

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **238539**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **411695**

(22) Data zgłoszenia: **25.03.2015**

(51) Int. Cl.

C30B 23/00 (2006.01)

C30B 29/36 (2006.01)

(54)

Sposób wytwarzania kryształów węgla krzemu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

26.09.2016 BUP 20/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

06.09.2021 WUP 23/21

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ
– INSTYTUT MIKROELEKTRONIKI I FOTONIKI,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**EMIL TYMICKI, Warszawa, PL
KRZYSZTOF GRASZA, Warszawa, PL
KATARZYNA RACKA-SZMIDT, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jakub Sielewiesiuk

PL 238539 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kryształów węgla krzemu (SiC), mających zastosowanie w elektronice dużych mocy i wysokich częstotliwości oraz optoelektronice jako materiał na podłoża pod struktury epitaksjalne. Monokrystaliczny węgiel krzemu jest również doskonałym materiałem podłożowym do wytwarzania grafenu, który posiada wyjątkowe właściwości. Prognozuje się, że może on zrewolucjonizować wiele dziedzin techniki.

Wzrost kryształów węgla krzemu z fazy gazowej zapoczątkował Lely w 1955 roku [A. J. Lely, Ber. Deut. Keram. Ges. **32** (1955) 229.]. Metoda jego opierała się na rozkładzie termicznym (sublimacji) węgla krzemu umieszczonego wewnątrz grzejnika. W strefie cieplejszej grzejnika zachodził proces sublimacji, natomiast w chłodniejszej proces spontanicznej krystalizacji. Metoda ta do dnia dzisiejszego jest stosowana do otrzymywania kryształów węgla krzemu w postaci płytek, których rozmiar dochodzi do kilkunastu milimetrów. W 1974 roku nastąpił przełom, metoda ta została zmodyfikowana przez Tsvetkova i Tariowa, zastosowali oni monokrystaliczny zarodek w postaci płytki SiC [Y.M.Tairov, V.F.Tsvetkov, J.Crystal Growth, **43** (1978) 209]. Rozwiązanie to pozwoliło wytwarzać kryształy o coraz to większych średnicach, co przyczyniło się do dynamicznego rozwoju technologii SiC. Metoda ta również była modyfikowana, ale idea wciąż pozostała taka sama. Obecnie metodą tą otrzymywane są kryształy SiC o maksymalnej średnicy 150 mm i długości kilku centymetrów.

Sposób polegający na zastosowaniu zarodka polega na tym, że jest on umieszczony w chłodniejszym miejscu komory wzrostu zaś materiał źródłowy w miejscu cieplejszym. W wysokiej temperaturze zachodzi proces intensywnego rozkładu termicznego materiału źródłowego SiC na cząsteczki Si, Si₂, Si₂C, SiC₂. Cząsteczki te następnie transportowane są drogą dyfuzji i konwekcji do powierzchni zarodka, gdzie następuje proces krystalizacji. Proces wzrostu kryształu trwa 50–250 h, otrzymany w ciągu tego czasu kryształ ma długość 10–40 mm.

Niektóre kryształy węgla krzemu otrzymywane są również innymi metodami, np. kryształy 3C-SiC, ze względu na to, że nie są stabilne w temperaturze powyżej 1800°C są otrzymywane z roztworu Si-C w temperaturze 1450–1800°C [T. Ujihara, R. Maekawa, R. Tanaka, K. Sasaki, K. Kurodab, Y. Takeda, J. Cryst. Growth **310** (2008) 1438.]. Z kolei kryształy o półizolujących właściwościach elektrycznych, tj. o podwyższonej rezystywności, ze względu na zanieczyszczenia jakie są w materiale źródłowym, otrzymywane są chemiczną metodą epitaksji HTCVD (z ang. High Temperature Chemical Vapor Deposition) z gazów, np. propanu i silanu o bardzo wysokiej czystości [O. Kordina, C. Hallin, A. Ellison, A. S. Bakin, I. G. Ivanov, A. Henry, R. Yakimova, M. Touminen, A. Vehanen, E. Janzen, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 1456].

Dla określenia istoty obecnego wynalazku ważne jest zdefiniowanie pojęcia grubości lub długości otrzymywanego kryształu węgla krzemu. W dalszej części opisu pojęcia te są używane zamiennie, a obydwa z nich odnoszą się do wymiaru mierzonego poprzecznie (czyli w kierunku normalnym) do powierzchni monokrystalicznego zarodka używanego w procesie wzrostu. Ponieważ używany zarodek ma kształt płaskiej płytki, to początkowo wymiar ten jest znacznie mniejszy niż pozostałe dwa wymiary płytki. Wygodnie wówczas mówić o „grubości” zarodka i „grubości” kryształu. Jednak w wyniku udanego procesu wzrostu ten wymiar zwiększa się – korzystnie nawet do ponad 60 mm. Wówczas może to być największy wymiar otrzymanego kryształu – wygodnie jest wtedy mówić o „długości”.

Wraz ze wzrostem kryształu jego front krystalizacji (powierzchnia pomiędzy rosnącym kryształem a fazą gazową) przesuwa się w cieplejszy obszar. Zwiększa się również jego grubość, co utrudnia przepływ ciepła wzdłuż osi kryształu. Czynniki te powodują wzrost temperatury na powierzchni wzrostu kryształu, co z kolei przekłada się na zmniejszenie szybkości krystalizacji. W przypadku kryształów o długości większej niż 50 mm temperatura powierzchni wzrostu kryształu jest taka sama jak temperatura materiału wsadowego [T.S Sudarshan, S. I Maximenko, Microelectronic Engineering **83** (2006) 155–159]. Powstaje wówczas układ izotermiczny i proces krystalizacji całkowicie zanika.

Odpowiednio ukształtowane i co ważniejsze zmieniające się pole temperatury podczas powiększającej się długości kryształu pozwala otrzymać kryształ o znacznie większej długości niż jest to możliwe w warunkach stacjonarnych. Pole temperatury podczas wzrostu kryształu można zmieniać poprzez zastosowanie dwóch lub więcej niezależnych źródeł ciepła. W tym wynalazku zastosowane są dwa niezależne grzejniki grafitowe, które są grzane w sposób oporowy.

Opis patentowy EP1354987 ujawnia sposób wytwarzania kryształów SiC metodą transportu fizycznego z fazy gazowej w piecu zawierającym grzejnik górny, grzejnik dolny oraz komorę wzrostu umieszczoną wewnątrz grzejnika górnego, wyposażoną w tygiel na materiał źródłowy pokrywą tygla

umożliwiająca umieszczenie w nim monokrystalicznego zarodka. Monokrystaliczny zarodek umieszcza się w górnej części komory wzrostu, a materiał źródłowy w tyglu. Za pomocą górnego i dolnego grzejnika, podgrzewa się zarodek monokrystaliczny do temperatury wyższej niż 2150°C. Podczas procesu materiał źródłowy utrzymuje się w temperaturze wyższej niż zarodek i w tych warunkach prowadzi się rozkład termiczny materiału źródłowego oraz krystalizację węgla krzemu na zarodku z uzyskaniem kryształu węgla krzemu. Podczas krystalizacji węgla krzemu na zarodku monokrystalicznym moc dostarczana do górnego grzejnika i moc dostarczana do dolnego grzejnika zmienia się w czasie w zależności od grubości rosnącego kryształu.

