

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

## 2014-660

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

*C23C 16/34* (2006.01)  
*C23C 16/02* (2006.01)  
*C23C 16/44* (2006.01)  
*C23C 16/455* (2006.01)  
*C01B 21/068* (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



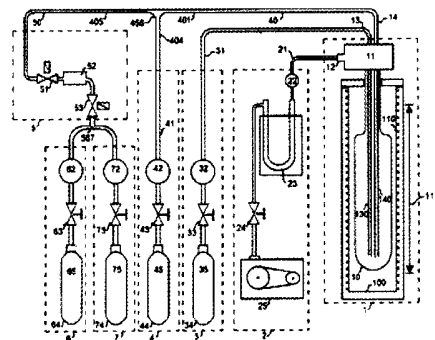
ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **25.09.2014**  
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.12.2015**  
(Věstník č. 50/2015)

(71) Přihlašovatel:  
Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko- fyzikální fakulta  
Fyzikální ústav, Praha 2, CZ

(72) Původce:  
prof. RNDr. Pavel Höschl, DrSc., Praha 4, CZ  
Dr. Roman Fesh, Praha 3, CZ  
Ing. Zlatko Dudev, Velké Hamry, CZ  
Bc. Lukáš Dudev, Liberec, CZ

(74) Zástupce:  
Ing. Dagmar Matoušková, Mladenovova 3234,  
143 00 Praha 4 - Modřany



(54) Název přihlášky vynálezu:  
**Způsob a zařízení pro přípravu  
mikroporézniých vrstev nitridu křemíku v  
křemenných ampulích**

(57) Anotace:  
Způsob přípravy mikroporézniých vrstev nitridu křemíku v křemenných ampulích spočívá v tom, že se křemenná ampule vloží do pece o výchozí laboratorní teplotě, opatří se plynotěsnou hlavicí, zapne se ohřev pece a křemenná ampule se vyhřeje na pracovní teplotu. Dále se plní průtokově metanem, přitom probíhá pyrolyza metanu, přičemž se pyrolyzní uhlík usazuje na stěnu křemenné ampule a uhlík se nechá reagovat s povrchem křemenné ampule, přičemž se tvoří aktivní vrstva křemíku, která se nechá omývat proudem čpavku. Při stále protékajícím čpavku se zavede do křemenné ampule směs silanu a vodíku a podává se řízeně vstupním elektromagnetickým ventilem do odměňovací komůrky a přítok směsi silanu a vodíku do křemenné ampule se zastaví a za stálého průtoku čpavku se křemenná ampule ve vypnuté peci nechá ochladnout na laboratorní teplotu. Zařízení k provádění způsobu přípravy mikroporézniých vrstev nitridu křemíku v křemenných ampulích je vytvořeno z reakční části, čerpací části, části zavádění metanu, části zavádění čpavku a části směšování silanu s vodíkem složené z podčásti zásobování silanem a podčásti zásobování vodíkem.

CZ 2014 - 660 A3

## **Způsob a zařízení pro přípravu mikroporézních vrstev nitridu křemíku v křemenných ampulích.**

### Oblast techniky

Vynález se týká způsobu a zařízení pro přípravu mikroporézních vrstev nitridu křemíku v křemenných ampulích, zvláště pro výzkum, vývoj a přípravu materiálů a polotovarů pro výrobu elektronických a optoelektronických součástek.

### Dosavadní stav techniky

Polotovary materiálů pro výrobu elektronických a optoelektronických součástek se převážně připravují za teplot vyšších než  $1000^{\circ}\text{C}$ , nejčastěji v ampulích z křemenného skla. I když jsou ampule pro zpracování uvedených polotovarů zhotovovány z co nejčistšího křemenného skla, jeho čistota je však menší než požadovaná čistota zpracovávaných materiálů. Následkem toho dochází zvláště za vysokých procesních teplot k přestupu nečistot z povrchu křemenné ampule do zpracovávaného ingotu polotovaru a k jeho znečištění.

