

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

139 601

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 83 08 30 (P. 243556)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 03 12

Opis patentowy opublikowano: 88 04 30

CZYŚCIELNIA

U zdu Patentowego
P - 100000 10 100000

Int. Cl.⁴ C30B 15/00

Twórcy wynalazku:

Marek Jabłoński, Bogdan Kwapisz, Andrzej Proniewicz,
Joanna Stępniewska-Jarzębska, Czesław Jerzy Tokarski

Uprawniony z patentu:

UNITRA-CEMAT Instytut Technologii Materiałów
Elektronicznych, Warszawa (Polska)

SPOSÓB WYTWARZANIA KRYSZTAŁÓW MATERIAŁÓW, ZWŁASZCZA MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kryształów materiałów zwłaszcza materiałów półprzewodnikowych dla przemysłu elektronicznego.

Wynalazek znajduje szczególnie korzystne zastosowanie przy monokryształizacji materiałów dla przemysłu elektronicznego, szczególnie związków półprzewodnikowych $A_{III}B_V$, ale może być stosowany również przy produkcji innych materiałów wytwarzanych metodą Czochralskiego dla ich zastosowania w przemyśle elektronicznym, przykładowo przy wytwarzaniu monokryształów krzemu.

Zakres stosowania związków grupy $A_{III}B_V$ jest bardzo szeroki i obejmuje diody luminescencyjne tak dla światła widzialnego jak i dla podczerwieni, diody Gunna, generatory mikrofalowe, lasery półprzewodnikowe i modulatory światła laserowego oraz elementy i układy elektroniczne o różnej skali integracji.

W związku z powyższym istnieje stale zwiększające się zapotrzebowanie na objętościowo duże monokryształy dla przemysłu elektronicznego o określonych standartach jakości, przy równoczesnej minimalizacji kosztów ich wytwarzania.

Z całego szeregu produkcyjnych metod krystalizacji materiałów półprzewodnikowych rolę wiodącą odgrywa znana i powszechnie stosowana metoda Czochralskiego, to jest metoda uzyskiwania wzrostu kryształu przez wyciąganie z fazy ciekłej. Materiałem wsadowym do procesu monokryształizacji jest polikryształ wytworzony w procesie syntezy. Synteza materiału półprzewodnikowego może być realizowana w osobnym urządzeniu metodami: Bridgmana, gradient freeze lub strefowego grzania indukcyjnego. Metody te są mało skuteczne i ekonomicznie nieefektywne z powodów:

- konieczności stosowania dwóch oddzielnych urządzeń w kompleksowym cyklu wytwarzania monokryształów,
- jedynie częściowego wykorzystania objętości tygla do monokryształizacji, co wynika ze współczynnika upakowania polikryształu, oraz różnicy ciężarów właściwych materiałów w fazie stałej i ciekłej.

Brytyjski opis patentowy nr 1 330 914 ujawnia możliwość przeprowadzenia syntezy związków półprzewodnikowych $A_{III} B_V$ i $A_{II} B_{VI}$ według następującego sposobu:

- materiały poddawane syntezie umieszcza się w tyglu kwarcowym w ciśnieniowym urządzeniu do monokrystalizacji i pokrywa się je materiałem hermetyzującym na przykład trójtlenkiem boru B_2O_3 ,
- po zamknięciu urządzenia stapia się materiały w warunkach wysokiego ciśnienia i przy temperaturze przekraczającej temperaturę związku,
- po uzyskaniu homogenicznego, stopionego materiału wsadowego, pod warstwą materiału hermetyzującego, prowadzi się proces monokrystalizacji.