Artykuł Krzysztofa Grasa et al. [„Experimental verification of a Novel System for the Growth of SiC Single Crystals”, Materials Science Forum (Volumes 679–680) March 2011, pages 16–19] ujawnia sposób wytwarzania kryształów SiC metodą transportu fizycznego z fazy gazowej, w której podczas krystalizacji steruje się mocą grzania dostarczania do grzejnika górnego i dolnego.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania długich monokryształów węgla krzemu, z zastosowaniem pieca do monokrystalizacji SiC w którym znajdują się dwa grzejniki tj. grzejnik górny, który pełni funkcję grzejnika głównego i grzejnik dolny, który pełni funkcję grzejnika dodatkowego (fig. 1). Wewnątrz grzejnika górnego znajduje się komora wzrostu, natomiast grzejnik dolny znajduje się pod grzejnikiem górnym. Ogrzewa on komorę wzrostu od spodu. W sposób ten można zwiększyć różnicę temperatur pomiędzy materiałem źródłowym, a powierzchnią wzrostu kryształu. Ponadto za pomocą dodatkowego grzejnika można w pewnym zakresie kontrolować kształt frontu krystalizacji podczas wzrostu kryształu. Rozwiązanie takie umożliwia wysoką wydajność procesu krystalizacji, poprzez zwiększenie długości otrzymywanych kryształów.

Zgodnie z wynalazkiem sposób wytwarzania kryształów węgla krzemu w urządzeniu obejmującym grzejnik górny, grzejnik dolny, umieszczony poniżej grzejnika górnego i komorę wzrostu, umieszczoną wewnątrz grzejnika górnego, zaopatrzoną w tygiel na materiał źródłowy i pokrywę tygla, umożliwiającą zamocowanie na niej monokrystalicznego zarodka, w którym umieszcza się monokrystaliczny zarodek

w górnej części komory wzrostu, oraz materiał źródłowy w tyglu,

wypełnia się komorę wzrostu gazem obojętnym,

w pierwszej fazie procesu za pomocą grzejnika górnego i grzejnika dolnego, podgrzewa się monokrystaliczny zarodek do temperatury wynoszącej 2150°C, zaś materiał źródłowy do temperatury wynoszącej 2300°C,

podczas procesu utrzymuje się materiał źródłowy w temperaturze wyższej niż monokrystaliczny zarodek,

i w tych warunkach prowadzi się rozkład termiczny materiału źródłowego oraz krystalizację węgla krzemu na monokrystalicznym zarodku z uzyskaniem kryształu węgla krzemu, przy czym proces prowadzi się przy zastosowaniu pola temperatury i pola ciśnień cząstkowych par, z których tworzy się kryształ, dostosowanych do prędkości wzrostu kryształu w zakresie 0,01–2 mm/h,

charakteryzuje się tym, że

tylną powierzchnię monokrystalicznego zarodka, to jest tę powierzchnię, która w procesie wzrostu zwrócona jest na zewnątrz tygla, pozostawia się odsłoniętą

oraz podczas krystalizacji węgla krzemu na monokrystalicznym zarodku zmienia się w czasie moc P_g dostarczaną do grzejnika górnego i moc P_d dostarczaną do grzejnika dolnego w zależności od grubości rosnącego kryształu tak, że

a) najpierw minimalizuje się stosunek mocy P_g/P_d , przez dostarczanie do górnego grzejnika mocy P_g niższej niż w etapie kolejnym, zaś do dolnego grzejnika – mocy P_d nie wyższej niż w etapie kolejnym b), tak, że przez 30 godzin dostarcza się stałą moc P_g wynoszącą 14000 W do grzejnika górnego oraz moc P_d wynoszącą 9000 W do grzejnika dolnego, aż do uzyskania przez rosnący kryształ grubości około 3 mm, a następnie

b) w drugim etapie wzrostu kryształu prowadzonym aż do uzyskania przez rosnący kryształ grubości około 30 mm,

przez pierwsze 30 godzin zwiększa się stosunek mocy P_g/P_d , przez dostarczanie do górnego grzejnika mocy P_g wyższej niż w etapie poprzedzającym a) o 2000 W, w ramach stopniowego wzrostu w czasie, a następnie przez 70 godzin zmniejsza się dostarczaną do górnego grzejnika moc P_g do momentu uzyskania temperatury 2200°C przez kryształ i przy utrzymaniu temperatury 2300°C materiału źródłowego.

c) zmniejsza się stosunek mocy grzejnika górnego do grzejnika dolnego P_g/P_d , przez dostarczanie do dolnego grzejnika mocy P_g wyższej niż w etapie poprzedzającym b) i która stopniowo zwiększa się przez 100 godzin, aż do osiągnięcia przez materiał źródłowy temperatury wynoszącej 2400°C.

Korzystnie, stosuje się zarodek w postaci płytki o wypolerowanej tylko jednej czołowej powierzchni.

Korzystnie, stosuje się zarodek ukierunkowany krystalograficznie wzdłuż kierunku zgodnego z osią krystalograficzną c.

Korzystnie, stosuje się zarodek w postaci płytki o grubości 1–2 mm.

Korzystnie, jako zarodek stosuje się płytkę 4H-SiC, korzystnie taką, której powierzchnia wzrostu, to jest ta powierzchnia, która w procesie wzrostu zwrócona jest do wewnątrz tygla, ma polarność węglową.

Korzystnie, jako zarodek stosuje się płytkę 6H-SiC, korzystnie taką, której powierzchnia wzrostu, to jest ta powierzchnia, która w procesie wzrostu zwrócona jest do wewnątrz tygla, ma polarność krzemową.

Korzystnie, jako materiał źródłowy stosuje się węgiel krzemu, ewentualnie domieszkowany bo-rem, wanadem lub aluminium, lub węgiel krzemu o składzie niestechiometrycznym, zawierający nadmiar krzemu lub węgla.

Korzystnie, gaz obojętny zawiera azot lub gazem obojętnym jest azot.

Korzystnie, zarodek podgrzewa się do temperatury 2000–2300°C na jej jego tylnej powierzchni.

Sposób według wynalazku – w ujęciu najbardziej ogólnym – polega na tym, że pole temperatury w komorze wzrostu podczas procesu krystalizacji jest zmieniane w funkcji długości kryształu. W taki sposób, że dostarczana moc do grzejnika dolnego i górnego jest zmieniana w sposób płynny w zależności od długości otrzymywanego kryształu.

W celu wyjaśnienia sposobu grzania komory wzrostu wprowadzono następująco oznaczenia:

P_g – moc dostarczana do grzejnika górnego;

P_d – moc dostarczana do grzejnika dolnego.

Wynalazek stosuje się dla dwóch sposobów mocowania monokrystalicznego zarodka. W pierwszym przypadku zarodek przyklejany jest do grafitowej płytki i jego tylna powierzchnia jest całkowicie zasłonięta (fig. 2). W drugim sposobie płytka mocowana jest na krawędzi wewnętrznego otworu pokryw tygla i jej tylna powierzchnia jest całkowicie odsłonięta (fig. 3). Sposób grzania w pierwszej fazie wzrostu kryształu w zależności od sposobu zamocowania zarodka będzie się różnił. W dalszej części procesu krystalizacji dla obu przypadków sposób grzania będzie podobny.

