



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 108463580 B

(45) 授权公告日 2021.11.12

(21) 申请号 201680067713.7

(22) 申请日 2016.09.23

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108463580 A

(43) 申请公布日 2018.08.28

(30) 优先权数据
62/232,355 2015.09.24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.05.18

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/053567 2016.09.23

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/053883 EN 2017.03.30

(73) 专利权人 帕里杜斯有限公司
地址 美国纽约州奥尔巴尼

(72) 发明人 马克·S·兰德

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202

代理人 郝传鑫

(51) Int.Cl.
C30B 25/00 (2006.01)
C30B 25/02 (2006.01)
C30B 25/18 (2006.01)
C30B 25/20 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101928982 A, 2010.12.29
CN 101701358 A, 2010.05.05
CN 103833035 A, 2014.06.04
US 2013161647 A1, 2013.06.27
辛世焯.“连续碳化硅长丝纤维生产技术现状”.《中国材料进展》.2014,第33卷(第5期),第312-320页.

审查员 郭晓静

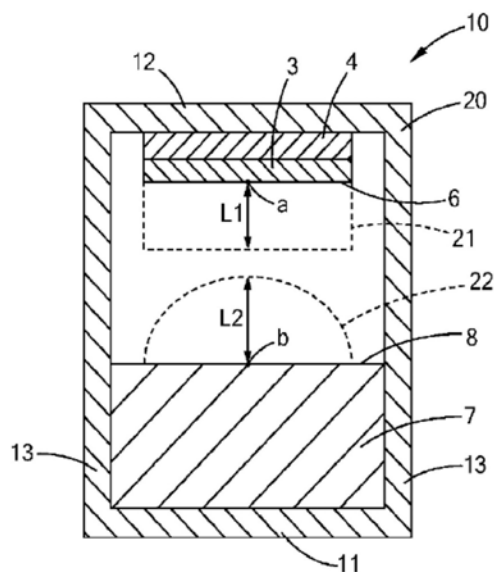
权利要求书2页 说明书48页 附图10页

(54) 发明名称

气相沉积装置以及使用高纯度聚合物衍生的碳化硅的技术

(57) 摘要

本发明涉及有机硅化学、聚合物衍生的陶瓷材料与方法。本发明所提供的材料与方法是为制备具有3个9、4个9、6个9以及更高纯度的聚碳氧化硅(SiOC)与碳化硅(SiC)材料。本发明还提供了气相沉积工序及其通过使用所述高纯度SiOC与SiC所得到的制品。



1. 一种为生产碳化硅晶片的梨形晶的制备方法，

所述碳化硅晶片以如下性质为特征：

2英寸6H N型，

6H-N 2英寸直径，

型/掺杂物:N/氮，

晶向:<0001>+/-0.5度，

厚度:330±25um D级，

MPDä100cm-2D级，

电阻率:0.02-0.2 $\Omega \cdot \text{cm}$ ；

所述方法包括：

形成由聚合物衍生的陶瓷SiC的蒸气，所述由聚合物衍生的陶瓷具有至少6个9的纯度，不含氧化物层，且在暴露于标准温度和压力下的空气中时不形成氧化层，

将所述蒸气沉积到晶种上以形成梨形晶，以及

将所述梨形晶提供到晶片制备工序中；

其中所述聚合物衍生的陶瓷SiC通过SiOC材料的固化和热解制成，并且所述聚合物衍生的陶瓷SiC包括SiC₄结构配置并具有体积形状，所述蒸气还包括所述掺杂物。

2. 根据权利要求1所述的方法，其中，所述晶种包括由聚合物衍生的陶瓷SiC。

3. 根据权利要求1所述的方法，其中，相对于由非聚合物衍生的SiC材料制备出的晶片，所述晶片制备工序制备聚合物衍生的出了具有改良特征的晶片。

4. 根据权利要求3所述的方法，其中所述改良特征选自由弯曲度、边缘轮廓、平整度、焦平面、翘曲度以及局部平整度构成的组。

5. 一种碳化硅晶片的制备方法，所述方法包括以下步骤：

形成由聚合物衍生的陶瓷SiC的蒸气，所述由聚合物衍生的陶瓷具有至少6个9的纯度，不含氧化物层，且在暴露于标准温度和压力下的空气中时不形成氧化层，

将所述蒸气沉积到晶种上以形成梨形晶，以及

将所述梨形晶提供到晶片制备工序中；

其中所述聚合物衍生的陶瓷SiC通过SiOC材料的固化和热解制成，并且所述聚合物衍生的陶瓷SiC包括SiC₄结构配置并具有体积形状，所述蒸气还包括掺杂物。

6. 根据权利要求5所述的方法，其中所述晶种包括由聚合物衍生的陶瓷SiC。

7. 根据权利要求5所述的方法，其中，相对于由非聚合物衍生的SiC材料制备出的晶片，所述晶片制备工序制备出了具有改良特征的晶片聚合物衍生的，所述改良特征选自由弯曲度、边缘轮廓、平整度、焦平面、翘曲度以及局部平整度构成的组。