Vzhledem k mimořádnému významu výchozí čistoty polotovarů materiálů pro účinnou funkci elektronických a optoelektronických součástek je pro odstranění těchto závažných nedostatků věnováno od šedesátých let minulého století až dosud mimořádné odborné úsilí. Jednou ze základních cest vedoucích ke snížení pravděpodobnosti přestupu nečistot ze stěny křemenné ampule do zpracovávaného polotovaru je opatření jejího povrchu izolační vrstvou z teplotně a mechanicky odolného materiálu, který lze v podobě dobře ulpívající strukturně a rozměrově definované povrchové vrstvy připravit přímo v procesní křemenné trubici na její stěně.

Dlouholetým výzkumem a praxí bylo prokázáno, že jedním z nejučinnějších materiálů pro tvorbu oddělovací vrstvy na povrchu křemenných ampulí požadovaných vlastností je nitrid křemíku. V patentové i odborné literatuře byla popsána řada způsobů a zařízení přípravy vrstev nitridu křemíku na vlastních, ale i jiných površích v křemenných ampulích. Mezi nejcitovanější z relevantní patentové literatury patří např. US Patent No. 3,485,666 (1965), Sterling H. F. and George R. Ch.: Method of Forming a Silicon Nitride Coating, US Pat. No. 3,717,498 (1973), Franz I. and Langheinrich W.: Method for Treating the Surface of a Container and a Container Produced by the Method; US Pat. No. 3,746,569 (1970),

Pammer E. and Folkmann E.: Silicon Nitride Coating on Quartz Walls for Diffusion and Oxidation Reactors; US Pat. No. 4,610,896 (1986), Chaudhuri A.K., Sarin V.K., Harris J.M.: Method of Forming Silicon Nitride Coating. Ze všeobecné odborné literatury to jsou práce: Chu T. L., Lee C.H. and Gruber G.A.: The Preparation and Properties of Amorphous Silicon Nitride Films. J. Electrochem. Soc. **114**, 7, (1967), 717-722; Rosler R.S.: Low Pressure CVD Production Processes for Poly, Nitride, and Oxide. Solid State Technology, April 1977 p. 63. Základní informace o vlastnostech a přípravě nitridu křemíku lze nalézt v encyklopedii „Wikipedia“.

Většina způsobů a zařízení pro přípravu vrstev nitridu křemíku na površích křemenných ampulí popsaných v citované literatuře byla vyvinuta a použita pro specifické aplikace, tj. pro přípravu polotovarů jmenovitě složení a vymezených a v současnosti často již zastaralých parametrů. Vedle těchto nevýhod dosud popsaných způsobů a zařízení patří mimo jiné i značná strukturní i objemová nehomogenita vytvořených vrstev a zvláště poměrně malá reprodukovatelnost jejich opakované výroby.

#### Podstata vynálezu

Výše uvedené nedostatky jsou odstraněny způsobem a zařízením pro přípravu mikroporézních vrstev nitridu křemíku v křemenných ampulích podle níže popsaných technických řešení.

Způsob přípravy mikroporézní vrstvy nitridu křemíku v křemenných ampulích podle předloženého vynálezu spočívá v tom, že se křemenná ampule vloží do pece o výchozí laboratorní teplotě, opatří se před nebo po vložení plynotěsnou rozvodnou hlavici a čerpá na tlak 10 až 100 Pa, přitom se zapne ohřev pece a křemenná ampule se vyhřeje na pracovní teplotu výhodně v intervalu 1000 až 1200°C, dále se křemenná ampule plní průtokově metanem přednostně v rozsahu rychlosti plnění 30 až 40 ml/min po dobu 5-10 min., přitom probíhá pyrolýza metanu podle vzorce  $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ , přičemž se pyrolýzní uhlík usazuje na stěnu křemenné ampule, a dále se uhlík nechá reagovat s povrchem křemenné ampule podle vzorce  $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{Si} + \text{CO}_2$ , přičemž se tvoří aktivní vrstva křemíku, která se nechá omývat proudem čpavku výhodně průtokem 30-50 ml/min. po dobu 0,5-1 hod., načež se při stále protékajícím čpavku zavede do křemenné ampule z odměřovací komůrky směs silanu a vodíku výhodně v poměru 1:2 až 1:10 po dobu 2 až 5 hodin, která se připraví poměrným otevřením ventilů a podává se řízeně vstupním elektromagnetickým ventilem do odměřovací

