

Корисна модель відноситься до галузі технології виготовлення напівпровідникових матеріалів, зокрема, до способів нанесення на вироби покриттів із напівпровідникових сполук, які складаються із рідкофазного компонента і компонента, що не має рідкої фази, таких як карбід кремнію, карбід бору, нітрид кремнію і т. ін. Зазначені сполуки мають оптимальні поєднання таких властивостей, як хімічну, радіаційну та механічну стійкість з можливістю витримувати довгий час нагрівання до високих ( $\approx 1000-1500^{\circ}\text{C}$ ) температур.

Відомий спосіб нанесення покриттів із напівпровідникових сполук шляхом рідкофазної епітаксії з розчинів-розплавів, що містять усі компоненти напівпровідникових сполук [І.Дмитрієв В.А. і ін. Карбід кремнієві структури, отримані рідкофазною епітаксією. Листи в ЖТФ, 1985, т.11, с.4, с.238-241].

Істотними недоліками цього способу є невисока продуктивність процесу, швидка руйнація тиглів, в яких знаходиться рідкофазний компонент, невисока якість плівок покриттів, у тому числі, через нерівномірність розміщення центрів кристалізації, а також наявність небажаних домішок.

В іншому способі [заявка ФРН №2253411, 1977р.] покриття із напівпровідникових сполук наноситься шляхом фізико-хімічного осадження зазначених сполук із газової фази складних хімічних сполук. В цьому випадку виріб у вигляді труби з графіту, на який наносять покриття, кріплять на струмовводах у вакуумній камері і нагрівають у вакуумі до температури розкладання метилтрихлорсилану у водні. Кремній та вуглець при високій температурі утворюють карбід кремнію, який у паровій фазі осідає на поверхні труби у вигляді плівки цього матеріалу.

Недоліками такого способу є:

- повільне осадження карбиду кремнію у вигляді плівки, оскільки осадження кремнію і вуглецю в газі в тисячі разів менше, ніж вміст в парах карбиду кремнію;

- підвищена вибухонебезпечність системи, оскільки в ній присутні водень і тіло, нагріте до температури вище  $1000^{\circ}\text{C}$ ;

- отруйні властивості сполук кремнію (силан, метилхлорсилан та ін.).

Найбільш близьким за технічною суттю до запропонованого є спосіб нанесення покриттів із напівпровідникових сполук [декларційний патент на винахід №39430 А, Україна, опубл. 15.06.2001, бюл. №5], в якому випаровуваний компонент і виріб, що покривається розміщують у вакуумній камері, нагрівають у умовах вакууму, причому випаровуваний компонент напівпровідникової сполуки, який має рідку фазу нагрівають у присутності компонента напівпровідникової сполуки, яка має тверду фазу, при тиску  $10^{-4}-10^{-6}$  мм рт.ст. до температури синтезу сполуки, регулюють розбризкування випаровуваного компонента, який має рідку фазу, плавним підвищенням тиску, і, крім того, зміною температури і (або тиску) підтримують градієнт температур по висоті вакуумної камери, визначений умовою:  $T_{\text{C}} > T_{\text{K}} > T_{\text{B}}$ , де

$T_{\text{C}}$  - температура синтезу сполуки,

$T_{\text{K}}$  - температура осадження сполуки на виріб,

$T_{\text{B}}$  - температура випаровування рідкофазного компонента (Фіг.2)

При цьому для рівномірного осадження плівки із сполуки, синтезатор з тиглем обертають навколо осі.

Крім того, переміщують прямолінійно-реверсивно синтезатор з тиглем по висоті.

Істотним недоліком всіх способів є те, що при значній пористості виробів, наприклад із графіту, або подібних матеріалів щільність покриття недостатня, оскільки для виключення попадання домішок в об'єм виробу або виходу домішок із об'єму виробу при його нагріванні може бути значним.

Причиною, що перешкоджає досягненню бажаного технічного результату, тобто відсутністю пор в покритті, є те, що сформовані вище умови  $T_{\text{C}} > T_{\text{K}} > T_{\text{B}}$  недостатні для одержання покриття зі 100% щільністю.

Технічне завдання - підвищити ефективність процесу, якість покриттів і строк їх служби, а також отримати покриття у вигляді плівки зі 100% щільністю.

