

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr.121209

Int. Cl. C 01 b 31/36 Kl. 12i-31/36

Patentsøknad nr. 169.712 Inngitt 12.IX 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 1.II 1971

Prioritet begjært fra: 15.IX-, 22.XI-66 og 1.III
-67 Nederland, nr. 6613012, 6616397,
6703399, 6703400

N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken,
Kastanjelaan 1, Eindhoven, Nederland.

Oppfinnere: Wilhelmus Franciscus Knippenberg og Gerrit Verspui,
begge adr: Emmasingel 29, Eindhoven, Nederland.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Fremgangsmåte for fremstilling av krystallinsk silisiumkarbid.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av krystallinsk silisiumkarbid og spesielt en fremgangsmåte for å regulere formen og/eller strukturen på silisiumkarbidet.

Det er kjent en rekke forskjellige fremgangsmåter for fremstilling av krystallinsk silisiumkarbid, som kan ha forskjellig krystallstruktur, f.eks. den kubiske krystallstruktur og forskjellige heksagonale krystallstrukturer. En enkel vekstkrystall av silisiumkarbid kan også være sammensatt av alternerende lag med forskjellig struktur. Se f.eks. Philips Res. Reports, 18, 161-274 (1963), Philips Technical Review, 24, 181-183 (1962/63), Philips Technical Review, 26, 187-189 (1965), og britisk patent nr. 1.015.844, som i detalj beskriver forskjellige fremgangsmåter for utvikling av

silisiumkarbidkrystaller og den type struktur som dette resulterer i. Innholdet i disse publikasjoner vil i det etterfølgende bli benyttet som en referanse. Som beskrevet i disse publikasjoner, så innbefatter en kjent fremgangsmåte at man utvikler krystallinsk silisiumkarbid fra forbindelser som inneholder silisium og karbon ved hjelp av kjemiske reaksjoner ved relativt høye temperaturer. Utgangsforsbindelsene er svært ofte gassformede, og det nødvendige silisium og karbon kan forekomme i en forbindelse, f.eks. i et alkylsilan eller i et alkylsilan substituert helt eller delvis med halogen, eller i forskjellige forbindelser, f.eks. i form av et hydrokarbon og et silan eller et halogensilan. Utgangsforsbindelsene kan underkastes termisk dekomponering, mens andre forbindelser som tar del i reaksjonen, f.eks. hydrogen, kan tilføres. Det resulterende silisiumkarbid som avsettes på et oppvarmet underlag, kan ha form av et kontaktag eller kan bestå av en rekke mer eller mindre separate krystaller. Vanligvis har disse krystaller en kubisk struktur som i mange tilfelle kan være sterkt tvunnet. De kan dessuten innbefatte områder hvor man har delvis heksagonale krystallstrukturer.

Silisiumkarbid kan også fremstilles ved hjelp av en reaksjon mellom karbon og silisium, fortrinnsvis i hydrogen. I dette tilfelle blir det dannet gassformede produkter som kan gjøre at silisiumkarbidet blir avsatt i en viss avstand fra utgangsforsbindelsene. Videre kan silisiumkarbidkrystaller fremstilles ved en rekrySTALLisasjon ved en meget høy temperatur i et rom som er lukket ved hjelp av silisiumkarbid, slik det er beskrevet i Lely US-patent nr. 2.854.364. I den sistnevnte fremgangsmåte anvender man temperaturer fra 2000 til 2500°C. Man oppnår i dette tilfelle plateformede heksagonale krystaller som er ensartet utviklet i den laterale retning. Mesteparten av disse krystaller har 6H strukturen (for nomenklaturen se Philips Research Reports publikasjoner), men visse krystaller kan også være sammensatt av alternerende lag med forskjellig struktur. Bruken av reaksjonen mellom karbon og silisium, spesielt når den utføres i stor skala, som f.eks. i Acheson prosessen, resulterer vanligvis i dannelsen av polykrystallinske klumper, men det kan også dannes ganske godt utviklede heksagonale krystaller i hulrom inne i denne massen når temperaturen overstiger 2000°C.

Ovennevnte britiske patent foreslår å oppvarme karbon og silisium ved temperaturer mellom 1375°C og 1500°C i en atmosfære av hydrogen og nitrogen ved et svakt redusert trykk, noe som under

gunstige betingelser kunne resultere i dannelsen av trådformede krystaller med diametere av en størrelsesorden på mikron. Ettersom disse trådformede krystaller bare ble oppnådd i en nitrogenholdig atmosfære, var de sterkt innsatt med nitrogen, som er en donor i silisiumkarbid, slik at man på denne måte bare kunne oppnå n-type krystaller. Mulighetene for å bruke disse krystaller i elektriske eller elektroniske anordninger var følgelig sterkt begrenset. For visse ikke-elektriske anvendelser, var dimensjonene på disse forlengede krystaller relativt liten. Man kunne også oppnå trådformede krystaller i en atmosfære av rent hydrogen, idet man anvendte silisium og karbon som utgangsforbindelser, fortrinnsvis adskilt. Silisiumkarbidet blir dannet ved en reaksjon mellom karbonet og silisiumdamp og/eller gassformet silisiummonoksyd (SiO) oppnådd ved en reduksjon av silisiumdioksyd (SiO_2). De oppnådde trådformede krystaller hadde vanligvis kubisk struktur. Diameteren på disse krystaller var også relativt liten, dvs. av en størrelsesorden på 0,1 til 1 μ .

Det fremgår fra disse tidligere kjente fremgangsmåter at formen eller strukturen på det fremstilte silisiumkarbid var avhengig av den fremgangsmåte som ble brukt, og at forskjellige fremgangsmåter resulterte i forskjellige strukturer. Videre fremgår det at de resulterende krystallformer bare kunne oppnås rent tilfeldigvis, slik at den anvendte teknikk ikke kan brukes for fremstilling av krystallinsk silisiumkarbid i større skala.

Det er en hensikt ved foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en fremgangsmåte hvor man regulerer formen og/eller strukturen på silisiumkarbidkrystallene under deres fremstilling. En annen hensikt ved foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en pålitelig og reproducerbar fremgangsmåte for fremstilling av spesielle silisiumkarbidstrukturer eller former som hittil bare har vært oppnådd rent tilfeldigvis og på en ikke-reproducerbar måte. Videre er det en hensikt ved oppfinnelsen å tilveiebringe en fremgangsmåte for fremstilling av lange krystallinske tråder av silisiumkarbid med en egnet lengde, bredde og tykkelse, slik at de har stor styrke, f.eks. for anvendelse i forsterkende materialer. En annen hensikt ved oppfinnelsen er å tilveiebringe en fremgangsmåte for utvikling av silisiumkarbidtråder med en tykkelse på minst 10 μ og lengde på et par cm. Videre er det en hensikt å tilveiebringe en fremgangsmåte for fremstilling av krystaller med forlenget

struktur og hvis elektriske egenskaper kan sammensettes etter ønske, og som dessuten kan inneholde p-n-bindinger.

