

## Технічний звіт по етапу #2.

1. Назва та номер проекту : **Аналіз процесів газофазного осадження вуглецю в об'ємі порошкових та волоконних наповнювачів з каталітичними домішками та без них, # 293.**

2. Дата : 28 листопада 1997 р.

3. Прізвище керівника проекту : **ГУРІН ВЯЧЕСЛАВ АНАТОЛІЙОВИЧ**

4. Назва організації : **Національний науковий центр Харківський фізико-технічний інститут**

5. Назва та реферат одержаного результату (віхи) :

Етап # 2 : **«Дослідження і розробка методів та технологій виготовлення вуглець-вуглецевих нагрівачів та допоміжної оснастки для вирощування монокристалів кремнію. Дослідження характеристик матеріалів нагрівачів та оснастки».**

### АННОТАЦИЯ

С использованием термоградиентных газофазных технологий из углерод-углеродных материалов и графитов на пироуглеродной связке изготовлены нагреватели, тонкостенные обечайки и другие элементы печей для выращивания монокристаллов кремния. Исследованы особенности процессов получения указанных изделий, материально-технические затраты на их изготовление. Разработаны конструкция и технология изготовления углерод-углеродных тиглей, непроницаемых по отношению к расплаву кремния. Исследованы прочностные характеристики, КЛТР, удельное электросопротивление (УЭС), теплопроводность, содержание примесей и т.п. в указанных материалах. Приведены предварительные результаты производственных испытаний разработанных изделий в реальных условиях эксплуатации. Сделано предварительное заключение об технической и экономической целесообразности использования углерод-углеродных изделий в ростовых установках взамен графитовых.

### Содержание

Введение.

1. Классификация способов получения УУКМ.
2. Термоградиентные газофазные печи ННЦ ХФТИ.
3. Особенности установок для выращивания монокристаллов кремния. Принципиальная схема теплового узла.
4. Исследования по разработке технологий изготовления основных элементов теплового узла.
  - 4.1. Нагреватель.
    - 4.1.1. Разработка конструкции нагревателя.
    - 4.1.2. Технология изготовления нагревателей из углерод-углерода.
  - 4.2. Исследования по разработке конструкции и технологии изготовления узла крепления нагревателя к токоподводам.
  - 4.3. Разработка технологий получения углерод-углеродных цилиндрических оболочек для ростовых установок выращивания монокристаллов кремния.
  - 4.4. Боковой теплозащитный экран.
  - 4.5. Технология изготовления конических колодцев.
  - 4.6. Исследование по созданию углерод-углеродных тиглей, стойких к расплаву кремния.
5. Предварительные исследования характеристик материалов.
  - 5.1. Физико-механические свойства.
  - 5.2. Исследование примесного состава материалов.
6. Предварительные результаты производственных испытаний изделий.

Выводы.

Список литературных источников.

## Введение

В настоящее время объем использования полупроводниковых материалов достиг огромной величины. Этот класс материалов используется практически во всех областях промышленности.

Соответственно, значительно растет потребность в высокотемпературных электровакуумных печах для производства особоочистых полупроводниковых материалов, выращивания монокристаллов и получения изделий для микроэлектроники. Жесткие требования, предъявляемые к получаемым материалам и изделиям микроэлектроники обуславливают выбор материалов для производства деталей и узлов этих печей. В настоящее время в таких печах наиболее широко используются углеграфитовые материалы. Это обусловлено, в первую очередь, их высокой термочностью, химической стойкостью, низкими значениями (величины) упругости пара и скорости испарения, по крайней мере при температурах до 2000-2500 °С.

Одним из наиболее важных требований, предъявляемых к полупроводниковым материалам (особенно в сфере микроэлектроники) является их чистота. Поэтому особо жесткие требования по чистоте предъявляются к материалам, работающим в непосредственном контакте с расплавом полупроводниковых материалов и в рабочей зоне печей. Содержание примесей в этих материалах не должно превышать 5-30 ppm [1-3]. Это обуславливает применение особоочистых графитов в качестве материалов для производства нагревателей и технологической оснастки для получения полупроводниковых материалов для микроэлектроники. Однако, ограниченные размеры блоков особоочистых графитов [1] лимитируют их применение при изготовлении крупногабаритных изделий. К тому же, графитовые материалы хрупки, их механическая прочность относительно невелика - 10-25 МПа при изгибе [4].

С точки зрения требований, приведенных выше, большим преимуществом обладают углерод-углеродные композиционные материалы.

### 1. Классификация способов получения УУКМ.

Основным фактором, сдерживающим широкое применение углерод-углеродных материалов в конструкциях электровакуумных печей, в частности для выращивания монокристаллов, является их высокая стоимость и большая длительность процессов изготовления.

Классификация процессов получения УУКМ приведена на рис. 1.1.

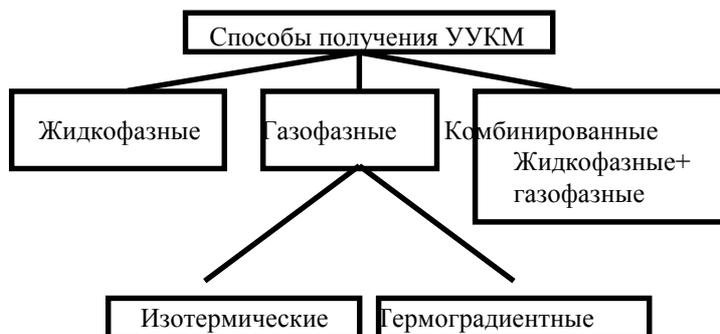


Рис. 1.1. Классификация способов получения УУКМ

Описанные в литературе процессы получения УУКМ многостадийны, очень длительны и сложны. Например, описанная в работе [4] технология получения УУКМ низкого качества (конечная плотность материала 1,22-1,28 г/см<sup>3</sup>) включает в себя 9 технологических стадий:

1. прессование углеродных тканей на связующем (фенольном);
2. карбонизация полученного углепластика;
3. пропитка полученного материала пеком;
4. повторная карбонизация;
5. повторная пропитка пеком;
6. повторная карбонизация;
7. высокотемпературная обработка (более 2100 °С) ;
8. газофазное уплотнение материала пироуглеродом;
9. повторное газофазное уплотнение материала пироуглеродом;

Отрицательное влияние на широкое применение УУКМ оказывает эффект «запаздывания». Длительность технологического цикла получения УУКМ обычно составляет 6-9 месяцев [1-5], что сильно замедляет темпы их внедрения в общетехнические сферы применения.

Помимо этого, следует учитывать достаточно высокую стоимость УУКМ. Минимальная цена углерод-углеродных материалов низкого качества в настоящее время составляет около ~ 200 US \$/кг, а высококачественных - несколько тысяч US \$ за 1 кг [6].

До сих пор большинство углерод-углеродных материалов производится по традиционным жидкофазным технологиям и только небольшая часть по газофазным, которые принципиально можно разделить на два типа: изотермические и термоградиентные. Часто используются комбинированные методы и разновидности: жидкофазные + газофазные изотермические или термоградиентные, газофазные (изотермические или термоградиентные) с принудительной фильтрацией углеводородного газа или с пульсацией его давления [5-7].

Изотермическим методам присущи те же недостатки, что и жидкофазным технологиям (хотя и по другим причинам). Они очень длительны, для получения высокой конечной плотности материалов требуется повторение нескольких циклов газофазного уплотнения, причем, после каждого цикла уплотнения необходимо механически удалять плотный поверхностный слой материала, чтобы вскрыть транспортные поры и доуплотнить центральную часть изделия. Кроме затрат времени и труда, это сопровождается бесполезной потерей материала, который очень дорогой.

Сейчас во всем мире стало общепризнанным фактом, что наиболее перспективными для получения УУКМ являются термоградиентные газофазные технологии [5, 8 -15].

Термоградиентные газофазные технологии впервые в мире были разработаны в 1960-1963 гг. в ННЦ ХФТИ. В то же время были разработаны и высокотемпературные печи для производства углеродных материалов. Ниже мы кратко остановимся на особенностях этих печей.

## 2. Особенности термоградиентных газофазных печей ННЦ ХФТИ.

В настоящее время в ННЦ ХФТИ находятся в рабочем состоянии и в той или иной степени эксплуатируются 15 печей указанного типа. Они конструировались в ННЦ ХФТИ в первую очередь для реализации газофазных технологий получения углерод-углеродных материалов.

Печи проектировались максимально универсальными и после проведения в рамках настоящего проекта реконструкции (#9) позволяют решать следующие научные и технологические задачи:

- осуществлять термоградиентное газофазное уплотнение пироуглеродом пористых порошковых и волоконных наполнителей; получать таким образом изделия из углерод-углеродных материалов и графитов на пироуглеродной связке;

- осуществлять изотермическое газофазное уплотнение пористых материалов и изделий;

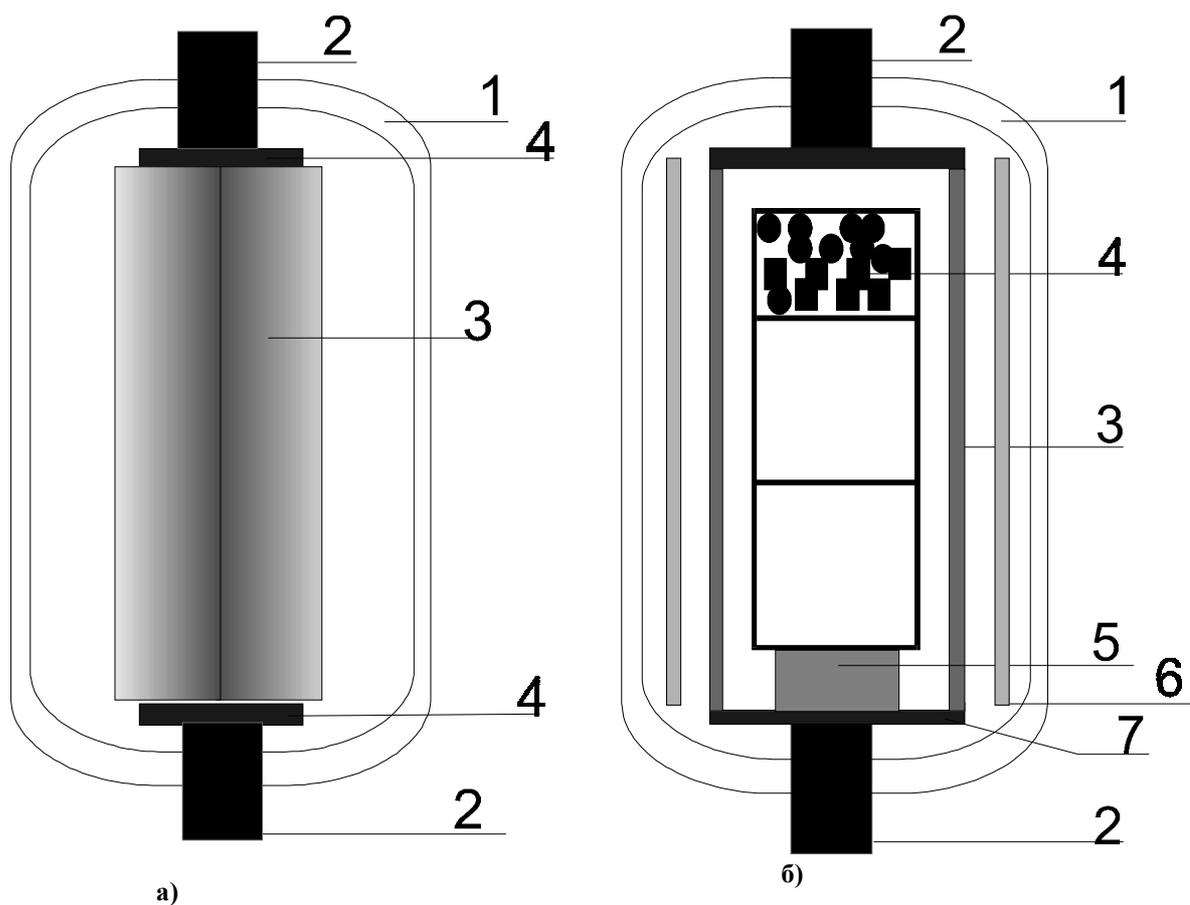
- графитировать и рафинировать графитовые и углеродные материалы при температурах до 2500-3000 °С в условиях радиального градиента температуры или в изотермических условиях.

Основным узлом установок являются вакуумные водоохлаждаемые цилиндрические камеры с осесимметричными медными водоохлаждаемыми токоподводами, расположенными в верхнем и нижнем торцах (см. рис. 2.1). Токоподводы выполнены подвижными для компенсации термического расширения изделий во время процесса. Кроме этого, подвижность токоподводов облегчает монтаж заготовок в установках.

Каждая установка имеет автономную систему электропитания для нагрева изделий в виде регуляторов напряжения, силовых трансформаторов различной мощности. Печи снабжены системой вакуумной откачки ( $10^{-1}$ - $10^{-3}$  мм рт. ст.), системой снабжения природным газом (на рис. не показана).

При газофазном уплотнении изделий печи работают при атмосферном давлении  $\text{CH}_4$ , или при низком давлении, которое может регулироваться от 5-10 мм рт. ст. до атмосферного.

Имеются системы подвода инертных газов, водорода, и т.п. Имеется также система автоматического контроля технологических процессов. Указанная система включает в себя обеспечение программируемого повышения и понижения температуры печей и изделий, автоматическое поддержание заданной температуры в течение процесса газофазного уплотнения с требуемой точностью (в наших процессах обычно с точностью 20-50°С), контроль температуры охлаждающей воды, аварийную сигнализацию при отклонении режимов и т.д.. Во всех печах предусмотрен контроль температуры термомпарами и визуально - пирометром.



1. Вакуумная водоохлаждаемая камера □ 2. Подвижные медные токоподводы □ 3. Обрабатываемые изделия □ 4. Графитовые контактные вставки □
1. Вакуумная водоохлаждаемая камера □ 2. Подвижные медные токоподводы □ 3. Трубчатый графитовый или углерод-углеродный нагреватель □ 4. Графитовые контейнеры с обрабатываемыми изделиями □ 5. Графитовая или керамическая подставка под контейнеры □ 6. Постоянные или сменные теплоизолирующие экраны □ 7. Графитовые контактные проставки □

Рис. 2.1 Принципиальная схема газофазных печей ННЦ ХФТИ. ( а - Для термоградиентного уплотнения, б - для изотермического)

При получении изделий из углерод-углеродных материалов с использованием термоградиентных газофазных методов уплотнения реализуется вариант сборки, аналогичный представленному на рис. 2.1.(а). Пористые заготовки изделий на основе порошковых или волокнистых наполнителей зажимаются между токоподводами и нагреваются резистивно - прямым пропусканием тока. Теплоизолирующие экраны обычно не ставятся. Через вакуумную камеру продувается (при атмосферном давлении) или прокачивается вакуумными насосами (при низких давлениях) углеводородный газ.

