

Винахід відноситься до технології одержання напівпровідникових і чистих матеріалів, зокрема, до технології вирощування монокристалів карбіду кремнію з рідкокофазного кремнію і вуглецю, що не має рідкої фази.

Карбід кремнію є дуже перспективним матеріалом завдяки наявності великої кількості політипів, високої дрейфової швидкості носіїв струму, широкому діапазону значень забороненої зони від 2,2eV для кубічної Р-1С модифікації до 3eV для гексогональної А-51С модифікації, високому термічному коефіцієнту, високій твердості і теплопровідності, низькій діелектричній сталій, високому коефіцієнту заломлення, високій радіаційній стійкості і стійкості до впливу високих температур.

Унікальні фізичні властивості цього матеріалу дозволяють застосовувати його не тільки в напівпровідниковій техніці, оптиці, порошковій металургії, ядерній і космічній техніці, але й у ювелірній промисловості.

Найбільш близьким по своїм характеристикам до монокристалів, що заявляються, є політип карбіду кремнію - монокристали мошаніту, що по своїм параметрам є найбільш близьким до алмаза, поступаючись останньому тільки у твердості і перевершуючи його по показнику заломлення, дисперсії, блиску (див., наприклад, Балицкий В.С., Лисицина Е.Е. Синтетические аналоги драгоценных камней., Москва, изд-во «Недра», 1981г.). Монокристали карбіду кремнію мошаніту отримують шляхом осадження парів карбіду кремнію. Вони мають форму шестигранника на вершині і шість бокових площин-граней, а кількість неконтрольованих домішок в них не досягає менше ніж  $10^{17}$ - $10^{18}$  см<sup>-3</sup>.

Недоліком відомих монокристалів карбіду кремнію мошаніту є те, що в окремих випадках використання в техніці і ювелірній промисловості його вищевказані характеристики є недостатньо високими. Причиною цього є ще досить високий рівень неконтрольованих домішок, що містяться в ньому ( $10^{17}$ - $10^{18}$  см<sup>-3</sup>). Наявність тільки шести бокових граней, що розміщені паралельно, знижує показники блиску.

Відомі кілька способів одержання монокристалів карбіду кремнію. Це CVD (хімічне осадження пару) метод, метод вирощування монокристалів з рідкої фази (див. патент ФРН 2253411, 1977).

Найбільш широке поширення при одержанні монокристалів карбіду кремнію мошаніту одержав модифікований спосіб Лелі (див., наприклад, патент США № RE34861, 1995р., прототип), у якому осадженням в замкнутій системі одержують монокристали з пару 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 двохступінчастий спосіб одержання монокристалів карбіду кремнію. Спочатку одержують порошок або зерна полікристалічного карбіду кремнію, а потім їх розташовують у графітовій посудині (синтезаторі-кристалізаторі), у якій нагрівають полікристали до одержання пару карбіду кремнію. На кришці посудини закріплюють підкладку-зародок, що знаходиться при температурі трохи нижче температури нагрітих зерен (порошку) карбіду кремнію. Пари карбіду кремнію піднімаються до підкладки, 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.

Такий двохступінчастий спосіб одержання монокристалів має ряд недоліків:

- необхідно мати окрему установку для одержання полікристалічного карбіду кремнію високої чистоти. При виїмці 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 пару карбіду кремнію вуглецем. Це призводить до того, що вільний вуглець попадає на підкладку, 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 й інших дефектів кристалічної ґратки.

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

Крім того відомий спосіб припускає роботу з однією підкладкою-зародком, а не з декількома одночасно, що різко знижує продуктивність способу. У відомому способі неможливо одержання зародків, на яких би надалі можна було б вирощувати монокристали. Температура сублімації карбіду кремнію дуже висока (2250-2650°C). Для одержання таких високих температур необхідні великі витрати енергії.

Відомий пристрій для одержання монокристалу карбіду кремнію мошаніту, що містить синтезатор-кристалізатор і розміщений у його нижній частині тигель для полікристалічного карбіду кремнію, які виконані з графіту (див., наприклад, патент США № RE34861, 1995р.).

Недоліком відомого 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 окремій посудині, а 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.

Задачею винаходу є вирощування нового монокристала карбіду кремнію алманіт з поліпшеними якісними характеристиками за рахунок зменшення в ньому кількості технологічних домішок, що попадають з поверхні кристалізатора, а також з рахунок зміни форми ґратки монокристала.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що монокристали карбіду кремнію алманіт, що отримані шляхом осадження парів карбіду кремнію і мають форму шестигранника на вершині та містять

неконтрольовані домішки, додатково мають велику кількість бокових дзеркальних площин, орієнтованих під різними кутами до осі зростання кристалів, а кількість неконтрольованих домішок в них не перевищує  $10^{15}$ - $10^{16}\text{см}^{-3}$ .