W pierwszym przypadku gdy tylna powierzchnia zarodka jest zasłonięta np. grafitową płytką, to korzystnie jest by w pierwszej fazie wzrostu kryształu wytworzyć znaczny gradient radialny na powierzchni wzrostu zarodka – umożliwi to wzrost kryształu z wypukłą powierzchnią wzrostu, a co ważniejsze ograniczy zjawisko tworzenia się wielu zarodków krystalizacji. Dąży się, by na wierzchołku wypukłego frontu krystalizacji znajdowało się tylko jedno źródło stopni krystalizacji, od którego równomierne będą rozchodzić się stopnie krystalizacji od środka do brzegu kryształu. Pozwala to stabilizować rodzaj politypu, stopień domieszkowania oraz poprawia stabilność morfologii powierzchni wzrostu. Wypukłość frontu krystalizacji nie może być zbyt duża, ponieważ w kryształach będą powstawały naprężenia wewnętrzne oraz będzie istniało ryzyko grupowania się stopni krystalizacji. Dąży się by front krystalizacji charakteryzował się niewielką wypukłością. Wypukłość mierzy się kątem nachylenia pomiędzy styczną poprowadzoną na powierzchni wzrostu do stycznej do powierzchni zarodka przy krawędzi kryształu. Optymalna wielkość tego kąta jest równa $\alpha \sim 3.5^\circ$.

Największy gradient radialny zostanie uzyskany gdy będzie utrzymana największa proporcja $\frac{P_g}{P_d}$ tj. że do górnego grzejnika będzie dostarczana możliwie największa moc, a do dolnego najmniejsza moc. W celu ograniczenia powstawania naprężeń wewnętrznych w wyniku radialnego gradientu, po uzyskaniu przez kryształ grubości 3 mm obniżana jest wartość $\frac{P_g}{P_d}$ w sposób płynny. Zachowując jednocześnie gradient radialny, który umożliwia wzrost kryształu z wypukłym frontem krystalizacji, gdzie kąt $\alpha \sim 3.5^\circ$. Wraz ze wzrostem długości kryształu przepływ ciepła przez kryształ staje się coraz trudniejszy, powoduje to wzrost temperatury na powierzchni wzrostu kryształu. W takich warunkach szybkość krystalizacji się obniża oraz front krystalizacji staje się płaski, a nawet wklęsły. W celu utrzymania różnicy temperatur pomiędzy materiałem wsadowym a powierzchnią rosnącego kryształu korzystnie

jest zmniejszenie proporcji $\frac{P_g}{P_d}$ tzn. że do dolnego grzejnika będzie dostarczana większa moc, a do górnego taka sama lub mniejsza. Przedstawiony sposób pozwala otrzymać kryształy o długości większej niż 6 cm. Kryształy podczas wzrostu mają wypukły front krystalizacji, co korzystnie wpływa na ich jakość krystaliczną oraz właściwości optyczne i elektryczne.

W drugim przypadku gdy tylna powierzchnia zarodka jest odsłonięta, to wytworzenie dużego gradientu radialnego w pierwszej fazie wzrostu kryształu jest niekorzystne, ponieważ istnieje ryzyko termicznego wytrawienia się zarodka przy jego krawędzi. Z tego powodu korzystne jest utrzymanie jak najmniejszej proporcji $\frac{P_g}{P_d}$ tzn. że do górnego grzejnika dostarczana jest mniejsza moc, a do dolnego większa moc niż w dalszej części procesu wzrostu. Pozwoli to ograniczyć ryzyko wytrawienia termicznego zarodka, które jest największe w pierwszej fazie wzrostu gdy grubość kryształu jest niewielka. Ponadto występuje ono głównie przy krawędzi zarodka, w związku z tym korzystne jest utrzymanie jak najmniejszego radialnego rozkładu temperatury. Warunki takie powodują, że kształt powierzchni wzrostu jest płaski. W dalszej fazie wzrostu gdy grubość kryształu jest większa niż 3 mm w celu nadania kryształowi wypukłego kształtu korzystne jest zwiększenie grzania grzejnikiem górnym czyli zwiększenie proporcji $\frac{P_g}{P_d}$.

Następnie w celu utrzymania wypukłego frontu krystalizacji o wypukłości $\alpha \sim 3,5^\circ$ konieczne jest kontrolowanie proporcji $\frac{P_g}{P_d}$. Podobnie jak w pierwszym przypadku w celu utrzymania różnicy temperatury pomiędzy materiałem wsadowym a powierzchnią rosnącego kryształu, korzystne jest zmniejszenie proporcji $\frac{P_g}{P_d}$ tzn. że do dolnego grzejnika będzie dostarczana większa moc, a do górnego taka sama lub mniejsza.

Przedstawiony sposób pozwala otrzymać kryształy o długości większej niż 6 cm. Poza pierwszą fazą wzrostu, kryształy podczas wzrostu mają wypukły front krystalizacji, co korzystnie wpływa na ich jakość krystaliczną oraz właściwości optyczne i elektryczne.

Korzystne skutki wynalazku

Możliwość wzrostu dłuższych kryształów korzystnie obniża koszt procesu. Z otrzymanych kryształów korzystnie uzyskuje się większą ilość płytek, które stanowią podłoża do wytwarzania urządzeń elektronicznych. Z jednego zarodka korzystnie uzyskuje się większą ilość płytek, co powoduje obniżenie kosztu wytworzenia uzyskiwanych podłoży. Procesy wzrostu kryształów składają z wielu etapów tj. z przygotowania układu, uzyskania próżni w komorze pieca, następnie nagrzania komory wzrostu do temperatury krystalizacji oraz studzenia komory wzrostu i jej wyładunku. Otrzymując dłuższe kryształy ogranicza się wpływ tych etapów, w których nie występuje wzrost kryształu na wydajność procesu. Ponadto w procesie uzyskiwania płytek z kryształu korzystne jest by miał on dłuższą długość ponieważ pozwala to uzyskać lepszą wydajność podczas jego cięcia na płytki.

W wynalazku korzystnie stosuje się monokrystaliczny zarodek w postaci płytki SiC o wypolerowanej powierzchni na której będzie odbywał się wzrost kryształu. W sposobie mocowania zarodka przez przyklejenie do płytki grafitowej stosuje się korzystnie kleje organiczne, lub pastę grafitową. W sposobie mocowania płytki z odsłoniętą tylną powierzchnią płytkę mocuje się korzystnie krawędzią na pierścieniowym występie stanowiącym integralną część pokrywy tygla. W razie potrzeby krawędź zarodka uszczelnia się korzystnie za pomocą pasty grafitowej i przykrywa się dodatkowym pierścieniem grafitowym. Przygotowanie zarodka w tym sposobie ogranicza się korzystnie do wypolerowania tylko jednej czołowej powierzchni płytki bez potrzeby utrzymania płaskości tylnej powierzchni płytki, co powoduje znaczną oszczędność czasu.

Powszechnie stosuje się korzystnie zarodek w płaszczyźnie (0001) ukierunkowanej krystalograficznie wzdłuż kierunku zgodnego z osią krystalograficzną c, ale istnieje również możliwość zastosowania zarodków o innych orientacjach krystalograficznych. Do wzrostu kryształów 4H-SiC stosuje się korzystnie węglową powierzchnię zarodka natomiast do wzrostu kryształów 6H-SiC stosuje się korzystnie krzemową powierzchnię zarodka. Stosowany zarodek w postaci płytki ma korzystnie grubość 1–2 mm.