Polski opis patentowy nr 67 584 przedstawia metodę syntezy związków półprzewodnikowych w urządzeniach do monokrystalizacji, odmiennie jak to ujawnia patent brytyjski nr 1 330 914, a polega ona na tym, że:

- jeden ze składników - metaliczny, umieszcza się w tyglu kwarcowym do monokrystalizacji wraz z materiałem hermetyzującym - przykładowo B_2O_3 ,
- drugi ze składników - o wysokiej prężności par w warunkach syntezy, umieszcza się w ampule kwarcowej ponad tygłem,
- po zamknięciu komory urządzenia do monokrystalizacji, jej odpompowaniu i wypełnieniu gazem obojętnym, na przykład argonem, stapia się składnik w tyglu wraz z materiałem hermetyzującym,
- po wymaganym stopieniu składników w tyglu zanurza się dyszę ampuly kwarcowej do objętości stopionego składnika w tyglu pod stopioną warstwą składnika hermetyzującego i wstrzykuje się do niego pary składnika z ampuly,
- po zakończeniu procesu syntezy obu składników, ampulę usuwa się z tygla, realizuje się proces monokrystalizacji.

Znane i stosowane sposoby prowadzenia syntezy wprowadziły istotny postęp w tej dziedzinie techniki wytwarzania materiałów dla przemysłu elektronicznego, niemniej posiadają niedogodności wykluczające optymalnie korzystne osiągnięcia wyniku końcowego to jest otrzymanie jednorodnego w swej strukturze wewnętrznej monokryształu będącego materiałem nadającym się do dalszych prac dla uzyskania wyrobów aplikacyjnych w przemyśle elektronicznym.

Jedną z niedogodności wyżej opisanych sposobów otrzymywania materiałów dla elektroniki są powstające w trakcie prowadzenia syntezy zanieczyszczenia w postaci obcych ciał stałych, które przechodząc do wewnętrznej masy wytwarzanego kryształu powodują powstawanie poli - zamiast pożądanego monokryształu.

Urządzenia do monokrystalizacji materiałów dla przemysłu elektronicznego metodą Czochralskiego w generalnym przekroju układów konstrukcyjnych i technologicznych składają się z komory roboczej, układu napędów mechanicznych, układu próżniowo-gazowego i układu sterowania procesem.

Przykładem reprezentatywnym dla większości rozwiązań konstrukcyjnych jest urządzenie przedstawione w brytyjskim opisie patentowym nr 1 322 582. W komorze, w dolnej jej części znajduje się podgrzewany tygiel, w którym umieszcza się materiał wsadowy do monokrystalizacji. W komorze przesuwają się pionowo w osi tej komory trzpień górny, do którego jest przymocowany, na uchwycie zarodek do monokrystalizacji. Tyglowi oraz trzpieniowi górnemu nadaje się ruch pionowy i obrotowy sterowaniem zewnętrznym. Na końcu zarodka wytwarza się kryształ o określonych i ograniczonych gabarytach. Po skończonym procesie krystalizacji obniża się temperaturę wnętrza komory, obniża się ciśnienie do wartości ciśnienia zewnętrznego, wyjmują kryształ i wykonuje się prace przygotowawcze do następnego procesu. Przedstawiona w powołanym patencie brytyjskim nr 1 322 852 metoda jest pracochłonna i w konsekwencji nieekonomiczna.

Znany jest sposób i urządzenie do wytwarzania monokryształów opisane w patencie W. Brytanii nr 1 027 662 wykorzystujący metodę Czochralskiego a polegający na wyciąganiu z tygla, załadowanego 1-3 kg polikrystalicznego materiału, monokryształu o wadze odpowiadają-

cej 10-60% wagowych stopionego materiału polikrystalicznego w tyglu. Przemieszczenie tego monokryształu razem z urządzeniem wyciągowym poza obszar tygla przy jednoczesnym przesunięciu kolejnego urządzenia wyciągowego z zarodkiem w położenie robocze i uzupełnienie materiału polikrystalicznego w tyglu oraz powtórzenie procesu monokryształizacji przez wyciąganie kolejnego monokryształu. Materiał polikrystaliczny w tyglu po kolejnych procesach monokryształizacji pozostawia się do zestalenia i ponownie topi się przed kolejnym procesem.