Disse og andre hensikter ved oppfinnelsen oppnås ved å utføre veksten av silisiumkarbidkrystallene i nærvær av et spesielt element som øver innflytelse på formen og/eller strukturen av krystallene, og dette element vil i det etterfølgende bli betegnet som en vekstmodifiserende forbindelse.

Oppfinnelsen vedrører altså en fremgangsmåte for fremstilling av silisiumkarbidkrystaller ved vekst av slike krystaller ved temperaturer over 1000°C i en gassatmosfære inneholdende silisium og karbon, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at under krystallveksten tilsettes det til atmosfæren et element valgt fra det periodiske systems gruppe IIIB, hvilken gruppe omfatter elementene scandium, yttrium, lantanidene, også kalt sjeldne jordmetaller og actinium, og at det eventuelt som i og for seg kjent tilsettes dope-elementer.

Spesielt har man oppdaget at når silisiumkarbid fremstilles ved temperaturer mellom 1000 og 2000°C , så vil et nærvær av lantan resultere i dannelsen av wurtzitmodifikasjonen av silisiumkarbid med meget høyt utbytte. Den mest gunstige temperatur for dannelsen av en slik struktur ligger mellom 1250°C og 1600°C . Man har også funnet at når man tilsetter aluminium, kan man få fremstilt krystaller med wurtzitstruktur ved en relativt lav temperatur i forannevnte område, f.eks. mellom 1250 og 1400°C , mens man med en tilsetning av nitrogen, lettere kan få fremstilt krystaller med wurtzitstruktur ved en relativt høy temperatur, f.eks. mellom 1400 og 1600°C . Hvis man i det sistnevnte temperaturområdet tilsetter aluminium, vil man vanligvis få krystaller med en forskjellig struktur, dvs. krystaller med 4H-strukturen, og de kan fremstilles med høyt utbytte og på en reproducerbar måte. For vekst av silisiumkarbidkrystaller ved temperaturer mellom 1000 og 2000°C , slik det er beskrevet ovenfor er det best å anvende fremgangsmåter med kjemisk reaksjon, og utgangsforbindelsene består fortrinnsvis av silisiumoksyd og karbon, og den avsluttende behandling utføres fortrinnsvis i en hydrogenholdig atmosfære. Det er imidlertid også mulig å anvende andre utgangsforbindelser, f.eks. gassformede forbindelser.

Det skal bemerkes at de forskjellige krystallinske strukturer av silisiumkarbid har forskjellige elektriske egenskaper, som f.eks. forskjellig energigap og mobilitet på sine ladningsbærere.

Det kan f.eks. nevnes at wurzitstrukturen av silisiumkarbid har den ønskelige elektriske egenskap at den har det største energigap som hittil er funnet i de forskjellige silisiumarbidstrukturer, nemlig 3,3 eV. Semiledende krystaller med stort energigap er meget anvendbare ved fremstillingen av semilederanordninger, og da spesielt ved høytemperaturanordninger.

Man har også oppdaget at nærværet av lantan forårsaker en meget sterk vekst av trådaktige eller forlengede silisiumkarbid-krystaller, noe som fortrinnsvis skjer ved temperaturer over 2000°C . Et spesielt godt egnet temperaturområde er mellom 2200 og 2600°C . I dette tilfelle oppnår man forlengede krystaller med betydelig større diametere enn det som oppnås ved ovennevnte fremgangsmåte for fremstilling av trådformede krystaller. De fremstilte krystaller innbefatter vanligvis en mindre mengde lantan, vanligvis mellom 5 og 100 ppm. Med disse høye temperaturer kan silisiumkarbidkrystallene formes i et hulrom med en omgivende oppvarmet vegg av silisiumkarbid. Silisium og karbon transporteres fra silisiumkarbidet i veggen og over på de voksne krystaller. Man anvender vanligvis en beskyttende gass som kan bestå av en inertgass, fortrinnsvis ved atmosfæretrykk, men lavere og høyere trykk kan også brukes. Mens normale rekrystallisasjonsmetoder kan frembringe krystaller på $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$, så kan man i et nærvær av lantan få fremstilt tråder på f.eks. $50 \times 0,1 \times 0,02 \text{ mm}^3$, og lengden på trådene er vanligvis bare begrenset av lengden på hulrommet hvor krystallene fremstilles. Slike trådkrystaller er meget sterke og kan f.eks. anvendes for å forsterke materialer som plaststoffer, glass og metaller for å fremstille sammensatte materialer med en lav vekt og høy styrke ved høye temperaturer, på samme måte som man tidligere anvendte glassfiber for å forsterke plastiske materialer. Slike fiberforsterkende materialer er meget anvendbare i alle anvendelser hvor høy styrke og lav materialvekt er ønskelig. Se f.eks. en artikkel av M.L. Yaffee med tittelen "Composite Materials Offer Vast Potential for Structures" i "Aviation Week and Space Technology", 3. mai 1965. Slike trådkrystaller av silisiumkarbid kan også brukes for fremstilling av meget sterkt glass, ved å innleire trådene i glasset.

Ved hjelp av foreliggende oppfinnelse er det mulig å fremstille både p-typer krystaller og n-type krystaller for anvendelse i semilederanordningen. Man har også funnet at innholdet og sammensetningen på den aktive urenheter har en effekt på krystallenes tverrsnittsform. Når man f.eks. fremstiller forlengede p-typer

krystaller ved en tilsetning av aluminium, så er krystallenes form mer båndlignende, mens man ved en fremstilling av n-type krystaller ved en tilsetning av donor nitrogen, så er de tråd- eller nålformede med mer eller mindre sirkulære tverrsnitt. Velkjente donor og akseptorurenheter kan selvfølgelig tilsettes i rekkefølge for å oppnå p-n-bindinger. Mellom de forskjellige trinn hvor man anvender forskjellige urenheter, kan silisiumkarbidet avkjøles til temperaturer på mindre enn 2000°C , noe som gir en bedre regulering med det epitaksiale vekstområde i det etterfølgende krystallisasjonstrinn. Krystallisasjonssonen kan i mellomtiden renses for den urenheter, som ble brukt i det forangående trinn, noe som resulterer i en dannelse av mer usammenhengende pn-bindinger. Hvis man har fremstilt p-typekrystaller ved en tilsetning av akseptoraluminium, og i dette tilfelle blir krystallene mer eller mindre båndlignende, og deretter tilsetter en donor, f.eks. nitrogen for å oppnå et n-type materiale, så vil dette n-type materiale utkrystallisere seg på en eller på begge sider av de båndformede krystaller, hvorved man oppnår en np- eller npn-struktur. Det er også mulig å tilsette en donor i et første trinn og en akseptor i et annet trinn.