Jako materiał źródłowy korzystnie stosuje się węgiel krzemu, który zależnie od zamierzonych właściwości otrzymywanego kryształu stosuje się bez domieszek albo intencjonalnie wzbogaca się domieszkami, takimi jak bor, wanad, cer, aluminium, żelazo i/lub nadmiarowy niestechiometryczny krzem lub węgiel. Materiał źródłowy SiC ma korzystnie postać proszku, granulatu lub przekrystalizowanego materiału SiC.

Jako gaz, wypełniający komorę wzrostu, stosuje się przeważnie argon, azot, wodór i/lub hel.

Celem wytworzenia kryształu domieszkowanego azotem węglík krzemu, jako materiał źródłowy, umieszcza się w komorze wzrostu, wypełnionej azotem lub gazem obojętnym zawierającym azot.

Zarodek podgrzewa się korzystnie do temperatury 2000–2300°C, na jej tylnej powierzchni, zaś materiał źródłowy do temperatury 2100–2400°C.

Proces prowadzi się przy zastosowaniu pola temperatury i pola ciśnień cząstkowych par, z których tworzy się kryształ, dostosowanych do prędkości wzrostu kryształu w zakresie korzystnie 0,01–2 mm/h.

Sposób według wynalazku zapewnia dużą powtarzalność otrzymywania długich jednorodnych politypowo kryształów 4H- i 6H-SiC. Wynalazek umożliwia również kontrolowane i jednorodne domieszkowanie, umożliwiające wytworzenie kryształów o szerokim zakresie właściwości elektrycznych i optycznych. Umożliwia również zastosowanie niekonwencjonalnego kierunku krystalizacji.

Korzystne przykłady realizacji wynalazku

Korzystne przykłady realizacji wynalazku zostały opisane poniżej z odniesieniem do rysunku, na którym:

- Fig. 1.** Przedstawia schemat sposobu ułożenia dwóch grzejników oraz umieszczenia komory wzrostu w górnym grzejniku.
- Fig. 2.** Przedstawia komorę wzrostu oraz prezentuje sposób zamocowania zarodka przez przyklejenie do płytki grafitowej.
- Fig. 3.** Przedstawia komorę wzrostu oraz sposób zamocowania zarodka z odsłoniętą powierzchnią tylną.
- Fig. 4.** Przedstawia sposób grzania w trzech etapach wzrostu kryształu z zarodka z zasłoniętą powierzchnią tylną: I etap – początek wzrostu kryształu, II etap – wzrost kryształu od 3 do 30 mm długości, III etap – wzrost kryształu od 30–60 mm długości.
- Fig. 5.** Przedstawia sposób grzania w trzech etapach wzrostu kryształu z zarodka z odsłoniętą powierzchnią tylną: I etap – początek wzrostu kryształu, II etap – wzrost kryształu od 3 do 30 mm długości, III etap – wzrost kryształu 30–60 mm długości.
- Fig. 6.** Przedstawia zależność dostarczanej mocy do górnego i dolnego grzejnika podczas wzrostu długiego kryształu z zasłoniętą tylną powierzchnią.
- Fig. 7.** Przedstawia zależność dostarczanej mocy do górnego i dolnego grzejnika podczas wzrostu długiego kryształu z odsłoniętą tylną powierzchnią.

Oznaczenia użyte na rysunku:

- 1. Komora wzrostu
- 2. Grzejnik górny (główny)
- 3. Grzejnik dolny (dodatkowy)
- 4. Izolacja komory wzrostu
- 5. Izolacja grzejnika dolnego
- 6. Monokrystaliczny zarodek SiC
- 7. Materiał źródłowy SiC
- 8. Monokryształ SiC
- 9. Tygiel
- 10. Pokrywa tygla
- 11. Płytką przykrywająca zarodek

Przykład 1. (zarodek z zasłoniętą tylną powierzchnią – przykład porównawczy)

Komorę wzrostu 1 umieszcza się wewnątrz górnego grzejnika 2 (fig. 1). Dolny grzejnik 3 znajduje się pod grzejnikiem górnym 2 i ogrzewa od spodu jego dno. Komora wzrostu 1 obejmuje grafitowy tygiel 9 (fig. 2), w którym znajduje się materiał źródłowy 7 (fig. 2) i pokrywa tygla 10 (fig. 2) do której mocowany jest monokrystaliczny zarodek 6 4H-SiC o orientacji (000–1) (fig. 2), tak że jego tylna powierzchnia jest zasłonięta grafitową płytką 11. W pierwszej fazie wzrostu (fig. 4a i 6) zarodek 6 podgrzewa się do temperatury 2250°C, zaś materiał źródłowy 7 do temperatury 2300°C. Następnie dostarcza się stałą moc w ilości 16000 W do górnego grzejnika 2 i 8000W do dolnego grzejnika 3 przez 30 godzin. W drugiej fazie wzrostu (fig. 4b i 6) zmniejsza się ilość dostarczanej mocy do górnego grzejnika 2 o 1000 W, a zarazem kontroluje się moc dostarczaną do dolnego grzejnika 3 do momentu uzyskania temperatury 2200°C mierzonej na kryształ 8, przy utrzymaniu temperatury 2300 °C materiału źródłowego 7. W trze-

ciej fazy wzrostu (fig. 4c i 6) tj. gdy kryształ 8 ma długość większą niż 30 mm zwiększa się moc dostarczana do dolnego grzejnika 3 do momentu uzyskania temperatury 2400°C mierzonej dla materiału źródłowego 7. Komora wzrostu 1 podczas krystalizacji jest wypełniana argonem o ciśnieniu 2 kPa.

Po upływie 240 godzin otrzymano kryształ 4H-SiC o długości 60 mm. Kryształ wykazywał przewodnictwo elektryczne typu n o koncentracji nośników n ($6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$). Kryształ rósł z prędkością 0,25 mm/h.

Przykład 2 (zarodek z odsłoniętą tylną powierzchnią – wynalazek)

Komorę wzrostu 1 umieszczono jak w przykładzie 1 z tym, że tylna powierzchnia zarodka 6 jest odsłonięta (fig. 3). W pierwszej fazie procesu (fig. 5a i 7) zarodek 6 podgrzewa się do temperatury 2150°C, zaś materiał źródłowy 7 do temperatury 2300°C. Następnie dostarcza się stałą moc w ilości 14000 W do górnego grzejnika 2 i 9000 W do dolnego grzejnika 3 przez 30 godzin. W drugiej fazie procesu (fig. 5b i 7) zwiększa się w sposób płynny moc grzania górnego grzejnika 2 o 2000 W przez 30 godzin, a zarazem kontroluje się moc dostarczaną do dolnego grzejnika 3, następnie przez 70 godzin moc dostarczana do górnego grzejnika 2 jest płynnie zmniejszana do momentu uzyskania temperatury 2200°C mierzonej na kryształ 8, przy utrzymaniu temperatury 2300°C materiału źródłowego 7. W trzeciej fazy wzrostu (fig. 5c i 7) tj. gdy kryształ 8 ma długość większą niż 30 mm zwiększa się moc grzania dolnego grzejnika 3 do momentu uzyskania temperatury 2400°C mierzonej dla materiału źródłowego 7. Komora wzrostu 1 podczas krystalizacji jest wypełniana argonem o ciśnieniu 2 kPa.

Po upływie 240 godzin otrzymano kryształ 4H-SiC o długości 60 mm. Kryształ wykazywał przewodnictwo elektryczne typu n o koncentracji nośników n ($6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$). Kryształ rósł z prędkością 0,25 mm/h.