Поставлене технічне завдання вирішується способом нанесення покриттів із напівпровідникових сполук, які складаються із рідкофазного компонента і компонента, що не має рідкої фази, таких як карбід кремнію, карбід бору, нітрид кремнію і, шляхом випаровування рідкофазного компонента у вакуумі при нагріванні його в замкнутому об'ємі синтезатора, який виготовлений із компонента, що не має рідкої фази, в якому має місце синтез напівпровідникової сполуки біля внутрішньої поверхні синтезатора, за рахунок наявності градієнта температур напівпровідникова сполука у вигляді пари рухається в напрямку до зовнішньої поверхні виробу, на який наносять покриття, синтезатор встановлено в нагрівач вакуумної печі коаксіальне виробові, що нагрівається, а виріб в процесі нанесення покриттів обертається навколо осі для підвищення однорідності покриття по товщині, при цьому температура випаровування  $T_{\text{B}}$ , температура синтезу  $T_{\text{C}}$  і температура покриття  $T_{\text{П}}$  визначаються умовою  $T_{\text{C}} > T_{\text{П}} > T_{\text{B}}$ , причому, під час нанесення покриття відстань між внутрішньою поверхнею синтезатора і зовнішньою поверхнею виробу, на яке наноситься покриття не повинна перевищувати 2-3мм для виробів різного діаметру (Фіг.2).

Експерименти по нанесенню покриття із напівпровідникових сполук з різною щільністю показують, що на якість покриття впливають не тільки і не стільки градієнт температур між синтезатором і виробом, і не тільки тиск в камері, в якій наносять покриття, а в першу чергу якість покриття залежить від відстані між внутрішньою поверхнею синтезатора і зовнішньою поверхнею виробу. Змінюючи відстань, було встановлено, що покриття зі 100% щільністю можна одержати при відстані не більше 2-3мм для виробів з різним діаметром.

Приклад конкретної реалізації способу.

Приклад 1. Спосіб реалізовано на вакуумній печі «Редмет-30», у якій відбувалося нанесення покриття на вироби циліндричної форми різних діаметрів. Для створення вакууму  $10^{-4}-10^{-6}$  мм рт.ст. в установку встановлено додатково вмонтований дифнасос.

Для одержання температури  $2000-2300^{\circ}\text{C}$  навколо нагрівача розміщений додатковий тепловий екран. Розміри нагрівача: внутрішній діаметр 260мм, висота 600мм. Всередині нагрівача, встановленого коаксіально синтезатору (зовнішній діаметр 240мм, внутрішній 220мм) і виробу (зовнішній діаметр якого змінювався від 218 до 180мм), тобто для виробів з різними діаметрами відстань між внутрішньою поверхнею синтезатора і внутрішньою поверхнею виробу була різною: від 1мм до 20мм.

Синтезатор і вироби у вигляді труби виготовляються з графіту марки МГ-ОСЧ. Товщина стінок труби складе 10мм. Всередині синтезатора розміщений випарник рідкофазного компонента, виконаний у вигляді тигля з

щільного (щільність  $\approx 1,8$ ) графіту діаметром 240мм висотою  $\approx 110$ мм і глибиною  $\approx 50$ мм, у який завантажений елемент, що має рідку фазу, наприклад, кремній. Товщина стінок тигля складає  $\approx 20$ мм.

Виріб у вигляді труби із графіту кріплять на тримачі, розташованому над тиглем всередині синтезатора. На трубу на зовнішню поверхню і наноситься покриття у вигляді плівки синтезованого в процесі нанесення кристалічного карбиду кремнію.

Приклад конкретного здійснення способу додатково ілюструється фігурою графічного зображення, де на Фіг.1 схематично показано нестандартне обладнання вакуумної камери печі «Редмет-30» для реалізації винаходу.

На Фіг.1 показано: 1 - зовнішні охолоджувані стінки камери печі, 2 - нагрівач, 3 - синтезатор, виготовлений із твердофазного компонента, 4 - виріб у вигляді труби різного діаметру, що покривається, 5 - тигель із рідкофазним компонентом, 6 - рідкофазний компонент, 7 - покриття із напівпровідникової сполуки, 8 - тримач труби, що складається із осі - 8<sub>1</sub> і фланців 8<sub>2</sub> і 8<sub>3</sub>, 9 - шток, на якому встановлюють синтезатор і який може обертатись навколо осі і крутитись в реверсному режимі вгору чи вниз, 10, 11, 12 - екрани, бічний, стельований і фонний, 13 - верхній шток, S - відстань між внутрішньою поверхнею синтезатора і зовнішньою поверхнею виробу, на який наноситься покриття.