При уплотнении изделий изотермическими методами реализуется вариант сборки, представленный на рисунке 2.1.(б) Секции нагревателя и контейнеров обязательно хорошо перфорированы для обеспечения доступа углеводородного газа к уплотняемым изделиям.

Возникают некоторые решаемые проблемы с теплоизолирующими экранами - при температурах выше 850-900 °С они тоже в той или иной степени науглераживаются из газовой фазы.

При графитации или рафинировании изделий в изотермических условиях (рис. 2.1.(б)) трубчатый графитовый или углерод-углеродный нагреватель (обычно состоит из нескольких секций) зажимается между токоподводами и, одновременно, при сборе его секций внутрь нагревателя помещаются контейнеры с обрабатываемыми изделиями. Секции нагревателя и контейнеры обычно перфорированы для обеспечения в процессе термообработки удаления из изделий летучих и доступа к ним газов-

реагентов. Для снижения энергоемкости и обеспечения высоких температур внутренняя поверхность вакуумной камеры футеруется теплоизоляцией .

При графитации или рафинировании изделий по методу Г. Кастнера реализуется схема их нагрева прямым пропусканием тока, как представлено на рис. 2.1.(а).

Разработанные газофазные установки чисто условно разделены на две серии: типа АГАТ (АГАТ-1,6; АГАТ-2; АГАТ-3,2) и ГФ (ГФ-2, ГФ-3).

Печи типа АГАТ предназначены для получения изделий сравнительно небольших размеров и поэтому сами невелики. Установки типа ГФ довольно крупногабаритны, как и получаемые при их использовании изделия.

Общий вид печей АГАТ представлен на рис. 2.2

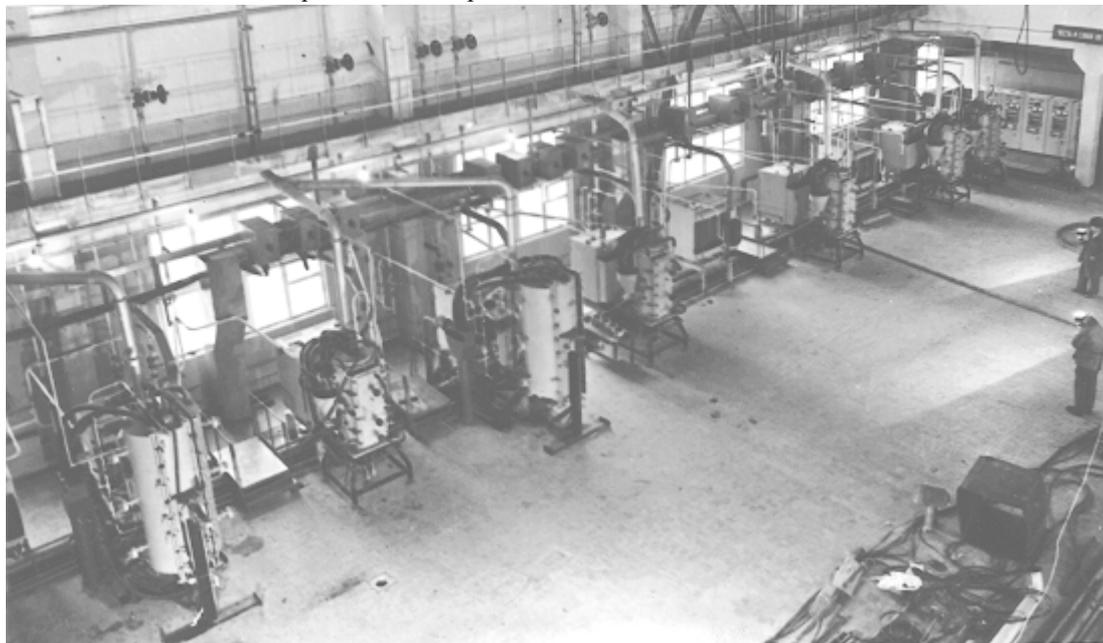


Рис. 2.2. Внешний вид печей серии АГАТ.

Ниже приведены основные технические характеристики установок перечисленных типов.

Табл. 2.1.  
Технические характеристики установок типа АГАТ.

Тип установки	АГАТ-1.6	АГАТ-3.2
Род электрического тока	переменный	переменный
Максимальная мощность, кВт	200	200
Напряжение на нагревателе, В	до 40	до 40
Ток на нагревателе (макс.), А	6000	6000
Размеры рабочего пространства камеры:		
- диаметр, мм	600	800
- высота, мм	1400	1900
- проем двери, мм	320x1070	670x1750

Установки АГАТ - 3,2 в основном работают в вертикальном положении, но могут работать и в горизонтальном. С этой целью вакуумные камеры выполнены на шарнирной подвеске и могут наклоняться под любым углом к горизонтали.

Внешний вид установок серии ГФ приведен на рис. 2.3.

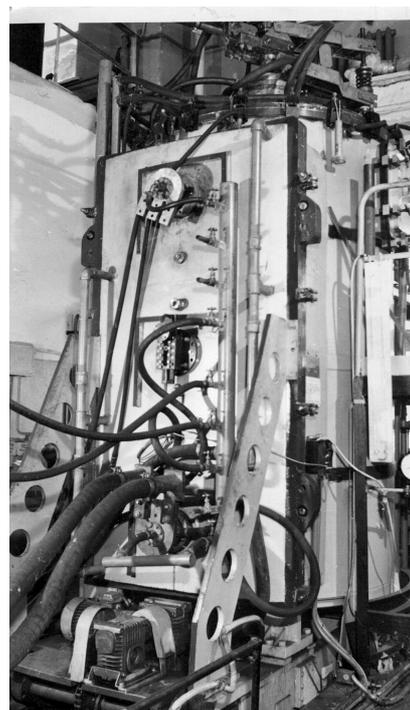
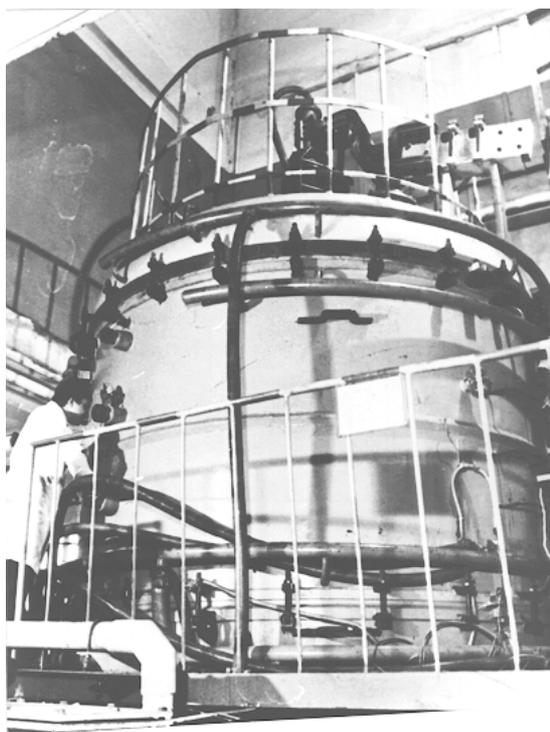


Рис. 2.3 Внешний вид установок ГФ-3 (слева) и ГФ-2 (справа)

Табл. 2.2

Характеристики установок типа ГФ.

Тип установки	ГФ-2	ГФ-3
Род электрического тока	выпрямленный	
Максимальная мощность, кВт	1700	1700
Напряжение на нагревателе, В	до 70	до 70
Ток на нагревателе (макс.), А	25 000	25 000
Размеры рабочего пространства:		
- диаметр, мм	1300	3000
- высота, мм	2500	3000
- проем двери, мм	1000x2000 выкатывающаяся	-

В состав каждой установки входят: преобразовательный агрегат серии ТВ9-25000, трансформатор ТМНПУ-8000/10ПУЗ, ФРОС-3200У4.

Установка ГФ-2 имеет выкатывающуюся на рельсах боковую дверь с введенным в нее токоподводом. В этом отношении она немного отличается от принципиальной схемы, приведенной на рис. 2.1, хотя токоподводы в рабочем положении тоже располагаются по центру и осесимметричны вакуумной камере.

Монтаж нагревателя и загрузка печи осуществляется при выкаченной двери, после чего она закрывается и вакуумная камера герметизируется болтовыми соединениями через резиновые уплотнения.

Вакуумная камера установки ГФ-3 выполнена в виде полусферического дна и крышки и цилиндрической проставки, которые соединены между собой через вакуумные резиновые уплотнения на болтах. При необходимости высота камеры может быть увеличена второй и т.д. цилиндрической проставкой.

Загрузка камеры осуществляется при снятии верхней крышки. Вакуумная камера (цилиндрическая проставка) оборудована съемным люком, размеры которого достаточны для проникновения внутрь камеры человека.

Вакуумные камеры оборудованы смотровыми окнами, позволяющими визуально контролировать температуру изделия как по высоте, так и по окружности печи.

При эксплуатации напряжение редко превышает 10-15 вольт, токовые нагрузки используются максимально.

### 3. Особенности установок для выращивания монокристаллов кремния. Принципиальная схема теплового узла.

На предприятиях Украины для выращивания монокристаллов кремния используются несколько типов ростовых установок: «Редмет-10», Редмет-15», «Редмет-30», «Деймос», «Alltair». Все они построены на принципе метода вытягивания кристаллов из расплава кремния (метод Чохральского), но отличаются друг от друга размерами, конструктивными решениями, и, главное, техническими возможностями в части размеров получаемых кристаллов.

Так, например, наиболее распространенные установки «Редмет-30» первоначально были рассчитаны на получение монокристаллов диаметром ~100 мм при использовании кварцевых тиглей с расплавом кремния диаметром 270 мм.

Установки типа «Деймос», имеющиеся в ограниченном количестве, разработаны в Украине сравнительно недавно и предназначены для получения монокристаллов диаметром 150-200 мм из тигля диаметром ~400 мм.

Принципиальная схема теплового узла всех перечисленных установок однотипна и представлена на рис. 3.1.

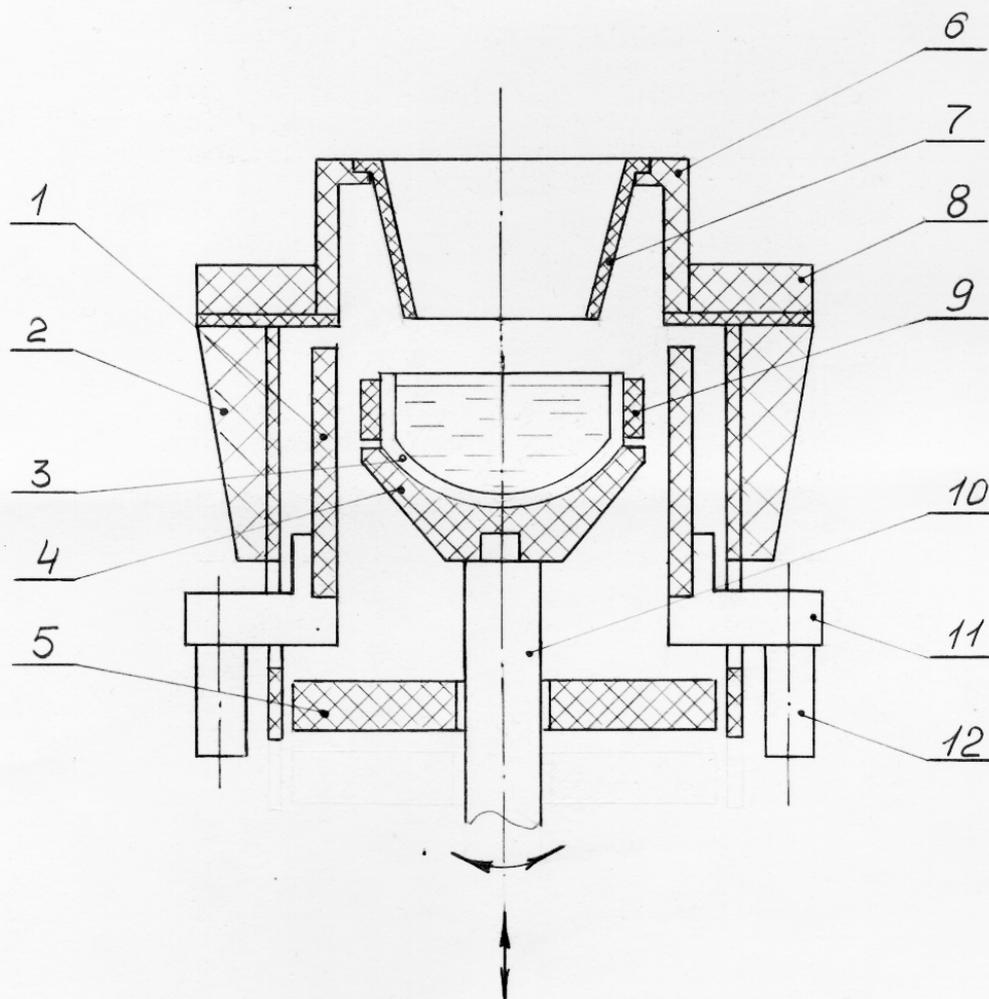


Рис 3.1. Схема теплового узла: 1 - нагреватель, 2 - боковой теплоизоляционный экран, 3 - кварцевый тигель с кремнием, 4 - подставка тигля, 5 - нижний теплоизолирующий экран, 6 - переходник, 7 - колодец, 8 - верхний теплоизолирующий экран, 9 - обечайка, 10 - графитовый шток, 11 - токопроводящая лапа, 12 - графитовый токоподвод.

Кварцевый тигель 3 с расплавом кремния размещается на графитовой подставке 4, которая установлена на графитовом штоке 10. Шток 10 обеспечивает вращение тигля с расплавом вокруг оси, а также обеспечивает подъем и опускание тигля в оптимальную для выращивания монокристаллов температурную зону. Выращиваемый монокристалл (на рис. 3.1 не показан) также вращается, в противоположном относительно тигля направлении.

