

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201800241** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2019.11.29

(22) Дата подачи заявки
2018.05.03

(51) Int. Cl. *C30B 23/02* (2006.01)
C30B 29/36 (2006.01)
F27B 14/10 (2006.01)
C23C 14/24 (2006.01)
C23C 14/58 (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01)
C23C 8/64 (2006.01)

**(54) СПОСОБ ПОДГОТОВКИ ТИГЛЯ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ
КАРБИДА КРЕМНИЯ**

(96) 2018000054 (RU) 2018.05.03

(71) Заявитель:
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "САНКТ-
ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ "ЛЭТИ" ИМ. В. И.
УЛЬЯНОВА (ЛЕНИНА)" (RU)**

(72) Изобретатель:
**Авров Дмитрий Дмитриевич,
Быков Юрий Олегович, Комлев
Андрей Евгеньевич, Лебедев Андрей
Олегович, Таиров Юрий Михайлович
(RU)**

(57) Изобретение относится к микроэлектронике и касается технологии получения монокристаллического SiC - широко распространенного материала, используемого для изготовления интегральных микросхем, в частности подготовки тиглей для выращивания монокристаллов карбида кремния. В способе подготовки тигля для выращивания монокристаллов карбида кремния, включающем создание футеровки внутренней поверхности тигля путем покрытия внутренней боковой поверхности и внутреннего дна тигля предварительно раскроенными в соответствии с их размерами деталями из футеровочного материала, предварительно создают футеровочный материал путем нанесения на одну из сторон листа графитовой фольги пленки тугоплавкого металла толщиной от 0,1 до 20 мкм, после раскроя деталей из футеровочного материала создают футеровку тигля, покрывая его внутреннюю поверхность футеровочным материалом таким образом, что поверхность, покрытая пленкой тугоплавкого металла, обращена внутрь тигля, и проводя карбидизацию пленки тугоплавкого металла. Способ позволяет обеспечить технический результат, заключающийся в повышении срока службы тигля.

A1

201800241

201800241

A1

Способ подготовки тигля для выращивания монокристаллов карбида кремния

Изобретение относится к микроэлектронике и касается технологии получения монокристаллического SiC – широко распространенного материала, используемого для изготовления интегральных микросхем, в частности, подготовки тиглей для выращивания монокристаллов карбида кремния.

Выращивание слитков монокристаллического карбида кремния ведут в дорогостоящих тиглях, обычно из высокочистого графита или, реже из другого термостойкого материала. В процессе эксплуатации тигли стареют и разрушаются, вследствие воздействий высоких температур и агрессивной газовой среды, в которой ведется выращивание. Для увеличения срока службы тиглей необходима соответствующая предварительная подготовка тиглей к процессам выращивания.

Для получения монокристаллического SiC методом сублимации используют тигель цилиндрической формы, внутри которого размещают пластину затравочного монокристалла SiC и источник – порошок карбида кремния. При нагреве до температуры, достаточной для сублимации источника в вакууме или при остаточном давлении инертного газа в камере роста, в тигле активируется процесс образования летучих кремнийсодержащих соединений на источнике SiC и переноса указанных соединений от источника к пластине затравочного монокристалла.

Кремнийсодержащие летучие соединения, образующиеся во внутреннем пространстве тигля в процессе роста монокристаллического слитка SiC, вступают во взаимодействие с внутренними боковыми поверхностями и внутренним дном тигля, приводя к истончению стенок и

дна тигля и необходимости преждевременной его замены. Кроме того, элементарный порошкообразный углерод, образующийся в результате взаимодействия кремнийсодержащих летучих соединений с внутренними поверхностями тигля, попадает на поверхность пластины затравочного монокристалла SiC, вызывая деградацию растущего слитка и приводя к снижению выхода качественных монокристаллических слитков SiC.

Это приводит к дополнительным капиталовложениям, связанным с малым сроком службы тиглей и необходимостью их замены, а также к снижению выхода качественных монокристаллических слитков в процессе выращивания монокристаллических слитков карбида кремния.

Известно, что срок службы тигля может быть увеличен при соответствующем выборе материала, из которого изготавливают тигель. Так, в способах (US №2002083891, «Method for growing single crystal silicon carbide», МПК C30B23/00, C30B23/06, C30B35/00, опубл. 07.04. 2002; US №2002083890 «Tantalum crucible fabrication and treatment», МПК C30B23/00, C30B23/06, C30B35/00, опубл. 07.04.2002; US №2002059902, «Niobium crucible fabrication and treatment», МПК C30B23/00, C30B23/06, C30B35/00, опубл. 23.05.2002) тигли изготавливают из химически стойких тугоплавких металлов (тантала или ниобия). Тигли подвергают предварительному отжигу в вакууме в контакте с графитовым порошком при температурах 800–2500 °С для образования на поверхности тантала или ниобия пассивирующего слоя переменного состава Ta – Si – C или Nb – Si – C, соответственно, препятствующего адсорбции карбида кремния на стенках тигля. Такие металлические тигли позволяют полностью исключить как взаимодействие кремнийсодержащих летучих соединений со стенками и дном тигля, так и появление мелкодисперсного углерода на стенках тигля, но являются чрезвычайно дорогостоящими. Кроме того, такие тигли абсолютно не пропускают через свои стенки никакие составляющие газовой фазы, что вызывает технологические сложности в процессе выращивания слитков

монокристаллического SiC, поскольку изменение давления внутри тигля методом откачки камеры роста затруднено.

Для уменьшения взаимодействия поверхностей тигля с летучими кремнийсодержащими соединениями отдельные элементы тигля, контактирующие с этими соединениями, предварительно покрывают танталовой фольгой, с последующей карбидизацией ее поверхности, или пленкой карбида тантала (JP № 2010100447, «Apparatus and method for producing silicjn carbide single crystal», МПК C30B29/36, опубл. 06.05.2010; JP №2010018495, «Manufacturing method of manufacturing apparatus for silicjn carbide single crystal and manufacturing method silicjn carbide single crystal», МПК C30B29/36, опубл. 28.01.2010). Такая защита от взаимодействия с летучими кремнийсодержащими соединениями является неполной, так как фольгой покрывают не все экспонируемые внутренние поверхности тигля (вероятно, вследствие дороговизны танталовой фольги). Кроме того, танталовая фольга при использовании в качестве футеровочного материала постепенно охрупчивается и дает усадку, меняя форму произвольным образом и не обеспечивая точное прилегание к поверхности защищаемой детали, что приводит к взаимодействию летучих кремнийсодержащих соединений с поверхностями элементов тигля, имеющих футеровку из танталовой фольги, и их преждевременному разрушению.