Znany jest sposób i urządzenie opisane w japońskim patencie nr 57 179 094 również wykorzystujące metodę Czochralskiego, w którym wytwarzanie poszczególnego monokryształu rozpoczyna się przemieszczaniem materiału polikrystalicznego w kształcie pręta z komory oczekiwania do komory monokryształizacyjnej, stopienie tego materiału, wprowadzenie do niego zarodka z zewnątrz i wytworzenie monokryształu oraz przemieszczenie go do komory schładzania, po czym cykl ten powtarza się.

Znany jest sposób i urządzenie opisane w patencie USA nr 4 410 494 polegający na wytwarzaniu monokryształów również metodą Czochralskiego w szeregu komór monokryształizacyjnych. Tygle tych komór połączone są specjalnymi urządzeniami z tygłem centralnej komory, z których w sposób ciągły uzupełniany jest ich wsad.

Wszystkie znane sposoby wytwarzania monokryształów wymagają przeprowadzania każdorazowo procesu monokryształizacji przy każdorazowym doładowywaniu tygla materiałem polikrystalicznym. Realizacja tych sposobów wymaga zbudowania skomplikowanych urządzeń zawierających szereg komór oraz skomplikowanych zewnętrznych mechanizmów do przemieszczania zarodków.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania kilku kolejnych kryształów w jednym cyklu technologicznym bez konieczności doładowywania materiału wsadowego do tygla znajdującego się w komorze monokryształizacyjnej, co umożliwia skrócenie czasu przygotowania procesu monokryształizacji i wyeliminowanie powyżej opisanych wad znanych sposobów.

Istota sposobu według wynalazku wytwarzania kryształów metodą Czochralskiego przez wyciąganie kryształów z fazy ciekłej stopionego w tyglu materiału polikrystalicznego, przy zastosowaniu mechanicznych ruchów pionowych zarodka zapewniających narastanie kryształu i ruchów obrotowych dla uzyskania jego jednorodności polega na tym, że w jednym procesie technologicznym przeprowadza się zwielokrotniony proces kryształizacji wykorzystując kolejno jeden z kilku zarodków umieszczonych uprzednio wewnątrz komory monokryształizacyjnej. Przemieszczanie zarodków wewnątrz tej komory realizuje się za pomocą kolejno co najmniej jednego z kilku manipulatorów umieszczonych wewnątrz komory monokryształizacyjnej sterowanych z zewnątrz. Zwielokrotniony proces kryształizacji obejmuje: stopienie materiału w tyglu oraz ustalenie warunków procesu monokryształizacji i przechłodzenie powierzchni tego materiału w momencie zetknięcia się z nim pierwszego zarodka, zdjęcie zanieczyszczeń powierzchniowych wsadu za pomocą zarodka umieszczonego w uchwycie dodatkowym zawieszonym na trzpieniu górnym nad tygłem, przemieszczenie uchwytu dodatkowego z zarodkiem i powstałym na nim skrzepem z zanieczyszczeniami z trzpienia górnego do neutralnej części komory monokryształizacyjnej na zaczep przy użyciu jednego z kilku manipulatorów, zawieszeniu na trzpieniu górnym kolejnego zarodka w uchwycie dodatkowym i przeprowadzenie kolejnego procesu monokryształizacji przy ustaleniu pierwotnych warunków dla tego procesu, po czym przemieszczenie otrzymanego kryształu wraz z zarodkiem w uchwycie dodatkowym do neutralnej części komory na kolejny zaczep za pomocą jednego z kilku manipulatorów i powtarzanie procesu monokryształizacji na zarodkach pozostałych wewnątrz komory monokryształizacyjnej. Ostatni kryształ wytwarza się na zarodku zamocowanym od początku procesu technologicznego na głównym uchwycie trzpienia górnego. Zarodki do monokryształizacji zamocowane w uchwytach przed rozpoczęciem procesu monokryształizacji umieszczają się wewnątrz komory monokryształizacyjnej w ten sposób, że jeden mocuje się do trzpienia górnego, a kolejne zawiesza się na ramionach manipulatorów lub na zaczepach wewnątrz tej komory.