Кварцевый тигель 3 при температуре плавления кремния размягчается, поэтому для предотвращения его разрушения на него одевается тонкостенная обечайка 9 из особо чистого графита или другого соответствующего углеродного материала.

Одним из наиболее напряженных и ответственных элементов теплового узла является резистивный нагреватель 1, на особенностях его конструкции и условиях работы мы остановимся ниже. Указанный нагреватель при помощи специальных токопроводящих графитовых лап 11 крепится к графитовым токоподводам 12, которые, в свою очередь, соединены в нижней части установки с медными водоохлаждаемыми токоподводами. (на рисунке не показаны).

Боковой теплозащитный экран 2 также является одной из наиболее ответственных конструкций теплового узла. Он представляет собой тонкостенную графитовую обечайку, на которую намотано точно рассчитанное и выбранное количество теплоизоляции (углеродный войлок, углеродная ткань). Как схематически представлено на рис. 3.1, толщина теплоизоляционного слоя профилируется по высоте экрана 2 таким образом, чтобы обеспечить осевой и радиальный градиенты температур в зоне роста монокристалла. Тонкостенная обечайка собирается из пластин особочистого графита.

Нижний 5 и верхний 8 теплозащитные экраны также изготавливаются из тонких графитовых колец и обечаек, на которых закрепляется теплоизоляция из углеродного войлока или тканей. Указанные теплозащитные экраны предназначены для уменьшения тепловых потерь при выращивании монокристаллов и формирования необходимых градиентов температур в зоне роста монокристаллов.

Конический колодец 7 служит для формирования потока аргона (давление ~5 торр.) и требуемого температурного поля в зоне вытягивания монокристаллов, а также, в некоторых случаях, и для дозагрузки гранул кремния в кварцевый тигель с его расплавом в течение процесса вытягивания монокристалла. Колодец в большинстве случаев изготавливается из особочистого графита. Он крепится осесимметрично по отношению к вытягиваемому монокристаллу при помощи цилиндрического графитового переходника 7, который также существенно влияет на формирование потока аргона и температурных полей в зоне вытягивания монокристалла.

Как уже упоминалось ранее, из всех рассмотренных основных элементов теплового узла, наиболее энергонапряженным, сложным по конструкции и технологии изготовления является резистивный нагреватель 1.

В настоящее время в Украине в основном используются нагреватели сборного типа. Они состоят из графитовых пластин, которые при помощи специальных графитовых переемычек с резьбовыми отверстиями и графитовых болтов собираются в цилиндрическую (точнее- многогранную) конструкцию требуемых размеров по диаметру и высоте. Пластины, переемычки и болты изготавливаются из особо чистых графитов.

Основным недостатком нагревателей такого типа является наличие переходных электрических контактов в местах соединений пластин друг с другом. Указанные соединения почти неизбежно имеют разные контактные сопротивления и неконтролируемые энерговыделение и температуру в процессе резистивного нагрева.

К тому же, в процессе работы, даже идеально подобранные в исходном состоянии контактные соединения ослабляются (вследствие разности коэффициентов термического расширения болтов, их коррозии, коррозии пластин и переходников и т.п.), что вызывает нестабильность общего электрического сопротивления нагревателя и температурных полей в рабочем пространстве печей в процессе выращивания монокристаллов. При значительной разбалансировке контактных сопротивлений в местах ослабления контактов возникают электрические дуги, что сопровождается выходом из строя нагревателей, а иногда и тяжелыми авариями, обусловленными прогаром кварцевого тигля и утечкой расплава кремния в объем вакуумной камеры. К тому же, при такой аварии вся графитовая оснастка теплового узла, на которую попадает расплав кремния, безвозвратно выходит из строя.

Как будет показано ниже, разработанные нами углерод-углеродные композиционные материалы с пироуглеродной матрицей исключительно стойки к расплаву и парам кремния, что выгодно отличает их от промышленных графитов и представляет весомый аргумент в пользу замены в тепловых узлах графитовых материалов на углерод-углеродные.

Практически все графитовые элементы теплового узла установок можно и целесообразно заменить на углерод-углеродные. Но пока для замены мы выбрали элементы работающие в наиболее напряженных условиях: нагреватель 1, боковой теплозащитный экран 2, колодец 7, обечайку 9 (см. рис. 3.1), а также некоторые другие.

## 4. Исследования по разработке технологий изготовления основных элементов теплового узла.

### 4.1. Нагреватель.

#### 4.1.1. Разработка конструкции.

Исходя из условий работы и учитывая недостатки конструкции графитового нагревателя сборного типа, при изготовлении его из углерод-углерода мы выбрали цельную конструкцию ламельного типа.

Для установок «Редмет - 30», выбранных нами в качестве базовых, нагреватель должен иметь внутренний диаметр 310 мм, высоту рабочей зоны ~ 250 мм. С учетом характеристик используемых в установках «Редмет - 30» трансформаторов, электрическое сопротивление нагревателя при комнатной температуре должно быть в пределах  $0,03 \pm 0,005$  Ом. Указанное сопротивление нагревателя, зная удельное электросопротивление углерод-углерода (см. ниже), мы могли обеспечить в основном за счет выбора необходимого количества ламелей и, частично, коррекции внешнего диаметра нагревателя. Внешний диаметр мы могли изменять в пределах 10 - 20 мм, чтобы оставить достаточный зазор между внешней поверхностью нагревателя и обечайкой бокового теплоизолирующего экрана 2 (см. выше, рис. 3.1). Для установки «Редмет - 30» указанные условия для углерод-углеродного нагревателя оказалось возможным удовлетворить при количестве ламелей  $n=8$  и их толщине ~ 17,5 мм. Наружный диаметр нагревателя, таким образом, должен составлять ~ 345 мм. Конструкция такого нагревателя понятна из его внешнего вида (рис. 4.1). В конструкции предусмотрено уменьшение рабочего сечения ламелей в верхней части при помощи специальных прорезей (область А, рис. 4.1).

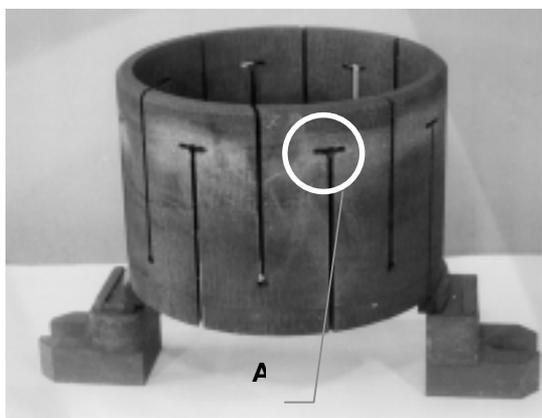


Рис. 4.1 Внешний вид нагревателя из УУКМ.

Подобные же расчеты электросопротивления для нагревателя из графита на пироуглеродной связке позволили выбрать число ламелей  $n=20$  при их толщине 14 мм. Наружный диаметр его рабочей части, таким образом, должен составлять ~ 338 мм.

Особенностью конструкции нагревателей является необходимость иметь две ламели, которые крепятся к графитовым токоподводам 12 (см. рис. 3.1). Длина токоподводящих ламелей должна составлять ~ 330 мм, в то время как длина остальных ламелей, как указано выше, - ~ 250 мм (рабочая часть нагревателя). Кроме того, наружный диаметр этих токоподводящих ламелей должен быть ~ 360 мм, по сравнению с диаметром 345 мм для остальных.

В данном случае мы столкнулись с обычными трудностями для конструкторов и технологов, вынужденных приспособливать новые разработки к конструкции существующего оборудования. Проблемы конструктивных и технологических решений соединения токоподводящих ламелей с существ-

вующей в установке «Редмет - 30» конструкцией токоподводов 12 (рис. 3.1) мы еще будем вынуждены рассмотреть ниже как самостоятельную проблему.

#### 4.1.2. Технология изготовления нагревателей из углерод-углерода.

Исходя из выбранной конструкции углерод-углеродного нагревателя для установок «Редмет - 30», нам необходимо было прежде всего получить исходную заготовку из этого материала, представленную на рис. 4.2.

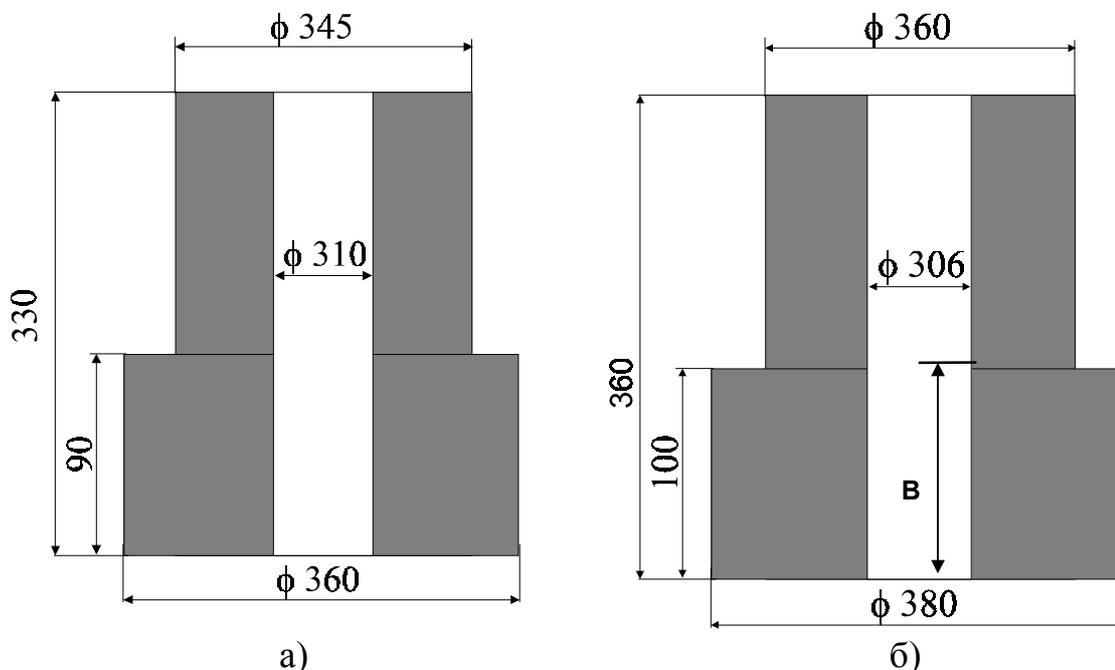


Рис. 4.2. Эскиз необходимых заготовок из углерод-углерода для нагревателей установок «Редмет - 30», а) - оптимальный вариант; б) - выбранный нами вариант, с допусками на механическую обработку.

Для получения заготовки нагревателя в соответствии с рис. 4.2.(б) из промышленного графита (марки ГЭ) изготавливались так называемые нами оправки-нагреватели, в виде труб наружным диаметром  $\sim 306$  мм, внутренним  $\sim 276$  мм и длиной  $\sim 360$  мм. (Наружный диаметр и длина оправки-нагревателя соответствуют внутреннему диаметру и длине требуемой заготовки.)

В качестве исходного материала для получения углерод-углеродных заготовок использовались доступные в Украине углеродные ткани марок «УРАЛ Т-22», ТГН - 2МБ, «Этан». Они выпускаются промышленностью в виде лент шириной  $\sim 500$  мм и длиной 10 - 40 м. Исходное сырье - вискоза. Плотность углеродных волокон в указанных тканях, по результатам наших исследований [16], колеблется в пределах  $1,16 - 1,5$  г/см<sup>3</sup>.

Для предотвращения пылеобразования, рулоны углеродной ткани предварительно замачивались в воде, а затем наматывались на оправку-нагреватель до получения толщины слоя  $\sim 27$  мм. В процессе намотки излишки ткани по ширине ленты отрезались. Получаемые остатки ленты шириной  $\sim 140$  мм использовались для намотки части «В» заготовки (рис. 4.2). Плотность намотки контролировалась натяжением ткани и составляла  $\sim 0,5$  г/см<sup>3</sup> (по углеродному волокну).

Оправки-нагреватели с намотанной углеродной тканью сушили в сушильном шкафу при  $120 - 140$  °С в течении 6 - 8 часов.

Термоградиентное газофазное уплотнение сформованных таким образом заготовок производили в установках ГФ-2.

В установку загружали одновременно по 4 заготовки, которые ставили друг на друга и зажимали между верхним и нижним токовводами. Общая высота сборки составляла  $\sim 1500$  мм.

Газофазное уплотнение производилось по типовой, ранее разработанной схеме:

В потоке природного газа (давление слегка избыточное по отношению к атмосферному) прямым пропусканием тока сборку нагревали до достижения температуры на внешней поверхности графитовых оправок-нагревателей  $\sim 1000$  °С. Затем температуру непрерывно повышали и после достижения на внешней поверхности заготовок  $\sim 1050$  °С (на поверхности В, рис. 4.2) процесс прекращали.

Некоторые основные технологические параметры процесса газозафазного уплотнения представлены ниже:

- длительность процесса - 140 - 160 часов,
- средний расход природного газа - 6 - 8 м<sup>3</sup>/час,
- потребляемый для нагрева электрический ток:
  - в начале процесса 3 - 4 кА,
  - в конце процесса 15 - 20 кА.

Типичное распределение температуры по толщине тканевой намотки в процессе газозафазного термоградиентного уплотнения представлено на рис. 4.3.