8. 根据权利要求5所述的方法，其中所述晶片以如下性质为特征：

2至10英寸6H N型。

9. 一种为生产碳化硅晶片的梨形晶的制备方法，

所述碳化硅晶片以如下性质为特征：

4H-N 2至10英寸直径，

型/掺杂物:N/氮，

晶向:<0001>+/-0.5度,

厚度:330±25um B级,

MPDä300cm-2B级,

电阻率:0.01-0.1 $\Omega \cdot \text{cm}$ B级,

弯曲度/翘曲度/TTV<25 μm ;

所述方法包括:

形成由聚合物衍生的陶瓷SiC的蒸气,所述由聚合物衍生的陶瓷具有至少6个9的纯度,不含氧化物层,且在暴露于标准温度和压力下的空气中时不形成氧化层,

将所述蒸气沉积到晶种上以形成梨形晶,以及

将所述梨形晶提供到晶片制备工序中;

其中所述聚合物衍生的陶瓷SiC通过SiOC材料的固化和热解制成,并且所述聚合物衍生的陶瓷SiC包括SiC₄结构配置并具有体积形状,所述蒸气还包括所述掺杂物。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述晶种为由聚合物衍生的陶瓷SiC。

气相沉积装置以及使用高纯度聚合物衍生的碳化硅的技术

技术领域

[0001] 本发明涉及对气相沉积 (vapor deposition) 工序、晶体生长以及材料生长的改进,其可通过使用同时期入档的序列号14/864,539专利申请(美国公开号2016/0208412)、序列号14/864,125专利申请(美国公开号2016/0207782)和PCT/US2015/051997号专利申请(公开号W0 2016/049344)中所公开并教导的超高纯度SiC和SiOC新材料达到,每项专利的全部公开内容以参考的方式引入本申请。

[0002] 相关交叉引用

[0003] 本申请:(i)根据美国法典第35卷第119(e)(1)款,要求享有申请序列号为62/232,355的美国临时申请的申请日期(2015年9月24日)的权益,每项专利的全部公开内容以参考的方式并入本文。

背景技术

[0004] 使用这些具有6-9、7-9、8-9与更高纯度的材料,可为晶体的气相沉积生长提供许多有利之处,并且为晶体生长提供了新且精细的气相沉积装置与系统。该超高纯度材料提供:更快速的晶体生长、生长出更大且更纯的用于沉积工序的晶种(seed crystals)或起始片(starting plates)的能力,以及在该装置中利用更高百分比的起始物料(starting material)。因此,在气相沉积技术中使用高纯度与超高纯度材料,可加强控制并达到更高的效率。

[0005] 近年来,对高纯度碳化硅,尤其是对用于例如半导体等成品(end products)的高纯度单晶碳化物材料(single crystalline carbide materials)的需求日益增加,但无法满足。例如,Wang等人在Synthesis of High Power Sic Powder for High-resistivity SiC Single crystals Growth,p.118(J.Mater.Sic.Technol.Vol.23,No 1,2007)(下称Wang p.118)中指出:“单晶体越来越重要地在高频率与高功率碳化硅电子设备中充当基底(substrate[s])”(译文)。为获得这些高纯度碳化硅成品,作为起始或原材料的碳化硅粉末必须极其的纯”。然而,Wang等人在上述报道中指出:“商业可用的SiC粉末通常通过对硅石(silica)的碳热还原(carbothermal reduction)合成。不幸的是,其通常被污染至不适用于SiC生长”(译文)。

[0006] 对高纯度碳化硅的长期需求以及关于现有技术无法提供可行的(同时从技术与经济的观点来说)获得该材料的方法的难题在Zwieback等人的2013/0309496号专利(下称Zwieback)中亦有所认识,其指出“总的来说,高纯度SiC原材料的可用性对SiC单晶体的生长非常重要,并且对半绝缘SiC晶体至关重要”(译文)(Zwieback第7段)。Zwieback进而指出,包括液基法(liquid based methods)在内的现有方法始终无法满足该需求:“虽然多年来开发有许多对Acheson工序的改进,但所生产出的SiC材料始终含有高浓度的硼、氮铝与其他金属,且不适用于作为半导体材质的SiC晶体生长的原材料”(译文)(Zwieback第9段);“通过CVD生产出的商业级大块SiC对用于作为SiC晶体生长的源来说是不够纯的”(译文)(Zwieback第10段);“液体工序所生产出的SiC材料含有高浓度的污染物且不适用于半