В способе (JP 2008169111, «Method for producing silicjn carbide single crystal», МПК C30B23/06, C30B29/36, опубл. 24.07.2008) внутренние поверхности тигля, изготовленного из графита, предварительно, до процесса выращивания монокристаллического слитка SiC покрывают пленкой тантала методом напыления в вакууме с разогревом при помощи электронного пучка или любым аналогичным методом. После напыления пленки тантала на внутреннюю поверхность тигля проводят карбидизацию танталовой пленки. Для этого в тигель, внутри которого создана футеровка, образованная напыленной пленкой тантала, помещают порошкообразный графит и производят выдержку тигля при температуре 2300 °C в атмосфере инертного газа, обычно аргона, при давлении 1

атм. В качестве возможных пленок, которые могут быть использованы для футеровки тигля (то есть термически и химически устойчивы в условиях роста монокристаллического слитка SiC), называются TaC, ZrC, NbC, Ta₂C, TiC, Nb₂C, MoC, WC, Mo₂C и т.п. в виде индивидуальных соединений или их смеси. Стадия карбидизации является обязательной, поскольку элементарные металлы, которые составляют эти карбиды, постепенно карбидизируются в процессе роста монокристаллического слитка SiC, что ведет к колебаниям в составе газовой атмосферы роста при выращивании монокристаллического слитка карбида кремния.

Такие тигли (или элементы тиглей) позволяют снизить взаимодействие кремнийсодержащих летучих соединений с внутренними поверхностями тигля, но равномерное нанесение пленок тантала вакуумными методами на протяженные внутренние цилиндрические поверхности глубоких тиглей затруднительно. Как известно, при испарении в вакууме формирующийся из точечного источника паровой поток вещества не позволяет сформировать равномерное покрытие на протяженных внутренних поверхностях тигля. Кроме того, при осаждении пленок на изделия сложной геометрической формы в, так называемых областях тени покрытие может полностью отсутствовать. При дальнейшей эксплуатации на таких участках будет происходить взаимодействие графитовых поверхностей ростового тигля с их постепенным разрушением. Вследствие этого срок службы такого тигля будет ограничен.

Наиболее близким к заявляемому изобретению по технической сущности является способ, в котором для выращивания высококачественных монокристаллических слитков SiC подготавливают графитовый тигель, покрывая его внутреннюю боковую поверхность и внутреннее дно графитовой фольгой или танталовой фольгой, создавая футеровку внутренней поверхности тигля (CN №105543964 «Method and device for eliminating corrosion of silicon to graphite body in silicon carbide single crystal growth process», МПК C30B23/00, C30B29/36, опубл. 04.05.2016).

При реализации способа последовательно выполняют следующие операции: выбирают графитовую фольгу или танталовую фольгу толщиной 0,1–1 мм, раскраивают фольгу на детали, соответствующие размерам внутренней боковой поверхности тигля и внутреннего дна тигля, размещают полученные детали в тигле, на внутренней боковой поверхности тигля и его внутреннего дна, соответственно, создавая таким образом футеровку внутренней поверхности тигля.

Такой способ позволяет защитить внутренние поверхности тигля от воздействия кремнийсодержащих летучих соединений, однако футеровка, выполненная из графитовой фольги, будет разрушаться в процессе выращивания слитка монокристаллического SiC, так как тоже состоит из углерода (из так называемого терморасширенного графита).

Такая футеровка имеет ограниченный срок службы, что приводит к сокращению срока службы тигля и дополнительным затратам на замену футеровки.

Использование танталовой фольги в качестве материала для создания футеровки внутренних поверхностей тигля позволяет эффективно защитить внутреннюю боковую поверхность тигля и внутреннее дно тигля от взаимодействия с кремнийсодержащими летучими соединениями, однако имеет ряд следующих недостатков. Танталовая фольга при термоциклировании в процессе использования тигля постепенно охрупчивается и дает усадку, изменяя форму произвольным образом, что не позволяет обеспечить точное прилегания футеровки к внутренней боковой поверхности и к внутреннему дну тигля. Кроме того, при загрузке-выгрузке источника SiC охрупченная фольга будет интенсивно разрушаться даже при небольших механических воздействиях. В результате летучие кремнийсодержащие соединения, образующиеся в тигле, получают доступ к внутренним поверхностям тигля, стенки и дно тигля истончаются, а срок службы тигля уменьшается.

Негативными результатами также являются: высокие расходы на танталовую фольгу, которая является чрезвычайно дорогостоящим материалом, дополнительное время, необходимое для замены тигля и повторного создания футеровки его внутренней боковой поверхности и внутреннего дна танталовой фольгой. Эти факторы приводят к повышению общей суммы производственных расходов на единицу полезной продукции и к снижению процента выхода годных слитков.

Задачей предлагаемого изобретения является создание способа подготовки тигля для выращивания монокристаллического SiC, обеспечивающего технический результат, заключающийся в повышении срока службы тигля.

Сущность предлагаемого изобретения заключается в том, что в способе подготовки тигля для выращивания монокристаллов карбида кремния, включающем создание футеровки внутренней поверхности тигля путем покрытия внутренней боковой поверхности и внутреннего дна тигля предварительно раскроенными в соответствии с их размерами деталями из футеровочного материала, предварительно создают футеровочный материал путем нанесения на одну из сторон листа графитовой фольги пленки тугоплавкого металла толщиной от 0,1 до 20 мкм, после раскроя деталей из футеровочного материала создают футеровку тигля, покрывая его внутреннюю поверхность футеровочным материалом таким образом, что поверхность, покрытая пленкой тугоплавкого металла, обращена внутрь тигля, и проводя карбидизацию пленки тугоплавкого металла.

Пленку тугоплавкого металла на одну из сторон листа графитовой фольги можно наносить либо магнетронным распылением либо катодным распылением либо дуговым испарением.

Карбидизацию пленки тугоплавкого металла можно проводить путем наполнения тигля, внутренняя поверхность которого покрыта футеровочным материалом, мелкодисперсным очищенным порошком графита, размещения его в камере роста монокристаллического SiC, откачивания камеры роста до

давления не хуже 10^{-3} Па, далее напуска в камеру роста аргона для создания давления 300 Торр, нагрева тигля до температуры 1500 – 2200 °С и выдерживания при этой температуре не менее 2 часов, охлаждения камеры роста, напуска в нее аргона до атмосферного давления и затем извлечения тигля и удаления из него порошка графита.