Задачею винаходу є створення способу одержання монокристалів карбіду кремнію алманітів, у якому за рахунок зміни послідовності і режиму виконання операцій способу забезпечують зниження кількості домішок в одержуваному монокристалі, змінюють форму кристалічної ґратки і, відповідно, поліпшують його якісні характеристики.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що в способі одержання монокристалів карбіду кремнію алманіт шляхом сублімації і осадження пару карбіду кремнію на підкладку-зародок, розміщений на кришці синтезатора-кристалізатора в замкнутому об'ємі, осадження пару карбіду кремнію здійснюють одночасно з прямим синтезом карбіду кремнію із вуглецю, що випаровується зі стінок графітового синтезатора, і кремнію, який постійно присутній в об'ємі синтезатора за рахунок випаровування його з розплаву чистого кремнію, що знаходиться в тиглі, розташованому в об'ємі синтезатора і нагрітому до температури випаровування кремнію в вакуумі вище  $10^{-4}\text{мм.рт.ст.}$ , причому осадження пару та синтез карбіду кремнію здійснюють за умови:

$$T_c > T_k > T_p$$

де:  $T_c$  - температура частини синтезатора-кристалізатора, де здійснюється синтез карбіду кремнію;

$T_k$  - температура частини синтезатора-кристалізатора, на якій закріплена підкладка-зародок;

$T_p$  - температура розплаву кремнію,

при цьому температура випаровування нагрітого кремнію повинна бути не вище за температуру його кипіння, а вирощування кристалів здійснюють до припинення випару кремнію.

Додатковою відміною є те, що до початку процесу одержання монокристалів синтезатор-кристалізатор і графітові елементи, які містяться в ній, піддають відпалу у вакуумі не нижче  $10^{-4}\text{мм.рт.ст.}$  при температурі вище  $2250^\circ\text{C}$  протягом не менше 20 годин.

Другою додатковою відміною є те, що осадження пару карбіду кремнію здійснюють на підкладку з графіту, заповнену в заданому порядку зародками.

Задачею винаходу є створення пристрою для одержання монокристалів карбіду кремнію в який, для зменшення кількості домішок і спрощення процесу одержання кристалів, додані елементи, що дозволяють одночасно робити синтез карбіду кремнію й осаджувати його з утворенням монокристалів карбіду кремнію і забезпечити необхідний режим протікання процесів, що також дозволяє одержати монокристали карбіду кремнію з меншою кількістю домішок.

Поставлена задача вирішується в пристрої для одержання монокристалів карбіду кремнію, що містить виконані з вуглецю синтезатор-кристалізатор і розміщений у його нижній частині тигель, у якому синтезатор виконаний як щільно закрита кришкою циліндрична труба, усередині якої розташований кристалізатор для розміщення на ньому зародків кристалів, при цьому синтезатор-кристалізатор розташований усередині нагрівача вакуумної установки, а тигель призначений для розміщення в ньому чистого кремнію.

Додатковою відміною є те, що синтезатор-кристалізатор з тиглем установлений з можливістю обертання навколо своєї осі.

Другою додатковою відміною є те, що синтезатор-кристалізатор містить додатковий тримач кристалів, який розміщений коаксіально з циліндричною трубою.

Третьою додатковою відміною є те, що зародки кристалів розміщені на закріплених на кристалізаторі пластинах, які розташовані як паралельно осі обертання синтезатора-кристалізатора так і перпендикулярно до неї. Четвертою додатковою відміною є те, що загальна маса кристалізатора, пластин та кришки така, що під її вагою кришка щільно прилягає до циліндричної труби, а труба до тигля для зменшення виходу парів кремнію та карбіду кремнію з об'єму синтезатора-кристалізатора.

У заявленому винаході одночасно відбувається синтез карбіду кремнію і осадження його на поверхню синтезатора з утворенням зародків, які потім розростають до заданих розмірів. Це не вимагає перенесення синтезованого карбіду кремнію в установку для одержання монокристалів карбіду кремнію, що знижує можливість появи додаткових домішок у карбіді кремнію. Температура синтезу і вирощування кристалів не перевищує  $2250^\circ\text{C}$ . При такій температурі нагрівання графіту різко знижується вихід з нього неконтрольованих домішок. Підтримка вакууму в установці для інтенсивного випару кремнію виключає застосування коштовного особливо чистого аргону і, як наслідок, появу неконтрольованих додаткових домішок. Наявність надлишкового пару карбіду кремнію в замкнутому об'ємі посудини, у якій вирощуються монокристали, призводить до виключення утворення вуглецевих включень в кристали.