Sposób według wynalazku pozwala na dokonywanie wielokrotnej monokrystalizacji z tego samego wsadu w tyglu aż do całkowitego jego wyczerpania przez przejście w stan monokryształiczny - stały.

Zalety realizacji sposobu według wynalazku polegają na tym, że zebranie z powierzchni topionej cieczy wsadu zanieczyszczeń umożliwia monokrystalizację bez zaburzeń struktury monokryształu z powodu ciał obcych, oraz na tym, że w typowym urządzeniu można zastosować większe wypełnienie standardowego tygla do monokrystalizacji lub zastosować tygiel o podwyższonej pojemności i z jednego załadunku można wykonywać szereg pojedynczych monokryształów, co powoduje obniżenie jednostkowego kosztu wytwarzania monokryształów materiałów dla przemysłu elektronicznego.

Sposób według wynalazku zostanie wyjaśniony na przykładzie w urządzeniu przedstawionym na rysunku, który obrazuje komorę monokrystalizacyjną 1, trzpień górny 2, uchwyt główny 3, zarodek na uchwycie głównym 4, kryształ główny 5, manipulator dodatkowy monokrystalizacji 6, manipulator roboczy 7, uchwyt dodatkowy 8, zarodek do zbierania zanieczyszczeń 9, uchwyt dodatkowy 10, zarodek 11 dla wytworzenia kryształu dodatkowego, zanieczyszczenia w postaci skrzepu 12, kryształ dodatkowy 13 i zaczepy 14 zamocowane na ścianach komory monokrystalizacyjnej 1.

W komorze monokrystalizacyjnej 1 umieszcza się trzy zarodki 4, 9, 11 oraz tygiel, do którego wkłada się 810 g galu, 90 g arsenu i 165 g trójtlenku boru. Pierwszy zarodek 4 umocowuje się w uchwycie głównym 3 trzpienia górnego 2 znajdującego się nad tygłem. Drugi zarodek 9 również umocowuje się na trzpieniu górnym 2 w uchwycie dodatkowym 8. Trzeci zarodek 11 w uchwycie 10 zamocowuje się w ramieniu manipulatora dodatkowego 6. Wewnątrz komory monokrystalizacyjnej 1 znajduje się również drugi manipulator roboczy 7. Komorę monokrystalizacyjną 1 zamyka się i odpompowuje się z niej powietrze oraz napełnia się ją argonem do ciśnienia 3920 kPa. Przeprowadza się syntezę arsenku galu GaAs przez stopienie materiałów wyjściowych w tyglu. Po otrzymaniu stopionego polikryształu pod warstwą stopionego B_2O_3 ustala się temperaturę i ciśnienie odpowiednie dla procesu monokrystalizacji. W początkowej fazie procesu na uchwycie głównym 3 trzpienia górnego 2 znajdującego się nad tygłem zawieszony jest uchwyt dodatkowy 8 z zarodkiem 9, który opuszcza się do styku z powierzchnią wsadu. Następnie skokowo przechładza się powierzchniowo wsad, co powoduje powstanie na zarodku 9 skrzepu 12 GaAs o wadze 10-15 g z zanieczyszczeniami pozostałymi po stopieniu wsadu. Trzpień górny 2 ze skrzepem 12 podnosi się i za pomocą manipulatora 7 przemieszcza się zarodek 9 z uchwytem dodatkowym 8 do neutralnej części komory monokrystalizacyjnej 1 na jeden z zaczepów 14. W tyglu pozostaje około 1690 g stopionego polikryształu.