Материал для нанесения на графитовую фольгу выбирают из ряда тугоплавких металлов: Ta, Zr, Nb, Mo, W.

Отличие заявляемого способа состоит в том, что на предварительном этапе подготовки тигля создают футеровочный материал, путем нанесения пленки тугоплавкого металла на одну сторону листа графитовой фольги. Далее лист раскраивают на детали-заготовки, в соответствии с размерами внутренних поверхностей тигля – внутренней боковой поверхности тигля и внутреннего дна тигля. Детали размещают внутри тигля, с пленкой тугоплавкого металла, обращенной внутрь тигля, закрывая таким образом все внутренние поверхности тигля графитовой фольгой с нанесенной пленкой тугоплавкого металла. Создание футеровки внутренних поверхностей тигля завершают, проводя карбидизацию пленки тугоплавкого металла и создавая на поверхности пленки тугоплавкого металла слой соответствующего карбида.

Слой карбида на поверхности пленки тугоплавкого металла полностью химически инертен по отношению к летучим кремнийсодержащим соединениям, образующимся в атмосфере тигля при выращивании слитков монокристаллического карбида кремния. Этот слой является сплошным, он прочно держится на основе из графитовой фольги, не охрупчивается и не дает усадку в процессе термоциклирования. При использовании такой футеровки полностью исключается процесс взаимодействия внутренних поверхностей тигля с летучими кремнийсодержащими соединениями в процессе выращивания слитка монокристаллического SiC и, таким образом, значительно увеличивается срок службы тигля. Кроме того, уменьшаются производственные расходы на приобретение дополнительного количества тиглей и их подготовку к использованию в ростовых процессах. Отсутствие взаимодействия внутренних

поверхностей тигля с летучими кремнийсодержащими соединениями приводит к снижению количества мелкодисперсного графита во внутреннем пространстве тигля, что позволяет увеличить процент выхода годных слитков монокристаллического SiC и уменьшить общую сумму производственных расходов на единицу полезной продукции.

Для создания футеровочного материала должна быть использована графитовая фольга с толщиной, позволяющей осуществить точное прилегание к цилиндрической внутренней боковой поверхности тигля без разрушения. Выбор толщины связан с размерами тигля. Например, для внутреннего диаметра тигля 170–220 мм толщина графитовой фольги составляет 0,3–0,8 мм. При больших толщинах фольга разрушается уже при изгибе на стадии установки внутрь тигля, при меньших – использование тонкой фольги затруднительно вследствие крайне малой механической прочности. Ограничение по максимальной толщине существенно только для фольги, прилегающей к внутренней боковой поверхности тигля, для футеровки внутреннего дна тигля ограничения по максимальной толщине отсутствуют.

Площадь единого листа графитовой фольги, который будет использован для создания футеровочного материала, должна, по крайней мере, превышать соответствующую площадь внутренней боковой поверхности тигля или внутреннего дна графитового тигля.

Для нанесения тонкой пленки тугоплавкого металла на поверхность графитовой фольги может быть использована группа вакуумных ионно-плазменных методов (катодное распыление, дуговое испарение, магнетронное распыление). Наиболее перспективным представляется метод магнетронного распыления, позволяющий осуществлять осаждение равномерных по толщине и однородных по физико-химическим свойствам пленок тугоплавкого металла на поверхности большой площади и изделия сложной геометрической формы. Максимально возможная площадь обрабатываемой поверхности (поверхности графитовой фольги) определяется геометрическими размерами магнетронной распылительной

системы и рабочей камеры вакуумной установки и в нашем случае составляет 400 мм x 1500 мм. Для минимизации затрат напыление пленки тугоплавкого металла обычно осуществляют на лист графитовой фольги, значительно превышающий размеры внутренней боковой поверхности тигля и внутреннего дна тигля. После напыления производят раскрой полученного футеровочного материала. При желании может быть использован и обратный порядок действий – раскрой листа графитовой фольги, с последующим напылением пленки тугоплавкого металла на детали графитовой фольги, вырезанные точно в размер внутренней боковой поверхности и внутреннего дна тигля.

Толщина напыляемого слоя тугоплавкого металла на поверхность графитовой фольги может варьироваться в диапазоне примерно от 0,1 до 20 мкм. Нижняя граница диапазона определяется сложностью осаждения тонких сплошных покрытий на неполированные поверхности с развитым микрорельефом, а так же функциональной надежностью тонких пленок в процессе дальнейшей эксплуатации металлизированного тигля. В свою очередь, максимальная толщина пленки тугоплавкого металла ограничена двумя основными факторами: во-первых – это увеличение механических напряжений в толстых пленках, что может привести к разрушению формирующейся плёнки тугоплавкого металла и ухудшению её адгезии к поверхности графитовой фольги, а во-вторых – высокая стоимость длительного по времени технологического процесса и распыляемого материала.

Внутренняя полость графитового тигля представляет собой цилиндрическое тело с высотой h и радиусом основания R .

Из листа футеровочного материала (графитовая фольга с нанесенной пленкой тугоплавкого металла) выкраивают деталь в виде круга радиусом R , совпадающим с радиусом внутреннего дна тигля, для размещения внутри тигля, на его внутреннем дне. Соответственно, для размещения на внутренней боковой поверхности тигля из листа графитовой фольги выкраивают деталь, совпадающую размерами с разверткой цилиндра внутренней боковой

поверхности тигля, то есть прямоугольник с шириной h и длиной, равной $2\pi R$. Прямоугольник сворачивают таким образом, чтобы он повторял боковую поверхность цилиндра высотой h с радиусом основания немного меньше R .

После этого детали в виде круга и сложенного таким образом прямоугольника последовательно вкладывают в тигель и размещают на внутреннем дне и внутренней боковой поверхности тигля, соответственно, таким образом, чтобы пленка тугоплавкого металла была обращена внутрь тигля. Деталь в виде круга располагается на внутреннем дне тигля под собственным весом, деталь – прямоугольник для надежности поджимают к внутренней боковой поверхности тигля вручную и фиксируют на ней высокотемпературным клеем. Обычно источник SiC – мелкодисперсный порошок карбида кремния, засыпаемый в тигель позже, собственным весом поджимает и окончательно фиксирует футеровку на внутренних поверхностях тигля.