De krystaller som fremstilles på denne måte, kan ha en bredde og en tykkelse av en størrelsesorden på 0,01 til 0,1 mm og en lengde av størrelsesorden på flere cm.

Flere eksempler på utførelser av oppfinnelsen vil nå bli beskrevet med henvisning til tegningen, hvor:

Fig. 1 er et vertikalt snitt gjennom en form av et apparat for fremstilling av silisiumkarbidkrystaller ved rekrystallisasjon.

Fig. 2 er et vertikalt snitt gjennom et apparat for fremstilling av silisiumkarbidkrystaller ved en kjemisk reaksjon mellom silisium og karbon.

Fig. 3-6 er tverrsnitt som viser forskjellige anvendelsesområder for silisiumkarbidkrystaller.

Fig. 7 og 8 er tverrsnitt og fig. 9 et delvis lengdesnitt av silisiumkarbidkrystaller med en pn-binding.

Apparatet på fig. 1 innbefatter et vertikalt rør 1 av kvartsglass hvori man kan tilføre en atmosfære av den forønskede sammensetning. En sylindrisk grafittdigel 2 er plassert på innersiden av rør 1 på et underlag 3. Bunnen 4 i digel 2 har en nedsenket del 5. Som føring er digel 2 utstyrt med et sylindrisk legeme 6 av silisiumkarbid. Sylindren 6 hadde følgende dimensjoner: lengde

100 mm, ytre diameter 70 mm, og indre diameter 45 mm. Sylindren 6 av silisiumkarbid bæres av bunnen 4 i digelen 2. Digelen er dekket av et grafitlokk 7 som ligger løst oppe på digelen og tillater en gassdiffusjon mellom rom 8 i røret 1 og hulrommet 9 i sylindren 6. Omkring silisiumkarbidsylindren 6 er rør 1 omgitt av en høyfrekvens spiral 10. For å få en tilfredsstillende isolering av digel 2, er denne innleiret i grafitfilt (ikke vist) som har tilfredsstillende varmeisolerende egenskaper.

Når digelen 2 ved hjelp av høyfrekvensspiralen oppvarmes f.eks. til 2500°C i en beskyttende gassatmosfære, noe som kan frembringes ved å føre argon gjennom rør 1, så vil man på kjent måte få fremstilt plateformede silisiumkarbidkrystaller på innerveggen av sylindren 6.

Eksempel 1.

Før apparatet settes sammen slik det er beskrevet ovenfor, så vil man imidlertid ifølge foreliggende oppfinnelse plasere ca. 3 g pulveraktig eller granulært lantanoksyd (La_2O_3) i den forsenkede del 5 av digelen 2. Sylindren 6 består i dette eksempel av sintret, meget ren silisiumkarbid, fremstilt f.eks. ved en pyrolyse av metyltriklorsilan i hydrogen ved 1600°C . Under sammensetningen av apparatet, så plasseres digel 2 slik med hensyn til høyfrekvensspiralen 10 at den del som innbefatter silisiumkarbidsylindren 6 plasseres inne i spiralen 10, mens den nedsenkede del 5 plasseres lavere. Etter at apparatet er ferdig, erstatter man først luften ved hjelp av argon med atmosfæretrykk, hvorefter digel 2 oppvarmes ved hjelp av høyfrekvensspiralen 10 slik at sylindren 6 får en temperatur på ca. 2590°C . Etter 4 timer avkjøles apparatet og digelen 2 fjernes. På innerveggen av sylindren 6 har man da fått dannet fargeløse, båndformede silisiumkarbidkrystaller med lengder på størrelsesorden av cm og diametere på størrelsesorden av 10 til 100μ .

Eksempel 2.

Lignende resultater ble oppnådd ved at digelen 2 i 3 timer ble holdt på 2550°C , og de dannede krystaller hadde i dette tilfelle lengder på opptil 5 cm, en bredde på ca. 100μ og en tykkelse på ca. 20μ .

Eksempel 3.

I dette eksempel anvendte man under oppvarmingen en blanding av 10 volumprosent nitrogen og 90 volumprosent argon i stedet for ren argon. Man oppnådde forlengede n-type krystaller med

en bredde og en tykkelse av en størrelsesorden på 10 til 50 μ .

Eksempel 4.

I dette eksempel var sylindren 6 fremstilt av et sintret, lyst grønt silisiumkarbid fremstilt ved den kjente Achesonprosessen. Lantanoksydet ble erstattet med 5 g av en kommersielt tilgjengelig blanding av sjeldne jordmetaller hvorav halvparten besto av lantan samt 5 g karbonpulver. Etter at digelen i tre timer var holdt på 2500°C i en atmosfære av argon med 1% nitrogen, var krystallisasjonsrommet 9 fullstendig fylt med grønne, nålformede tråder med en lengde på opptil 5 cm og en tykkelse på ca. 50 μ .

Eksempel 5.

I dette eksempel ble sylindren 6 fremstilt ved å presse sammen silisium og karbon i et vektsforhold på 1:1 i form av pulvere blandet med et bindemiddel, f.eks. gummiarabikum. I delen 5 av digelen 6 ble det plasert 6 g av en blanding av lantanoksyd og aluminiumkarbid i et vektsforhold på 1:1. Temperaturen ble først holdt på 1450°C i to timer for å omdanne røret 6 til silisiumkarbid, hvorefter temperaturen ble hevet til 2500°C. I løpet av de tre følgende timer fikk man dannet båndlignende silisiumkarbidkrystaller med en lengde på opptil 5 cm, en bredde på opptil 1 mm og en tykkelse på ca. 10 μ .

Eksempel 6.

Røret 6 ble i dette tilfelle fremstilt ved å presse sammen en blanding av sand og karbon i et vektsforhold på ca. 4:1. I den nedsenkede del 5 i digelen 2 ble det plasert 3 g lantanoksyd. Etter oppvarmning i en CO₂-atmosfære i 3 timer ved 1700°C, var blandingen av sand og karbon omdannet til silisiumkarbid. Temperaturen ble deretter hevet til 2500°C, og etter 3 timer var krystallisasjonsrommet fullstendig fylt med krystaller med en lengde på opptil 5 cm.