导体材质的SiC晶体的生长”(译文)(Zwieback第11段);以及,对SiC的直接合成将产生“妨碍该材料的使用”(译文)(Zwieback第15段)的不纯物。Zwieback试图通过一种复杂且看似为直接生产工序的多重步骤方法来提供高纯度SiC,以满足对SiC材料的长期需求。据信,该工序既在技术上不可行,也在经济上不可行,而因此不能满足对商业级别高纯度SiC的长期需求。

[0007] 因此,虽然已知有获得碳化硅的方法,据信在这些方法中没有一种可以提供必需的技术、生产力与经济可行性,以满足商业利用与应用所要求的纯度、量与低成本,尤其是满足对半导体级材料日益增长的需求,以及其他正处于发展的商业利用与应用。Wang等人指出:“在这些合成方法中,仅有CVD被成功用于生产高纯度SiC粉末,但其技术的高昂成本使得其不适用于大规模生产”(译文)(Wang p.118)。

[0008] CVD通常指化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition)。CVD为一种气相沉积技术。除CVD以外,气相沉积技术还包括PVD(物理气相沉积,Physical Vapor Deposition)、等离子体增强CVD(plasma enhanced CVD)、PVT(物理气相输运,Physical Vapor Transport)等。

[0009] 因此,对于这些要求高纯度原材料的成品及其应用,其有日益增长的对纯度至少约为99.9%、99.99%、99.999%、99.9999%、与99.99999%或更高的低成本碳化硅原材料。然而,其早于序列号14/864,539专利申请(美国公开号2016/0208412)、序列号14/864,125专利申请(美国公开号2016/0207782),以及PCT/US2015/051997号专利申请(公开号W02016/049344)中所公开并教导的实施例。实际上,此需求已未满足。

[0010] 此外,早于序列号14/864,539专利申请(美国公开号2016/0208412)、序列号14/864,125专利申请(美国公开号2016/0207782),以及PCT/US2015/051997号专利申请(公开号W0 2016/049344)中所公开并教导的发明的实施例所述,据信,高纯度与超高纯度SiOC材料的仅较小型实验室批次多几盎司的产量始终无法获得,其重要性与其益处以及对该材料的需求则被极大地忽视了。

[0011] 高纯度单晶碳化硅(single crystalline silicon carbide)材料具有诸多有利特征与特性。例如,其具有424GPa的杨氏模量(Young's modulus)而非常坚硬。多晶碳化硅(polycrystalline silicon carbide)也具有极高的硬度,其取决于颗粒结构与其他因素。

[0012] 在本文中,除另加以说明外,“比重”(specific gravity)一词,又称为表观密度(apparent density),在本申请中具有尽可能广义的解释,且总地指结构(即材料的体积形状)的单位体积的重量。该材质将其颗粒内部孔隙(internal porosity)包括入其体积内。其可通过湿润颗粒表面的低粘度液体进行测量。

[0013] 在本文中,除另加以说明外,“实际密度”(actual density)一词,又称为真实密度(true density),在本申请中具有尽可能广义的解释,且总地指结构的单位体积的重量,其材料中无空洞。该测量与材质实质上排除了材料中的任何内部孔隙,即该材料中不含有任何空洞。

[0014] 因此,可用一批多孔泡沫球(即Nerf®球)阐释上述三种密度性质之间的关系。填入容器中的球的重量对应该球的体积密度:

$$[0015] \quad \text{容积密度} = \frac{\text{球的重量}}{\text{容器容积}}$$

[0016] 单个球的每球体体积重量为其表观密度:

$$[0017] \quad \text{表观密度} = \frac{\text{一个球的重量}}{\text{该球的体积}}$$

[0018] 球中的所有空洞被除去后,每剩余体积的构成球骨架的材料的重量为实际密度:

$$[0019] \quad \text{实际密度} = \frac{\text{材料重量}}{\text{不含空洞的材料体积}}$$

[0020] 在本文中,除另加以说明外,室温为25℃。同时,标准环境温度与压力为25℃与1个大气压。

[0021] 总的来说,除另加以说明外,本文中“约”(about)一词意在包含±10%的变化范围、实验性或仪器误差,以及优选地包含更广的范围。

[0022] 此外,本申请中所使用的“MPDä”,除另加说明外,均指小于或等于某数值的微管密度,其中“ä”指小于或等于,例如,MPDä100cm⁻²指小于或等于100微管/cm²的微管密度。