komůrky, a dále se přítok směsi silanu a vodíku do křemenné ampule zastaví a za stálého průtoku čpavku se křemenná ampule ve vypnuté peci nechá chladnout na laboratorní teplotu.

Podstata zařízení k provádění způsobu přípravy mikroporézních vrstev nitridu křemíku v křemenných ampulích podle předloženého vynálezu spočívá v tom, že zařízení sestává z reakční části, čerpací části, části zavádění metanu, části zavádění čpavku a části směšování silanu s vodíkem s podčástí zásobování silanem a podčástí zásobování vodíkem, přičemž reakční část je tvořena pecí obsahující zónu, do které je po celé její délce vložena křemenná ampule, opatřená plynotěsnou čerpací hlavicí s čerpacím nátrubkem a zaváděcími nátrubky spojenými s vnitřními trubicemi, přitom je ampule přes čerpací nátrubek připojena trubicí přes vakuoměr, vymrazovací láhev a ventil k vývěvě a dále je ampule napojena prostřednictvím jednoho nátrubku trubicí přes průtokoměr a ventil k zásobní láhvi se čpavkem a dále je ampule prostřednictvím druhého nátrubku trubicí připojena ke vstupu rozbočky a přes její jedno rameno, trubicí, průtokoměr a ventil k zásobní láhvi s metanem, přičemž dále je ampule druhým ramenem propojena trubicí přes výstupní elektromagnetický ventil, odměřovací komůrku, vstupní elektromagnetický ventil a dále pak přes další rozbočnici, průtokoměry a ventily k zásobním lahvím se silanem a vodíkem.

#### Přehled obrázků na výkrese

Podstata vynálezu je blíže objasněna pomocí připojeného výkresu na obr. 1, na kterém je znázorněno schéma uspořádání způsobu a zařízení pro přípravu mikroporézních vrstev nitridu křemíku v křemenných ampulích podle předloženého vynálezu.

#### Příklady provedení vynálezu

Způsob se ukázaným příkladným uspořádáním podle předloženého technického řešení provádí mimo jiné tak, že se křemenná ampule 10 vloží do pece 100 o výchozí laboratorní teplotě a opatří se vakuovou hlavicí 11, načež se prostřednictvím nátrubků 12, 13, 14 připojí k částem 2 až 7, jejichž ventily 24, 33, 43, 63, 73 jsou uzavřeny, zapne se vývěva 25, otevře ventil 24 a křemenná ampule 10 se čerpá na tlak 50 Pa kontrolovaný tlakoměrem 22 a přitom se zapne ohřev pece 100 a křemenná ampule 10 se vyhřeje na pracovní teplotu 1150°C, potom se otevře ventil 43 a křemenná ampule 10 se plní metanem 45 průtokem nastaveným na 34 ml/min po dobu 10 min., přitom probíhá pyrolýza metanu podle vzorce  $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ , přičemž se pyrolýzní uhlík usazuje na stěnu křemenné ampule 10, potom se uhlík nechá