Przykład 3 (wzrost na polarności krzemowej – kryształ 6H-SiC – przykład porównawczy)

Komorę wzrostu 1 umieszczono jak w przykładzie 1 z tym, że zmieniono polarność zarodka 6 na krzemową (0001). Pozostałe warunki krystalizacji były również jak w przykładzie 1.

Po upływie 240 godzin otrzymano kryształ 6H-SiC o długości 60 mm. Kryształ wykazywał przewodnictwo elektryczne typu n o koncentracji nośników n ($3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$). Kryształ rósł z prędkością 0,25 mm/h.

Przykład 4 (domieszkowanie azotem, wzrost na polarności węglowej – przykład porównawczy)

Komorę wzrostu 1 (fig. 1) i zarodek 6 (fig. 2) umieszczono jak w przykładzie 1. Jako atmosferę wzrostu zastosowano mieszaninę argonu i azotu w proporcji 90:10 o ciśnieniu 2 kPa. Warunki cieplne były takie same jak w przykładzie 1.

Po upływie 240 godzin krystalizacji otrzymano kryształ 4H-SiC o długości 60 mm. Kryształ wykazywał przewodnictwo elektryczne typu n o koncentracji nośników n ($4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$). Kryształ rósł z prędkością 0,25 mm/h.

Przykład 5 (domieszkowanie azotem wzrost na polarności krzemowej – przykład porównawczy)

Komorę wzrostu 1 (fig. 1) umieszczono jak w przykładzie 1, natomiast zarodek 6 jak w przykładzie 3. Jako atmosferę wzrostu zastosowano mieszaninę argonu i azotu w stosunku 90:10 o ciśnieniu 2 kPa. Warunki cieplne były takie same jak w przykładzie 1.

Po upływie 240 godzin krystalizacji otrzymano kryształ 6H-SiC o długości 60 mm. Kryształ wykazywał przewodnictwo elektryczne typu n o koncentracji nośników n ($2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$). Kryształ rósł z prędkością 0,25 mm/h.

Przykład 6 (domieszkowanie borem – przykład porównawczy)

Komorę wzrostu 1 (fig. 1) umieszczono jak w przykładzie 1, natomiast zarodek 6 jak w przykładzie 3. W tyglu grafitowym 9 umieszczono materiał źródłowy 7 w postaci proszku z węgla krzemowego z domieszką boru. Pozostałe warunki krystalizacji były również jak w przykładzie 1.

Po upływie 240 godzin krystalizacji otrzymano kryształ 6H-SiC o długości 60 mm. Kryształ wykazywał przewodnictwo elektryczne typu p o koncentracji nośników n ($5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$). Kryształ rósł z prędkością 0,25 mm/h.

Przykład 7 (domieszkowanie wanadem – przykład porównawczy)

Komorę wzrostu 1 (fig. 1) i zarodek 6 (fig. 2) umieszczono jak w przykładzie 1. W tyglu grafitowym 9 umieszczono materiał źródłowy 7 w postaci zrekrystalizowanego węgla krzemowego z domieszką wanadu. Pozostałe warunki krystalizacji były również jak w przykładzie 1.

Po upływie 240 godzin krystalizacji otrzymano kryształ 6H-SiC o długości 60 mm. Po upływie 240 godzin krystalizacji otrzymano kryształ SiC 4H-SiC o podwyższonej oporności, wynoszącej 1000 Ω /cm. Kryształ SiC rósł z prędkością 0,25 mm/h.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kryształów węgla krzemu w urządzeniu obejmującym grzejnik górny (2), grzejnik dolny (3), umieszczony poniżej grzejnika górnego (2) i komorę wzrostu (1), umieszczoną wewnątrz grzejnika górnego (2), zaopatrzoną w tygiel (9) na materiał źródłowy (7) i pokrywę tygla (10), umożliwiającą zamocowanie na niej monokrystalicznego zarodka (6), w którym umieszcza się monokrystaliczny zarodek (6) w górnej części komory wzrostu (1), oraz materiał źródłowy (7) w tyglu (9),
wypełnia się komorę wzrostu (1) gazem obojętnym,
w pierwszej fazie procesu za pomocą grzejnika górnego (2) i grzejnika dolnego (3), podgrzewa się monokrystaliczny zarodek (6) do temperatury wynoszącej 2150°C, zaś materiał źródłowy (7) do temperatury wynoszącej 2300°C,
podczas procesu utrzymuje się materiał źródłowy (7) w temperaturze wyższej niż monokrystaliczny zarodek (6),
i w tych warunkach prowadzi się rozkład termiczny materiału źródłowego (7) oraz krystalizację węgla krzemu na monokrystalicznym zarodku (6) z uzyskaniem kryształu węgla krzemu (8), przy czym proces prowadzi się przy zastosowaniu pola temperatury i pola ciśnień cząstkowych par, z których tworzy się kryształ (8), dostosowanych do prędkości wzrostu kryształu (8) w zakresie 0,01–2 mm/h,
znamienny tym, że
tylną powierzchnię monokrystalicznego zarodka (6), to jest tę powierzchnię, która w procesie wzrostu zwrócona jest na zewnątrz tygla (9), pozostawia się odsłoniętą
oraz podczas krystalizacji węgla krzemu na monokrystalicznym zarodku (6) zmienia się w czasie moc P_g dostarczaną do grzejnika górnego (2) i moc P_d dostarczaną do grzejnika dolnego (3) w zależności od grubości rosnącego kryształu (8), tak, że
 - a) najpierw minimalizuje się stosunek mocy P_g/P_d , przez dostarczanie do górnego grzejnika (2) mocy P_g niższej niż w etapie kolejnym, zaś do dolnego grzejnika (3) – mocy P_d nie wyższej niż w etapie kolejnym b), tak, że przez 30 godzin dostarcza się stałą moc P_g wynoszącą 14000 W do grzejnika górnego (2) oraz moc P_d wynoszącą 9000 W do grzejnika dolnego (3), aż do uzyskania przez rosnący kryształ (8) grubości około 3 mm, a następnie
 - b) w drugim etapie wzrostu kryształu prowadzonym aż do uzyskania przez rosnący kryształ (8) grubości około 30mm, przez pierwsze 30 godzin zwiększa się stosunek mocy P_g/P_d , przez dostarczanie do górnego grzejnika (2) mocy P_g wyższej niż w etapie poprzedzającym a) o 2000 W, w ramach stopniowego wzrostu w czasie, a następnie przez 70 godzin zmniejsza się dostarczaną się do górnego grzejnika (2) moc P_g do momentu uzyskania temperatury 2200°C przez kryształ (8) i przy utrzymaniu temperatury 2300°C materiału źródłowego (7).
 - c) zmniejsza się stosunek mocy grzejnika górnego (2) do grzejnika dolnego (3) P_g/P_d , przez dostarczanie do dolnego grzejnika (3) mocy P_g wyższej niż w etapie poprzedzającym b) i która stopniowo zwiększa się przez 100 godzin, aż do osiągnięcia przez materiał źródłowy (7) temperatury wynoszącej 2400°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się zarodek (6) w postaci płytki o wypolerowanej tylko jednej czołowej powierzchni.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się zarodek (6) ukierunkowany krystalograficznie wzdłuż kierunku zgodnego z osią krystalograficzną c.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się zarodek (6) w postaci płytki o grubości 1–2 mm.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako zarodek (6) stosuje się płytkę 4H-SiC, korzystnie taką, której powierzchnia wzrostu, to jest ta powierzchnia, która w procesie wzrostu zwrócona jest do wewnątrz tygla (9), ma polarność węglową.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako zarodek (6) stosuje się płytkę 6H-SiC, korzystnie taką, której powierzchnia wzrostu, to jest ta powierzchnia, która w procesie wzrostu zwrócona jest do wewnątrz tygla (9), ma polarność krzemową.
7. Sposób według dowolnego z zastrz. od 1 do 6, **znamienny tym**, że jako materiał źródłowy (7) stosuje się węglik krzemu, ewentualnie domieszkowany borem, wanadem lub aluminium, lub węglik krzemu o składzie niestechiometrycznym, zawierający nadmiar krzemu lub węgla.
8. Sposób według dowolnego z zastrz. od 1 do 7, **znamienny tym**, że gaz obojętny zawiera azot lub gazem obojętnym jest azot.
9. Sposób według dowolnego z zastrz. od 1 do 8, **znamienny tym**, że zarodek (6) podgrzewa się do temperatury 2000–2300°C na jej jego tylnej powierzchni.