Manipulatorem dodatkowym 6 zawieszają się z niego na uchwycie 3 na trzpieniu górnym 2 dodatkowy uchwyt 10 z zarodkiem 11. Ustala się pierwotną wartość temperatury i ciśnienia w komorze monokrystalizacyjnej 1. Przeprowadza się proces monokrystalizacji wyciągając kryształ dodatkowy 13 o średnicy 40-45 mm i ciężarze około 700 g i za pomocą manipulatora dodatkowego 6 przemieszcza się go razem z uchwytem 10 i zarodkiem 11 do neutralnej części komory 1 na jeden z zaczepów 14. W tyglu pozostaje około 980 g stopionego polikryształu.

W końcowej fazie procesu monokrystalizacji przeprowadza się z wykorzystaniem zarodka 4 umocowanego pierwotnie w uchwycie 3 trzpienia górnego 2 wyciągając kryształ główny 5 o średnicy około 45 mm i ciężarze około 960 g. W tyglu pozostaje reszta wsadu o wadze około 20 g.

Tak prowadzony proces pozwala na wytworzenie więcej niż jednego monokryształu GaAs dzięki zastosowaniu dodatkowego urządzenia, to jest manipulatora wewnątrzkomorowego, który pozwala na prowadzenie sposobu uzyskiwania kryształów dla przemysłu elektronicznego zgodnie z istotą wynalazku. Uzyskiwanie większej ilości monokryształów niż dwa w jednym procesie krystalizacyjnym może być dokonywane w zależności od ilości zarodków umieszczonych we wnętrzu komory krystalizacyjnej i od pojemności tygla do topienia materiałów wyjściowych.

Sposób wytwarzania kryształów materiałów dla przemysłu elektronicznego według wynalazku daje poważne oszczędności energetyczne, ogranicza w znacznym stopniu czas wytwarzania produktu końcowego procesu krystalizacji oraz zwiększa uzyski jednostkowe w procesach wytwarzania materiałów elektronicznych.

Wynalazek ma szerokie zastosowanie w przemyśle elektronicznym, wszędzie tam, gdzie wytwarzane są monokryształy dla elektroniki.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania kryształów materiałów, zwłaszcza materiałów półprzewodnikowych metodą Czochralskiego polegający na wyciąganiu kryształów z fazy ciekłej powstałej w wyniku działania termicznego w tyglu z wsadem materiałów wyjściowych przy zastosowaniu mechanicznych ruchów pionowych zarodka zapewniających narastanie kryształu i ruchów obrotowych dla uzyskania jego jednorodności, z n a m i e n n y t y m, że w jednym procesie technologicznym przeprowadza się zwielokrotniony proces krystalizacji wykorzystując kolejno jeden z kilku zarodków umieszczonych uprzednio wewnątrz komory monokryształizacyjnej, zaś do ich przemieszczenia wewnątrz tej komory używa się kolejno co najmniej jednego z kilku manipulatorów umieszczonych wewnątrz tej komory i sterowanych z zewnątrz niej, przy czym zwielokrotniony proces krystalizacji obejmuje stopienie materiału wyjściowego w tyglu, ustalenie warunków procesu krystalizacji, powierzchniowe przechłodzenie materiału wyjściowego, zdjęcie zanieczyszczeń powierzchniowych wsadu za pomocą zarodka umieszczonego w uchwycie dodatkowym zawieszonym na trzpieniu górnym nad tygłem, przemieszczenie za pomocą manipulatora tego zarodka ze skrzepem z zanieczyszczeniami na zaczep do neutralnej części komory monokryształizacyjnej, zawieszenie na trzpieniu górnym kolejnego zarodka w uchwycie dodatkowym, ustalenie pierwotnych warunków procesu krystalizacji i przeprowadzenie procesu monokryształizacji, po czym przemieszczenie za pomocą manipulatora otrzymanego kryształu z zarodkiem i uchwytem dodatkowym na zaczep do neutralnej części komory monokryształizacyjnej i powtarzanie procesu monokryształizacji na zarodkach pozostałych oraz przemieszczanie za pomocą manipulatorów kolejno otrzymanych kryształów na zaczepy do neutralnej części komory monokryształizacyjnej i wytworzenie ostatniego kryształu na ostatnim zarodku zamocowanym od początku procesu technologicznego na głównym uchwycie trzpienia górnego.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że w początkowej fazie procesu technologicznego zarodki zamocowane w uchwytach umieszcza się wewnątrz komory monokryształizacyjnej w ten sposób, że jeden mocuje się do trzpienia górnego, a kolejne zawiesza się na ramionach manipulatorów albo na zaczepach znajdujących się na ścianie tej komory.