5 hodin reagovat s povrchem křemenné ampule 10 podle vzorce  $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{Si} + \text{CO}_2$ , přičemž se tvoří aktivní vrstva křemíku, která se nechá otevřením ventilu 33 omývat proudem čpavku 35 z láhve 34 průtokem 50 ml/min, kontrolovaným průtokoměrem 32 po dobu 1 hodiny. Po této době, avšak při stále protékajícím čpavku, se periodicky otevřením elektromagnetickým ventilem 51 do křemenné ampule 10 zavede z odměřovací komůrky 52 směs silanu 65 a vodíku 75, která se připraví poměrným otevřením ventilů 63 a 73 při sledování průtoků průtokoměry 62 a 72 v poměru 1:5 a podá se řízeně pulzně elektromagnetickým ventilem 53 do odměřovací komůrky 52 po dobu 3 hodin, potom se do křemenné ampule 10 zastaví přítok směsi silanu a vodíku a za stálého průtoku čpavku se křemenná ampule 10 ve vypnuté peci 100 nechá chladnout po dobu 12 hodin.

Příkladné provedení zařízení pro přípravu mikroporézních vrstev nitridu křemíku v křemenných ampulích spočívá v tom, že sestává z reakční části 1, čerpací části 2, části 4 zavádění metanu, části 3 zavádění čpavku a části 5 směšování silanu s vodíkem s podčástí 6 zásobování silanem a podčástí 7 zásobování vodíkem, přičemž reakční část 1 je tvořena pecí 100 obsahující homogenní zónu 110, do které je po celé její délce 111 vložena ampule 10, opatřená vakuově čerpací hlavicí 11 s čerpacím nátrubkem 12 a zaváděcími nátrubky 13 a 14 spojenými s vnitřními trubicemi 130 a 140, přitom ampule 10 je přes čerpací nátrubek 12 připojena trubicí 21 přes vakuoměr 22, vymrazovací láhev 23 a ventil 24 k vývěvě 25, a dále je ampule 10 napojena prostřednictvím nátrubku 13 trubicí 31 přes průtokoměr 32 a ventil 33 k zásobní láhvi 34 se čpavkem 35 a dále je ampule 10 prostřednictvím nátrubku 1 trubicí 40 připojena ke vstupu 401 rozbočky 456 a přes rameno 404, trubicí 41, průtokoměr 42 a ventil 43 spojena se zásobní lahví 44 s metanem 45, přičemž dále je ampule 10 ramenem 405 propojena trubicí 50 přes výstupní elektromagnetický ventil 51, odměřovací komůrku 52, vstupní elektromagnetický ventil 53 a dále pak přes rozbočnici 567, průtokoměr 62 a průtokoměr 72 a ventil 63 a ventil 73 k zásobní láhvi 64 se silanem 65 a zásobní láhvi 74 s vodíkem 75.

### Průmyslová využitelnost

Způsob a zařízení pro přípravu mikroporézních vrstev nitridu křemíku v křemenných ampulích podle předloženého vynálezu jsou využitelné v polovodičovém průmyslu, kde je křemenné sklo jedním ze základních materiálů při vysokoteplotních technologických procesech, kterými jsou např. příprava monokrystalů Si, III  $\frac{1}{2}$  V a II  $\frac{2}{3}$  VI sloučenin, temperance, žíhání a legování. Křemenné sklo však obsahuje řadu cizích prvků jako např. Li, K, Na, B, které rychle difundují a jsou v sloučeninách III  $\frac{3}{5}$  V a II  $\frac{2}{3}$  VI elektricky aktivní (akceptory, donory). Tenká vrstva silicon nitridu dokáže této difúzi zabránit a zachovat tak vysokou čistotu použitých výchozích prvků.