Eksempel 7.

I dette tilfelle var sylindren 6 sammensatt av sintret, meget ren silisiumkarbid. Massen 11 i del 5 besto i dette tilfelle av en blanding av aluminiumkarbid og lantanoksyd i et vektsforhold på ca. 1:1. Ren argon ble anvendt som atmosfære, og oppvarmnings-temperaturen var 2500°C. Man oppnådde i dette tilfelle forlengede p-type-krystaller som ialt vesentlig var båndformede og hadde en tykkelse av størrelsesorden på 10, og en bredde på 100 μ . Etterpå ble blandingen av aluminiumkarbid og lantanoksyd erstattet med rent

lantanoxyd, og cylinderen 6 med de båndformede krystaller ble igjen behandlet ifølge den fremgangsmåte som er beskrevet i eksempel 3. De opprinnelige båndformede krystaller hadde spesielt vokst i tykkelsesretningen med et n-type materiale utenpå p-type materialet. Mange krystaller hadde en tilvekst av n-type materiale bare på en overflate, mens andre krystaller hadde en tilvekst på begge overflater av det opprinnelige båndformede p-typematerialet.

Foretrukne tilsetninger av aluminium og nitrogen, ettersom disse forbindelser ikke bare påvirker ledningsegenskapene, men også veksten av krystallenes transverse dimensjoner. Et nærvær av aluminium gir relativt brede båndformede krystaller, mens et nærvær av nitrogen gir smalere og mer nålformede krystaller. Rekkefølgen av disse tilsetninger har ingen innflytelse på tverrsnittene av de båndformede strukturer som oppnås på denne måten.

Fig. 7 viser et forstørret tverrsnitt av en aluminiumdopet båndformet krystall 51, som så har fått en smalere nitrogen-dopet epitaxial tilvekst 52 på flatsiden av krystallen. Hvis man derimot snur rekkefølgen av de to typer silisiumkarbid, så vil man få et tverrsnitt av den type som er vist på fig. 8, når man først har fått en nitrogendopet krystall 53 med et mer eller mindre ovalt tverrsnitt som så har fått en tilvekst av aluminiumdopet silisiumkarbid 54 ut over bredden av krystall 53. Fig. 9 viser et lengdesnitt gjennom den type krystall man oppnår i begge tilfelle. Det aluminiumdopede silisiumkarbid er her betegnet med 51 (54) og det nitrogendopede silisiumkarbid med 52 (53) på samme måte som på fig. 7 og 8.

De fremstilte krystaller kan brukes ved fremstillingen av dioder ved at de oppdeles i passende lengder og hvis ønskelig, ved å fjerne de tynne utstikkende deler ved sandblåsing og feste ohmske kontakter til delene 51 (54) og 52 (53).

Krystallene kan videre brukes for andre formål, f.eks. som forsterkende elementer i sammensatte materialer. I dette tilfelle kan det være gunstig å ha et tverrsnitt med et relativt tykt midtparti som løper ut i tykkere eller tynnere vinger på begge sider.

Man kan også anvende andre egnede donorer, f.eks. fosfor, eller akseptorer, f.eks. bor, for å fremstille krystaller av n-typen eller p-typen henholdsvis, eller for å få fremstilt krystaller med pn-bindinger.

Eksempel 8.

En blanding av 3 g lantanoksyd og 3 g aluminiumkarbid ble plasert i del 5 av digel 2. En strøm av argon på 0,5 l/min. ble ført gjennom anordningen og deretter ble en temperatur på 2550°C opprettholdt i 4 timer ved hjelp av spiralen 10. På veggen av rør 6 fikk man i dette tilfelle avsatt båndformede p-typer SiC-krystaller med $5 \cdot 10^{19}$ ladningsbærere pr. cm^3 . Disse båndformede krystaller hadde en lengde på opptil 40 mm, en bredde på opptil 1 mm og en tykkelse på opptil 50 μ . Temperaturen ble deretter senket og det faste aluminiumkarbid ble fjernet og hele anordningen renses med argon ved en temperatur på 1900°C for å fjerne så langt som mulig alle residua av aluminium fra krystallisasjonsrommet. Argonet ble deretter erstattet med nitrogen og temperaturen ble hevet til 2550°C. I løpet av 4 timer fikk man på de p-type båndformede krystaller i hele deres lengde og i mange tilfelle bare på en side, avsatt n-type silisiumkarbid med 10^{20} ladningsbærere pr. cm^3 i en tykkelse på opptil 20 μ og med en bredde som var noe smalere, i forhold til p-typesubstratet, enn det som er vist på fig. 7 og 8.

Det skal bemerkes at man i disse eksempler anvendte en silisiumkarbidsylinder med en indre diameter på 45 mm og at vekten i krystallenes lengderetning, som kunne være tvers over sylindere, således er begrenset av sylindereens størrelse. Man fant i enkelte tilfelle krystaller som hadde vokst tvers over sylindere og så blitt bøyd langs veggen i hulrommet 9 på grunn av sin vekst i lengderetningen. Man kan således vente å få større krystaller med et større apparat, spesielt med et større hulrom 9.

I de fremgangsmåter som er beskrevet ovenfor, så ble den anvendte gass brukt ved atmosfæretrykk. Som nevnt ovenfor kan man imidlertid anvende både høyere og lavere trykk.

Med hensyn til strukturen på de fremstilte silisiumkarbidkrystaller, så skal det bemerkes at disse krystaller vanligvis hadde en 6H struktur, men man fant også andre strukturer som også kan dannes ved å bruke kjente rekrySTALLISASJONSmetoder. Mer spesielt fant man en båndformet epitaxial tilvekst med kubisk struktur (sunkblendetypen) på krystallmateriale av den heksagonale typen.

Denne kubiske tilvekst kan fremstilles på en reproduserbar måte, ved at man etter dannelsen av trådformede substratkrystaller av heksagonal silisiumkarbid i et rom med en oppvarmet vegg av silisiumkarbid og i et nærvær av lantan ved temperaturer mellom 2300°C og 2600°C, senker temperaturen i rommet til

under 1900°C i nærvær av lantan i krystallisasjonsatmosfæren. Man får da avsatt en båndformet tilvekst av kubisk silisiumkarbid av omtrent samme lengde som substratkrystallen. I fransk patent nr. 1.396.259 omtales en tilsvarende fremgangsmåte for å oppnå kubisk tilvekst på plateformet silikonkarbid-krystaller.