Крім того, в початковий момент, коли ще немає пару карбіду кремнію, надлишкові пари кремнію розтрапляють поверхню підкладки до появи на поверхні реальної структури кристала. На цю поверхню потім при більш високій температурі осаджується карбід кремнію. Таке розтравлення поверхні в початковий момент вирощування дозволяє зупинити процес росту кристалів, розкрити установку, проаналізувати результати вирощування, потім завантажити кристали в синтезатор і продовжити вирощування. Наявність надлишкового пару кремнію, особливо в перші хвилини вирощування, призводить до того, що практично на всій поверхні графіту усередині замкнутого об'єму утворюються зародки, причому до 50% з них виростають абсолютно прозорими і правильною шестигранної (гексогональної) форми. У випадку, якщо в замкнутий об'єм помістити підкладку з графіту, заповнену в заданому порядку зародками, то в процесі вирощування всі зародки будуть розрощуватись, зберігаючи первісну форму.

Зміна надлишкового тиску пару кремнію призводить до зміни поперечного та подовжного градієнта температур. Це змінює швидкість та кут нахилу росту бокових граней, що дозволяє одержати монокристали з великою кількістю бокових дзеркальних площин з різним кутом нахилу до осі зростання монокристалу, що, в свою чергу, підвищує показники блиску монокристалів алманіт.

Для порівняльної характеристики алмаза, мошаніту і пропонованого монокристала карбіду кремнію алманіту в таблиці приведені кількісні показники.

Таблиця

Кристал	Показник заломлення	Блиск, %	Дисперсія	Твердість по шкалі Моса	Щільність, Г/см <sup>3</sup>	Вміст домішок, см <sup>13</sup>
Алмаз	2,42	17,2	0,044	10	3,52	
Мошаніт	2,65-2,69	20	0,104	9,25	3,21	10 <sup>17</sup> -10 <sup>18</sup>
Алманіт	2,7-2,72	21	0,083	9,5	3,4	10 <sup>15</sup> -10 <sup>16</sup>

Властивості кристала визначаються будовою його кристалічної ґратки. І чим ближче ця будова до ідеальної форми, тим ближче будуть наблизитися його властивості (при відсутності домішок) до потенційно можливих. Саме зниженням вмісту домішок на 2,3 (і більше) порядки в пропонованому монокристалі алманіті, насамперед, можна пояснити суттєву різницю у відмінності їх (мошаніту й алманіту) кількісних характеристик.

Якісною характеристикою алманіту є його гексогональна форма, що зберігається по мірі росту кристала та наявність великої кількості дзеркальних граней, розміщених під різними кутами до вісі росту кристалу. Запропонована технологія при її подальшому удосконалюванні дозволить одержувати й інші політипи цього монокристала (кубічну, ромбоєдричну та ін.), а також одержувати монокристали різного кольору за рахунок введення різних спеціальних домішок в розплав кремнію.

Сутність винаходу пояснюється кресленням, на якому схематично зображена установка для одержання монокристалів карбіду кремнію.

Пристрій для реалізації способу включає вакуумну камеру 1, нагрівач 2, синтезатор 3, кристалізатор 4, тигель 5, розплав кремнію 6, зародки 7, тримач кристалізатора 8, шток 9, екрани 10,11,12 (відповідно бічний, стельовий і донний). Синтезатор 3, виготовлений як циліндрична труба, у нижній частині якої розміщують тигель 5 із кремнієм. Зверху синтезатор 3 щільно закритий кришкою для того, щоб при нагріванні вихід пару із синтезатора був мінімальним.

Усередині синтезатора розташовують кристалізатор 4, на якому розміщують зародки 7 для вирощування монокристалів карбіду кремнію. Синтезатор 3 розташовують усередині нагрівача вакуумної установки 1 і закріплюють на штоку 9, що забезпечує обертання синтезатора 3 навколо його осі.

Спосіб і пристрій реалізовані у вакуумній печі «Редмет - 30м», у якій вирощують кристали карбіду кремнію різних розмірів і форми, одержують зародки і роблять розрощування зародків до одержання монокристалів заданих розмірів. Для створення вакууму 10<sup>-4</sup>-10<sup>-5</sup> мм рт. ст. в установку додатково вмонтований дифузійний насос з азотною пасткою. Для досягнення необхідної температури навколо нагрівача поміщений додатковий тепловий екран з пенококсу, попередньо відпаленого у вакуумі при температурі >2250°C. Розміри нагрівача печі: внутрішній діаметр 300мм, висота 600мм. Синтезатор 3 діаметром 260мм, висотою 500мм виготовлений із графіту марки МГ-1-ОСЧ. Тигель 5 діаметром 200мм і висотою 110мм установлений на графітовому штоку 9 через диск, виготовлений з пенококсу. Тигель 5 на штоку 9 установлюється кооксіально стосовно нагрівача. У нижній частині печі шток 9 з'єднаний із пристроєм обертання. Зверху в тигель 5 засипають шматки кремнію високої чистоти. У даному випадку завантаження складало 2кг. Зверху на тигель 5 установлюється циліндричний синтезатор 3. Усередині синтезатора 3 міститься кристалізатор 4 із розміщеними на ньому зародками 7. Кристалізатор 4 закріплюється на осі, прикріпленій до кришки.

