

Винахід, що заявляється, відноситься до технології отримання напівпровідникових та особливо чистих матеріалів, а саме до технології вирощування монокристалів карбіду кремнію (алманітів) високої якості до складу яких входять: кремній, який має рідку фазу і вуглець, який не має рідкої фази.

Карбід кремнію є надзвичайно перспективним матеріалом, завдяки наявності великої кількості політипів (більше 100), високій дрейфовій швидкості носіїв струму, має широкий діапазон забороненої зони (від 2,2eV для кубічного 3C-SiC до 3eV - гексагональна модифікація). Високий термічний коефіцієнт розширення, твердість (9,5 по шкалі Мосса) ближча до твердості алмаза (10), високий коефіцієнт заломлення (2,65), висока радіаційна стійкість дозволяють застосовувати його не тільки в напівпровідниковому приладобудуванні, але і в оптиці, порошковій металургії, ядерній і космічній техніці.

Висока дрейфова швидкість носіїв струму відкриває широкі можливості застосування цього матеріалу для створення приладів, працюючих в міліметровому і субміліметровому діапазонах при високих рівнях потужності.

Відомо декілька способів одержання монокристалів карбіду кремнію високої чистоти. Це:

- CVD (хімічне осаджування парів) - метод, в якому реактивні гази введені у відповідний пристрій, формують кристали карбіду кремнію на відповідній підложці (патент ФРН, №2253411, 1977);

- вирощування із рідкої фази (Дмитрієв В.А. Карбід-кремнієві структури, що одержані рідкофазною емісією, Листи вЖТФ, 1985, т.II, стор.238-241).

- Найбільш поширеним способом вирощування монокристалів карбіду кремнію є сублімація із парової фази (Leiy... Patent USA №2854364), лише останнім часом суттєво удосконаленим Таїровим Ю.М. та Цветковим В. "Основні принципи вирощування монокристалів карбіду кремнію різних політипів", Jurn. of Crystal Growth 52 (1981) p.146-150 та Robert F. Carter I.I інші.(патент США №RE34,861, 1995).

Всі згадані вище способи мають суттєвий недолік. В них спочатку вирощується порошок полікристалічного карбіду кремнію, а потім сублімацією із цього порошка вирощують монокристали (див. фіг.1).

На фіг.1 - тигель із графіту, або карбіду кремнію - 1; затравка карбіду кремнію - 2; полікристалічний карбід кремнію - 3.

Відомі також способи вирощування монокристалів карбіду кремнію прямим синтезом із кремнію і вуглецю (Таїров Ю.М. та Цветков В. і інші), який дозволяє отримувати окремі монокристали карбіду кремнію, причому їх синтез і ріст практично не керовані.

Недоліком вказаного пристрою є те, що в ньому можна лише вирощувати монокристали мошаніту з готового порошку полікристалів карбіду кремнію. Сам же порошок полікристалів карбіду кремнію необхідно одержувати в окремих посудині, потім перезавантажувати його в синтезатор-кристалізатор. Це призводить до неминучого попадання неконтрольованих домішок, які важко виключити. У відомому пристрої можна вирощувати одночасно лише один монокристал. Все це крім того ускладнює і здорожчує процес одержання монокристалів мошаніту.

Технічне завдання - створення способу вирощування монокристалів карбіду кремнію алманіту, та пристрою для його здійснення, шляхом вирощування монокристалів карбіду кремнію прямим синтезом з кремнію і вуглецю, з використанням надлишкових парів кремнію, досягнення керованого вирощування одночасно великої кількості монокристалів карбіду кремнію бажаного політипу та заданих якісних показників, та створення пристрою для здійснення вказаного способу, шляхом використання однієї робочої зони без перезавантажень, добитися високих показників по чистоті і якості монокристалів.