Для более надежного закрепления футеровочного материала на внутренней боковой поверхности тигля длина детали в виде прямоугольника, может превышать длину окружности внутреннего дна тигля на 1–2 см. В этом случае при аналогичном размещении детали в виде свёрнутого прямоугольника на внутренней боковой поверхности тигля края футеровочного материала перекрываются и могут быть зафиксированы друг относительно друга посредством склейки высокотемпературным клеем.

После размещения футеровочного материала в тигле пленка тугоплавкого металла на графитовой фольге должна быть карбидизирована, то есть на ее поверхности должен быть сформирован слой карбида тугоплавкого металла. Для карбидизации пленки тугоплавкого металла тигель с размещенными и закрепленными деталями футеровочного материала наполняют графитовым порошком и подвергают термообработке в атмосфере инертного газа (обычно аргона) при температуре 1500–2200 °С в течение 2–5 часов. Появление карбида тугоплавкого металла на поверхности пленки тугоплавкого металла регистрируют по данным рентгеноструктурного анализа пленок после термообработки, а в случае использования тантала – также по возникновению

золотистого цвета покрытия, характерного для карбидов TaC и TaC₂. Слой карбида тугоплавкого металла химически инертен к воздействию летучих кремнийсодержащих соединений. Этот слой является сплошным, он прочно держится на основе из графитовой фольги, не охрупчивается и не дает усадку. Создание футеровки внутренних поверхностей тигля завершено.

Для формирования на поверхности графитовой фольги пленки карбида тугоплавкого металла и создания аналогичной футеровки на основе графитовой фольги может быть использован любой тугоплавкий металл, образующий карбид, устойчивый в атмосфере роста слитка монокристаллического SiC: Ta, Zr, Nb, Mo, W. Среди перечисленных металлов, благодаря своей высокой химической инертности, тантал занимает особое место и традиционно используется для работы с агрессивными средами в химической промышленности и ядерной энергетике.

В ряде случаев процесс карбидизации пленки тугоплавкого металла может быть совмещен с процессом роста карбида кремния. В этом случае в тигле сразу после размещения футеровочного материала – графитовой фольги с нанесенной пленкой тугоплавкого металла – размещают источник – порошок карбида кремния – и пластину затравочного монокристалла SiC и проводят типовой процесс роста слитка монокристаллического SiC. Для карбидизации пленки требуется 5–10 часов экспонирования тигля при температуре 2000–2200 °C. Совмещение процессов карбидизации пленки тугоплавкого металла и роста слитка монокристаллического SiC нерационально при выращивании слитков высокого структурного совершенства, так как в процессе карбидизации возможны флуктуации состава газовой фазы в тигле, которые могут приводить к появлению дефектов и политипных включений в растущем слитке монокристаллического SiC. В то же время такое совмещение может быть использовано при вспомогательных экспериментах (отжиг материала источника, определение скорости выращивания при изменившихся внешних условиях и т.д.).

После проведения процесса карбидизации пленки тугоплавкого металла тигель с созданной внутри футеровкой может быть использован для выращивания слитков монокристаллического SiC. Для этого внутри тигля размещают источник – порошок карбида кремния и пластину затравочного монокристалла SiC.

При проведении процесса выращивания слитка монокристаллического SiC во внутреннем пространстве тигля вследствие испарения источника карбида кремния появляются летучие кремнийсодержащие соединения. Взаимодействие этих соединений со стенками и дном графитового тигля невозможно, так как все внутренние поверхности тигля покрыты футеровкой, выполненной из футеровочного материала из графитовой фольги, на экспонируемой поверхности которой сформирован слой карбида тугоплавкого металла, инертный к летучим кремнийсодержащим соединениям.

Соответственно, появление мелкодисперсного углерода во внутреннем пространстве тигля и, в частности, на поверхности пластины затравочного монокристалла SiC исключено, что способствует улучшению качества растущих слитков монокристаллического SiC.

Подготовленный таким образом тигель может быть использован продолжительное время. Если же в результате длительной эксплуатации или случайного механического повреждения футеровка теряет сплошность или иные эксплуатационные характеристики, она может быть легко заменена.

Таким образом, способ позволяет повысить срок службы тиглей при сохранении или улучшении качества монокристаллических слитков SiC.

Способ иллюстрируют чертежи.

Фиг.1 – схема раскроя листа футеровочного материала для получения деталей для создания футеровки внутреннего дна и внутренней боковой поверхности тигля;

Фиг.2 – схема размещения футеровочного материала в тигле, вид сбоку и сверху.

Способ осуществляют следующим образом.

От стандартного рулона графитовой фольги отрезают два прямоугольных листа 1 и 2 (Фиг.1), поверхность которых превышает суммарную внутреннюю поверхность тигля, которую необходимо покрыть футеровочным материалом. Размер листов выбирают с учетом возможного оптимального раскроя и минимизации потерь (деталь прямоугольник 3 – для покрытия футеровочным материалом внутренней боковой поверхности тигля, деталь круг 4 – для покрытия футеровочным материалом внутреннего дна тигля). Из приведенных на Фиг.1 листов будет выкроено три полных комплекта для покрытия футеровочным материалом внутренних поверхностей тигля – внутреннего дна и внутренней боковой поверхности тигля.

В качестве тугоплавкого металла, наносимого на графитовую фольгу, выбрали тантал. Для осаждения пленок тантала на одной из двух сторон листа графитовой фольги использовалась модернизированная установка вакуумного напыления УВН-71, оснащенная линейным магнетроном размером мишени 120*400 мм. Листы фольги 1 и 2 одновременно размещаются внутри вакуумной камеры установки на вращающемся барабане-подложкодержателе, параллельно плоскости мишени магнетрона.

Остаточное давление в камере составляло не менее $1 \cdot 10^{-2}$ мТорр. Покрытие тантала осаждали на образцы при фиксированном давлении аргона 1 мТорр и плотности тока 50–150 мА/см². Для распыления использовалась танталовая мишень (марка ТВЧ, Та – 99,9%) толщиной 2 мм. Температура образцов поддерживалась на уровне 300 °С.

В зависимости от плотности тока скорость роста пленки тантала составляет 2–5 мкм/час, что позволяет при распылении танталовой мишени в течение 2–4 часов на плотности тока 150 мА/см² получить покрытие толщиной до 20 мкм.

После извлечения листов полученного футеровочного материала, его раскраивают в соответствии с проектом, представленным на Фиг.1, на детали прямоугольники 3 и детали круги 4.