Rysunki

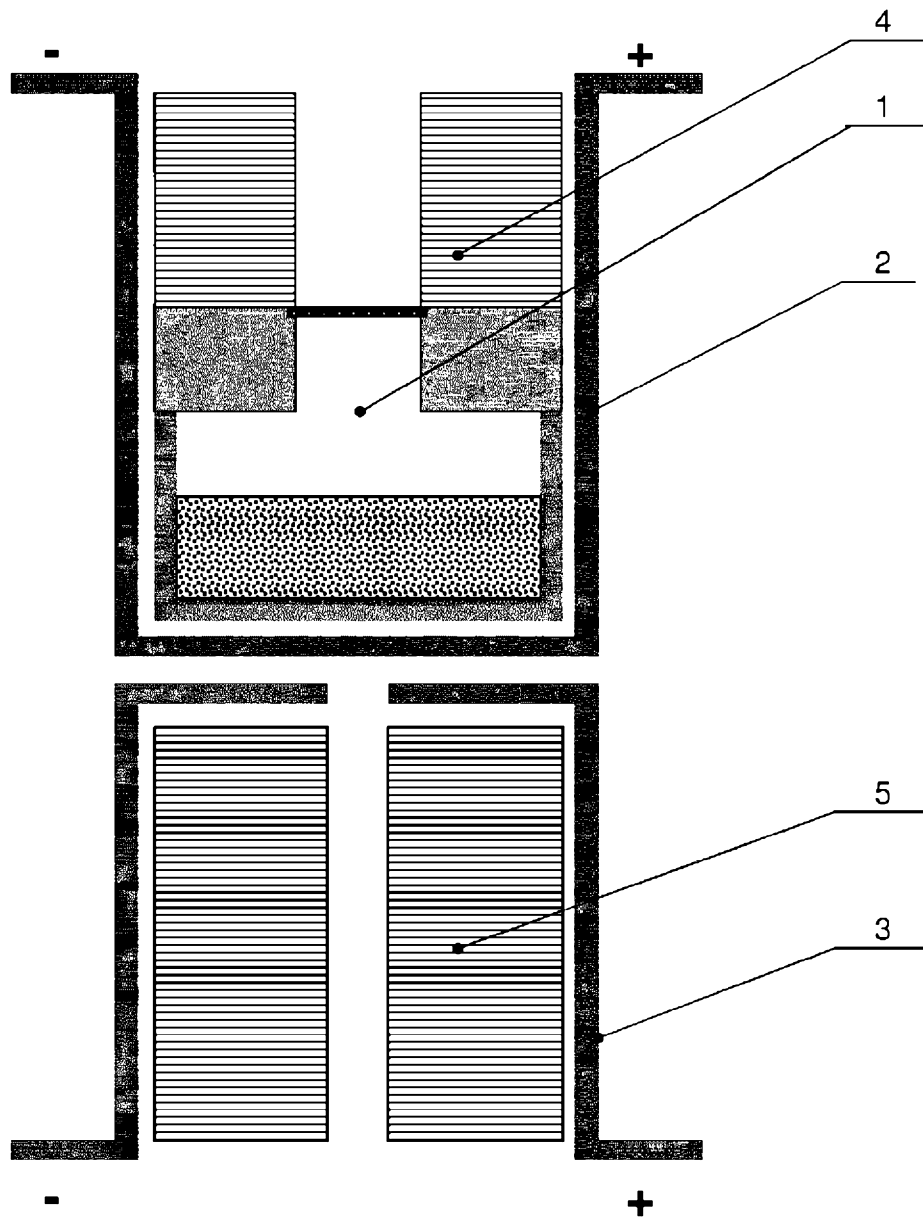


Fig. 1

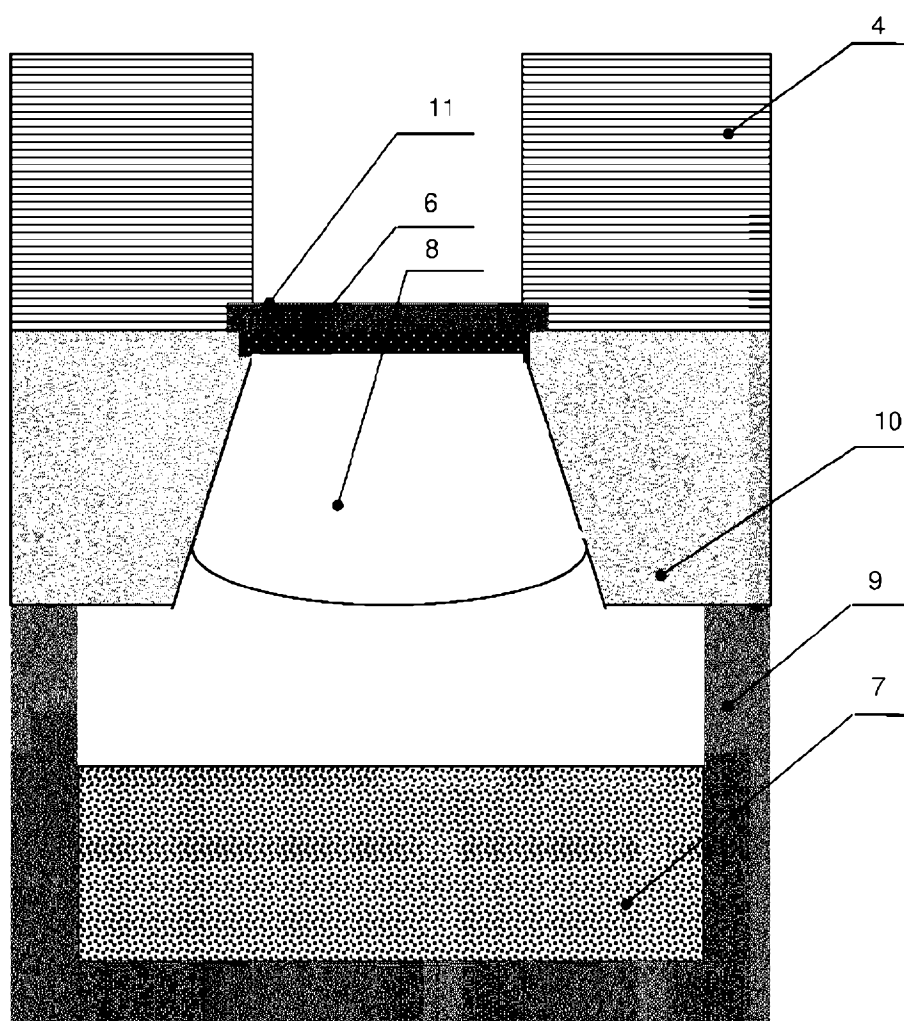


Fig. 2

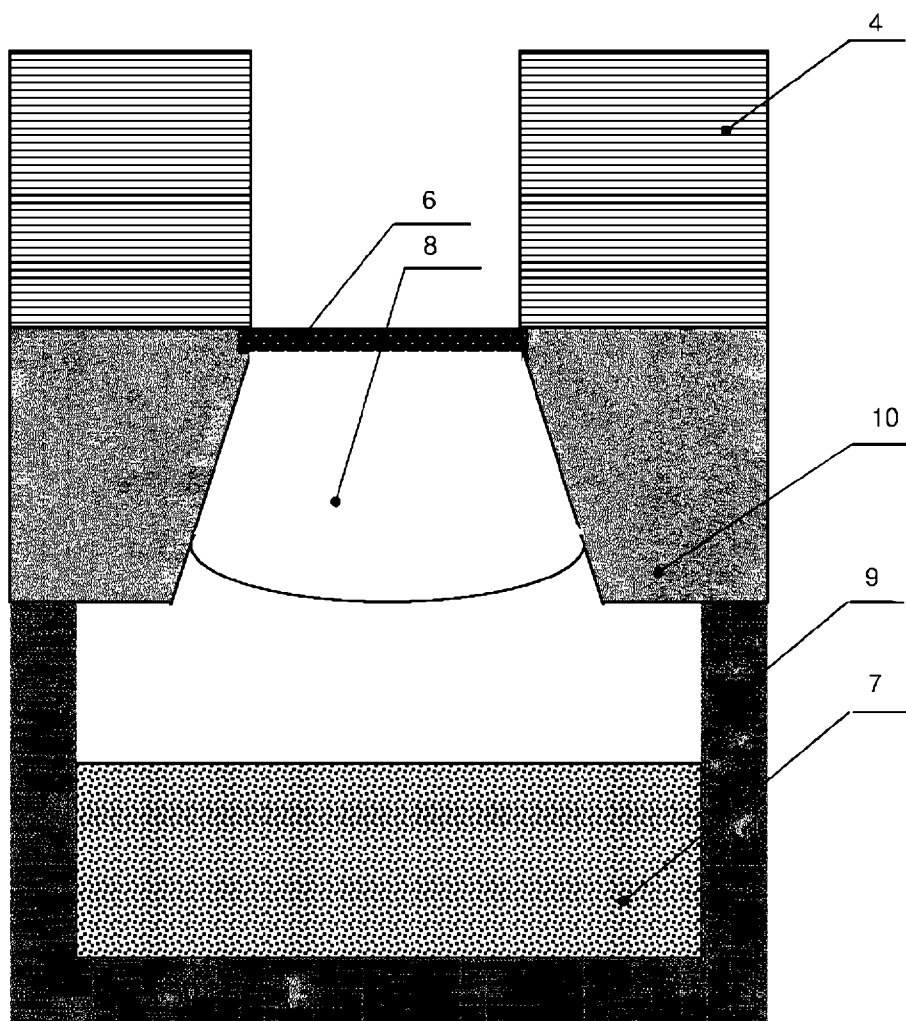
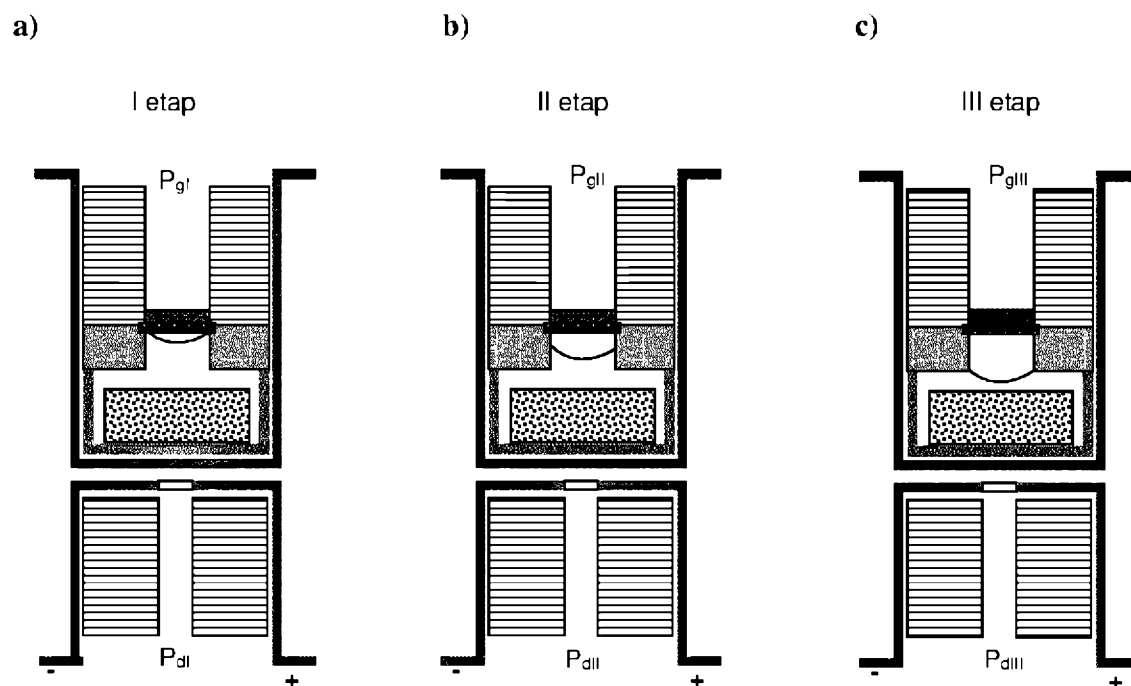


Fig. 3



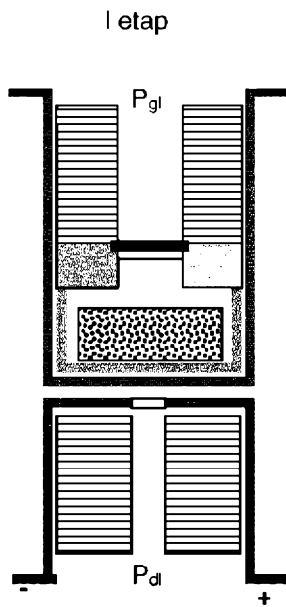
$$\frac{P_{gI}}{P_{dI}} > \frac{P_{gII}}{P_{dII}} > \frac{P_{gIII}}{P_{dIII}}$$

P_g - moc dostarczana do górnego grzejnika

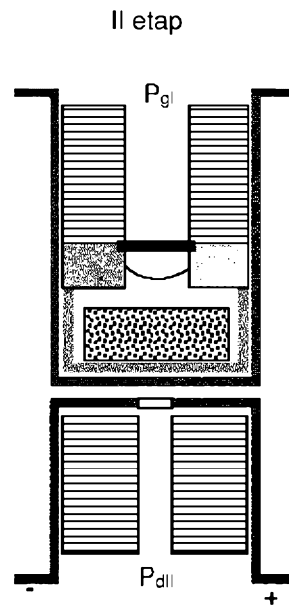
P_d - moc dostarczana do dolnego grzejnika