Алманіт - це монокристали особливо чистого карбіду кремнію із вмістом домішок $5 \times 10^{15} - 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, який має біля основи грань у вигляді багатогранника (наприклад, шестигранника, характерного для політипу 6H і багато дзеркальних граней, розташованих під різними кутами до осі росту кристалу, причому ці кути поступово збільшуються до 90° , а потім зменшуються, в результаті чого, кристали приймають різноманітні форми - форму кулі, формуюйця, і інші, які вирощують в глибокому вакуумі ($10^{-5} - 10^{-6} \text{ мм.рт.ст.}$)

Поставлене технічне завдання вирішується способом вирощування монокристалів карбіду кремнію алманіту, який полягає у тому, що монокристали карбіду кремнію вирощують із особливо чистих кремнію і вуглецю (вміст домішок не більше $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, причому кремній використовують у вигляді розплаву, нагрітого до температури випаровування (1750°C), а вуглець у вигляді графіту з якого виготовлені всі деталі синтезатора, кришка синтезатора, кристалізатор і тигель з розплавом кремнію, нагрітих до температури синтезу (біля 2000°C) карбіду кремнію, при цьому для формування зародків в заданих місцях на внутрішній поверхні синтезатора механічним шляхом створюють голкоподібні піраміди (фіг.2) На вістрі голкоподібних пірамід перш за все зароджуються затравки, а потім на них ростуть монокристали майже перпендикулярно до площини основи пірамід (фіг.3). При цьому спостерігається ріст монокристалів алманіту як на затравках, розташованих на внутрішній стінці кристалізатора, так і на зернах графіту, при цьому на зовнішній поверхні стінки кристалізатора ростуть монокристали, навколо котрих росте фон із полікристалічного карбіду кремнію, а на внутрішніх стінках кристалізатора, монокристали ростуть без полікристалічного фону.

Кристалізатор виконується у вигляді багатогранної (найчастіше шестигранної) піраміди, що зібрана з однакових пластин, причому в одній грані закріплюється по 2 графітові пластини, на яких на зовнішніх сторонах також механічним шляхом сформовані піраміди, крок між якими повинен бути вдвічі більшим, ніж величина вирощуваного монокристалу.

Найбільш широке розповсюдження при одержанні монокристалів карбіду кремнію мошаніту одержав модифікований спосіб Лелі (патент США №RE34,861, 1995), обраний прототипом, за яким осадженням у замкнутій системі одержують монокристали з парів карбіду кремнію, нагрітого до температури випару, який, у свою чергу, одержують прямим синтезом із кремнію і вуглецю або CVD методом.

Цей спосіб, як і інші, зазначені вище способи, передбачають двох-ступеневий процес одержання монокристалів карбіду кремнію. Спочатку одержують порошок або зерна полікристалічного карбіду кремнію, поміщають їх у графітову посудину (синтезатор-кристалізатор), де нагрівають полікристали до пароподібного стану. На кришці посудини закріплюють підложку-зародок, що має температуру трохи нижчу від температури нагрітих зерен (порошку) карбіду кремнію. Пари карбіду кремнію піднімаються до підложки, осідають на ній, за

рахунок чого і відбувається вирощування кристалів. Температура нагрівання полікристалічного карбіду кремнію при цьому повинна бути не нижче 2250°C в атмосфері аргону при тиску не менше 10мм рт.ст. (див.також фіг.1).

Такий двохступеневий спосіб одержання монокристалів має ряд недоліків:

- необхідно мати окрему установку для одержання полікристалічного карбіду кремнію високої чистоти. При вийманні цих кристалів і завантаженні в установку для вирощування монокристалів карбіду кремнію мошаніту важко виключити появу неконтрольованих домішок;

- при високих (більше 2250°C) температурах кремній випаровується швидше, ніж випаровується карбід кремнію. У результаті цього в зоні росту монокристалів відбувається збагачення парів карбіду кремнію вуглецем. Це призводить до того, що вільний вуглець попадає на підложку, утворюючи так звані, включення графіту;

- графіт високої чистоти, з якого виготовляють посудину для вирощування монокристалів карбіду кремнію, завжди містить ряд неконтрольованих домішок, особливо атомів тугоплавких металів. При температурах більше 2250°C ці метали випаровуються, забруднюючи монокристали. При цьому вони не тільки призводять до появи матовості кристала, але і часто до зриву монокристалічності, наявності дислокації та інших дефектів кристалічної решітки;

- наявність атмосфери інертного газу завжди спричиняє присутність домішок, що входять в особливо чистий аргон, нехай навіть у незначних (<5ppm) кількостях, і істотно впливають на параметри монокристалів, у тому числі, на їх електричної і оптичні властивості.