Внутрь тигля 5 (Фиг.2) опускают деталь круг 4 из футеровочного материала, стороной, покрытой пленкой тантала, вверх. Круг под своим весом плотно прилегает к поверхности внутреннего дна тигля 5. Деталь прямоугольник 3 сворачивают таким образом, чтобы образовавшая цилиндрическая поверхность повторяла внутреннюю боковую поверхность тигля 5, после чего также помещают в тигель, стороной, покрытой пленкой тугоплавкого металла, обращенной внутрь тигля. Так как длина детали прямоугольника 3 превышает длину окружности внутреннего дна тигля 5, края детали из футеровочного материала для внутренней боковой поверхности тигля (края свернутой детали прямоугольник 3) будут перекрывать друг друга даже при плотном поджатии футеровочного материала к внутренней боковой поверхности тигля 5. В область перекрытия 6 краев детали прямоугольник между двумя слоями футеровочного материала наносят высокотемпературный клей или лак (бакелитовый, бакелит-фенольный и т.д.) и поджимают вручную, что позволяет окончательно зафиксировать края детали друг относительно друга и таким образом закрепить ее в контакте с внутренней боковой поверхностью тигля 5. Таким образом, вся внутренняя поверхность тигля покрыта футеровочным материалом в виде графитовой фольги с пленкой тугоплавкого металла, в данном случае тантала.

Далее завершают создание футеровки тигля: проводят карбидизацию пленки тугоплавкого металла на футеровочном материале, который покрывает всю внутреннюю поверхность тигля. Для этого, например, тигель наполняют мелкодисперсным очищенным графитом (предварительно отожженный порошок натурального графита марки ЭУТ-1 Тайгинского месторождения) и помещают в камеру роста монокристаллического SiC, которую в данном случае используют для осуществления карбидизации поверхности пленки тантала. После откачки камеры до высокого вакуума (не хуже 10^{-3} Па) в камеру роста напускают аргон (до давления 300Торр), нагревают тигель до температуры 1500 – 2200 °С и

выдерживают при этой температуре не менее 2 часов. После охлаждения камеры роста и напуска в нее аргона до атмосферного давления тигель извлекают и опорожняют, удаляя порошок графита. При использовании тантала карбидизированная пленка имеет желтый цвет.

Карбидизацию пленки тантала можно также осуществить при нагреве тигля в атмосфере углеродсодержащего газа (метан, пропан, бутан) или совместить процесс формирования пленки карбида тугоплавкого металла с процессом выращивания слитка монокристаллического карбида кремния, непосредственно в атмосфере роста слитка.

После карбидизации пленки тантала в тигле создана футеровка, и он готов к использованию. Для проведения способа получения монокристалла карбида кремния в тигле размещают источник – порошок карбида кремния, тигель накрывают крышкой, на нижней стороне которой размещена пластина затравочного монокристалла SiC, и тигель используется для выращивания монокристаллических слитков карбида кремния.

Обоснование конструктивных параметров способа дано в приведенных примерах.

Для проведения способа подготовки стандартного тигля для выращивания монокристаллического SiC использовали тигель цилиндрической формы из графита МГ-1, внутренний диаметр тигля 170 мм, высота 130 мм, рулоны графитовой фольги ГФ1-Д, шириной 620 мм и различной толщины (Унихимтек, Россия).

Состояние внутренних поверхностей графитового тигля, а также футеровки оценивали визуально, по следам коррозии на поверхности графита или фольги.

Пример 1.

Для создания футеровки тигля использовали графитовую фольгу ГФ1-Д толщиной 0,5 мм. От рулона графитовой фольги отрезали листы размером 550 мм x 260 мм и 550 мм x 300 мм. Методом магнетронного распыления на листы графитовой фольги наносили пленку тантала толщиной 10 мкм. Листы

полученного футеровочного материала раскраивали в соответствии с Фиг.1, получали три детали прямоугольника 3 размером 550 мм x130 мм и три детали круга 4 диаметром 170 мм, для трех комплектов футеровки. Одну из деталей прямоугольник 3 сворачивали в цилиндр таким образом, чтобы образовавшая цилиндрическая поверхность примерно повторяла внутреннюю боковую поверхность тигля. Деталь круг 4 и деталь прямоугольник 3 последовательно размещали внутри тигля, на дне и внутренней боковой поверхности, соответственно. Деталь круг располагается на внутреннем дне тигля под собственным весом, деталь прямоугольник для надежности поджимают к внутренней боковой поверхности тигля вручную. Длина окружности внутреннего дна тигля диаметром 170 мм составляет 534 мм, длина окружности свернутой в цилиндр детали прямоугольник составляет 550 мм. Таким образом, образовано перекрытие краев свернутого прямоугольника друг на друга размером 16 мм. Склеивали края детали прямоугольник друг с другом высокотемпературным клеем, придерживая их рукой. Пленка тантала обращена внутрь тигля и таким образом будет контактировать с летучими кремнийсодержащими соединениями в последующем процессе роста слитка монокристаллического карбида кремния.

После 10-минутной выдержки для сушки клея тигель наполняли мелкодисперсным графитом (использовали графит ЭУТ-1) и помещали в камеру роста монокристаллического SiC. Камеру откачивали до вакуума не хуже $1 \cdot 10^{-3}$ Па, после чего напускали инертный газ (аргон) до давления 300 Торр. После этого тигель в течение 3 часов разогревали до температуры 2000°C и выдерживали при этой температуре 5 часов. После выдержки камеру роста охлаждали до комнатной температуры и разгерметизировали, извлекая тигель.

Пленка тантала меняла цвет с серебристого до золотисто-желтоватого, что свидетельствует о возникновении карбида тантала на поверхности тантала. Таким образом, футеровка тигля создана.

Тигель использовали для процессов выращивания монокристаллических слитков карбида кремния (порядка 40 часов роста слитка монокристаллического SiC при температуре 2200°C в каждом процессе). После каждого из процессов источник – порошок карбида кремния – извлекали из тигля и заменяли на другой, не бывший в употреблении. После десяти 40-часовых процессов футеровку извлекали из тигля.

Вывод: не отмечено никаких следов взаимодействия летучих кремнийсодержащих соединений с внутренними поверхностями тигля или с поверхностью футеровки.

Пример 2.

Для создания футеровки тигля использовали футеровочный материал: графитовую фольгу ГФ1-Д толщиной 0,5 мм без слоя тантала (по способу-прототипу).