发明内容

[0023] 对气相沉积SiC晶体生长的改进方法的长期且未满足的需求一直存在。

[0024] 本发明通过本文中所公开、教导并请求保护的组合物、材料、工业制品、设备、以及工序解决了该需求。

[0025] 此外,本发明还提供了具有以下一或多个特征的组合物、方法以及制品:一种碳化硅,其体积形状含有小于约50ppm的选自由Al、Fe、B与P所构成的组的元素;一种碳化硅,其体积形状含有小于约40ppm的选自由Al、Fe、B与P所构成的组的元素;一种碳化硅,其体积形状含有小于约100ppm的选自由Al、Fe、B与P所构成的组的元素;一种碳化硅,其体积形状含有小于约1000ppm的选自由Al、Fe、B与P所构成的组的元素;一种碳化硅,其体积形状含有小于约50ppm的选自由Ti、Al、Fe、B、P、Pt、Ca、Mg、Li与Na所构成的组的元素;一种碳化硅,其体积形状含有小于约50ppm的选自由Al、Fe、B、P、Pt、Ca、Mg、Li、Na、Ni、V、Pr、Ce、Cr、S与As所构成的组的元素;一种碳化硅,其体积形状含有小于约50ppm的选自由Al、Fe、B、P、Pt、Ca、Mg、Li、Na、Ni、V、Ti、Ce、Cr、S与As所构成的组的元素;以及,一种碳化硅,其体积形状含有小于约50ppm的选自由Al、Fe、B、P、Pt、Ca、Mg、Li、Na、Ni、V、Pr、Ce、Cr、S与As所构成的组的元素。

[0026] 此外,本发明还提供了具有以下一或多个特征的组合物、方法以及制品:所述碳化硅具有小于约90ppm的选自由Ti、Al、Fe、B、P、Pt、Ca、Ce、Cr、S与As所构成的组的元素;所述碳化硅具有小于约90ppm的选自由Ti、Fe、P、Pt、Ca、Mg、Li、Na、Ni、Cr与As所构成的组的元素;所述碳化硅具有小于约90ppm的选自由Al、Fe、B、P、Mg、Li、V、Ce、Cr与S所构成的组的元素;所述碳化硅具有小于约90ppm的选自由Al、Fe、B与P所构成的组的元素;所述碳化硅具有小于约90ppm的选自由Ti、Al、Fe、B、P、Pt、Ca、Ce、Cr、S与As所构成的组的元素;所述碳化硅具有小于约90ppm的选自由Ti、Fe、P、Pt、Ca、Mg、Li、Na、Ni、Cr与As所构成的组的元素;所述

碳化硅具有小于约90ppm的选自由Al、Fe、B、P、Mg、Li、V、Ce、Cr与S所构成的组的元素；以及，所生产的碳化硅至少为99.9999%纯；并且所述碳化硅为beta型。

[0027] 相应地，本发明提供了一种高纯度聚合物衍生的陶瓷SiC组合物，所述组合物包括：一种SiC₄结构配置(configuration)；定义了表面的组合物，其中所述组合物表面的在标准环境温度和压力下可抗氧化，而因此所述表面在标准环境温度和压力下实质上不含氧化层；以及，所述组合物实质上不含杂质，其中总杂质含量小于1ppm。

[0028] 本发明提供了具有以下一或多个特征的组合物、方法以及制品：所述SiC₄结构配置选自由立方体(cube)结构与四方体(tetrahedral)结构所构成的组；所述SiC₄结构配置选自由六方形(hexagonal)、菱形(rhombohedral)与三方体(trigonal)结构所构成的组；所述SiC₄结构选配置自由3C-SiC、 β -SiC、2H-SiC、4H-SiC、6H-SiC、8H、10H、16H、18H、19H、15R、21R、24H、33R、39R、27R、48H与51R所构成的组；所述SiC₄结构配置选自由堆垛层序(stacking sequence)ABCABC、ABAB、ABCBABCB与ABCACBABCACB所构成的组。

[0029] 此外，本发明进一步地提供了一种半导体，其包括由具有带隙(band gap)的高纯度聚合物衍生的陶瓷SiC组合物制备的SiC晶片，其中所述带隙为约2.26eV至约3.33eV。

[0030] 本发明还进一步提供了一种半导体，其包括由具有带隙的高纯度聚合物衍生的陶瓷SiC组合物制备的SiC晶片，其中所述带隙大于约2.20eV。

[0031] 本发明还进一步提供了一种半导体，其包括由具有带隙的高纯度聚合物衍生的陶瓷SiC组合物制备的SiC晶片，其中所述带隙为约2.26eV至约3.33eV。

[0032] 本发明还进一步提供了一种功率器件(power device)，其包括由高纯度聚合物衍生的陶瓷SiC组合物制备的具有 $E_{\max}$ 的SiC晶片，其中所述 $E_{\max}$ 大于约1MV/cm。

[0033] 本发明还进一步提供了一种功率器件，其包括由高纯度聚合物衍生的陶瓷SiC组合物制备的具有 $E_{\max}$ 的SiC晶片，其中所述 $E_{\max}$ 大于约1.5MV/cm。