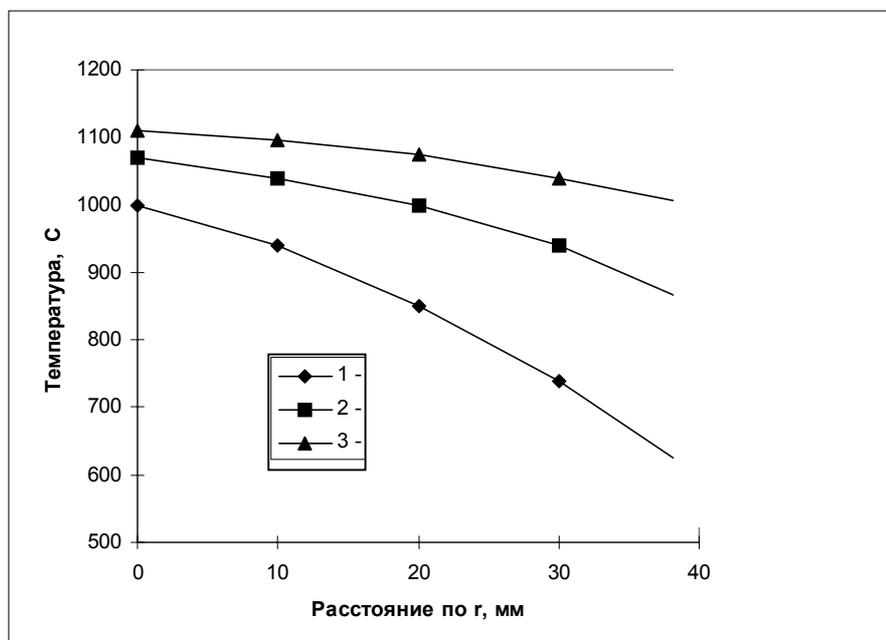


Рис. 4.3. Распределение температур по толщине тканевой намотки в процессе газозафазного термоградиентного уплотнения пироуглеродом: 1 - в начале процесса, 2 - через 100 часов, 3 - в конце процесса.

После завершения процесса уплотнения и охлаждения сборки внутри установки до комнатной температуры, она извлекалась из камеры пиролиза и разделялась на составные части. Уплотненные заготовки при помощи гидравлического пресса снимались с оправок нагревателей, которые затем повторно использовались для последующих насыщений подобных заготовок.

Следует отметить, что распрессовка заготовок происходит довольно тяжело. Иногда графитовые оправки-нагреватели разрушаются при распрессовке.

Снятые с оправок-нагревателей углерод-углеродные заготовки обрабатывались на токарном станке до получения геометрической формы, соответствующей рис. 4.2 (а). После этого производился контроль плотности и открытой пористости материала. Плотность заготовок колебалась в пределах 1,45 - 1,50 г/см<sup>3</sup>, открытая пористость (определялась кипячением в воде или пропиткой керосином) - в пределах 2 - 6 %.

Далее из заготовок при помощи алмазных дисков и фрез изготавливались нагреватели требуемой конструкции, внешний вид которых представлен выше на рис. 4.1.

Остатки заготовок в виде «полуколец» толщиной ~ 25 мм, высотой 80 - 100 мм и длиной по окружности ~ 400-600 мм использовались для исследования различных свойств материалов.

#### 4.1.3. Нагреватель из графита на пироуглеродной связке.

Размеры и конструкция указанных нагревателей рассмотрены выше (см. раздел 4.1.1).

Для формовки порошковых заготовок изготавливались формы, вид которых представлен на рис. 4.4.

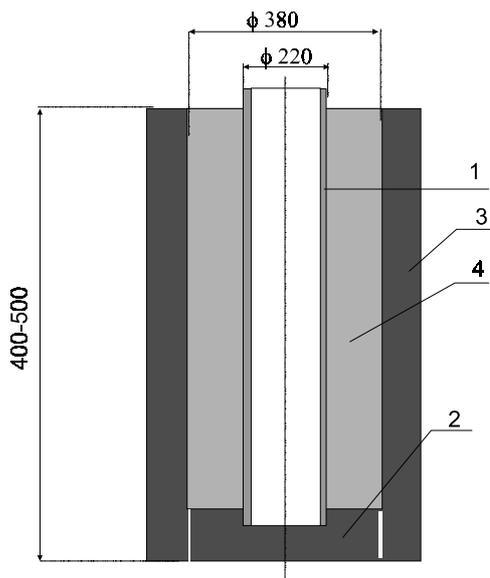


Рис. 4.4. Схематический вид формы для связывания пироуглеродом порошка графита: 1 - графитовая оправка-нагреватель; 2 - графитовое дно; 3 - внешняя оболочка формы из газопроницаемой асбестовой или углеродной ткани; 4 - порошок графита.

В качестве порошка-наполнителя использовали стружку, получаемую на токарном станке при изготовлении изделий из особо чистых графитов. Отбирали фракцию порошка с размером частиц до 630 мкм.

Полученный таким образом порошок засыпали и слегка уплотняли вибрацией в пространстве между оправкой-нагревателем и внешней оболочкой формы. Плотность засыпки составляла  $\sim 0.9$  г/см<sup>3</sup>.

Уплотнение проводили в установке ГФ-2, куда одновременно загружались 3 формы с порошком. Формы при загрузке ставились друг на друга в один столб и зажимались токоподводами.

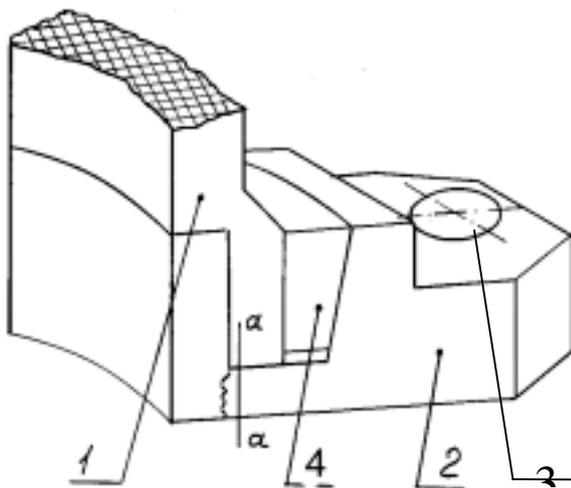
Процесс уплотнения был аналогичен процессу уплотнения углерод-углеродных заготовок (см. раздел 4.1.2), но более длинным. Длительность процесса составила 260 часов, по сравнению с 140-160 часами для заготовок из УУКМ. Это обстоятельство обусловлено, в основном, большими допусками на последующую механическую обработку получаемых заготовок из графита на пироуглеродной связке (ГСП) в сравнении с углерод-углеродными. В отличие от углеродной ткани, мы не пытались экономить порошок графита-наполнителя.

После завершения процесса уплотнения, сборки обрабатывали на токарном и фрезерных станках, из них было изготовлено 3 нагревателя требуемой конструкции. Плотность материала ГСП в заготовках составляла 1.80-1.85 г/см<sup>3</sup>.

#### 4.2. Исследования по разработке конструкции и технологии изготовления узла крепления нагревателя к токоподводам.

По ряду причин, которые мы не рассматриваем в настоящем отчете, способ крепления ранее использовавшихся графитовых нагревателей сборного типа к графитовым токоподводам 2 в установках «Редмет - 30» (см. рис. 3.1) оказался неприемлемым для разработанных нами нагревателей из УУКМ и ГСП. Поэтому мы столкнулись с необходимостью реконструкции указанного узла.

Первый вариант разработанного нами узла крепления представлен на рис. 4.5.



- 1 - токоподводящая ламель нагревателя из УУКМ,
- 2 - токоподводящая лапа из графита МПГ-7,
- 3 - отверстие в лапе для болта, прижимающего лапу к графитовому токопроводу,
- 4 - клин из графита МПГ-7.

Рис. 4.5. Клиновое самоуплотняющееся соединение нагревателя с токоподводящей лапой и графитовым токопроводом ростовых установок.

Узел содержит две основные детали - токоподводящую лапу 2, с отверстием для крепления ее молибденовым или графитовым болтом к графитовому токопроводу, и клин 4. Профиль паза в лапе и профиль клина сопряжены по радиусам с токоподводящей ламелью нагревателя (1) и между собой.

Лапа 2 и клин 4 изготавливались из промышленного графита МПГ-7, который имеет сравнительно высокие прочностные характеристики и стойк к расплаву кремния.

Главная идея предложенной конструкции заключается в том, что клин 4 даже под собственной тяжестью может опускаться вниз и компенсировать, таким образом, возникающие зазоры между лапой 2 и ламелью нагревателя 1. Указанные зазоры почти неизбежно возникают в процессе эксплуатации ростовых установок при циклах «нагрев - охлаждение» из-за разности коэффициентов термического расширения материалов узла, а также перепадов температур в их объеме.

Предложенная идея оказалась правильной, но при производственных испытаниях выявился ее недостаток - после ~20 циклов «нагрев - охлаждение» графитовая лапа разрушалась в сечении «а - а» (см. рис. 4.5). Причина и механизм такого разрушения очевидны: - хрупкость и недостаточная прочность на растяжение материала лапы - графита МПГ-7.

Новая конструкция узла крепления нагревателя представлена на рис. 4.6. В данной конструкции токоподводящая ламель нагревателя 1 заклинивается и прижимается к лапе 2 при помощи хомута 5. Таким образом все детали узла из графита МПГ-7 работают на сжатие, а хомут - на растяжение.

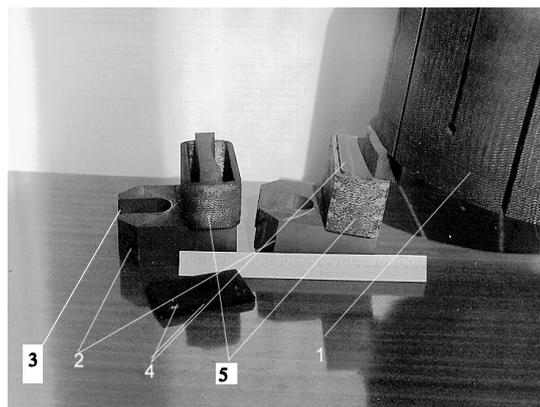
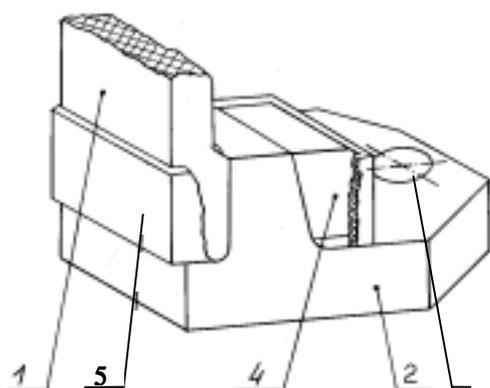


Рис. 4.6. Усовершенствованная конструкция узла крепления нагревателя к токопроводам: 1 - токоподводящая ламель нагревателя из УУКМ, 2 - токоподводящая лапа из графита МПГ-7, 3 - отверстие в лапе для болта, прижимающего лапу к графитовому токопроводу, 4 - клин из графита МПГ-7, 5 - хомут из углерод-углерода.

Хомут изготавливали из высокопрочного углерод-углеродного материала следующим образом.

Из промышленного графита изготавливали стержень требуемой длины (500 - 1300 мм) прямоугольного сечения (например 45x100 мм). На этот стержень наматывали высокопрочное ПАН - угле-

родное волокно ВМН-4. Жгуты волокна при намотке укладывали под углом  $\sim 12^\circ$  по отношению друг к другу до образования слоя требуемой толщины (7 - 10 мм).

Графитовый стержень с намотанным углеродным волокном в установке АГАТ - 3,2 нагревали в потоке природного газа прямым пропусканием тока до  $\sim 1000^\circ\text{C}$  и процесс уплотнения углеродного волокна вели по стандартному режиму, как и нагреватели (см. разд. 4.1.2). Длительность процесса составляла 30 - 40 часов.

Таким образом мы получали углерод-углеродные трубы требуемого профиля длиной 500 - 1300 мм с плотностью материала 1,70 - 1,75 г/см<sup>3</sup>.

После газофазного уплотнения указанные трубы (см. рис. 4.7) совершенно легко снимались с графитового стержня (оправки-нагревателя). Механизм отслоения углерод-углеродных труб от оправки-нагревателя при остывании сборки от температуры газофазного уплотнения ( $>1000^\circ\text{C}$ ) до комнатной температуры очевиден: разница в КЛТР графита и углерод-углерода выбранной структуры армирования.



Рис. 4.7. Внешний вид углерод-углеродной трубы для изготовления хомутов.

Внутренние размеры и профиль получаемых труб в точности ( $\pm 0,2$  мм) соответствуют наружным размерам и профилю графитовой оправки-нагревателя.

Для получения хомутов углерод-углеродные трубы алмазными дисками разрезались на части требуемой длины - например, по  $\sim 50$  мм для теплового узла установки «Редмет - 30».

Апробация разработанного узла крепления нагревателя к токоподводам при производственных испытаниях в ростовых установках подтвердила его высокую надежность.

#### **4.3 Разработка технологий получения углерод-углеродных цилиндрических оболочек для ростовых установок выращивания монокристаллов кремния.**

Как можно видеть из ранее приведенного рис 3.1, тонкостенные цилиндрические конструкции являются распространенными элементами тепловых узлов ростовых установок. В настоящее время они изготавливаются в основном из промышленных графитов, и, по нашему мнению, наиболее выигранны при замене на углерод-углеродные.

Практически, технология получения углерод-углеродных оболочек нами уже разработана при изготовлении углерод-углеродных нагревателей и описана в разделе 4.1.2.

Все остальные тонкостенные оболочки, применяемые в тепловых узлах ростовых установок, в изготовлении намного проще, чем углерод-углеродные цилиндры, необходимые для изготовления нагревателей, но в большинстве случаев, диаметр тонкостенных оболочек значительно больше.

При планировании работ по настоящему проекту мы предполагали в основном разработку технологии изготовления тонкостенной обечайки 9 (рис 3.1) под кварцевый тигель с расплавом кремния диаметром 270 мм. Однако, в течение даже меньше года, прошедшего после представления настоящего проекта, мы столкнулись с необходимостью расширения номенклатуры этих обечаяк. Аналогичные обечайки понадобились и под кварцевые тигли диаметром 330, 354 и 400 мм. Это обусловлено естественным стремлением производителей увеличить диаметр выращиваемых монокристаллов кремния и повысить производительность ростовых установок типа Редмет-30 без их реконструкции.

Для нас это явилось прекрасным стимулом проверить конкурентоспособность наших термостатических газофазных технологий и отсутствие эффекта «запаздывания» по сравнению с альтернативными. Рассмотрим некоторые особенности разработанной нами технологии.

В качестве исходного материала для изготовления указанных обечаяк мы выбрали доступную в Украине углеродную ткань марки ТГН-2МБ, на основе вискозы. Указанная ткань выпускается в виде лент шириной 540 мм в рулонах различной длины. Ширина ткани предопределила выбор высоты необходимых оправок-нагревателей.

Для эффективного использования углеродной ткани, из самого дешевого промышленного графита марки ГЭ мы изготовили комплект необходимых оправок-нагревателей в виде труб. Все они

имели одинаковую высоту 540 мм и толщину стенок 15мм. Внешний диаметр соответствовал внутренним диаметрам требуемых углерод-углеродных обечаек: 270, 330, 354 и 400мм.

