3 мм/хв з одночасним обертанням тигля з розплавом із швидкістю 5...15 об/хв.

Винахід має відношення до технології одержання монокристалів напівпровідникових матеріалів з рідинною герметизацією розплаву і може бути використаний в кольоровій металургії й електронній промисловості при одержанні монокристалів для виготовлення мікроелектронних приладів.

В останні роки спостерігається швидке зростання виробництва напівізолюючого арсеніду галію, широко використовуюваного як підкладка при виготовленні надшвидких інтегральних схем (НШІС) і різних приладів. Основний обсяг світового виробництва напівізолюючого арсеніду галію приходить на частку "нелегованого" матеріалу, що напівізолюють властивості якого забезпечуються без введення легуючих домішок. З глибоким очищенням від фонових домішок матеріалу, як правило, пов'язують підвищення електрофізичних характеристик монокристалів арсеніду галію, а, отже, і швидкодії схем і приладів, що виготовляються на його основі.

Крім питомого опору, найважливішим параметром напівізолюючого арсеніду галію, який визначає якість матеріалу, є рухливість (μ) носіїв заряду. В даний час як критерій придатності монокристала для виготовлення НШІС, вибрано рухливість носіїв заряду, яка відповідає умові $\mu > 5,0 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Виходячи з цього, пошук нових технологічних прийомів одержання монокристалів арсеніду галію високої чистоти, а, отже, і високих

електрофізичних характеристик матеріалу, залишається актуальним.

Відомі способи вирощування монокристалів арсеніду галію з рідкої фази з застосуванням попереднього очищення розплаву перед витягуванням монокристалів з того ж розплаву.

Відомий спосіб одержання монокристалів арсеніду галію, що включає розплавлення вихідного завантаження полікристалічного матеріалу під шаром оксиду бора, що містить вологу, в атмосфері газу і витягування монокристалу з розплаву на затравку (авт. свід. СССР №1824956; C30B15/00, 29/42; 1995) [1]. Перед витягуванням монокристалу проводять продувку розплаву азотом із вмістом води 0,5-0,8 об.% і витратою 0,8-1,2 л азоту на 1 кг арсеніду галію. При цьому підвищується вихід придатного за рахунок очищення розплаву від домішок, які утворюють окисли елементів.

Проте при здійсненні відомого способу не відбувається очищення від домішок, які не утворюють окисли елементів. Поряд з цим, газоподібний азот крім вологи містить шкідливі сполуки, що містять вуглець, (в азоті, який має марку особливої чистоти концентрація таких сполук у перерахунок на CO_2 складає $1 \cdot 10^{-3}\%$), які при розкладенні ведуть до забруднення розплаву вуглецем і, як наслідок, до погіршення електрофізичних параметрів одержуваних монокристалів.

Відомий спосіб отримання монокристалів ар-

(13) C2

(11) 64602

(19) UA

сеніду галію, обраний як прототип (патент РФ №1809847; С30В15/00, 29/40, 1993) [2]. Спосіб включає розплавлення первинного завантаження полікристалічного матеріалу під шаром герметизуючого флюсу, що містить вологу, в атмосфері високочистого інертного газу та витягування монокристалу з розплаву на затравку. При цьому витягування монокристалу арсеніду галію ведуть після додаткового очищення на стадії синтезу кришталевого матеріалу із витримкою у перегрітому до $(1250...1270)^{\circ}\text{C}$ стані 10...15хв. та охолодженням до $(1100...1150)^{\circ}\text{C}$ із швидкістю $300...320^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Внаслідок такої обробки окисли, які утворюються через взаємодію вологи, яка міститься у флюсі, та домішок (у тому числі й тугоплавких), розчинених у розплаві, екстрагуються з розплаву арсеніду галію до флюсу.

Така обробка дозволяє зменшити сумарний вміст домішок і збільшити рухливість носіїв заряду.

Проте об'ємна кристалізація, яку проводять у відомому [2] способі не забезпечує повного видалення з розплаву домішок та їх окислів тому, що відбувається спонтанна кристалізація у всіляких напрямках. Отже, розподіл домішок відбувається не тільки до рідинного флюсу, а й до об'єму рідинного розплаву.

В основу винаходу поставлено завдання створити такий спосіб отримання монокристалів арсеніду галію, який у порівнянні зі способом, обраним як прототип, дозволяв би підвищити чистоту монокристалів арсеніду галію, а, отже, підвищити їх електрофізичні параметри.

Поставлене завдання вирішується у способі отримання монокристалів арсеніду галію, який включає розплавлення первинного завантаження полікристалічного матеріалу під шаром герметизуючого флюсу, що містить вологу, в атмосфері високочистого інертного газу та витягування монокристалу з розплаву на затравку. Згідно з винаходом перед витягуванням монокристалу з розплаву здійснюють вертикальну спрямовану кристалізацію розплаву у напрямку до флюсу із швидкістю $0,008...0,3\text{мм}/\text{хв}$. з одночасним обертанням тигля з розплавом із швидкістю $5...15\text{об}/\text{хв}$.