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy mikroporézní vrstvy nitridu křemíku v křemenných ampulích, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se křemenná ampule vloží do pece o výchozí laboratorní teplotě, opatří se plynotěsnou hlavicí a čerpá na tlak 10 až 100 Pa, přitom se zapne ohřev pece a křemenná ampule se vyhřeje na pracovní teplotu, dále se křemenná ampule plní průtokově metanem, přitom probíhá pyrolýza metanu podle vzorce  $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ , přičemž se pyrolýzní uhlík usazuje na stěnu křemenné ampule a dále se uhlík nechá reagovat s povrchem křemenné ampule podle vzorce  $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{Si} + \text{CO}_2$ , přičemž se tvoří aktivní vrstva křemíku, která se nechá omývat proudem čpavku, načež se při stálé protékajícím čpavku zavede do křemenné ampule z odměřovací komůrky směs silanu a vodíku, která se připraví poměrným otevřením ventilů a podává se řízeně vstupním elektromagnetickým ventilem do odměřovací komůrky, a dále se přítok směsi silanu a vodíku do křemenné ampule zastaví a za stálého průtoku čpavku se křemenná ampule ve vypnuté peci nechá chladnout na laboratorní teplotu.
2. Způsob přípravy mikroporézní vrstvy nitridu křemíku v křemenných ampulích podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pracovní teplota v reakční ampuli se volí v intervalu 1000 až 1200°C.
3. Způsob přípravy mikroporézní vrstvy nitridu křemíku v křemenných ampulích podle nároků 1 a 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se křemenná ampule plní metanem průtokem 30 až 40 ml/min po dobu 5<sup>±</sup>10 min.
4. Způsob přípravy mikroporézní vrstvy nitridu křemíku v křemenných ampulích podle nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se křemenná ampule nechá omývat proudem čpavku průtokem 30<sup>±</sup>50 ml/min po dobu 0,5<sup>±</sup>1 hod.
5. Způsob přípravy mikroporézní vrstvy nitridu křemíku v křemenných ampulích podle nároků 1 až 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se při stále protékajícím čpavku do křemenné ampule zavádí periodicky směs silanu a vodíku, v poměru 1:2 až 1:10 po dobu 2 až 5 hodin, potom se přítok směsi silanu a vodíku do křemenné ampule zastaví.

6. Způsob přípravy mikroporézní vrstvy nitridu křemíku v křemenných ampulích podle nároků 1 až 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se při stále protékajícím čpavku křemenná ampule v peci nechá chladnout po dobu 10 až 12 hodin.

7. Zařízení k provádění způsobu přípravy mikroporézních vrstev nitridu křemíku v křemenných ampulích ~~způsobem~~ podle nároků 1 až 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že je tvořeno reakční částí (1), čerpací částí (2), částí (4) zavádění metanu, částí (3) zavádění čpavku a částí (5) směšování silanu s vodíkem s podčástí (6) zásobování silanem a podčástí (7) zásobování vodíkem, přičemž reakční část (1) je tvořena pecí (100) obsahující zónu (110), do které je po celé její délce (111) vložena ampule (10) opatřená vakuově čerpací hlavicí (11) s čerpacím nátrubkem (12) a zaváděcími nátrubky (13) a (14) spojenými s vnitřními trubicemi (130) a (140), přitom ampule (10) je přes čerpací nátrubek (12) připojena trubicí (21) přes vakuoměr (22), vymrazovací láhev (23) a ventil (24) k vývěvě (25), a dále přitom je ampule (10) napojena prostřednictvím nátrubku (13) trubicí (31) přes průtokoměr (32) a ventil (33) k zásobní láhvi (34) se čpavkem (35) a dále je ampule (10) prostřednictvím nátrubku (14) trubicí (40) připojena ke vstupu (401) rozbočky (456) a přes rameno (404), trubicí (41), průtokoměr (42) a ventil (43) spojena se zásobní láhví (44) s metanem (45), přičemž dále je ampule (10) ramenem (405) propojena trubicí (50) přes výstupní elektromagnetický ventil (51), odměřovací komůrku (52), vstupní elektro-magnetický ventil (53) a dále pak přes rozbočnici (567), průtokoměr (62) a průtokoměr (72) a ventil (63) a ventil (73) k zásobní láhvi (64) se silanem (65) a zásobní láhvi (74) s vodíkem (75).



Obr. 1