Заготовки углерод-углеродных обечаек формировались путем намотки на них углеродной ткани ТГН-2МБ. Как и при изготовлении нагревателей, ткань предварительно замачивали в дистиллированной воде. Намотку ткани производили вручную с натягом, обеспечивающим исходную плотность углеродного волокна в пределах 0.40-0.45 г/см<sup>3</sup>, толщина намотанного волокна составила ~5мм.

Первые эксперименты по газофазному термоградиентному уплотнению углерод-углеродных обечаек внутренним диаметром 330мм мы проводили в установке АГАТ-3.2. В установку были загружены оправки-нагреватели (2 шт) с намотанной тканью (см. рис. 4.8.а). Для выравнивания температурного поля в местах контактов сборок с графитовыми токоподводами устанавливали графитовые кольца длиной 50-70мм, такого же диаметра, как и оправка-нагреватель.

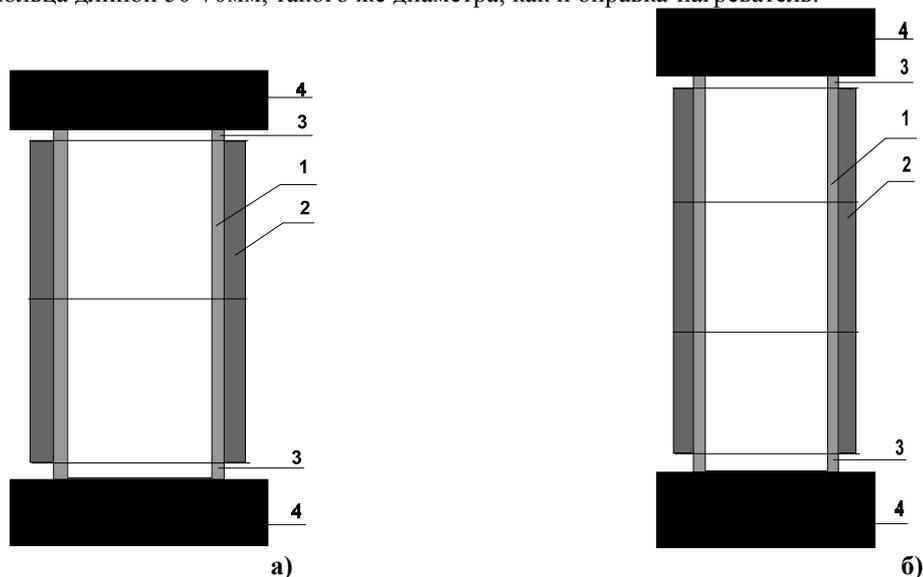


Рис. 4.8. Схема сборок при термоградиентном газофазном уплотнении обечаек в установках пиролиза АГАТ-3,2 (а) и ГФ-2 (б): 1 - оправка нагреватель; 2 - намотанная углеродная ткань; 3 - графитовые кольца; 4 - графитовые токоподводы в установках пиролиза.

Как и при уплотнении нагревателя (см. разд. 4.1.2), сначала на поверхности оправок-нагревателей выставили температуру 1000 °С и повышали ее со скоростью ~20 град в час.

При достижении на оправках-нагревателях температуры порядка 1150 °С (через ~ 8 часов от начала процесса) температура на поверхности углеродной ткани составляла ~ 850 °С. Дальнейшее повышение температуры стало невозможным - ток нагрева достиг предельной величины.

Выдержав сборку еще 12 часов, мы отключили установку и осмотрели сборку. Как и предполагалось, наружные слои углеродной ткани не уплотнились пироуглеродом. Не разбирая садку, мы обмотали ее по внешней поверхности четырьмя слоями асбестовой ткани марки АТ- 2 и продолжили процесс уплотнения еще 9 часов, до достижения на внешней поверхности углеродной ткани температуры ~1000 °С. Температура на поверхности асбестовой ткани при этом составляла ~800 °С.

Садка была извлечена, распрессована и из полученных заготовок изготовлены первые 10 обечаек высотой по 100 мм каждая, с плотностью ~ 1.36 г/см<sup>3</sup>.

Процесс распрессовки происходил очень трудно, края оправок-нагревателей при распрессовке местами выкрашивались. Длительность, энергоемкость процесса и материальные затраты (особенно на асбестовую ткань), с нашей точки зрения, оказались неприемлемыми.

После проведения серии экспериментов на модельных образцах (см. ниже) режимы уплотнения были уточнены, а процесс уплотнения осуществляться в более мощной установке ГФ - 2. Схема сборки практически осталась без изменений, за исключением того, что в установке ГФ - 2 вместили 3 оправки-нагревателя (см. рис. 4.8. б). Общая длина сборки в установке ГФ - 2 составляла ~ 1750 мм. Выход готовых обечаек с одной сборки - 15 шт., длиной по 100 мм каждая.

В установке ГФ - 2 мы изменили режимы газофазного уплотнения следующим образом:

В потоке природного газа сборки нагревались прямым протеканием тока до достижения температуры на поверхности оправки-нагревателя ~ 1300 - 1350 °С, температура на внешней поверхности углеродной ткани при этом составляла 1050 - 1100 °С. Перепад по толщине уплотняемой углеродной ткани в начале процесса составлял, таким образом, ~ 250 °С, градиент температуры ~ 500 град/см. В дальнейшем температуру на внешней поверхности уплотняемой ткани поддерживали на уровне 1100

°С в течение шести часов. За 10 - 20 мин до окончания процесса перекрывали выход природного газа, а затем резко, за 5 - 10 мин, повышали температуру на внешней поверхности сборки до 1400 - 1700 °С. Установку отключали.

Такой термический удар в конце процесса сопровождается отслоением уплотненных углерод-углерод заготовок от материала оправок-нагревателей (вследствие разницы их КЛТР). Цилиндрические углерод-углеродные заготовки совершенно легко снимаются с оправок-нагревателей. Их плотность находилась в пределах 1.4 - 1.5 г/см<sup>3</sup>. Типичные параметры процессов уплотнения представлены на рис. 4.9.

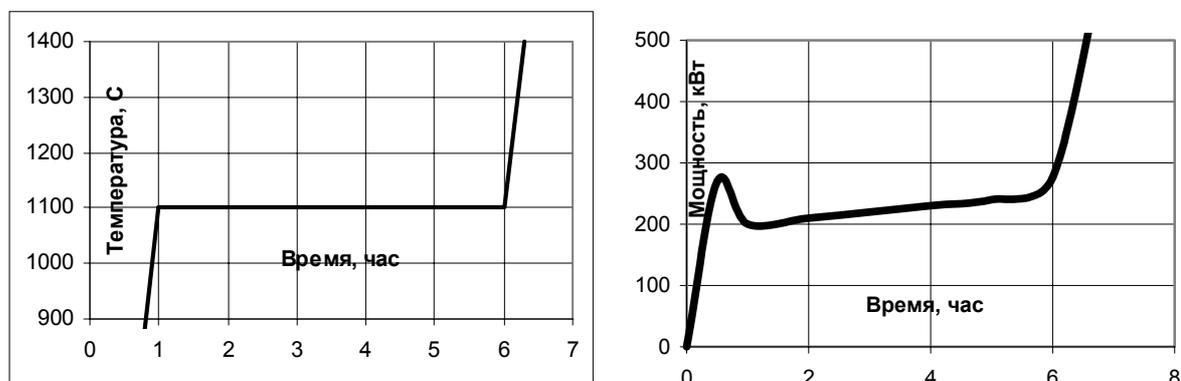


Рис. 4.9. Режимы термоградиентного газофазного уплотнения тонкостенных углерод-углерод обечайек диаметром 330 мм.

Материально-энергетические затраты на одну обечайку следующие:

- Расход электроэнергии - 100 кВт.час.
- Расход природного газа - 2,4 м<sup>3</sup>
- Расход углеродной ткани- 6,2 пог. м.
- Вес изделия - 0,570 кг.

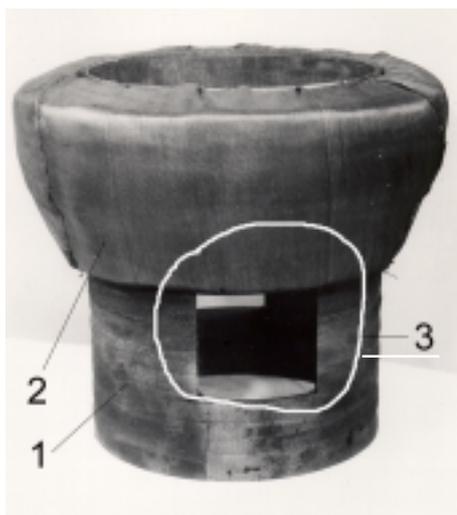
Внешний вид получаемых углерод-углерод заготовок и готовых обечайек представлен на рис. 4.10.



Рис. 4.10. Внешний вид получаемых углерод-углерод заготовок и готовых обечайек.

#### 4.4. Боковой теплозащитный экран.

Боковой теплоизолирующий экран также является одной из наиболее ответственных конструкций теплового узла. Он представляет собой тонкостенную обечайку 1 (см. рис. 4.11), покрытую теплоизолирующими материалами. В качестве таких материалов наиболее часто используют углеродный войлок, углеродную ткань и их комбинацию. Толщина и профиль теплоизоляционного слоя 2 выбирается, исходя из условия обеспечения необходимых осевого и радиального градиентов температур в зоне роста монокристалла. В нижней части обечайки предусмотрены окна для лап нагревателя 3.



- 1 - Обчайка;
- 2 - Фуговка;
- 3 - Окна для лап нагревателя.

Рис 4.11. Внешний вид бокового теплозащитного экрана установки «Редмет - 30».

До настоящего времени тонкостенная обечайка теплоизолирующего экрана обычно собиралась из пластин особо чистого графита, который недостаточно стоек в парах кремния и катастрофически разрушается при попадании на него расплавленного кремния.

Цель настоящих исследований - замена графитовой обечайки экрана на углерод-углеродную и упрощение её конструкции.

Обечайки для первых стенок тепловых экранов установок «Редмет-30» представляют собой цилиндры внутренним диаметром 470 мм, толщиной стенки ~7 мм и высотой ~ 480 мм.

Формирование заготовок обечаек производили намоткой углеродного полотна марки ТГН - 2МБ на графитовые оправки-нагреватели, изготовленные из графита марки ГЭ. Внешний диаметр оправки - 470 мм (соответствует внутреннему диаметру требуемой обечайки); толщина стенки - 15 мм, высота 480 мм. Насыщение заготовок проводили в установке ГФ-2. Длительность процесса составляла ~ 8 часов.

Температурно-мощностные характеристики режимов уплотнения для обечаек представлены на рис. 4.12.

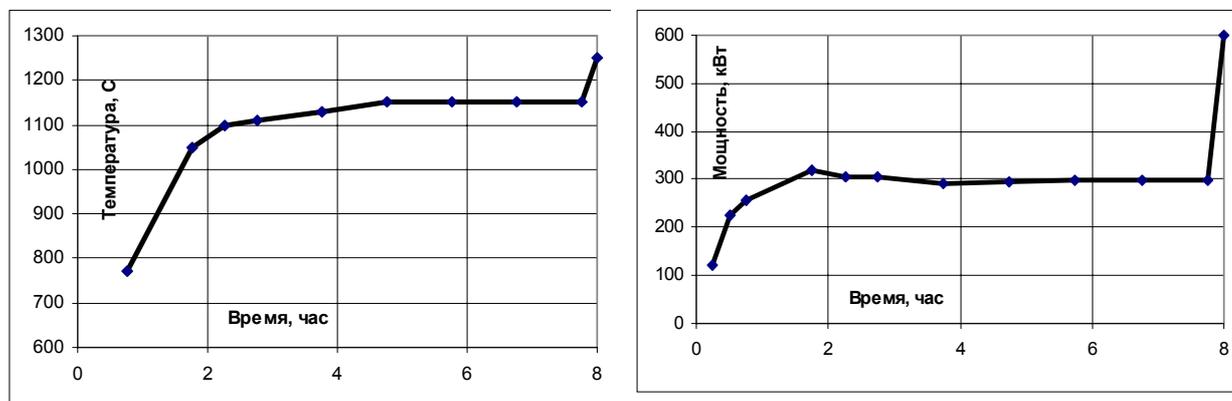


Рис. 4.12 Температурно-мощностные характеристики режимов газофазного уплотнения заготовок обечаек для тепловых экранов установки «Редмет-30».

В данном эксперименте реализованы результаты предыдущих исследований по проведению процесса уплотнения и выбран следующий режим: нагрев сборки до достижения на внешней поверхности углеродной ткани температуры ~1150 °С, поддержание указанной температуры в течении 6 - 7 часов и резкое кратковременное повышение температуры до 1250-1400 °С. В результате углерод-углеродные заготовки обечаек легко снимаются с оправок и имеют плотность ~ 1,50 г/см<sup>3</sup>.

Материально-энергетические показатели технологии на одну обечайку следующие:

Плотность изделия	~1,50 г/см <sup>3</sup>
Длительность процесса	7-8 час
Расход эл. энергии	720 кВт

Расход природного газа	27 м <sup>3</sup>
Расход углеродной ткани ТГН - 2МБ	15 п. м

#### 4.5 Технология изготовления конических колодцев.

Колодец (поз 7. рис. 3.1) имеет форму тонкостенного усеченного конуса с буртиком на внешней поверхности со стороны большего диаметра.

Схема сформированной заготовки на графитовой конической оправке-нагревателе представлена на рис 4.13.

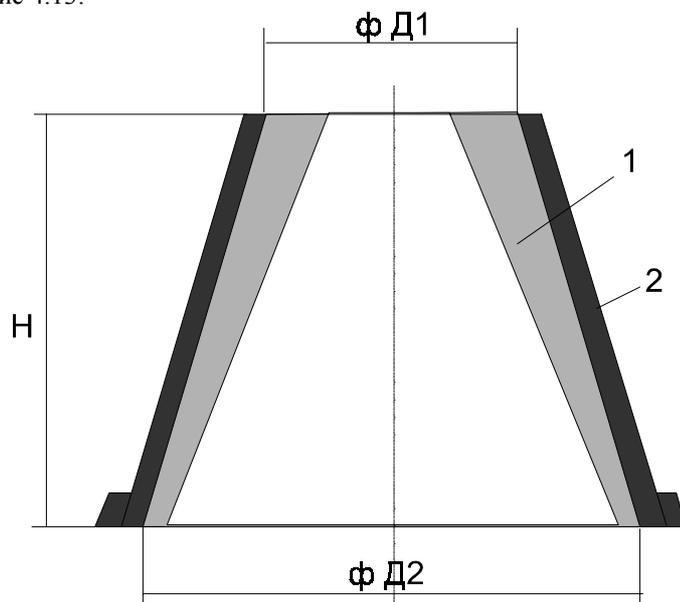


Рис. 4.13. Схема заготовки колодца на оправке: 1 - оправка-нагреватель, 2 - углеродная ткань.