Dannelsen av denne kubiske tilvekst blir ytterligere fremmet ved at temperatursenkningen blir utført i nærvær av nitrogen.

Når de heksagonale substratkrystaller fjernes, f.eks. ved etsing eller sliping, kan man oppnå kubiske SiC-krystaller med en lengde på et par cm og en tykkelse fra 5μ til 20μ . Når aluminium tilsettes atmosfæren oppnår man bredde på ca. 1 mm, mens en tilsetning av nitrogen resulterer i bredder på et par tiendedeler av en mm. Etterat de er delt opp i kortere stykker kan disse krystaller tilføres de forønskede ledningsegenskaper ved at man på kjent måte i krystallgitteret inkorporerer atomer som bestemmer ledningsegenskapene, hvis ikke krystallene allerede har oppnådd disse egenskaper under fremstillingen. Det er innlysende at det ved hjelp av kjent teknikk også er mulig å oppnå pn-bindinger i krystallene. Ved hjelp av slik kjent teknikk kan man også inkorporere andre atomer som påvirker andre egenskaper i silisiumkarbidet.

Krystaller hvor den kubiske del forblir forenet med det heksagonale substrat kan brukes som heterobindinger, og også i dette tilfelle kan egenskapene modifiseres ved å inkorporere andre atomer under eller etter dannelsen av krystallene. Krystallene kan naturligvis også brukes på grunn av sine gunstige mekaniske egenskaper slik det er beskrevet ovenfor, f.eks. i sammensatte materialer.

Eksempel 9.

En blanding av 3 g lantanoksyd og 3 g aluminiumkarbid ble plasert i del 5 av delen 2. En strøm av argon på 0,5 liter/min. ble ført gjennom anordningen, hvorefter en temperatur på 2500°C ble opprettholdt i 4 timer ved hjelp av spiral 10. På veggen av rør 6 fikk man i dette tilfelle avsatt båndformede, p-typer silisiumkarbidkrystaller med $5 \cdot 10^{19}$ ladningsbærere pr. cm^3 . Disse båndformede heksagonale krystaller hadde lengder på opptil 40 mm, bredder på opptil 1 mm og tykkelser på opptil 50μ . Apparatet ble deretter avkjølt, det faste aluminiumkarbid fjernet, hvorefter anordningen ble rensed med en strøm av argon inneholdende 0,1 volumprosent nitrogen. Temperaturen ble så hevet til 2650°C og deretter

raskt senket til under 1900°C ved å slå av spiralen 10. Kubisk silisiumkarbid med 10^{17} nitrogenatomer pr. cm^3 en bredde noe smalere enn substratkrystallene og en tykkelse på opptil $20\text{ }\mu$ ble epitaksialt avsatt på de båndformede heksagonale krystaller i helere lengde. De heksagonale substratkrystaller som har høyere ledningsevne, kan fjernes fra de kubiske krystaller av n-typen ved elektrolytisk etsing med flussyre.

Eksempel 10.

5 g lantanoksyd og 5 g aluminiumkarbid ble plasert i del 5 av digelen 2 og en strøm av argon på 1 liter/min. ble ført gjennom apparatet. Man opprettholdt deretter en temperatur på 2550°C i 4 timer. På veggen av rør 6 ble det i dette tilfelle avsatt heksagonale p-typer krystaller med lengder på opptil 40 mm, bredder på opptil 1 mm og tykkelser på opptil $50\text{ }\mu$.

Temperaturen ble deretter hevet til 2650°C og så raskt senket til under 1900°C . Et noe smalere bånd av kubisk silisiumkarbid med en tykkelse på ca. $20\text{ }\mu$ ble i dette tilfelle epitaxialt avsatt på de heksagonale substratkrystaller i hele deres lengde.

Man oppnådde således båndformede krystaller som i hele sin lengde har en heterobinding mellom p-type kubisk og p-type heksagonalt silisiumkarbid. Med en dampavsetning og en reoppvarming til 1400°C ble i begge sider av bindingen pålagt kontaktag bestående av en legering av gull inneholdende 5% tantal og 5% aluminium. Endelig ble de båndformede krystaller oppdelt ved hjelp av en diamantpastatrådsag til et større antall dioder på 1 mm x 0,1 mm.

Eksempel 11.

3 g lantanoksyd ble plasert i del 5 av digelen 2, og en temperatur på 2550°C ble opprettholdt i 4 timer mens en strøm av argon med 10 volumprosent nitrogen ble ført gjennom apparatet med en hastighet på 0,5 liter/min. Det ble dannet trådformede heksagonale krystaller av n-typesilisiumkarbid med lengder på opptil 40 mm, bredder på opptil 0,3 mm og tykkelser på opptil $30\text{ }\mu$. Etter langsom avkjøling og rensing med ren argon ble 2 til 3 g aluminiumkarbid plasert i digelen. Temperaturen ble deretter hevet til 2600°C og så raskt senket til under 1900°C . Kubisk p-type silisiumkarbid ble ved dette avsatt på substratkrystallene langs hele deres lengde. Den sammensatte båndformede krystall ble så be-

arbeidet på den måte som er beskrevet i eksempel 10 til et større antall små dioder av en type med en heterobinding av p-kubisk og n-heksagonalt silisiumkarbid.

Eksempel 12.

2,5 g lantanoksyd ble plasert i del 5 av digelen 2, og en temperatur på 2500°C ble opprettholdt i 4 timer i en strøm av argon på 0,5 liter/min. Man fikk dannede trådformede heksagonale silisiumkarbidkrystaller med lengder på opptil 40 mm, bredder på opptil 0,3 mm og tykkelser på opptil 30μ . Etter en økning av temperaturen til 2650°C og en rask senkning av temperaturen til 1900°C , vil man få substratkrystallene langs hele deres lengde en epitaxial tilvekst av kubisk silisiumkarbid med en tykkelse på ca. 30μ . De heksagonale substratkrystaller ble deretter fjernet ved sliping. De oppnådde kubiske båndformede krystaller ble deretter holdt på 2400°C i 1 time i en silisiumkarbidsylinder 9 (se fig. 1) i en strøm av argon med 10 volumprosent nitrogen, mens borkarbid var tilstede i del 5 av digelen 2. Under denne relativt korte oppvarmning ble intet av det kubiske silisiumkarbid omdannet til heksagonalt silisiumkarbid, og bor og nitrogen diffundererte inn i krystallene. På grunn av at bor diffunderer raskere inn i silisiumkarbid enn nitrogen, trenger disse elementer inn i krystallene til forskjellige dybder, hvorved man får dannet pn-bindinger i krystallene.