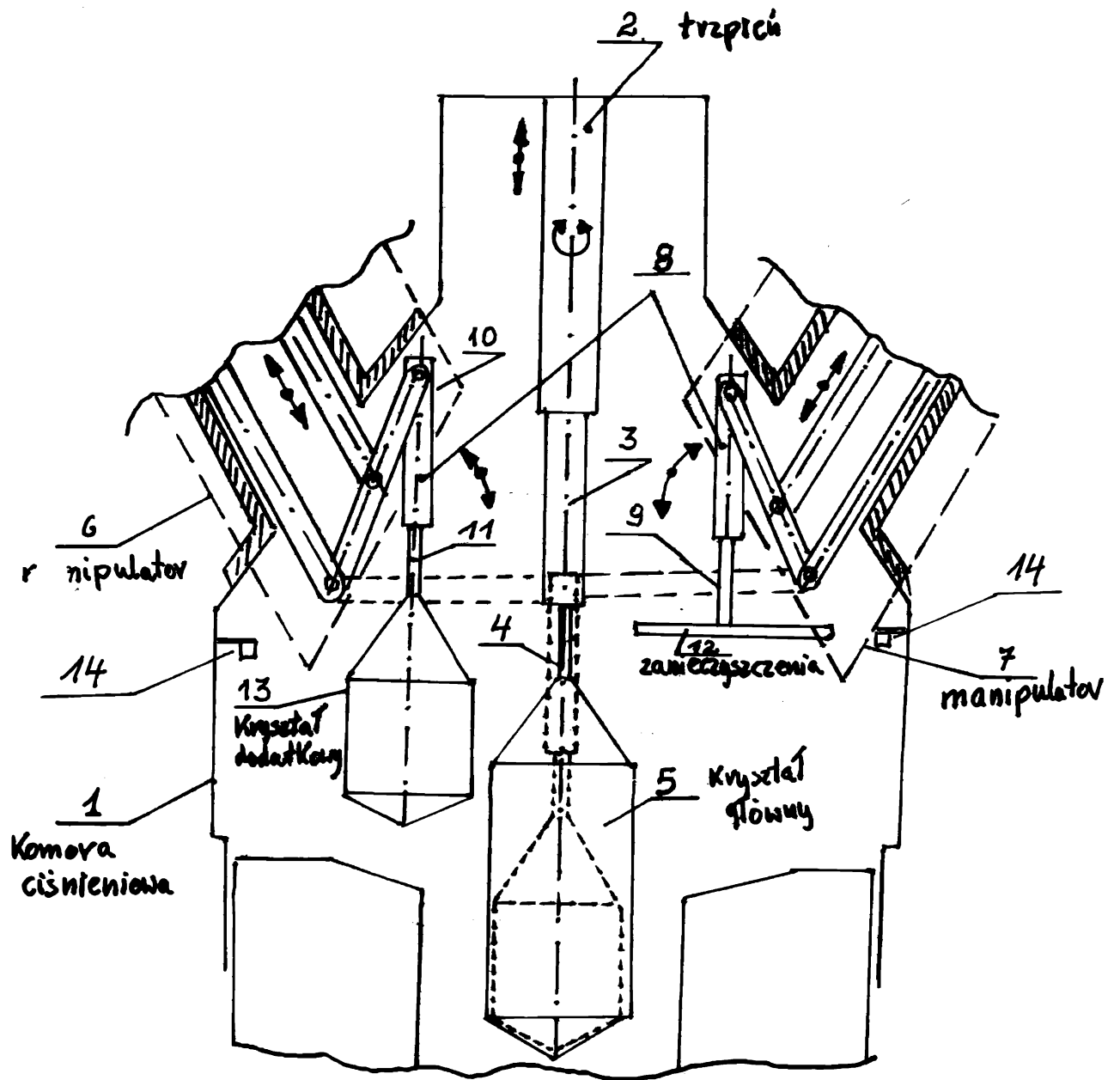


Fig. 1