[0034] 本发明还进一步提供了一种功率器件，其包括由高纯度聚合物衍生的陶瓷SiC组合物制备的具有 $E_{\max}$ 的SiC晶片，其中所述 $E_{\max}$ 大于约2MV/cm。

[0035] 本发明还进一步提供了一种功率器件，其包括由高纯度聚合物衍生的陶瓷SiC组合物制备的具有 $E_{\max}$ 的SiC晶片，其中所述 $E_{\max}$ 大于约2.5MV/cm。

[0036] 此外，本发明提供了一种高频率器件(high frequency device)，其包括由高纯度聚合物衍生的陶瓷SiC组合物制备的具有 2×10^7 cm/sec²饱和漂移速度(saturation drift velocity)的SiC晶片。

[0037] 此外，本发明进一步提供了一种由高纯度聚合物衍生的陶瓷SiC组合物制备的具有导热(thermal conductivity)的制品，其导热系数在室温中大于约4.0W/(cm·K)。

[0038] 本发明还进一步提供了一种由高纯度聚合物衍生的陶瓷SiC组合物制备的具有导热系数(thermal conductivity)的工业制品，其导热系数在室温中大于约4.5W/(cm·K)。

[0039] 此外，本发明提供了具有以下一或多个特征的方法、组合物以及制品：所述体积形状定义的表面，其中所述表面实质上不含氧化层；其中所述体积形状选自由冰球形(pucks)、煤球形(briquettes)、砖块形(bricks)、小柱型(pellets)、圆盘形(disks)、药丸形(pills)与药片形(tablets)所构成的形状组；其体积形状的弹性模量(elastic modules)小于约100GPa，且其抗压强度(compressive strength)小于约1,000MPa；其体积形状的弹性模量小于约100GPa，且其抗压强度小于约1,000MPa；其体积形状的弹性模量小

于约10GPa,且其抗压强度小于约500MPa;其体积形状的弹性模量小于约10GPa,且其抗压强度小于约500MPa;杂质含量低于约1ppm的易碎团(friable mass);一种SiC₄结构配置选自自由立方结构、四方结构与六方结构所构成的组的易碎团;一种SiC₄结构配置选自自由六方、菱形与三方结构所构成的组的易碎团;一种SiC₄结构配置选自自由3C-SiC、 β -SiC、2H-SiC、4H-SiC、6H-SiC、8H、10H、16H、18H、19H、15R、21R、24H、33R、39R、27R、48H与51R所构成的组的易碎团;一种SiC₄结构配置选自自由堆垛层序ABCABC、ABAB、ABCBABCB与ABCACBABCACB所构成的组的易碎团;以及,一种SiC₄结构配置选自自由堆垛层序ABCABC、ABAB与ABCBABCB所构成的组的易碎团。

[0040] 此外,本发明还提供了一种基底(substrate)上的外延聚碳氧化硅(polysilocarb)衍生SiC层,其中所述外延聚碳氧化硅衍生的SiC层制备自:一种高纯度聚合物衍生的陶瓷SiC组合物,其包括:一种SiC₄结构配置;定义了表面的组合物,其中所述组合物表面在标准环境温度与压力下可抗氧化,而因此所述表面在标准环境温度与压力下实质上不含氧化层;以及,所述组合物实质上不含杂质,其总杂质少于1ppm,而因此所述外延聚碳氧化硅衍生的SiC实质上不含杂质,其杂质含量低于1ppm。

[0041] 此外,本发明还提供具有以下一或多个特征的方法、组合物以及制品:所述杂质选自自由Al、Fe、B、P、Pt、Ca、Mg、Li、Na、Ni、V、Ti、Ce、Cr、S与As所构成的组;所述杂质选自自由Al、Fe、B、P、Pt、Ca、Mg、Li、Na、Ni、V、Ti、Ce、Cr、S与As所构成的组;所述杂质选自自由Al、Fe、B、P与N所构成的组;所述杂质选自自由Al、Fe、B、P与Na组成的组;所述杂质选自自由Al、Fe、B、P与Na组成的组;所述杂质选自自由Al、B与P组成的组;所述基底包括SiC;以及,所述基底包括Si;所述基底包括连结层(tie layer)与SiO₂。

[0042] 此外,本发明还提供了一种位于基底上的外延聚碳氧化硅衍生的SiC层,所述外延聚碳氧化硅衍生的SiC层制备自:高纯度聚合物衍生的陶瓷SiC,其包括:聚合物衍生的SiC粒状颗粒,所述颗粒包括一种SiC₄结构配置;定义了体积形状的所述粒状颗粒;具有约3.0至约3.5g/cc的实际密度、约410GPa的弹性模量以及约3,900MPa的抗压强度的所述粒状颗粒;具有小于约2.5g/cc的表观密度、小于约205GPa的弹性模量以及小于约2,000MPa的抗压强度的所述体积形状;以及,所述体积形状实质上不含杂质,其总杂质选自自由Al、Fe与B所构成的组,且少于10ppm。