Відомо, що механізм очищення при спрямованій кристалізації побудований в основному на різниці розчинності домішок у твердій та рідинній фазах. Елементарні домішки та створювані при взаємодії із флюсом, що містить вологу, (наприклад оксидом бору) їх окисли, що мають коефіцієнт розподілу $K < 1$, будуть підштовхуватися до розплаву. При руху фронту кристалізації у напрямку до герметизуючого розплав шару флюсу, температура кристалізації якого значно нижче температури кристалізації арсеніду галію, такі домішки будуть розподілятися у рідинний флюс. Обертання тигля зі швидкістю $5...15\text{об}/\text{хв}$. у процесі спрямованої кристалізації розплаву сприяє перемішуванню розплаву та вирівнюванню у ньому температурного поля, що веде до формування макроскопічного фронту кристалізації, який близький до плоского. Це посилює ефективність очищення.

При швидкості обертання тигля менш $5\text{об}/\text{хв}$. неконтрольовані температурні флуктуації у розплаві не усуваються повністю, що перешкоджає

очищенню. При швидкості обертання більш $15\text{об}/\text{хв}$. виникають нестабільності, спричинені силами Коріоліса, які збільшуються.

При швидкостях спрямованої кристалізації більш $0,3\text{мм}/\text{хв}$. ефективний коефіцієнт розподілу наближається до одиниці і, отже, розподіл домішок між твердою та рідинною фазами у цьому випадку будуть незначним.

При швидкостях спрямованої кристалізації менш $0,008\text{мм}/\text{хв}$. чистота одержуваних монокристалів не підвищувалась через збільшення часу контактування розплаву арсеніду галію з матеріалом тигля, а також можливої появи у розплаві домішок із оснащення ростової установки та теплового вузла.

При швидкостях спрямованої кристалізації менш $0,3\text{мм}/\text{хв}$. ефективний коефіцієнт розподілу наближається до одиниці і, отже, розподіл домішок між твердою та рідинною фазами у цьому випадку будуть незначним.

Для здійснення пропонованого способу використовували стандартну схему пристрою вирощування напівпровідникових монокристалів за методом Чохральського з рідинною герметизацією розплаву.

Спосіб здійснювали так. До тигля з нітриду бору завантажували арсенід галію поперед синтезований з високочистих первинних галію чистотою 6N та миш'яку марки ОСЧ 17-4. Маса завантаження складала $1,2\text{кг}$. У тиглі розміщували також окис бору (B_2O_3) у кількості $0,25\text{кг}$ із вмістом вологи $0,5...1,0\text{мас.}\%$. Тигель із таким завантаженням розміщували у тепловому вузлі установки вирощування монокристалів. Камеру установки відкачували до тиску не більш $0,6\text{Па}$. Після продування камери високочистим аргонem у ростовій камері створювали тиск 10кПа . Розплавлене завантаження витримували на протязі 30хв. при одночасному обертанні штока тигля із швидкістю $10\text{об}/\text{хв}$. Потім вмикали механізм переміщення штока тигля униз із швидкістю $0,1\text{мм}/\text{хв}$. При заданій швидкості вертикальної спрямованої кристалізації чистота арсеніду галію не зменшувалась. Витягування здійснювали на величину висоти розплаву у тиглі. Установка має точне регулювання та індикацію швидкостей обертання і переміщення нижнього та верхнього штоків.

Після завершення процесу вертикальної спрямованої кристалізації тигель піднімали до первинного стану, кристал розплавляли ті витримували 10 хв. Монокристалічну затравку опускали до розплаву, проводили затравлення і здійснювали витягування монокристалу арсеніду галію із швидкістю, яка дорівнювала швидкості попередньої спрямованої кристалізації розплаву. Діаметр отриманих монокристалів складав 50мм .

Експериментально встановлено, що такий прийом попередньої спрямованої кристалізації розплаву сприяє додатковому його очищенню як від утворюваних у рідинному розплаві окислів, так і розчинених у ньому домішок. Це веде до підвищення чистоти вирощуваних напівізольюючих монокристалів арсеніду галію і підвищення рухливості носіїв заряду вирощених монокристалів. Так частка монокристалів, вирощених пропонованим способом, яка мала сумарний вміст домішок менш

$1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ та рухливістю заряду $\mu > 5000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, складала 60...70%.

У таблиці наведені відомості про чистоту та рухливість носіїв заряду монокристалів арсеніду галію, отриманих пропонованим способом після

вертикальної спрямованої кристалізації розплаву в інтервалі швидкостей 0,005...0,5 мм/хв. та обертанні штоку тигля із швидкістю 10 об./хв. у порівнянні із способом описаним у [2].

Таблиця

Матеріал	Швидкість кристалізації, мм/хв.	Сумарний вміст домішок, см^{-3}	Рухливість заряду, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
Монокристали арсеніду галію [2]		$1,20 \cdot 10^{15}$	4598
		$1,25 \cdot 10^{15}$	4596
Пропонований спосіб	0,005	$> 1,0 \cdot 10^{15}$	4850
	0,008	$< 1,0 \cdot 10^{15}$	5880
	0,013	$< 1,0 \cdot 10^{15}$	5900
	0,3	$< 1,0 \cdot 10^{15}$	5700
	0,5	$> 1,0 \cdot 10^{15}$	4630

Таким чином, з наведених даних випливає, що використання пропонованого способу забезпечує у порівнянні із способом, обраним як прототип, більш високу чистоту отримуваних монокристалів, а, отже, більш високі їх електрофізичні параметри.