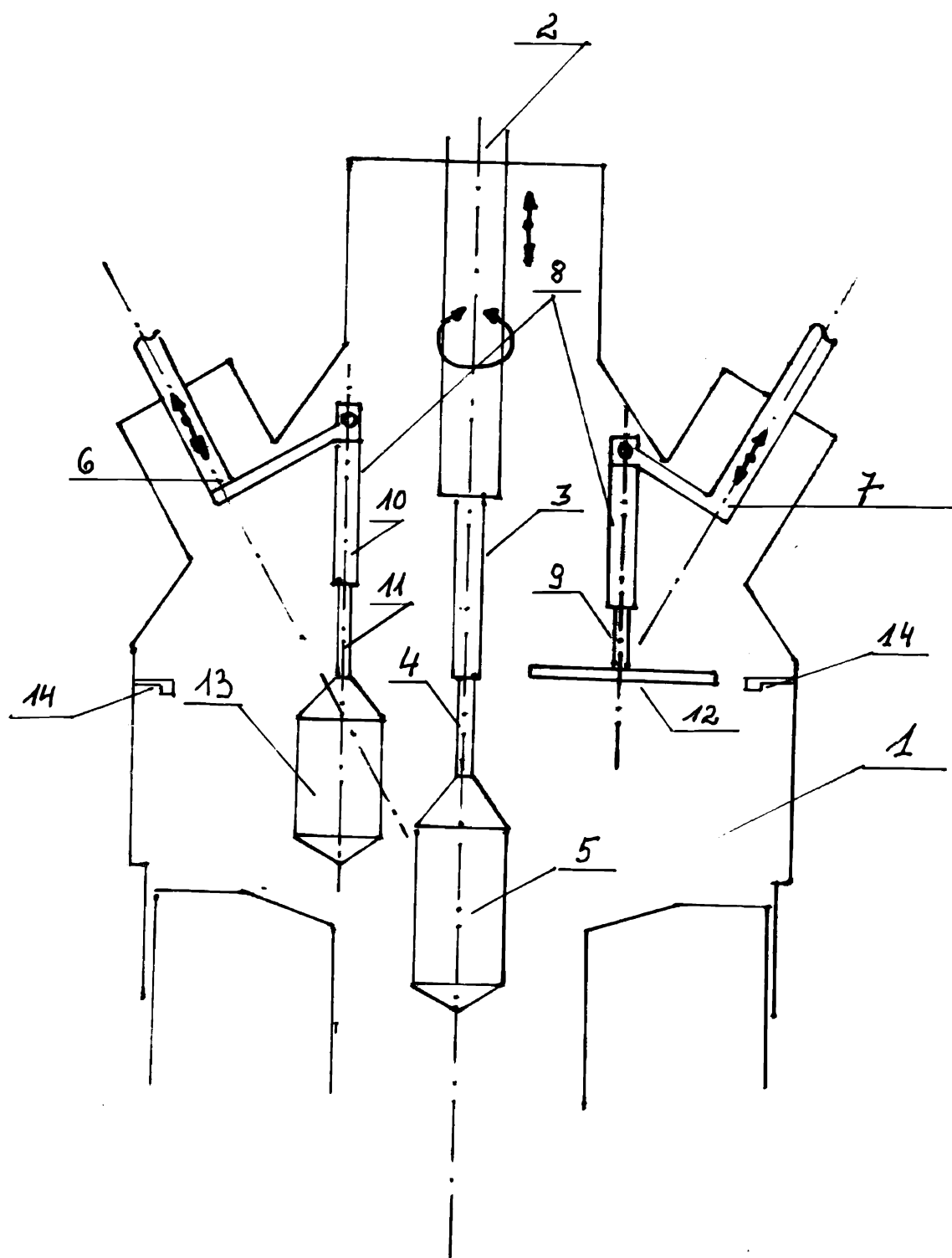


Fig. 2