[0043] 此外,本发明还提供了一种聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶,包括:定义了长度与直径的所述聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶,其中所述长度大于约1英寸且所述直径大于约2英寸;所述聚碳氧化硅衍生的梨形晶产自高纯度聚合物衍生的陶瓷SiC组合物的气相沉积,其中所述组合物特征包括:一种SiC₄结构配置;定义了表面的所述组合物,其中所述组合物表面在标准环境温度与压力下可抗氧化,而因此所述表面在标准环境温度与压力下实质上不含氧化层;以及,所述组合物实质上不含杂质,其总杂质少于1ppm,而因此所述聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶实质上不含杂质,其杂质含量低于1ppm,且实质上不含微管(micropipes)。

[0044] 此外,本发明还提供具有以下一或多个特征的方法、组合物以及制品:一种长度至少为3英寸的聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶;一种长度至少为5英寸的聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶;一种长度至少为8英寸的聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶;一种长度至少为12英寸的聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶;一种直径至少为4英寸的聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶;一种

直径至少为8英寸的聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶；一种直径至少为10英寸的聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶；一种直径至少为12英寸的聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶；一种直径至少为9英寸且长度至少为4英寸的聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶；一种直径至少为10英寸且长度至少为4英寸的聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶；一种直径至少为12英寸且长度至少为4英寸的聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶；以及，一种直径至少为11英寸且长度至少为4英寸的聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶。

[0045] 此外，本发明还提供了一种聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶，包括：定义了长度与直径的所述聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶，其中所述长度大于约1英寸且所述直径大于2英寸；所述聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶产自高纯度聚合物衍生的陶瓷SiC易碎团的气相沉积，所述易碎团包括：聚合物衍生的SiC粒状颗粒，其包括一种SiC₄结构配置；定义了体积形状的所述粒状颗粒；具有约3.0至约3.5g/cc的实际密度、约410GPa的弹性模量以及约3,900MPa的抗压强度的所述粒状颗粒；以及，具有小于约2.0g/cc的表观密度、小于约100GPa的弹性模量以及小于约1,000MPa的抗压强度的所述体积形状；所述体积形状实质上不含杂质，其总杂质选自由Al、Fe、B、P、Ca、Mg、Na、Ni、Cr、S与As所构成的组，且少于10ppm；并且，所述聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶实质上不含微管。

[0046] 本发明进一步地提供了聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶：所述梨形晶具有小于5的微管/cm²值；所述梨形晶具有小于1的微管/cm²值；所述梨形晶具有小于0.5的微管/cm²值；所述梨形晶具有小于0.1的微管/cm²值。

[0047] 此外，本发明还提供了一种聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶的制备方法，以及定义了长度与直径的所述聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶，其中，所述长度大于约1英寸且所述直径大于约2英寸，所述方法包括：所述聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶产自高纯度聚合物衍生的陶瓷SiC团的气相沉积，所述团包括：聚合物衍生的SiC粒状颗粒，所述粒状颗粒包括一种SiC₄结构配置；定义了体积形状的所述粒状颗粒；具有约3.0至约3.5g/cc的实际密度、约410GPa的弹性模量以及约3,900MPa的抗压强度的所述粒状颗粒；以及，具有小于约2.0g/cc的容积密度、小于约100GPa的弹性模量以及小于约1,000MPa的抗压强度的所述体积形状；所述体积形状实质上不含杂质，其总杂质选自由Al、Fe与B所构成的组，且少于10ppm；并且，所述聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶具有小于1的微管/cm²值。

[0048] 此外，本发明还提供了一种聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶的制备方法，以及定义了长度与直径的所述聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶，其中，所述长度大于约1英寸且所述直径大于约2英寸，所述方法包括：所述聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶产自高纯度聚合物衍生的陶瓷SiC易碎团的气相沉积，所述易碎团包括：聚合物衍生的SiC粒状颗粒，所述粒状颗粒包括一种SiC₄结构配置；定义了体积形状的所述粒状颗粒；具有约3.0至约3.5g/cc的实际密度、约410GPa的弹性模量以及约3,900MPa的抗压强度的所述粒状颗粒；以及，具有小于约2.0g/cc的表观密度、小于约100GPa的弹性模量以及小于约1,000MPa的抗压强度的所述体积形状；所述体积形状实质上不含杂质，其总杂质选自由Al、Fe、B、P、Ca、Mg、Na、Ni、Cr、S与As所构成的组，且少于10ppm；并且，所述聚碳氧化硅衍生的SiC梨形晶实质上不含微管。

[0049] 继而，本发明提供了一种高纯度碳氧化硅的制备方法，所述方法包括：将含有硅、碳与氧的液体蒸馏；以及，将所述液体固化为固化材料；其中，所述固化材料至少为99.999%纯。