Після завантаження кремнію в тигель його закривають синтезатором, всередині якого вмонтований виріб (в нашому випадку труби з графіту). Навколо нагрівача та зверху встановлюють теплові екрани для того, щоб забезпечити рівномірне покриття на всій зовнішній поверхні труби із графіту.

Потім вакуумна камера закривається, її відкачують до вакууму  $\approx 10^{-4}$ - $10^{-6}$  мм рт.ст. і включають нагрівач 2. Спочатку під нагрівач до температури  $\approx 1300^{\circ}\text{C}$ , тобто до такої, при якій ще не розплавляється ( $T_m \approx 1410^{\circ}\text{C}$ ) кремній. При  $T=1300^{\circ}\text{C}$  під витримують 2-3 години для відкачки летючих домішок, які є завжди в графіті.

Після такого відпалу температуру печі підвищують до  $2000$ - $2300^{\circ}\text{C}$ , яка вимірюється на зовнішніх стінках синтезатора за допомогою оптичного пірометра. Температура тигля з кремнієм не повинна перевищувати  $1800^{\circ}\text{C}$  - температуру бурхливого кипіння розплаву кремнію.

Міняючи діаметр труби після проведення двохгодинного процесу вимірювалась щільність покриття.

В таблиці 1 приведені параметри покриття при різній відстані між внутрішньою поверхнею синтезатора і зовнішньою поверхнею виробу у вигляді труби із графіту.

Приклад №№	S, мм	T °C	Час, роки	Товщина покриття, мкм	Щільність, %
1	2	2000	2	200	100%
2	2	2200	2	220	100%
3	2	2300	2	230	100%
4	2,5	2000	2	190	100%
5	2,5	2300	2	220	100%
6	3	2100	2	210	98%
7	5	2100	2	200	90%
8	6	2100	2	190	85%
9	7	2100	2	180	80%
10	10	2100	2	150	80%

Отже, щільність покриття близька до 100% при відстані між внутрішньою поверхнею синтезатора і зовнішньою поверхнею синтезатора і зовнішньою поверхнею виробу - труби з графіту - не більше 2-3мм.

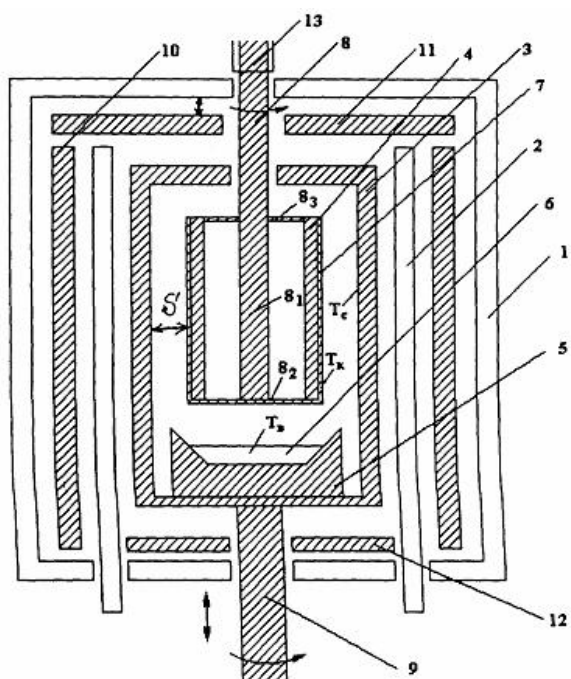
При такій відстані досить висока швидкість нанесення покриття. Висока щільність значно збільшує (в 10-20 разів) термін служби покриття.

Крім того, використання винаходу дозволяє такі переваги:

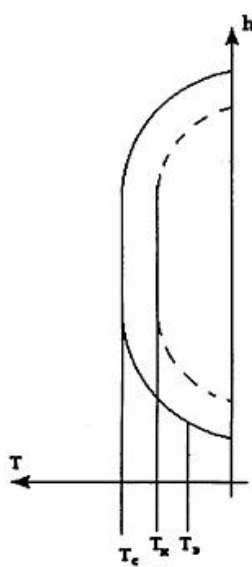
- здешевлення виробництва у зв'язку з використанням в якості сировини окремих компонентів, а не самих напівпровідникових сполук;

- зменшення витрат електроенергії і води за рахунок прискорення процесу.

Технічний результат - створено спосіб нанесення покриття із напівпровідникових сполук, підвищено ефективність процесу, якість покриттів і строк їх служби, а також отримано покриття у вигляді плівки зі 100% щільністю.



Фиг. 1



Фиг. 2