Крім того, вказаний спосіб передбачає роботу тільки з однією підложкою - зародком, а не з кількома одночасно. У відомому способі неможливо одержання зародків, на яких надалі можна було б нарощувати монокристали. Температура сублімації карбіду кремнію дуже висока ($2250-2650^{\circ}\text{C}$). Для одержання таких високих температур необхідні великі витрати енергії.

Відомий також пристрій для одержання монокристалу карбіду кремнію мошаніту, що містить синтезатор-каталізатор і розміщений у його нижній частині тигель для полікристалічного карбіду кремнію, який виготовлений з графіту (див.патент США №RE34,861, 1995).

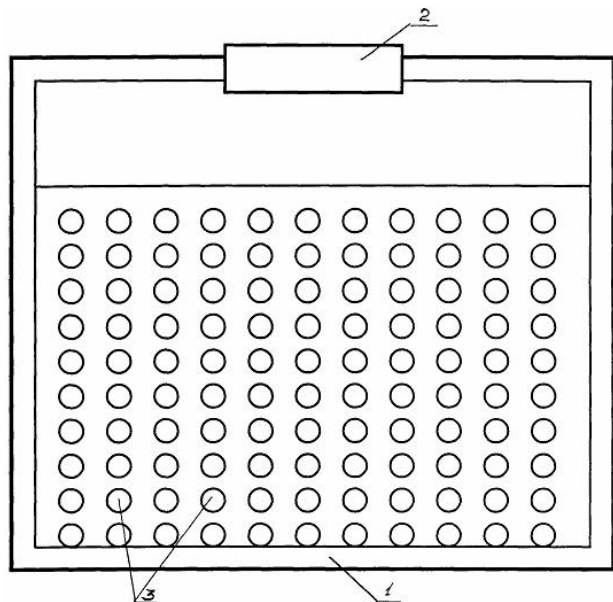
Для прискорення вирощування монокристалів на вершинах пірамід сформованих на зовнішній і внутрішній поверхнях кристалізатора закріплюють зародки, на яких потім нарощують монокристали.

Основна частина монокристалів великих розмірів вирощується на внутрішніх поверхнях кристалізатора, оскільки саме в цих місцях майже не росте полікристалічний шар карбіду кремнію.

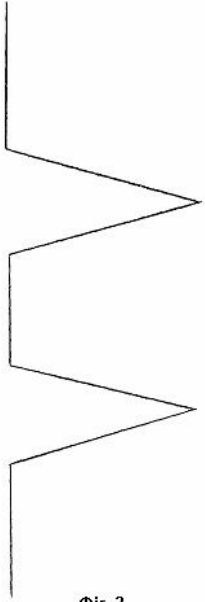
Одночасно з вирощуванням монокристалів карбіду кремнію в зоні з радіальним градієнтом температур вирощують монокристали на дисках, які закріплюють всередині піраміди де є осьовий градієнт температур (фіг.3).

На фіг.3 показано розташування дисків всередині піраміди, де 1 - диски, 2 - монокристали. На поверхні дисків також сформовані піраміди, на вістрях яких розташовують зародки для вирощування монокристалів.

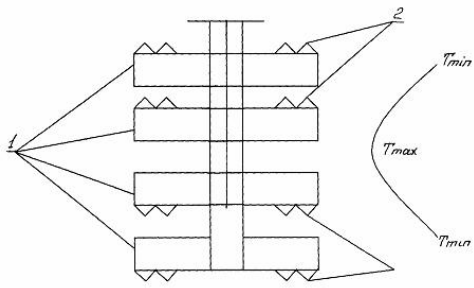
Технічний результат - створено спосіб вирощування монокристалів карбіду кремнію алманіту, досягнуто керованого вирощування одночасно великої кількості монокристалів карбіду кремнію бажаного політипу та заданих якісних показників, створено пристрій для здійснення вказаного способу, в якому використовується одна робоча зона без перезавантажень, досягнуто високих показників по чистоті і якості монокристалів.



Фиг. 1



Φir. 2



Φir. 3