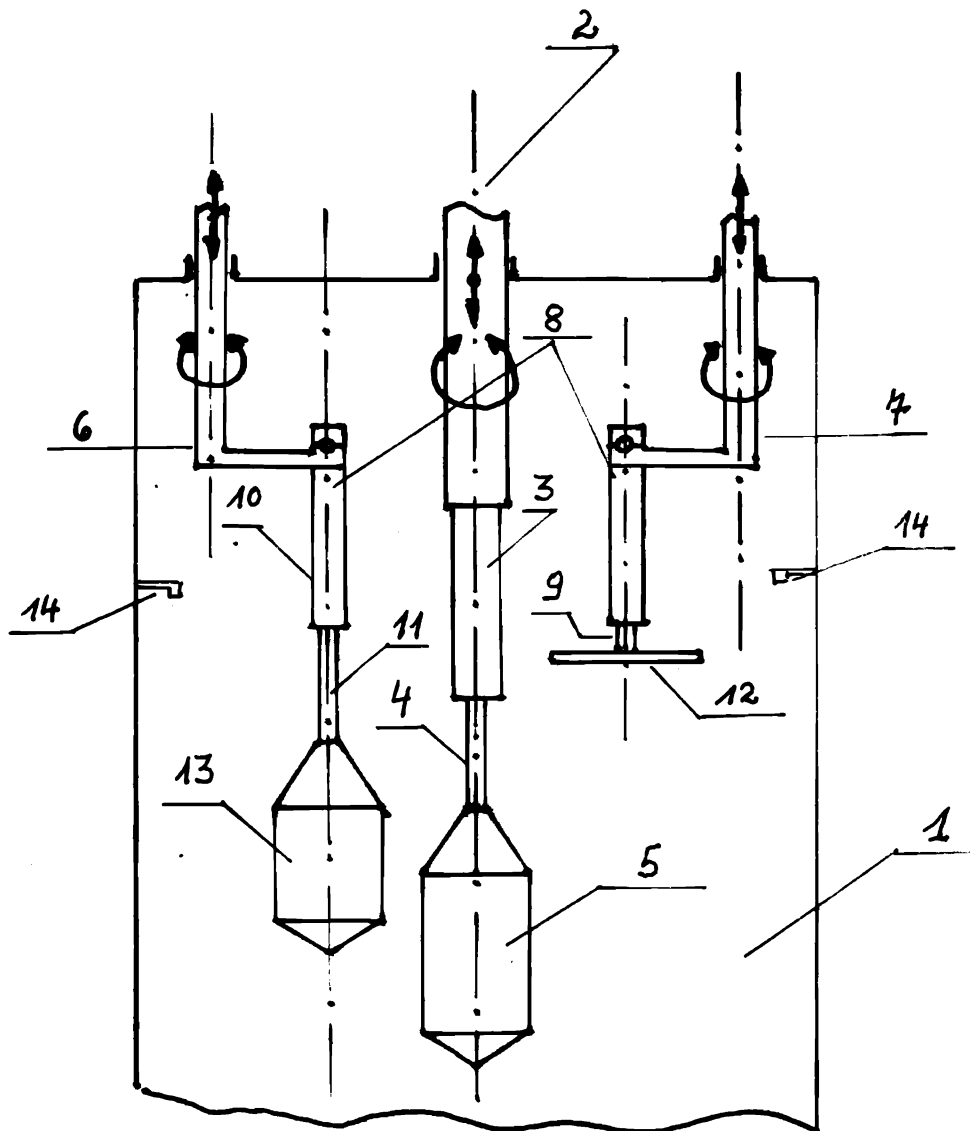


Fig. 3