Med henvisning til fig. 2 vil man i det etterfølgende beskrive et eksempel på en fremgangsmåte for fremstilling av silisiumkarbidkrystaller med en kjemisk reaksjon ved en temperatur på under 2000°C . Apparatet på fig. 2 innbefatter et vertikalt plasert rør 21 av kvarts-glass hvori man kan tilføre den forønskede atmosfære. En sylindrisk grafitdigel 22 er plasert inne i rør 21 på et underlag 23. Grafitdigelen 22 har en fortykket bunn 24 og kan dekkes av et grafittlokk 27, hvori det er en sentral åpning 25. Et tynnvegget rør 26 av pyrografit som er lukket i sin nedre ende og åpen i sin øvre ende føres ned gjennom nevnte åpning 25 inntil rørets nedre ende er plasert omtrent i midten av hulrommet 29 som dannes av digelen 22. Røret 21 er omgitt av en høyfrekvensspiral 30, og digelen 22 er slik plasert med hensyn til denne spiralen at den bare omgir bunnen 24 av digelen. For å oppnå en tilfredsstillende varmeisolasjon, så er digelen 22 omgitt av grafitfilt (ikke vist).

121209

Eksempel 13.

Et materiale 31 inneholdende silika ble plasert på grafittbunnen 24 av digelen, og apparatet ble satt sammen slik det er vist på fig. 2. Deretter ble hydrogengass med atmosfæretrykk ført gjennom røret 21. Når materialet 31 var av rent kvarts, ble det dannet stråformede krystaller av kubisk silisiumkarbid ved temperaturer på f.eks. 1500°C og høyere. I overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse, ble imidlertid lantanoksydet tilsatt. Materialet 31 inneholdt således silisiumdioksyd og lantansesquiksyd (La_2O_3), f.eks. i et vektsforhold på 10:1. En gasstrøm bestående av ren hydrogen med atmosfæretrykk ble ført gjennom røret, og høyfrekvensspiralen ble satt på, noe som resulterte i at digelen 22 ble oppvarmet, og da spesielt fra bunnen, slik at sentret i hulrommet 29 hadde en temperatur på 1380°C . Denne temperatur kan måles ved at glødetemperaturen på bunnen av grafitrøret 26 måles ovenfra på en kjent måte, f.eks. ved hjelp av et optisk pyrometer (ikke vist). Etter 15 timers drift ble apparatet avkjølt. Forlengede tråd- eller nålformede krystaller hadde dannet seg på materialet 31, på innerveggen av digelen 22, på lokket 27 og på veggen av grafitrøret 26, og praktisk talt alle krystallene består av silisiumkarbid med wurtzitstruktur. Når aluminium ble tilsatt materialet i bunnen, så oppnådde man ved en temperatur på 1300°C p-type wurtzitkrystaller, mens en tilsetning av nitrogen til den gass som ble ført gjennom røret 21, resulterte i n-type wurtzitkrystaller ved en temperatur på f.eks. 1500°C . Videre kan man på kjent måte oppnå pn-bindingen ved å anvende kjente dopende forbindelser.

Når både lantanoksyd og alumina tilsettes materialet 31 og temperaturen heves til 1480°C , så fant man at de oppnådde silisiumkarbidkrystaller praktisk talt alle hadde 4H strukturen.

Fig. 3-6 illustrerer forskjellige anvendelsesmåter for silisiumkarbidkrystaller som er fremstilt ved fremgangsmåter ifølge foreliggende oppfinnelse. Som vist på fig. 3 i forstørret målestokk er bunter av krystaller 40 fremstilt slik det er beskrevet i eksempel 1, plasert i rør 41 av aluminiumborsilikatglass. Disse rør kan alternativt festes til staver 42 av samme glass, hvorved man får en bunt av den type som skjematisk er vist på fig. 4. Ved vanlig glassteknikk kan denne bunt smeltes ned til en glasstav eller tråd som følgelig blir forsterket av silisiumkarbidkrystallene 40.

Som vist på fig. 5, ble krystaller 43 fremstilt slik det er beskrevet i eksempel 5, plasert parallelt opp til en

høyde på 1 mm i en karbonstøpeform 14, hvis indre dimensjoner var: lengde 6 cm, bredde 2 cm og høyde 1 cm. Formen ble halvfyllt med aluminium ved en temperatur på 700°C. Etter avkjøling ble støpeblokken fjernet fra formen og valset loddrett på krystallenes retning til en folie med en tykkelse på 100 μ . Denne folie har i krystallenes lengderetning en betydelig høyere strekkfasthet enn en aluminiumsfolie fremstilt på samme måten uten tilsetning av nevnte krystaller.

Fig. 6 viser et plateformet filter av silisiumkarbidkrystaller bestående av en platinaskål 45, hvis bunn er utstyrt med åpningene 46. I bunnen av skålen er det plassert en større masse av silisiumkarbidkrystaller 47 i vilkårlige retninger, og laget har en tykkelse på 2 mm. På grunn av den høye kjemiske motstand i SiC, så er filteret meget godt egnet for filtrering av høyreaktive væsker og gasser.

Det fremgår fra de ovenstående eksempler at det lantan som brukes som vekstmodifiserende forbindelse ikke nødvendigvis må være tilstede i ren tilstand. Kommersielt tilgjengelige blandinger av sjeldne jordmetaller med høyt lantaninnhold har vist seg å være meget godt egnet. Heller ikke er det nødvendig at lantanet eller den lantanholdige blanding er i elementær eller metallisk tilstand. Forbindelser som oksyder eller karbider av lantan har vist seg tilfredsstillende, og endog fordelaktige på grunn av sin moderate fordampning når de oppvarmes. Den vekstmodifiserende forbindelse kan således tilveiebringes i enhver form, det være seg som et element eller i en forbindelse, dog under den forutsetning at elementet i seg selv er tilgjengelig ved de veksttemperaturer som anvendes. Den mengde vekstmodifiserende forbindelser som anvendes, synes ikke å være særlig kritisk. Med rekrySTALLisasjonsteknikken har man oppnådd gode resultater med lantanmengder som er små i forhold til mengdene av silisiumkarbid i sylindren 6. Større mengder lantan, når de ikke blir for store, synes ikke å ha noen innflytelse på vekstprosessen. Det er imidlertid vanskelig å fastslå det nøyaktige mengde-område, ettersom dette f.eks. vil være avhengig av størrelsen på krystallisasjonsrommet og på de anvendte temperaturer. Hvis man anvender et sintret rør med de dimensjoner som er angitt i eksempel 1, så har man ut fra eksperimentelle data funnet at en mengde på 0,5 g lantanoksyd ved en temperatur på 2450°C var utilstrekkelig til å oppnå krystallvekst, mens en økning av lantanoksydmengden til 3 g fra en sterk vekst av trådformede krystaller uten at man samtidig

fikk en dannelselse av plateformede krystaller.