Из рулона графитовой фольги вырезали деталь круг диаметром 170 мм и деталь прямоугольник 550 мм х 130 мм. Деталь прямоугольник сворачивали в цилиндр диаметром примерно 170 мм, высотой 130 мм. Деталь круг и свернутую деталь прямоугольник последовательно размещали внутри тигля, на дне и внутренней боковой поверхности, соответственно. Длина окружности внутреннего дна тигля составляет 534 мм. Соответственно, при размещении свернутого прямоугольника на внутренней боковой поверхности тигля образуется перекрытие краев прямоугольника друг на друга протяженностью 16 мм. Для более плотного поджима к стенкам тигля края свернутой детали прямоугольника фиксировали друг относительно друга в месте перекрытия при помощи высокотемпературного клея.

Тигель был использован для проведения процессов выращивания монокристаллических слитков карбида кремния в соответствии с типовой процедурой, описанной в примере 1 (порядка 40 часов при температуре 2200°C в каждом процессе). После каждого из процессов источник – порошок карбида кремния – извлекался из тигля и заменялся на другой, не бывший в употреблении. После 10 процессов футеровка была извлечена из тигля.

Вывод: не отмечено никаких следов взаимодействия летучих кремнийсодержащих соединений со стенками тигля, а футеровка имеет следы взаимодействия с летучими кремнийсодержащими соединениями: на поверхности графитовой фольги мелкодисперсный углерод.

Пример 3.

Использовали тигель без футеровки.

Тигель был использован для процессов выращивания монокристаллических слитков карбида кремния в соответствии с типовой процедурой, описанной в примере 1 (порядка 40 часов при температуре 2200°C в каждом процессе). После каждого из процессов источник – порошок карбида кремния – извлекался из тигля и заменялся на другой, не бывший в употреблении. После 10 процессов оценивалось состояние тигля.

Вывод: отмечены следы интенсивного взаимодействия летучих кремнийсодержащих соединений со стенками тигля, внутренняя стенка тигля прокорродирована до 2-3 мм вглубь, на поверхности стенки мелкодисперсный углерод.

Пример 4.

Для создания футеровки тигля использовали графитовую фольгу ГФ1-Д толщиной 1 мм. Методом магнетронного распыления на листы графитовой фольги наносили пленку тантала толщиной 10 мкм. Листы футеровочного материала раскраивали в соответствии с процедурой, описанной в примере 1. Детали круг и прямоугольник, полученные в результате раскроя листов футеровочного материала, пытались установить внутрь тигля. Деталь круг была успешно размещена на дне тигля. Деталь прямоугольник, при попытке свернуть ее в цилиндр диаметром 170 мм, получил большие механические повреждения и развалился на три части.

Вывод: фольга толщиной 1мм не может быть применена для создания футеровочного материала внутренней поверхности тигля диаметром 170 мм. Футеровка не может быть создана.

Пример 5.

Для футеровки тигля использовали футеровочный материал графитовую фольгу ГФ1-Д толщиной 0,15 мм. Листы 1 и 2, при установке на креплениях в установке магнетронного распыления для нанесения пленки тантала, под действием собственного веса и вследствие недостаточной механической прочности разрушаются (рвутся).

Вывод: листы графитовой фольги такой толщины не могут быть использованы для изготовления футеровочного материала для создания футеровки тигля.

Пример 6.

Проводили подготовку тигля аналогично примеру 1, за исключением:

- а) Для создания футеровки тигля использовали графитовую фольгу ГФ1-Д толщиной 0,8 мм;
- б) Для получения футеровочного материала методом магнетронного распыления на листы графитовой фольги наносили пленку тантала толщиной 0,1 мкм.

Тигель был использован для процессов выращивания монокристаллических слитков карбида кремния в соответствии с типовой процедурой (порядка 40 часов при температуре 2200°C в каждом процессе). После каждого из процессов источник – порошок карбида кремния – извлекался из тигля и заменялся на другой, не бывший в употреблении. После 10 процессов футеровка извлечена из тигля.

Вывод: отмечены несколько мест на поверхности футеровки, где имеются следы взаимодействия фольги с летучими кремнийсодержащими соединениями, очевидно, вследствие разрушения пленки карбида тантала. По всей видимости, пленка тантала толщиной 0,1 мкм имеет недостаточную механическую прочность и повреждается в процессе эксплуатации, что приводит к взаимодействию графитовой фольги с летучими кремнийсодержащими соединениями.

Пример 7.

Проводили подготовку тигля аналогично примеру 1, за исключением:

- а) Для создания футеровки тигля использовали графитовую фольгу ГФ1-Д толщиной 0,5 мм;
- б) Для получения футеровочного материала методом магнетронного распыления на листы фольги наносили пленку тантала толщиной 30 мкм.

Тигель был использован для процессов выращивания монокристаллических слитков карбида кремния в соответствии с типовой процедурой. После каждого из процессов источник – порошок карбида кремния – извлекался из тигля и заменялся на свежий. После 10 процессов футеровка извлечена из тигля.

Вывод: отмечены несколько мест на поверхности фольги, где имеются следы взаимодействия фольги с летучими кремнийсодержащими соединениями, очевидно, вследствие разрушения пленки карбида тантала. По всей видимости, пленка тантала толщиной 30 мкм может растрескиваться в процессе эксплуатации, что приводит к взаимодействию графитовой фольги с летучими кремнийсодержащими соединениями.

Как видно из приведенных примеров, использование предлагаемого способа позволяет обеспечивать технический результат, а именно повысить срок службы тигля. Отсутствие футеровки тигля приводит к интенсивному разрушению внутренних поверхностей тигля и к его преждевременной замене. Создание футеровки тигля с использованием футеровочного материала в виде графитовой фольги без нанесения тантала и карбидизации приводит к разрушению футеровки и в дальнейшем к разрушению тигля, после прободнения футеровки. Кроме того, в процессе эксплуатации графитовая фольга является источником мелкодисперсного углерода, наличие которого в тигле негативным образом сказывается на качестве выращенных слитков монокристаллического SiC.