Вибором оптимальних величин вакууму і температури у вакуумній камері створюються умови інтенсивного зростання.

Для зменшення впливу неоднорідності теплового поля, що завжди має місце через неоднорідність товщини нагрівача, екранів 10,11,12 і т.д., передбачена можливість обертання навколо своєї осі тигеля 5 і синтезатора 3. Після завантаження тигеля 5 і установки кристалізатора 4 із зародками 7, тиск у камері 1 зменшують до 10<sup>-4</sup>-10<sup>-6</sup> мм.рт.ст. Потім включають нагрівач 2. Збільшуючи струм через нагрівач 2, температуру синтезатора 3 доводять до 2000°C, а температура тигля 5 при цьому не повинна бути вище 1760°C. Спочатку йде випаровування кремнію, який підтраплює зародки 7 і осаджується на стінках синтезатора 3 і кристалізатора 4. В міру підвищення температури нагрівача 2 вуглець випаровується і взаємодіє з парами кремнію, у результаті чого утворюються пари SiC. Таким чином, одержуємо синтез SiC як на зовнішній поверхні синтезатора 3, так і усередині його об'єму. Пари SiC, направляючись до більш холодного кристалізатора 4, осаджуються на зародках 7, що і призводить до розрощування монокристалів. Швидкість росту кристалів за таких умов складає 0,1-0,2мм/годин.

Оскільки відбувається постійне підживлення з'єднання SiC парами рідкофазного кремнію 6 з тигеля 5, процес утворення пару SiC, його випаровування з поверхні синтезатора 3 і осадження на кристалізатор 4 і зародки 7 йде постійно.

Обертання синтезатора 3 створює спірально-видне переміщення як пару кремнію так і пару карбіду кремнію, що забезпечує рівномірний ріст кристалів по периметру кристалізатора 4 і синтезатора 3.

Вирощування монокристалів продовжують доти, поки йде випаровування кремнію. Відсутність надлишкового тиску пару кремнію неприпустимо, тому що почнеться у вакуумі зворотній процес - випаровування карбіду кремнію.

При розрощуванні декількох кристалів на декількох зародках, останні повинні бути розміщені так, щоб при досягненні заданих розмірів вони не заважали росту один одного.

Для забезпечення заданого градієнта температур усередині посудини, у якій відбувається вирощування кристалів карбіду кремнію, допускається введення кооксіально з круглою посудиною додаткового тримача кристалів, на якому відбувається їхнє розрощування.

З огляду на те, що на кристалізаторі 4 може бути встановлено до 2000 зародків 7 і отримано стільки ж кристалів діаметром 3-4мм за 20 годин, продуктивність процесу вирощування монокристалів алманіту істотно

перевищує аналогічний показник прототипу.

Крім того, використання винаходу дозволяє реалізувати додаткові переваги пропонованого способу:

- паралельно з вирощуванням великих кристалів на внутрішній поверхні синтезатора завжди ростуть у великих кількостях (декілька сот штук) зародки правильної форми;
- зменшуються енерговитрати не тільки за рахунок економії використовуваних електроенергії і води, а і за рахунок одночасного росту великої кількості кристалів;
- поліпшуються умови праці, оскільки можна робити завантаження тигеля один раз на тиждень.

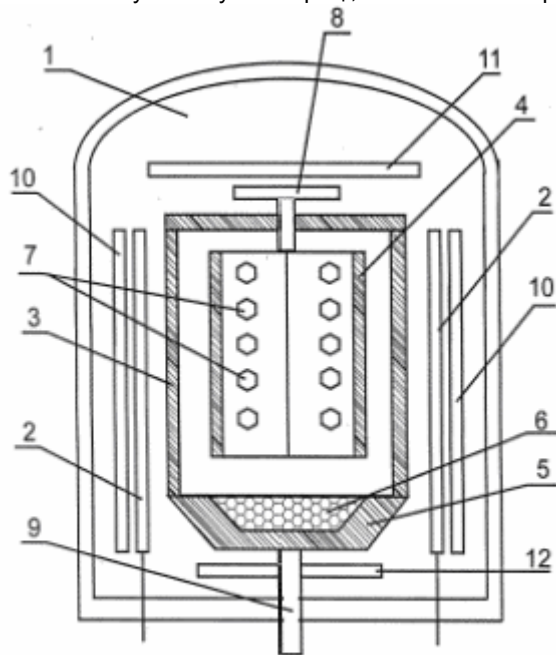


Fig.