Fig. 4

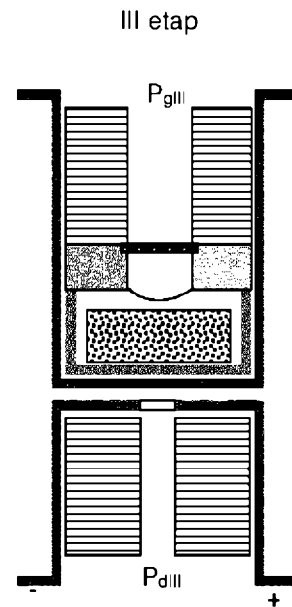
a)



b)



c)



$$\frac{P_{gI}}{P_{dI}} < \frac{P_{gII}}{P_{dII}} > \frac{P_{gIII}}{P_{dIII}}$$

P_g - moc dostarczana do górnego grzejnika

P_d - moc dostarczana do dolnego grzejnika

Fig. 5

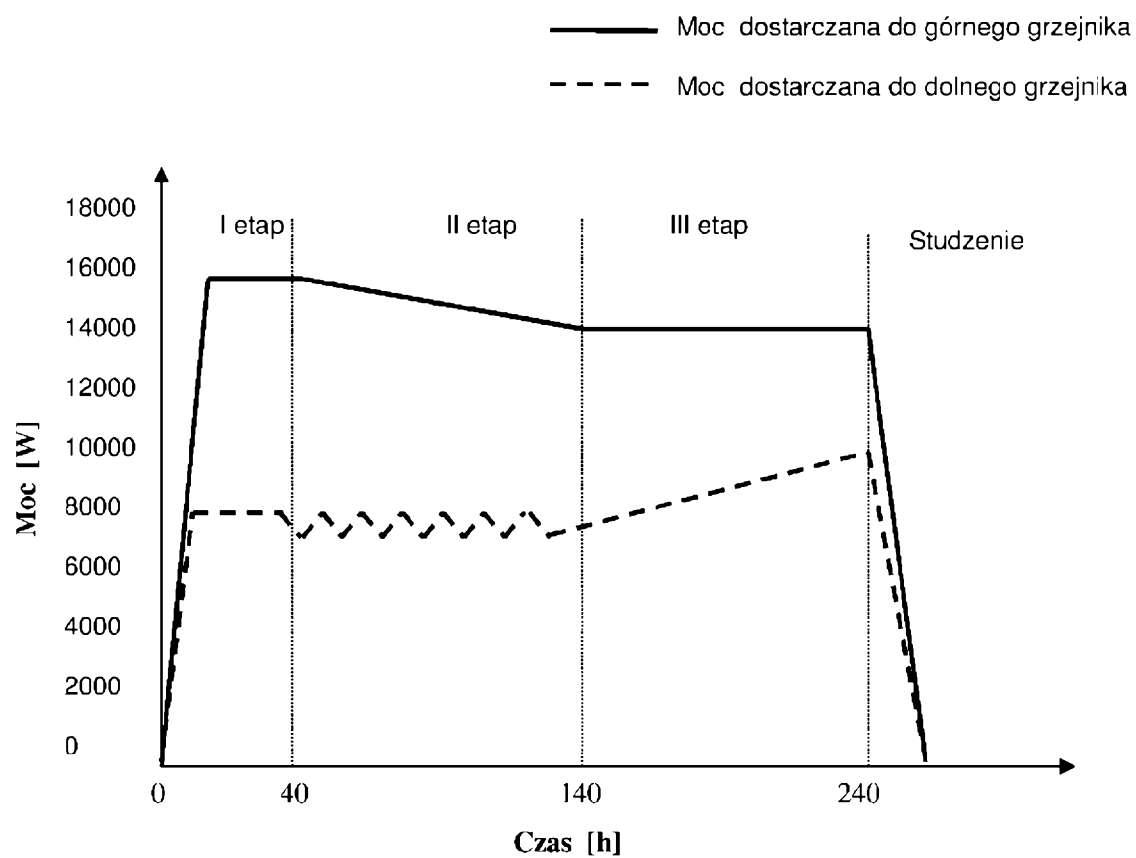


Fig. 6

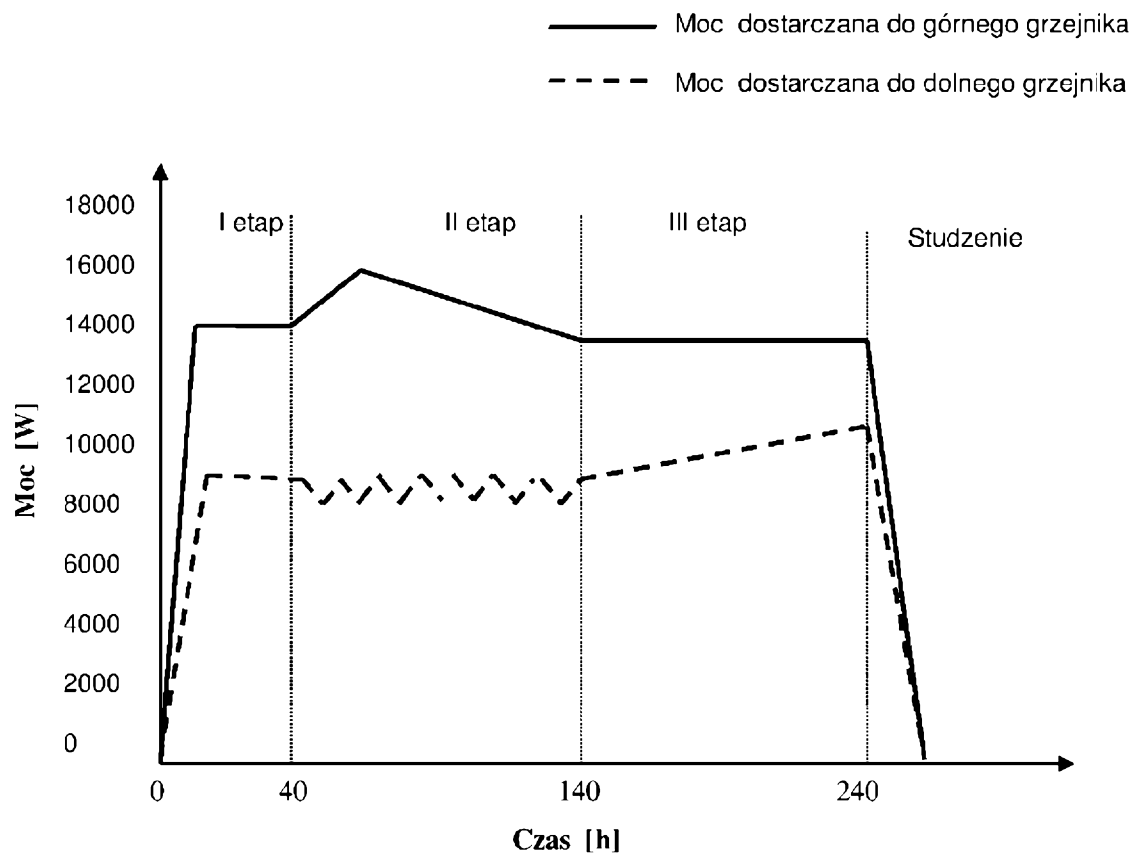


Fig. 7