Для проведения уплотнения заготовок колодца необходимо обеспечить равную температуру на внешней конической поверхности по высоте заготовки. Для всех сечений по высоте оправки-нагревателя в первом приближении должно выполняться равенство площадей сечения. Во втором приближении необходимо учитывать мощность теплового излучения с боковой поверхности конуса, которая тоже меняется по высоте. Как можно представить из рисунка 4.13, графитовая оправка-нагреватель сконструирована с учетом этих факторов.

При формовании заготовок на оправке-нагревателе использовались выкройки из углеродной ткани ТГН-2МБ, вырезанные при помощи шаблонов, повторяющих развернутую поверхность усеченного конуса. Размер выкроек подбирался таким образом, чтобы обеспечить формирование одного полного слоя на оправке-нагревателе. Для обеспечения достаточной жесткости, перед раскроем ткань пропитывали 2,5 % водным раствором клея ПВА ТУ113-00-5761673-120-92. После пропитки и раскроя ткань сушили при температуре 120 -140 °С.

После укладки каждого слоя ткань прошивали углеродной ниткой марки «УРАЛ-НШ-24». Для получения буртика дополнительно укладывали узкие полосы ткани и прошивали углеродной нитью.

Уплотнение производили в установке ГФ-2.

На рис 4.14 показан вариант сборки заготовок для монтажа в установке ГФ-2 и внешний вид углерод-углеродных заготовок и внешний вид углерод-углеродных колодцев после уплотнения пироуглеродом.

Процесс уплотнения заготовок почти такой же, как и тонкостенных обечаек цилиндрической формы (см. разделы 4.3 и 4.4).



Рис. 4.14. Схема сборки заготовок колодцев в установке ГФ-2 и внешний вид углерод-углеродных заготовок после уплотнения пироуглеродом.

При уплотнении заготовок использовались методы, отработанные на модельных образцах. Параметры процесса уплотнения заготовок колодцев представлены на рис. 4.15.

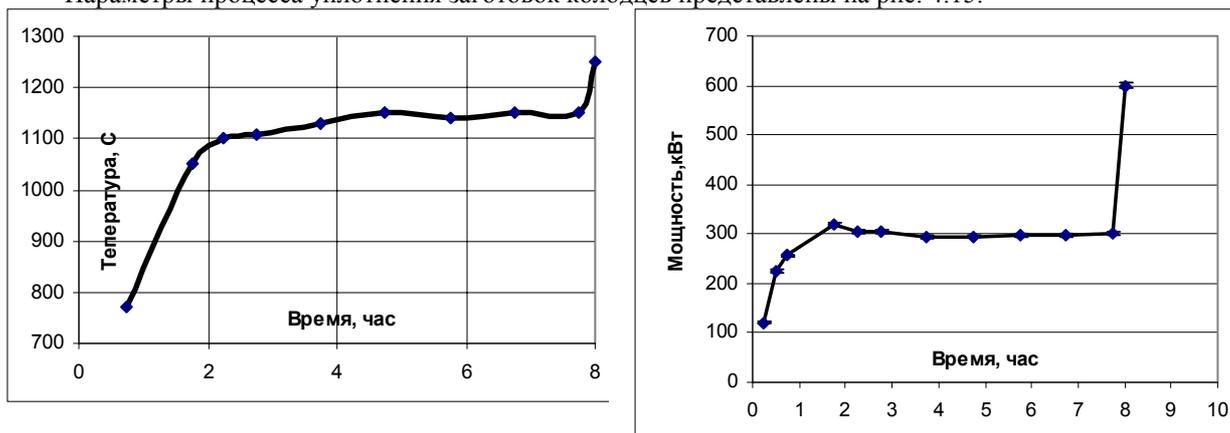


Рис. 4.15. Режим уплотнения колодцев.

Материально-энергетические затраты (на 1 колодец) следующие:

- |                                  |                  |
|----------------------------------|------------------|
| • Ткань углеродная марки ТГН-2мб | 1,35 кг (7,5 м)  |
| • Электроэнергия                 | 265 кВт*час      |
| • Газ природный                  | 8 м <sup>3</sup> |

#### 4.6 ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СОЗДАНИЮ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ ТИГЛЕЙ, СТОЙКИХ К РАСПЛАВУ КРЕМНИЯ.

На сегодняшний день в установках для выращивания монокристаллов кремния наиболее широкое применение нашли кварцевые (SiO<sub>2</sub>) тигли (поз.3 рис. 3.1). Недостатком их является то, что при температуре плавления кремния, они размягчаются. Поэтому для сохранения их формы используются подставка 4 и боковая обечайка 9, изготавливаемые из особо чистых графитов.

Основной практической целью настоящих исследований было изучение возможности создания на основе углерод-углерода тиглей (взамен подставки под тигель 4 и обечайки 3, см. рис. 3.1), которые были бы непроницаемы по отношению к расплаву кремния. Использование таких тиглей позволит избежать аварий, связанных с проливом кремния при разрушении кварцевых тиглей.

В настоящем разделе отчета мы не будем рассматривать механизмы проникновения жидкого кремния в поры углеграфитовых материалов и его химические реакции с углеродом, которые обычно исследуются при разработке методов и технологий получения широкого спектра материалов типа силицированных графитов [4].

Предварительные исследования проводились с использованием модельных тиглей сравнительно небольших размеров: высотой 50 - 60 мм, внешним диаметром 45 мм, внутренним диаметром 30 мм. Толщина дна составляла 10 - 12 мм.

При исследовании стойкости к расплаву кремния графитов на пироуглеродной связке (ГСП) использовались ранее полученные блоки указанного графита с плотностью 1,8-1,9 г/см<sup>3</sup> и размером исходных частиц порошка наполнителя 0 - 630 мкм.

Тигли из блоков ГСП вытачивались на токарном станке обычным способом. Контрольные тигли таких же размеров вытачивались и из промышленных графитов марки АРВ и особо чистого графита марки МГ - ОСЧ, имевших плотность 1,55-1,6 г/см<sup>3</sup>

Тигли из углерод-углеродных материалов изготавливали следующим образом.

Сначала получали углерод-углеродные трубы диаметром 30x45 мм и длиной 500 - 1000 мм. Метод получения таких труб описан выше (см., например, раздел 4.2). Полученные трубы разрезались на части длиной 50 - 120 мм, внутрь которых впрессовывались пробки (донья) диаметром ~ 30 мм из углерод-углерода с пироуглеродной матрицей, тканевыложенной структуры армирования. Плотность углерод-углеродных материалов была в пределах 1,3-1,75 г/см<sup>3</sup>. В качестве исходного материала при их получении использовались углеродные ткани «УРАЛ Т - 22», ТГН - 2МБ, «Этан» (на основе вискозы), а также жгуты высокопрочных углеродных волокон марки ВМН - 4, на основе ПАН волокна. Структура материалов представлена на рис. 4.15.

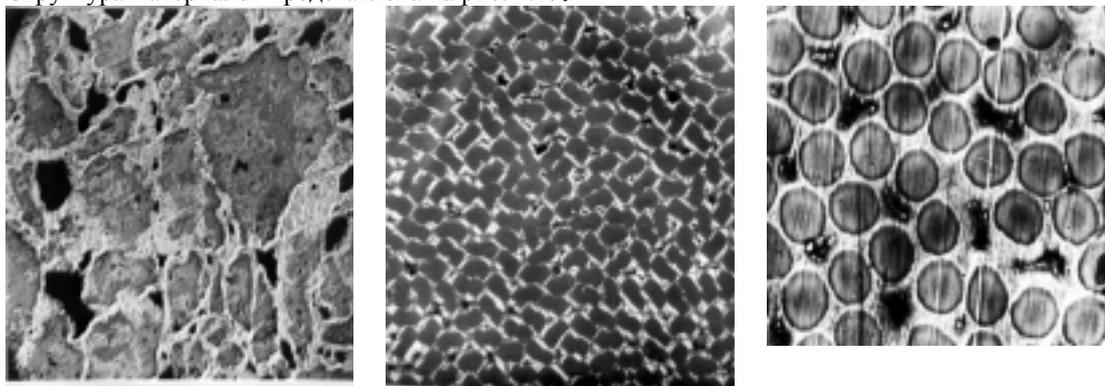


Рис. 4.15. Структура материалов (слева направо): ГСП, УУКМ на основе вискозного волокна, УУКМ на основе ПАН волокна

При изготовлении части тиглей в качестве материала пробки (дна) использовались также промышленный графит марки МПГ-7 плотностью ~ 1,75 г/см<sup>3</sup>, один из немногих, стойких к расплавленному кремнию.

Все тигли после сборки контролировались на герметичность керосином. В большинстве случаев керосин просачивается в местах стыка пробки и углерод-углеродного корпуса тиглей.

Монтаж тигля с кремнием в печах установок АГАТ - 1.6 и АГАТ - 3.2 схематически представлен на рис. 4.16.

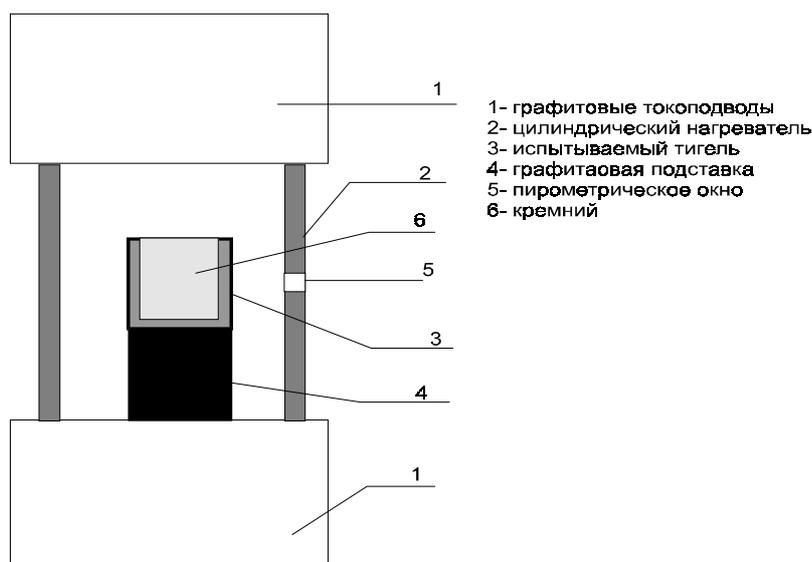


Рис.

4.16. Схема монтажа тигля в печах установок АГАТ

В качестве нагревателя использовались графитовые трубы диаметром 150 - 170 мм, длиной 500 - 700 мм. Испытуемые тигли заполнялись измельченным кристаллическим кремнием, затем внутри нагревателей в установках АГАТ-1,6 или АГАТ-3,2 устанавливались на массивную графитовую подставку 4 против пирометрического окна 5. Нагрев образцов проводили в вакууме, температуру измеряли оптическим пирометром, плавление кремния контролировали визуально.

После плавления кремния, тигли с расплавом выдерживали в течении 0,5 - 2-х часов (при 1450 - 1500 °С). Затем нагрев отключали и после остывания печей до комнатной температуры тигли извлекали и осматривали.

Как и ожидалось, все тигли из графитов типа ГСП оказались герметичными к расплавленному кремнию. Герметичны были также и тигли сборного типа из углерод-углерода с доньями как из графита МПГ - 7, так и из углерод-углерода. После их испытания следов фильтрации кремния не наблюдалось, все тигли остались целыми. Продольный разрез тиглей этого типа с закристаллизовавшимся кремнием представлен на рис. 4.17.

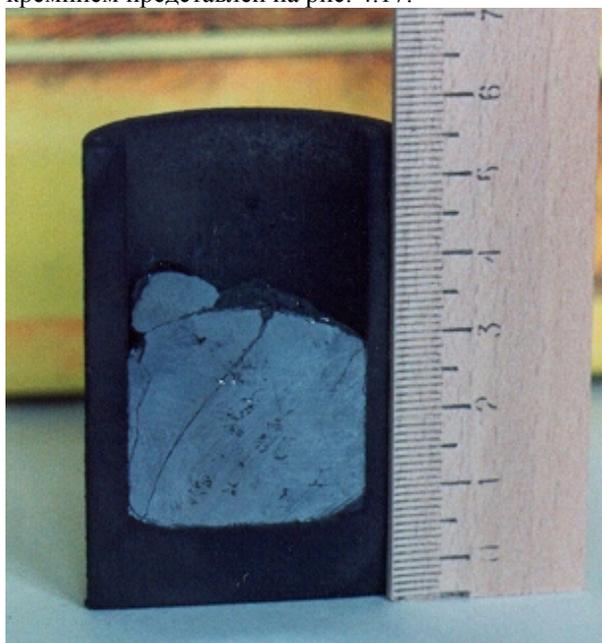


Рис. 4.17. Продольный разрез тигля с закристаллизовавшимся кремнием

При испытаниях тиглей из графита АРВ визуально наблюдалась фильтрация кремния через стенки, тигли сохраняли свою целостность в процессе плавления, но разрушались при кристаллизации кремния.

Тигли из графита МГ - ОСЧ катастрофически разрушались при плавлении кремния. Некоторые представления о характере разрушения дает рис. 4.18.



Рис. 4.18. Разрушенный тигель из графита МГ-ОСЧ.

Для проведения следующего этапа испытаний были изготовлены два тигля из углерод-углерода, такие же, как и модельные, но высотой 190-200 мм, внутренним диаметром 100 мм, наружным 120 мм (толщина стенки углерод-углеродной трубы 10 мм). В один из тиглей вставлялось дно из графита МПГ - 7, во второй - из углерод-углеродной плиты.

Условия испытаний были ужесточены - тигли были подняты в нагревателе к верхнему графитовому токовводу таким образом, что фронт кристаллизации кремния при остывании расплава шел сверху вниз.