Для создания футеровки используемого тигля внутренним диаметром 170 мм наиболее приемлема графитовая фольга, имеющая толщину в

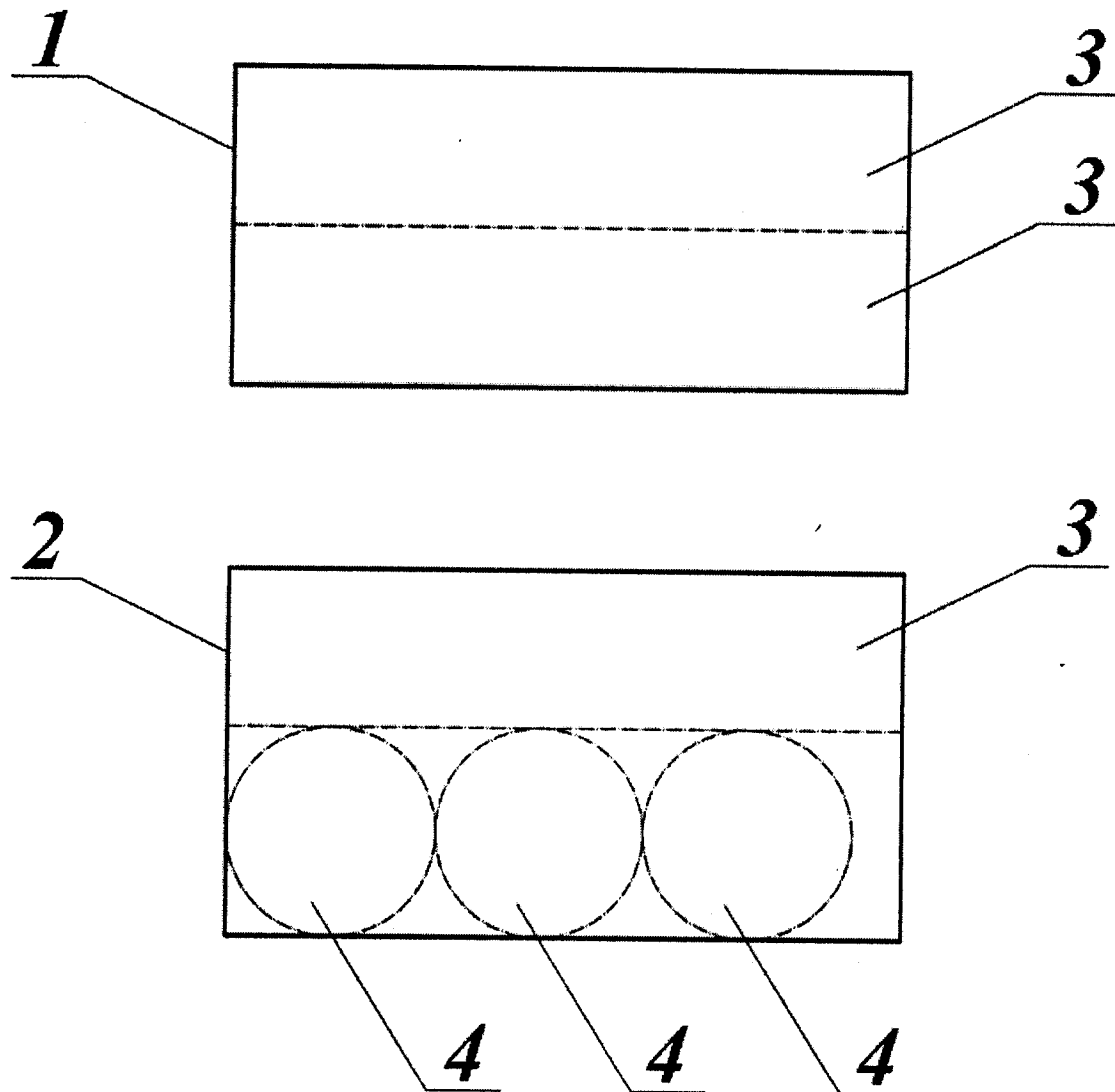
диапазоне от 0,3 до 0,8 мм: она прочна, но выдерживает изгиб в соответствии с диаметром внутренней стенки тигля. Для больших диаметров тиглей верхний предел диапазона толщин графитовой фольги может быть увеличен, поскольку радиус изгиба в этом случае больше.

Замена футеровки внутренних боковых поверхностей и внутреннего дна тигля может быть выполнена оперативно, в отличие от аналога (JP 2008169111, C30B23/06, C30B29/36, 2008), в котором пленку тантала наносят непосредственно на внутреннюю боковую поверхность графитовых стенок и внутреннего дна тигля. Наблюдаемое взаимодействие внутренних поверхностей тигля или футеровки тигля с летучими кремнийсодержащими соединениями приводит к появлению внутри тигля больших количеств слабосвязанного мелкодисперсного углерода, который попадает на фронт роста слитка монокристаллического карбида кремния и приводит к деградации слитка.