Under hensyntagen til den mengde silisiumkarbid som skal omdannes til trådkrystaller, den forønskede krystallform, samt veggarealet i krystallisasjonsrommet, vil fagfolk rent eksperimentelt ikke ha noen vanskelighet med å fastslå de lantanmengder som er nødvendig for å oppnå de forønskede resultater.

Det fremgår også fra de ovennevnte rekrystallisasjons-eksempler at silisiumkarbidkaret - som i eksemplene hadde en sylindrisk form som naturligvis ikke er vesentlig - som utgjør krystallisasjonsrommet, kan formes på forhånd ved sammenpressing og sintring, eller det kan dannes in situ fra silisium og karbon og/eller forbindelser av disse elementer ved temperaturer under 2000°C til det forønskede silisiumkarbid, hvorefter lantan kan tilsettes for å omdanne nevnte silisiumkarbid til trådkrystaller eller andre krystallformer med en oppvarmning til temperaturer som overstiger 2000°C . Den sistnevnte utførelse har den fordel at karet kan sammensettes av silika og karbon som begge er billige råmaterialer, og deretter i en enkel operasjon omdannes til de forønskede trådkrystaller av silisiumkarbid.

I det foregående er oppfinnelsen beskrevet i sammenheng med spesielle utførelser og anvendelser, men andre modifikasjoner kan lett utføres av fagfolk uten at man dermed forlater oppfinnelsens intensjon, slik disse er angitt i de etterfølgende krav.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåte for fremstilling av silisiumkarbidkrystaller ved vekst av slike krystaller ved temperaturer over 1000°C i en gassatmosfære inneholdende silisium og karbon, k a r a k t e r i s e r t ved at under krystallveksten tilsettes det til atmosfæren et element valgt fra det periodiske systems gruppe IIIB, hvilken gruppe omfatter elementene scandium, yttrium, lantanidene, også kalt sjeldne jordmetaller og actinium, og at det eventuelt som i og for seg kjent tilsettes dope-elementer.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at cerium settes til gassatmosfæren.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at yttrium settes til gassatmosfæren.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at lantan settes til gassatmosfæren.

5. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1-4 for fremstilling av silisiumkarbidkrystaller som har en krystallstruktur forskjellig fra kubisk struktur eller 6H-struktur, k a r a k t e r i s e r t ved at silisiumkarbidkrystaller fremstilles ved en temperatur mellom 1000°C og 2000°C i nærvær av elementer fra gruppe IIIB i atmosfæren.
6. Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t ved at silisiumkarbidkrystallene fremstilles ved en temperatur mellom 1250°C og 1600°C .
7. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1-4 for fremstilling av avlange krystaller, k a r a k t e r i s e r t ved at krystallene fremstilles ved en temperatur høyere enn 2000°C , inne i et rom omgitt av silisiumkarbidvegger og elementet fra det periodiske systems gruppe IIIB settes til atmosfæren i rommet.
8. Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t ved at silisiumkarbidveggene som innelukker rommet, er dannet ved å omsette silisiumoksyd og karbon ved temperaturer under 2000°C , hvorefter de avlange silisiumkarbidkrystaller fremstilles i rommet ved temperaturer over 2000°C .
9. Fremgangsmåte ifølge krav 7 eller 8, spesielt for fremstilling av ribbe-formede krystaller, k a r a k t e r i s e r t ved at lantan og aluminium settes til atmosfæren i rommet.
10. Fremgangsmåte ifølge krav 7 eller 8, spesielt for fremstilling av nålformede krystaller, k a r a k t e r i s e r t ved at lantan og nitrogen settes til atmosfæren i rommet.
11. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 7-10, k a r a k t e r i s e r t ved at dope-elementer som bevirker forskjellige ledningstyper, tilsettes suksessivt.
12. Fremgangsmåte ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t ved at i intervallet mellom tilsetning av ett av dope-elementene som innvirker på ledningsevnen og tilsetning av neste dope-element, avkjøles det hele til en temperatur under 2000°C .
13. Fremgangsmåte ifølge krav 11 eller 12, k a r a k t e r i s e r t ved at det først tilsettes aluminium og deretter nitrogen.

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 1.015.844
Fransk patent nr. 1.253.493
Tysk utl. skrift nr. 1.039.045