Оба тигля были подвергнуты испытаниям 12 раз по циклам: нагрев до плавления кремния, -- выдержка расплава в течении 0,5-1 часа, -- кристаллизация кремния и охлаждение до комнатной температуры.

После каждого цикла тигли извлекались из печи и визуально осматривались. Характер разрушения верхнего слоя кремния в тигле представлен на рис. 4.19. и подтверждает, что кристаллизация кремния при остывании происходит сверху вниз. Даже при таких жестких условиях кристаллизации оба тигля не разрушились. Не наблюдалось утечки кремния, в том числе и через стыки между вставленными доньями и углерод-углеродным корпусом тиглей, на что мы и рассчитывали, исходя из следующих соображений.

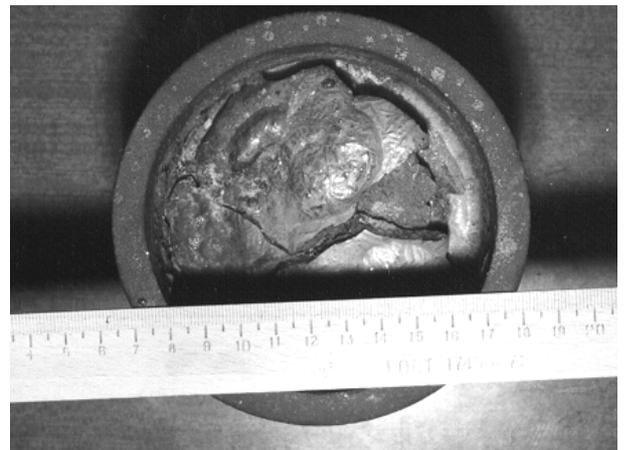


Рис. 4.19. Тигель с закристаллизовавшимся кремнием.

Материалы доньев тиглей (графит МПГ-7 и углерод-углерод тканевыложенной структуры армирования) в направлении радиуса имеют существенно больший коэффициент термического расширения (КТТР) в сравнении с КЛТР материала углерод-углеродного корпуса в этом же направлении. Поэтому, даже если стыки между доньями и корпусом тиглей при комнатной температуре проницаемы по отношению к жидкости, при нагреве до температуры плавления кремния они уплотняются за счет

разницы КЛТР и становятся непроницаемы даже по отношению к расплаву кремния. Результаты этих испытаний практически подтвердили принципиальную возможность изготовления тиглей сборной конструкции из углерод-углерода, непроницаемых по отношению к расплаву кремния. Как нам кажется, полученные результаты являются патентоспособными, и не только применительно к поставленным целям, но и для плавки почти любых совместимых с углеродом материалов.

На третьем этапе исследований нами были изготовлены два углерод-углеродных тигля сборного типа с полусферическими доньями под кварцевый тигель диаметром 270 мм (см. рис. 4.20) с толщиной стенки корпуса ~ 4 мм. Один тигель мы испытали по тому же режиму, который описан выше, при испытании тиглей сборного типа диаметром 100x 120 мм, длиной 200 мм, с плоским дном.



Рис. 4.20. Сборные углерод-углеродные тигли под кварцевый тигель диаметром 270 мм для установки Редмет-30.

В процессе испытаний утечки жидкого кремния не наблюдалось. Но, после остывания тигля с расплавом, его верхняя часть и верхний слой застывшего кремния толщиной 10 - 20 мм оказались разрушенными. О характере разрушения кремния и тигля некоторые представления дает рис. 4.21.

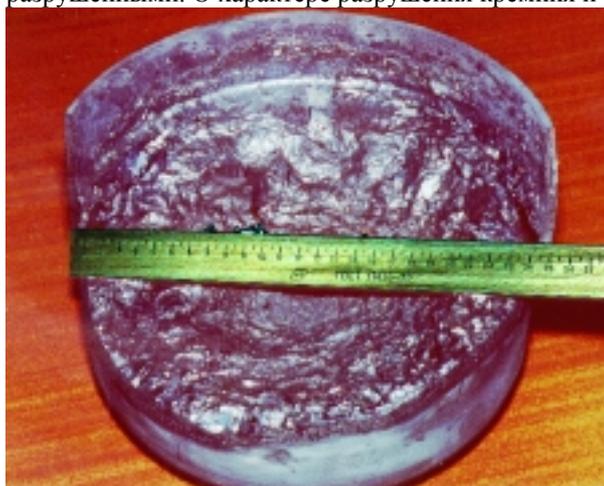


Рис 4.21. Характер разрушения сборного углерод-углеродного тигля после кристаллизации расплава кремния

Механизмы такого разрушения очевидны и, как нам кажется, при увеличении толщины стенки цилиндрического корпуса или оптимизации конструкции тиглей разрушения можно исключить.

Второй тигель в ближайшее время мы передадим на апробацию в установках выращивания монокристаллов кремния «Редмет-30» в реальных условиях эксплуатации. После получения результатов испытаний исследования в этом направлении будут продолжены.

## **5. Предварительные исследования характеристик материалов.**

### **5.1. Физико-механические свойства.**

В настоящем разделе приведены результаты исследований прежде всего тех характеристик используемых материалов, которые были необходимы для разработки конструкции нагревателей, методов и технологий изготовления указанных нагревателей и других элементов тепловых узлов ростовых установок.

Образцы для исследований в большинстве случаев изготавливались из заготовок нагревателей на основе углерод-углерода и графита ГСП.

При исследовании КЛТР однонаправленных углерод-углеродных материалов с пироуглеродной матрицей на основе высокопрочного углеродного ПАН- волокна, образцы материала изготавливались аналогично описанным в разделе 4.2, но при намотке жгуты волокна ВМН-4 укладывались на оправку-нагреватель под 0° и строго параллельно друг другу (кольцевая намотка). Кроме того, тол-

щина слоя намотки была увеличена до 15 мм, для получения образцов представительных размеров. Последующий отжиг образцов при 1500-2300°C проводился в установках АГАТ, в вакууме.

При исследовании свойств материалов использовались ранее [10-14] разработанные методики и оборудование, которые в рамках настоящего проекта были модернизированы с учетом специфических особенностей исследуемых образцов материалов.

На рис. 5.1. приведены результаты исследований зависимости удельного электросопротивления (УЭС) от температуры измерения для УУКМ и ГСП, в сравнении с промышленными графитами.

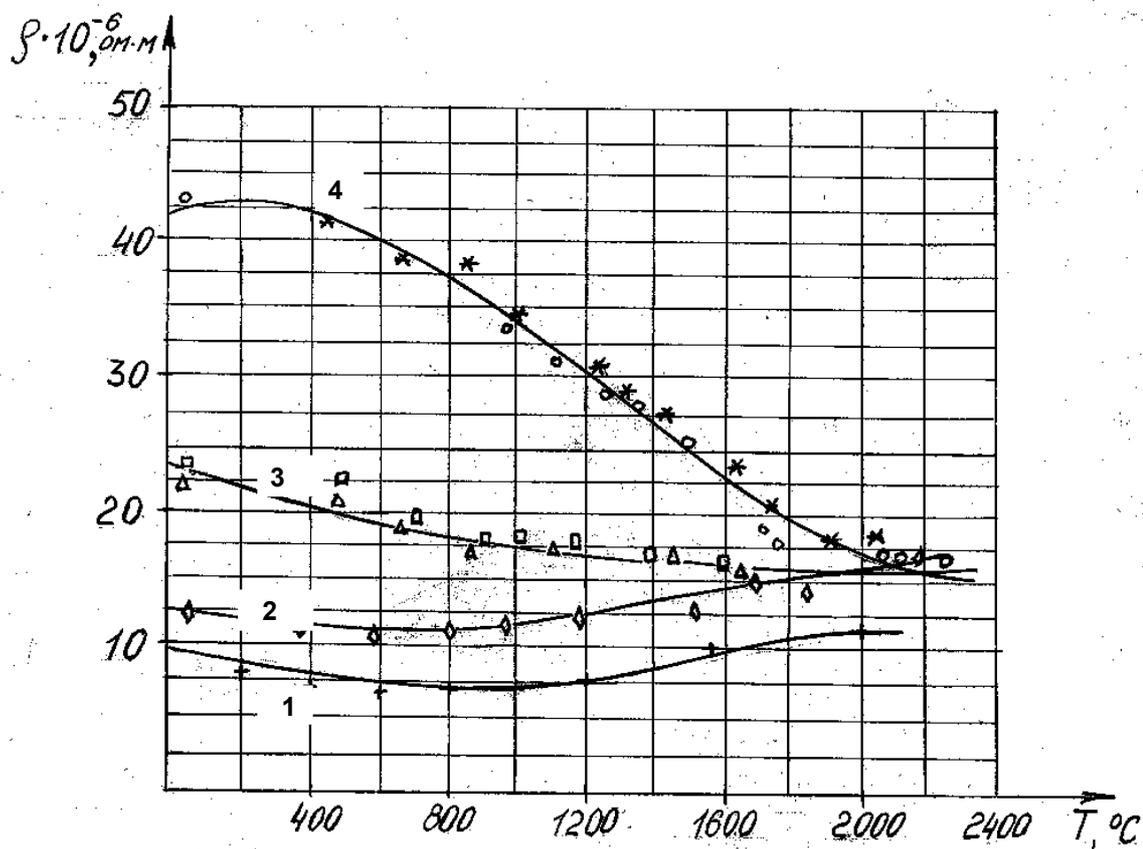


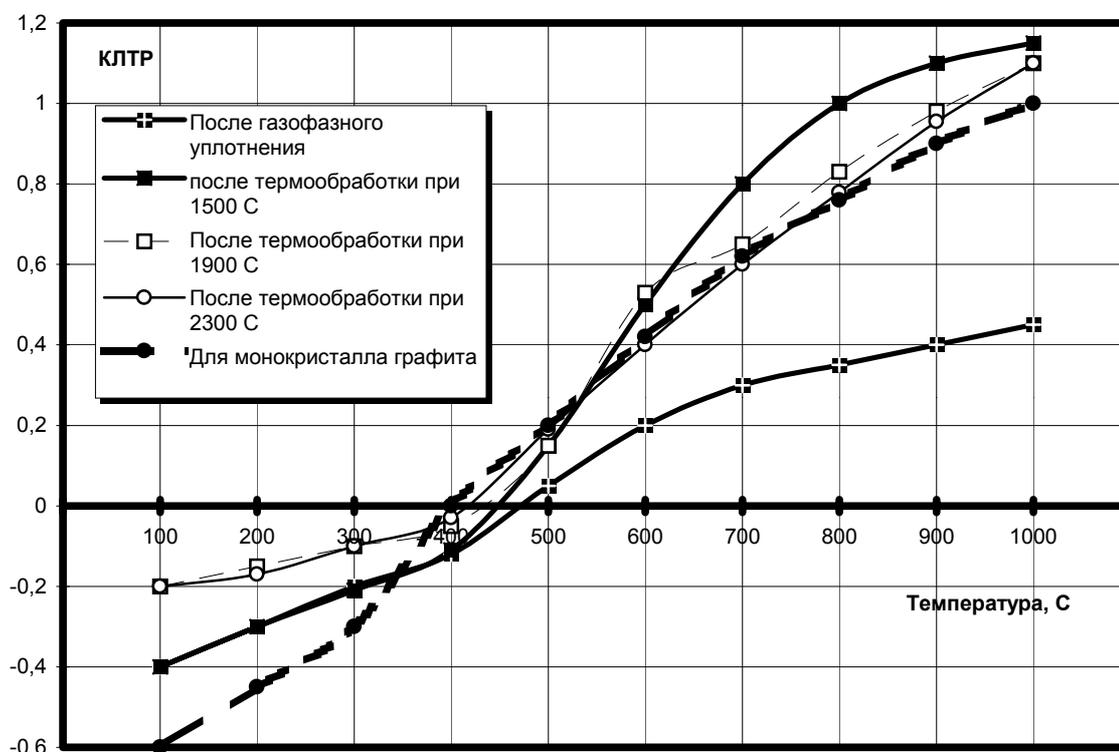
Рис. 5.1. Экспериментальные данные исследований зависимости УЭС от температуры для различных материалов: 1 - графит ГМЗ, 2 - графит МГ-ОСЧ, 3 - ГСП, 4 - углерод-углерод на основе тканевых структур армирования, вдоль волокон.

Как можно видеть из рисунка, полученные результаты для промышленных графитов хорошо совпадают с литературными данными [1,4].

При комнатной температуре УЭС углерод-углерода в ~ 4 раза, а ГСП в ~2 раза выше, чем промышленных графитов. Однако УУКМ и ГСП имеют резко отрицательные температурные зависимости УЭС и их электропроводность при 1700-2000°C сравнима или даже одинакова с промышленными графитами. С этой точки зрения, для применения в качестве нагревателей электротермических печей УУКМ и ГСП предпочтительнее по сравнению с обычными графитами, так как позволяет снизить токовые нагрузки трансформаторов электротермических установок при одинаковой мощности. Как известно, высоковольтная транспортировка электроэнергии всегда дешевле высокоамперной. В большинстве случаев это относится и к электрооборудованию роторных установок.

На рис. 5.2 представлен КЛТР УУКМ с пироуглеродной матрицей для однонаправленной структуры армирования на основе углеродного ПАН-волокна при 1500-2300°C. Плотность образцов - 1.75 г/см<sup>3</sup>. Значения КЛТР для монокристалла графита приведены по литературным данным. Иссле-

дование свойств однонаправленных структур представляет большой теоретический и практический интерес, поскольку позволяют предсказывать и рассчитывать свойства многонаправленных УУКМ.



**Рис. 5.2.** КЛТР ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) одномерных композитов с пироуглеродной матрицей после газофазного уплотнения и термообработки при 1500-2300°С.

Как видно из приведенного рисунка, КЛТР однонаправленного УУКМ с пироуглеродной матрицей близок к нулю и почти совпадает с КЛТР монокристалла графита.

Несколько неожиданна и требует дополнительных исследований кривая зависимости КЛТР для образца, термообработанного при 1500°С. Во всяком случае, аномалия на связана с погрешностью измерения, которая не превышала 5-8%.

Теплофизические и некоторые другие свойства ГСП и углерод-углерода тканевыложенных структур армирования, в сравнении со свойствами промышленных графитов, представлены в таблице 5.1.