Формула

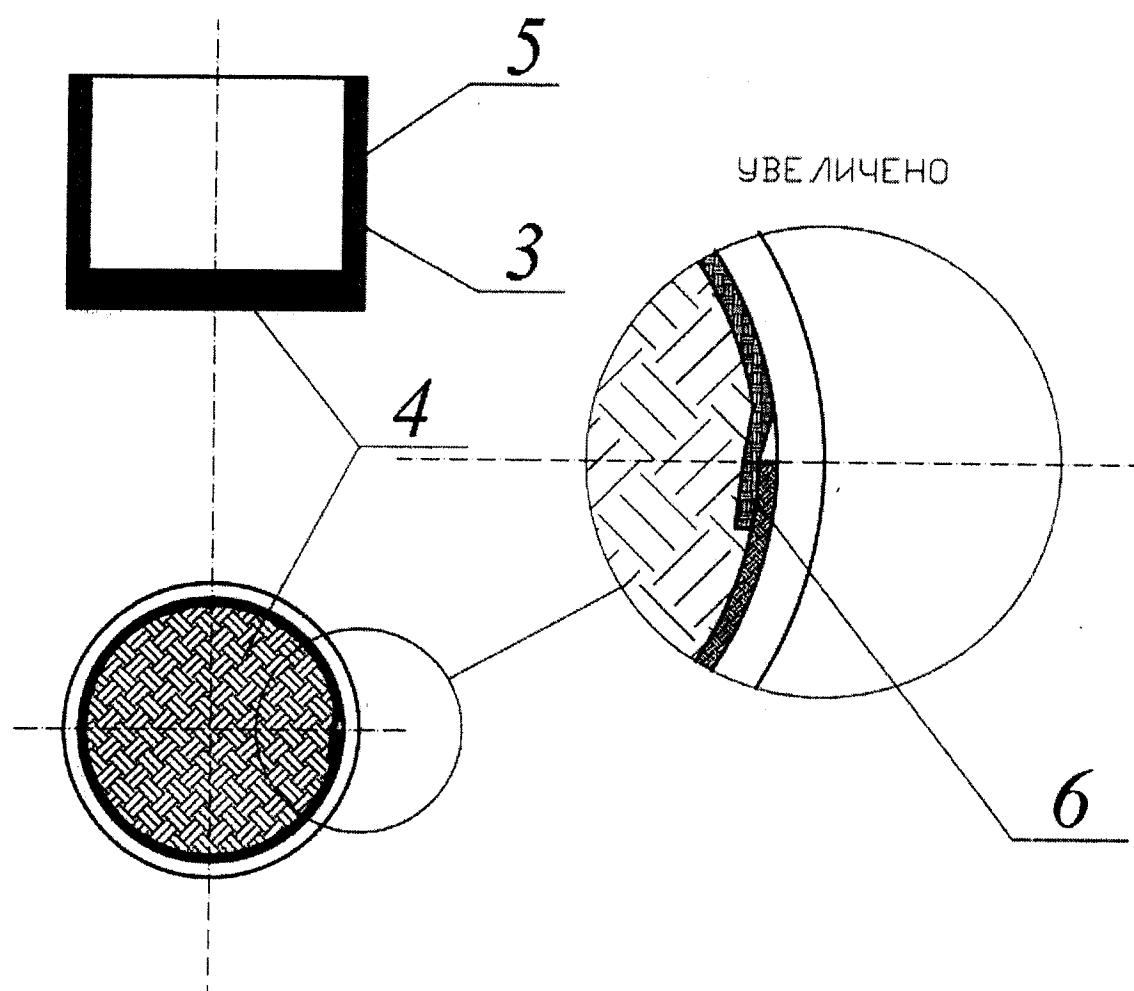
1. Способ подготовки тигля для выращивания монокристаллов карбида кремния, включающий создание футеровки тигля путем покрытия внутренней боковой поверхности и внутреннего дна тигля предварительно раскроенными в соответствии с их размерами деталями из футеровочного материала, отличающийся тем, что предварительно создают футеровочный материал путем нанесения на одну из сторон листа графитовой фольги пленки тугоплавкого металла толщиной от 0,1 до 20 мкм, затем после раскроя деталей из футеровочного материала создают футеровку тигля, покрывая его внутреннюю боковую поверхность и внутреннее дно футеровочным материалом таким образом, что поверхность, покрытая пленкой тугоплавкого металла, обращена внутрь тигля, и проводя далее карбидизацию пленки тугоплавкого металла.
2. Способ подготовки тигля для выращивания монокристаллов карбида кремния, по п. 1, отличающийся тем, что пленку тугоплавкого металла на одну из сторон листа графитовой фольги наносят либо магнетронным распылением, либо катодным распылением, либо дуговым испарением.
3. Способ подготовки тигля для выращивания монокристаллов карбида кремния, по п. 1, отличающийся тем, что материал для нанесения пленки на графитовую фольгу выбирают из ряда тугоплавких металлов: Ta, Zr, Nb, Mo, W.
4. Способ подготовки тигля для выращивания монокристаллов карбида кремния, по п. 1, отличающийся тем, что карбидизацию пленки тугоплавкого металла проводят путем наполнения тигля, внутренняя поверхность которого покрыта футеровочным материалом, мелкодисперсным очищенным порошком графита, размещения его в камере роста монокристаллического SiC, откачивания камеры роста до 10^{-3} Па, далее напуска в камеру роста аргона для создания давления 300 Торр, нагрева тигля до температуры 1500 – 2200 °С и выдерживания при этой температуре не менее 2 часов, охлаждения камеры роста, напуска в нее аргона до атмосферного давления и затем извлечения тигля и удаления из него порошка графита.

Способ подготовки тигля для выращивания
монокристаллов карбида кремния



Фиг. 1

Способ подготовки тигля для выращивания
монокристаллов карбида кремния



Фиг. 2

ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ
ПОИСКЕ(статья 15(3) ЕАПК и правило 42
Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

201800241

Дата подачи: 03 мая 2018 (03.05.2018)

Дата испрашиваемого приоритета:

Название изобретения: Способ подготовки тигля для выращивания монокристаллов карбида кремния

Заявитель: ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ "ЛЭТИ" ИМ. В.И. УЛЬЯНОВА (ЛЕНИНА)"☐ Некоторые пункты формулы не подлежат поиску (см. раздел I дополнительного листа)☐ Единство изобретения не соблюдено (см. раздел II дополнительного листа)А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: C30B 23/02 (2006.01)
C30B 29/36 (2006.01)
F27B 14/10 (2006.01)
C23C 14/24 (2006.01)
C23C 14/58 (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01)
C23C 8/64 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК) или национальной классификации и МПК

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Минимум просмотренной документации (система классификации и индексы МПК)

C30B 23/00, 23/02, 29/36, F27B 14/00, 14/10, C23C 8/64, 14/00, 14/02, 14/24, 14/58, C01B 32/956, B32B 15/04,

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в область поиска:

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	CN 105543964 A (BEIJING HUAJIN CHUANGWEI ELECTRONIC CO., LTD.) 04.05.2016, реферат	1-4
A	RU 2621767 C1 (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ "ЛЭТИ" ИМ. В.И. УЛЬЯНОВА (ЛЕНИНА)") 07.06.2017	1-4
A	JP 2008/169111 A (SHOWA DENKO, KK) 24.07.2008, реферат	1-4

☐ последующие документы указаны в продолжении графы В☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:

"А" документ, определяющий общий уровень техники

"Е" более ранний документ, но опубликованный на дату
подачи евразийской заявки или после нее"О" документ, относящийся к устному раскрытию, экспони-
рованию и т.д."Р" документ, опубликованный до даты подачи евразийской
заявки, но после даты испрашиваемого приоритета

"D" документ, приведенный в евразийской заявке

"I" более поздний документ, опубликованный после даты

приоритета и приведенный для понимания изобретения

"Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету
поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень,
взятый в отдельности"У" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету
поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с
другими документами той же категории

"&" документ, являющийся патентом-аналогом

"L" документ, приведенный в других целях

Дата действительного завершения патентного поиска:

25 октября 2018 (25.10.2018)

Наименование и адрес Международного поискового органа:

Федеральный институт
промышленной собственностиРФ, 125993, Москва, Г-59, ГСП-3, Бережковская наб.,
д. 30-1. Факс: (499) 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА

Уполномоченное лицо:

Т. Ф. Владимирова

Телефон № (499) 240-25-91