121209

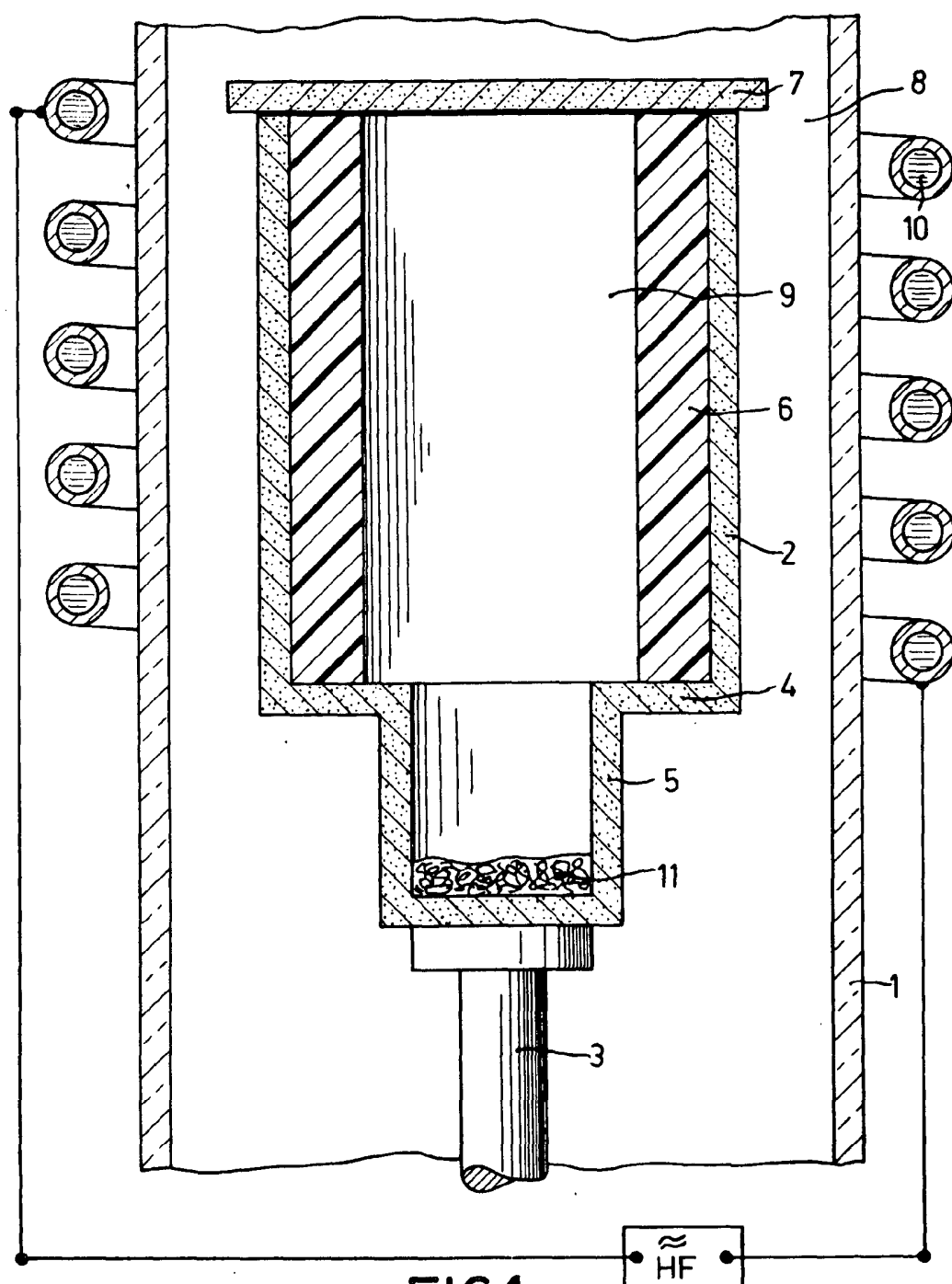


FIG.1

121209

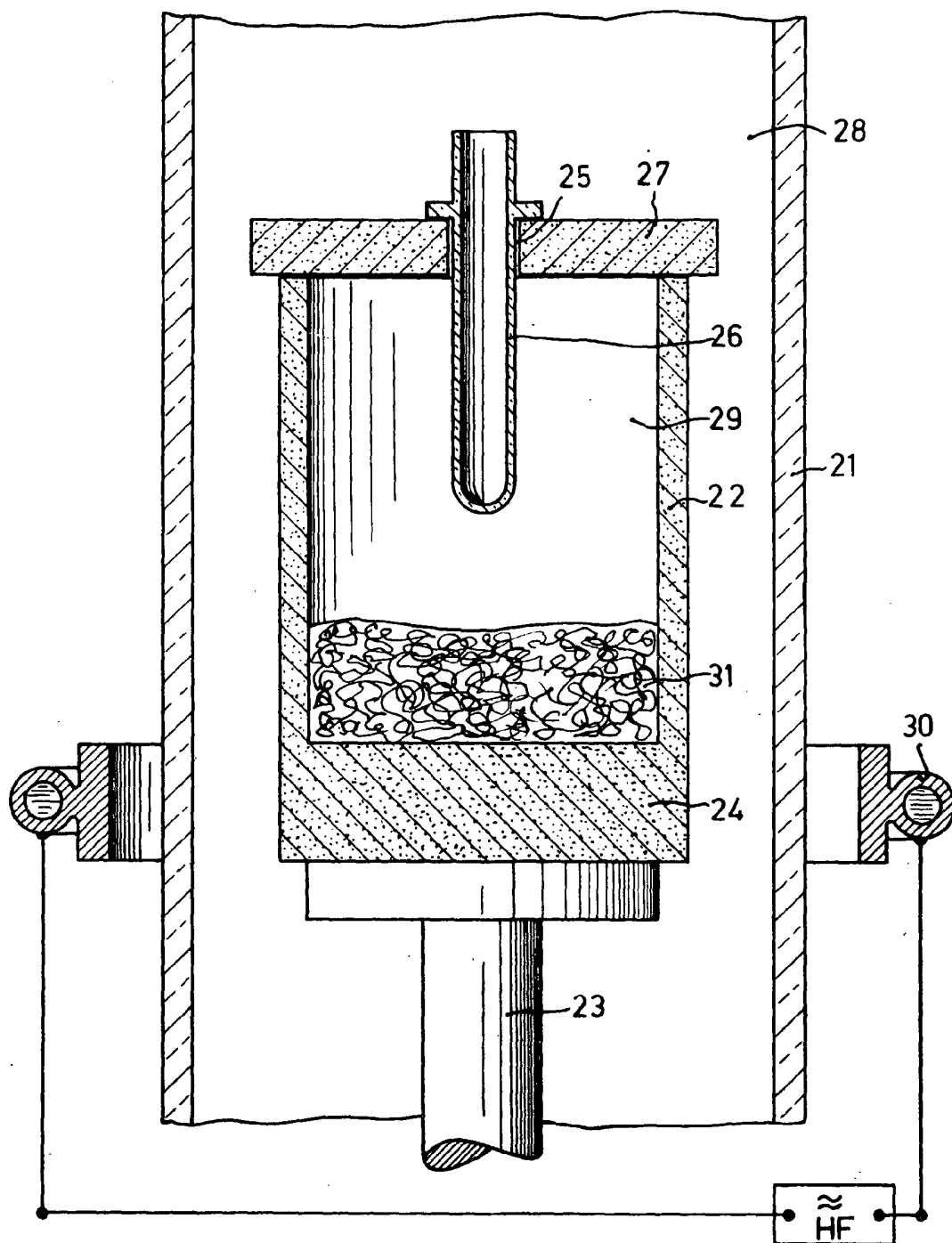


FIG.2

121209

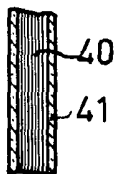


FIG. 3



FIG. 5

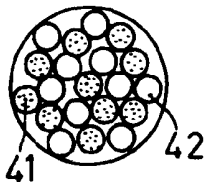


FIG. 4



FIG. 6



FIG. 7



FIG. 8

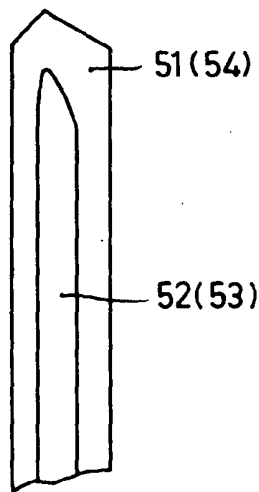


FIG. 9