**Таблица 5.1.**

**Некоторые физико-механические свойства исследуемых материалов.**

Характеристики	Материалы			
	ГМЗ	МГ-ОСЧ	ГСП	УУКМ*
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.6-1.7	1.55-1.60	1.8-1.9	1.4-1.5
Предел прочности при 20°С, МПа				
при сжатии	50-70	60-100	160-400	150-400
при изгибе	20-40	30-70	30-70	100-160
при растяжении	15-25	20-30	25-35	50-120
Теплопроводность, Вт/м-град				
при 20°С	80-120	90-130	10-80	5-7
при 500°С	50-60	70-75	10-60	7-11
при 1000°С	40-45	50-55	15-60	10-15

Коэффициент линейного термического расширения $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ при 20-1000°C при 20-1500°C	6-7 7-8	7-8 8-9	4-5 4.5-5.5	3-4 3.5-4.5
Открытая пористость $\eta\%$	21-25	26	6-8	4-7

\*Примечание: характеристика вдоль слоев ткани.

Как можно видеть из приведенной таблицы, КЛТР УУКМ тканевыложенной (или тканемантанной) структуры армирования и промышленных графитов довольно близки между собой. Это объясняет, почему заготовки нагревателей, других цилиндрических конструкций из УУКМ после завершения процесса газофазного уплотнения тяжело снимаются с оправок-нагревателей (см., например, раздел 4.1.2).

Из рис 5.2 также очевидна причина легкого снятия с оправок-нагревателей аналогичных конструкций одномерного типа на основе жгутов ПАН-волокна типа ВМН-4. Они имеют в нужном направлении близкий к нулю КЛТР, в то время как КЛТР промышленных графитов находится в пределах  $(7-8) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ . Поэтому при охлаждении от температуры газофазного уплотнения (1000-1500°C) до комнатной, графитовая оправка-нагреватель усаживается больше, чем углерод-углеродная заготовка и отслаивается от неё. На достаточно больших заготовках, точно зная КЛТР графитовой оправки и её температуру, можно довольно точно оценивать КЛТР углерод-углерода.

Анализируя результаты исследования КЛТР можно сразу же прогнозировать, что тонкостенные обечайки 9 под кварцевый тигель (см. рис. 3.1) из углерод-углерода тканевыложенной структуры армирования должны иметь ограниченный ресурс работы в ростовых установках. Здесь должен иметь место обратный эффект. Коэффициент расширения кварца мал ( $\sim 0.5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) по сравнению с КЛТР углерод-углерода указанного типа. Поэтому при охлаждении от температуры кристаллизации кремния ( $>1400^\circ\text{C}$ ) до комнатной, тонкостенная обечайка должна упруго или пластично деформироваться на разрыв по образующей кольца или трескаться. Замена же тканевыложенных структур армирования на однонаправленную, с КЛТР близким к нулю в нужном направлении, может существенно повысить ресурс работы указанной обечайки в режимах «нагрев-охлаждение». В ближайшее время мы намерены изготовить и апробировать подобные обечайки с однонаправленной структурой армирования.

## 5.2. Исследование примесного состава материалов.

Исследования проводились с помощью разработанной в ННЦ ХФТИ методики рентгеноспектрального анализа с ионным возбуждением (Proton Induced X-ray Emission - PIXE). Методика применяется для определения концентрации в углероде химических элементов с атомным весом более 28.

Сфокусированный до 2-4 мм, протонный пучок, генерируемый ускорителем ВГ-4.5, с энергией от 0.97 до 2.8 МэВ и током 100...150 нА направляется непосредственно на исследуемый образец.

Мониторинг пучка осуществляется с помощью системы, которая включает в себя вращающуюся танталовую мишень-прерыватель пучка, поверхностно-барьерный детектор для регистрации ионов и т. п. Частота вращения прерывателя 2Гц. Спектры характеристического рентгеновского излучения от образца измерялись с помощью кремний-литиевого детектора БДЭРК-12.5 с разрешением 250эВ по линии 5.9 кэВ. В спектроскопическом канале использовался усилитель БУИ-3К и многоканальный анализатор импульсов АИ-4096.

Методика измерений включает в себя: экспонирование проб и стандартов под пучком протонов из ускорителя с одновременным измерением спектра характеристического рентгеновского излучения, обработку спектров на ЭВМ.

На рис. 5.3, в качестве примера, представлен спектр характеристического рентгеновского излучения, полученного от одного из образцов особо чистого графита марки МГ-ОСЧ.

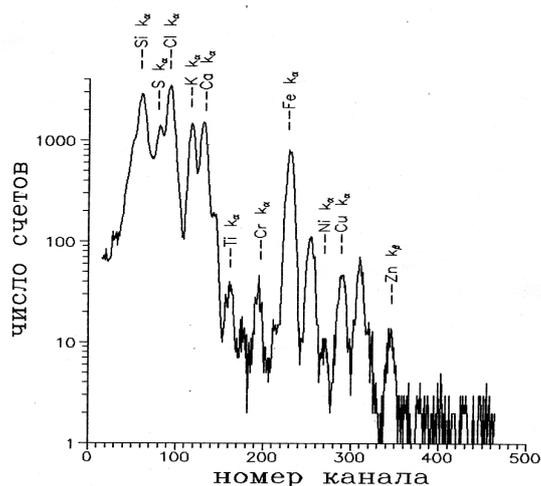


Рис.5.3. Спектр характеристического рентгеновского излучения графита МГ-ОСЧ.

В таблице 5.2 представлены результаты исследований содержания примесей в графитах на пироуглеродной связке (ГСП) с различным содержанием пироуглерода и углерод-углерода в сравнении с их содержанием в графите МГ-ОСЧ.

Таблица 5.2.

Содержание примесей в графитах на пироуглеродной связке (ГСП) с различным содержанием пироуглерода и углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) различных марок производства ННЦ ХФТИ в сравнении с содержанием примесей в особо чистом промышленном графите марки МГ-ОСЧ (в ppm).

Элемент	Графит с содержанием пироуглерода:			Углерод-углеродные на основе углеродных тканей:		Графит МГ-ОСЧ
	50%	75%	90%	ТГН-2МБ	УРАЛ-ТМ-4	
Al	0,4	0,1	0,7	0,8	1,6	1,8
Ca		0,08	0,08	60	60	2,1
Cu				0,57	0,76	
Fe	0,6	0,1	0,07	2,1	4,2	0,5
Si	18	13	2,5	25,7	21,4	31
Ti				20	15	
V				7	4,6	
K			0,1			7
Mg	1,9	1,4	0,9			7,7
Na	2,5	1,5	0,4			3,9
Fe	1,5	1,2	0,7			5
P	1,1					3,1
Cl	1,6	0,3	0,2			2
Cr						0,1
S	3,2	1,3	1			

Приведенные в таблице 5.2 результаты исследований примесей в графитах на пироуглеродной связке ГСП и УУКМ получены на образцах, не подвергнутых дополнительному рафинированию.

Как можно видеть, даже в этом случае большинство из них чище особо чистого промышленного графита МГ-ОСЧ. Этот факт объясняется просто: осаждаемый из газовой фазы пироуглерод очень чистый, а его содержание в материалах в качестве связующего пористых порошковых и волоконных наполнителей (порошков промышленных графитов и углеродных волокон) составляет ~50% и более. То обстоятельство, что УУКМ содержит много кальция обусловлено большим его содержанием в исходных углеродных волокнах используемых тканей марок УРАЛ-Т-4, УРАЛ-Т-24, ТГН. Содержание щелочных металлов в этих волокнах, в соответствии с техническими условиями должно находиться на уровне 0.2-0.4% (масс), но, на практике, иногда доходит до 1-2%. Для большинства применяемых углерод-углеродов в радиоэлектронной технике их необходимо рафинировать.

## 6. Предварительные результаты производственных испытаний изделий.

Как уже отмечалось выше, производственные испытания изделий проводились в ДП "Кремень" АО "Завод чистых металлов" и в МП "Мася", Украина, г. Светловодск.

Нагреватель из ГСП проработал в установке "Редмет-30" 5 технологических процессов, вышел из строя на 6, после аварии в установке, обусловленной разгерметизацией кварцевого тигля. Разрушение нагревателя не обусловлено проникновением жидкого кремния в материал, а дополнительными термическими напряжениями, возникающими при кристаллизации кремния на нагревателе и смежных конструкциях теплового узла. Основная причина разрушения - хрупкость ГСП, хотя он и превосходит по этому параметру традиционные графиты.

Нагреватели из углерод-углерода испытываются в течении 2 месяцев и пока продолжают исправно работать. В среднем они проработали пока по 50 процессов получения слитков монокристаллического кремния. Визуальный осмотр показал, что в верхней части нагревателей наблюдаются локальные утоньшения ламелей, которые в настоящее время ещё не оказывают влияния на общее сопротивление. Узлы крепления токоподводящих ламелей нагревателя работают безукоризненно.

Некоторые нагреватели уже выдержали по 3-6 аварий, связанных с разрушением кварцевого тигля и проливом жидкого кремния. После устранения "козлов" нагреватели остались целыми и работоспособными. Все другие углерод-углеродные элементы теплового узла также стойки к расплаву кремния.

Средний ресурс работы тонкостенных углерод-углеродных обечаек под кварцевые тигли (см. рис. 3.1, поз.9) составляет 5-7 процессов, после которых они разрушаются по образующей окружности. Механизм такого разрушения мы обсуждали в разделе 5.1.

Колодцы (рис. 3.1, поз. 7), тонкостенная обечайка бокового теплоизолирующего экрана (см. рис. 3.1, поз.2) работают хорошо.

По оценкам производителей, замена перечисленных графитовых элементов теплового узла на углерод-углерод в установках "Редмет-30" позволила экономить ~ 30% электроэнергии, затрачиваемой на выращивание монокристаллов кремния.

## Выводы

С использованием ранее разработанных в НИЦ ХФТИ термоградиентных газофазных установок и методов получения углерод-углеродных материалов проведены исследования по разработке нагревателей и других наиболее напряженных элементов печей для выращивания монокристаллов кремния. Исследованы основные свойства получаемых материалов, изготовлены и испытаны в производственных условиях нагреватели, тонкостенные обечайки и др. элементы указанных печей.

*Даже предварительные оценки материально-энергетических затрат на изготовление изделий из углерод-углерода и результаты производственных испытаний однозначно свидетельствуют об экономической и технической целесообразности их использования в ростовых установках вместо графитовых.*

## Список литературных источников:

1. Конструкционные углеграфитовые материалы в цветной металлургии. Каталог справочник. Под редакцией В.П.Соседова, Г.А. Соккера, Москва, 1970, 71 стр.
2. T.D. Burchel, T. Oku, Materials properties data for fusion reactor plasma Facing carbon- carbon composites, Atomic and Plasma Materials, Interaction Data for Fusion, 1994, v.5, p. 77-128
3. R. Barletta, J. Adams, J. Svandrlich and Powele, Performance of carbon-based Hot Frit Substrates BNL - 49384 Informal Report, Publised July 1993 Reactor Systems Division Department and Advanced Technology, Brookhaveu National Laboratory, Upton NY 11973, 38 p..
4. С.А. Колесников, В.Г. Тончиев, В.И. Костаков, Электропроводность углерод-углеродных композиционных материалов на основе углеродных тканей, Материаловедение, № 5, 1997, стр. 18-26.
5. L. McAllister, W. Lachman, Vultidirectional carbon-carbon composites, In: Proc. 5<sup>th</sup> International Carbon and Graphite Conf., v.1., Society of Chemical Industry, London, 1978, p.483.
6. J. W. Hager, Carbon - Carbon: Multi - Use Composite or Exotic Artifacts, Proc. of the 1993 Conf. On Processing Fabrication and Application of Advanced Composites, Long Deach, CA, 9-11 August 1993, p. 33 - 38.
7. E.Fitzer, The Futur of carbon- carbon composites, Carbon, v.25, № 26 1987, p. 163 - 191.
8. K.W. Carley - Macauly and W. Mackenzie, United Kingdom, Patent № 914776, Intern. Class. - C01b, G21, Published Jan.2, 1963.
9. К.П. Виноградов, М.Н. Рогайлин, Н.Л. Фарберов, В.А. Черных, Углеграфитовые материалы на основе пироуглеродного связующего, Химия твердого топлива, № 6, 1974, стр.153-158.

10. В.Е. Иванов и др., Дисперсионные твэлы и пэлы на основе графита связанного пироуглеродом для ВТГР, в книге: Реакторное материаловедение (труды конференции по реакторному материаловедению, Алушта, 29 мая - 1 июня, 1978), Москва, т.6, 1978, 308-325.

11. В.А. Гурин и др., Разработка тепловыделяющих и поглощающих элементов молитного типа на пироуглеродной связке для ВТГР, в книге: Атомно-водородная энергетика и технология, Москва, Энергоиздат, 1983, стр. 213-225.

12. Н.Н. Пономарев-Степной и др., Исследование микротвэлов и твэлов с использованием облучения, Конф спец. По газоохлаждаемым реакторам и получению топлива, (Москва, 18-21 ноября, 1983), Москва, 1985, стр. 212-225.

13. В.А. Гурин и др., Поведение под облучением твэлов и пэлов для ВТГР, связанных пироуглеродом, в книге: Технологии для газоохлаждаемых реакторов (рабочие материалы), отчет тех. комитета конференции орган. МАГАТЭ г. Димитровград, СССР, 12-23 июня, 1989, Издано МАГАТЭ, Вена, Австрия, 1990, Е -1.

14. В.Ф. Зеленский и др., Действие нейтронного облучения на углеграфитовые материалы с пироуглеродной матрицей, в книге: Радиационное материаловедение, Междунар. конф. по реактр. материаловедению, Алушта, СССР, 23-25 мая 1990, Харьков, 1990, т.3 стр.160-171.

15. V.F. ZELENSKIJ , V.A. GURIN , et. al. FABRIECATION OF HTGR CORE COMPONENTS BY THE METHOD OF VOLUME GAS - PHASE IMPREGNATION OF POROUS MEDIA WITH PYROCARBON. Proc. of spesialist meeting help in Tokai - mura, Japan, 9-12 September, 1991. IAES - TECDOC-690, 1993 , p. 123-133 , ),

16. V.Gurin, Yu. Konotop, N. Odeychuk. Analysis and coice of prospective graphite, carbon and carbon-carbon materials for the core of an inherently safe underground reactor (TIW-reactor concept).Final report, Kharkov, 1997, 136 p.