[0050] 继而,本发明提供了一种为生产碳化硅晶片的梨形晶的制备方法,所述碳化硅晶片以如下性质为特征:

[0051] 2英寸6H N型,

[0052] 6H-N 2英寸直径,

[0053] 型/掺杂物:N/氮,

[0054] 晶向: $\langle 0001 \rangle$ +/-0.5度,

[0055] 厚度: $330 \pm 25 \mu\text{m}$ D级,

[0056] **MPDä100**_{cm}-2D级,

[0057] 电阻率: $0.02-0.2 \Omega \cdot \text{cm}$;

[0058] 所述方法包括:

[0059] 形成由聚合物衍生的陶瓷SiC的蒸气,所述由聚合物衍生的陶瓷具有至少约6个9的纯度且不含氧化物层,

[0060] 将所述蒸气沉积到晶种上以形成梨形晶,以及

[0061] 将所述梨形晶提供到晶片制备工序中。

[0062] 此外,本发明提供了具有以下一或多个特征的所述方法、梨形晶以及晶片:所述晶种包括聚合物衍生的陶瓷SiC;所述晶片制备工序制备相对于由非聚合物衍生的SiC材料具有改良特征的晶片;以及所述改良特征选自自由弯曲度(bow)、边缘轮廓(edge contour)、平整度(flatness)、焦平面(focal plane)、翘曲度(warp)以及局部平整度(site flatness)构成的组。

[0063] 本发明还进一步地提供了一种碳化硅晶片的制备方法,所述方法包括步骤:产生具有至少约6个9的纯度且不含氧化层的聚合物衍生的陶瓷SiC的蒸气、将所述蒸气沉积于晶种以产生梨形晶、以及为晶片制备工序提供所述梨形晶。

[0064] 此外,本发明提供了一种从聚合物衍生的陶瓷起始物料制备晶片的方法,其中,所述晶片的特征为具有2"-10"6H N-型的性质。

[0065] 本发明还进一步地提供了一种为生产碳化硅晶片的梨形晶的制备方法,所述碳化硅晶片以如下性质为特征:

[0066] 4H-N 2至10英寸直径,

[0067] 型/掺杂物:N/氮,

[0068] 晶向: $\langle 0001 \rangle$ +/-0.5度,

[0069] 厚度: $330 \pm 25 \mu\text{m}$ B级,

[0070] **MPDä300**_{cm}-2B级,

[0071] 电阻率: $0.01-0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ B级,

[0072] 弯曲度/翘曲度/TTV $<25 \mu\text{m}$;

[0073] 所述方法包括:

[0074] 形成由聚合物衍生的陶瓷SiC的蒸气,所述由聚合物衍生的陶瓷具有至少约6个9的纯度且不含氧化物层,

[0075] 将所述蒸气沉积到晶种上以形成梨形晶,以及

[0076] 将所述梨形晶提供到晶片制备工序中。

[0077] 继而,本发明提供了一种为生产碳化硅晶片的梨形晶的制备方法,所述碳化硅晶

片以如下性质为特征：

[0078] 2英寸6H N型，

[0079] 6H-N 2英寸直径，

[0080] 型/掺杂物：N/氮，

[0081] 晶向：<0001>+/-0.5度，

[0082] 厚度： $330 \pm 25 \mu\text{m}$ D级，

[0083] **MPDä100**_{cm}-2D级，

[0084] 电阻率： $0.02-0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ ；

[0085] 所述方法包括：

[0086] 形成由聚合物衍生的陶瓷SiC的蒸气，所述由聚合物衍生的陶瓷具有至少约6个9的纯度，

[0087] 将所述蒸气沉积到晶种上以形成梨形晶，以及

[0088] 将所述梨形晶提供到晶片制备工序中。

[0089] 本发明还进一步地提供了一种碳化硅晶片的制备方法，所述方法包括步骤：

[0090] 形成由聚合物衍生的陶瓷SiC的蒸气，所述由聚合物衍生的陶瓷具有至少约6个9的纯度，

[0091] 将所述蒸气沉积到晶种上以形成梨形晶，以及

[0092] 将所述梨形晶提供到晶片制备工序中。

附图说明

[0093] 图1为根据本发明的利用超高纯SiC或SiOC材料的气相沉积装置的剖面示意图。

[0094] 图2为根据本发明的图1中利用超高纯SiC或SiOC材料的气相沉积装置的更详尽的剖面示意图。

[0095] 图3为根据本发明的利用超高纯SiC或SiOC材料的气相沉积装置的剖面示意图。

[0096] 图4为根据本发明的利用超高纯SiC或SiOC材料的气相沉积装置的剖面示意图。

[0097] 图5a、5b、5c为根据本发明的利用超高纯SiC或SiOC材料的气相沉积装置的剖面示意图。

[0098] 图6为根据本发明的利用超高纯SiC或SiOC材料的气相沉积装置的剖面示意图。

[0099] 图7为根据本发明的利用超高纯SiC或SiOC材料的气相沉积装置的剖面示意图。

[0100] 图8为根据本发明的利用超高纯SiC或SiOC材料的气相沉积装置的剖面示意图。

[0101] 图9为根据本发明的利用超高纯SiC或SiOC材料的气相沉积装置的剖面示意图。

[0102] 图10为根据本发明的利用超高纯SiC或SiOC材料的气相沉积装置的剖面示意图。

[0103] 图11为根据本发明的气相沉积装置的剖面示意图。

[0104] 图12为根据本发明的气相沉积装置的剖面示意图。

[0105] 图13为根据本发明的气相沉积装置的剖面示意图。

[0106] 图14为SiC、Si₂C与SiC₂的分压图。

具体实施方式

[0107] 总的来说，本发明涉及气相沉积技术以及使用良，高与超高纯聚碳氧化硅 (SiOC)

和碳化硅(SiC)的气相沉积装置。

[0108] 气相沉积技术与装置的实例中包括:CVD通常指化学气相沉积,其为一种气相沉积技术。除CVD外,气相沉积技术还包括PVD(物理气相沉积),等离子体增强CVD,PVT(物理气相输运)等。

[0109] 总的来说,本发明指向“聚碳氧化硅”材料,即含硅(Si)、氧(O)与碳(C)的材料,以及从该材料转化为各种SiC形式的材料。聚碳氧化硅材料也可含有其他元素。聚碳氧化硅材料产自一或多种聚碳氧化硅先驱体配方或先驱体配方。该聚碳氧化硅先驱体配方含有一或多种功能化硅聚合物或单体,也潜在地包括其他成分,例如抑制剂、催化剂、起始剂、改性剂、掺杂物,以及其与其他材料和添加物的组合和变体。碳氧化硅材料,或SiOC组合物及其他相似术语,除特殊指明外,均指固化为含Si、O与C的可塑料或固体材料的聚碳氧化硅材料,以及被热解(pyrolysis)为含Si、O与C的陶瓷材料的聚碳氧化硅材料。

[0110] 通常且优选地,所述聚碳氧化硅先驱体配方起始为液体。该液体聚碳氧化硅先驱体配方继而固化为固体或半固体材料(即可塑料)。可通过对该聚碳氧化硅先驱体配方进行初始固化而提供部分固化材料(partially cured material),该部分固化材料亦指预成型、未成形材料或固化物。该未成形材料可进一步固化。因此,其生产工序可能需要一或多个固化步骤。该材料可被“终固化”(end cured),即指该材料被固化至具有使用目的所要求的必要的物理强度与其他性质。该材料固化的程度可达到“最终固化”(final cure或hard cure),即化学反应全部或实质上停止(例如在测量上,材料中反应物组的消失,或随着时间的反应物组减少的趋平)的固化程度。因此,该材料可根据其使用目的而被不同程度地固化,例如在某些情况下,“终固化”与“最终固化”可相同。

[0111] 该固化可在标准环境温度与压力(SATP,1个大气压,25℃)、高于或低于标准环境温度、高于或低于标准环境压力下进行,同时也可以不同时间周期(连续式与循环式,例如加热与冷却的交替进行)进行:从1分钟以内,至数分钟、数小时或数日(或更长),该固化亦可在空气、液体或预选的气氛中(例如氩气或氮气中)进行。

[0112] 也可使用金属醇盐(metal alkoxides)向先驱体配方与产物提供金属功能性。金属醇盐化合物可与硅先驱体化合物混合,继而通过水处理,在异分子聚合为聚合物的同时产生氧化物。该过程亦可通过使用金属卤化物(metal halides)与金属胺化物(metal amides)完成。优选地,该过程可通过使用前过渡金属(early transition metals):铝、镓与铟、后过渡金属(later transition metals):Fe、Mn与Cu,以及碱土金属(alkaline earth metals):Ca、Sr、Ba与Mg,来完成。

[0113] 也可使用Si直接结合于由卤化物或有机基团稳定的金属中心的化合物向先驱体配方与产物提供金属功能性。

[0114] 此外,应理解的是,上述金属与金属复合物可为热解或后续的热处理后的连续相(continuous phase)。可设计特定的配方与所选的金属进行反应,以在原地(in situ)产生金属碳化物(metal carbides),金属氧化物以及其他金属化合物,这些产物通常称为金属陶瓷(例如陶瓷金属化合物)。该配方可与所选的金属反应以产生原位化合物,例如莫来石(mullite)与硅酸铝(alumino silicate)等。该配方或终产物中相对于硅含量的金属含量可约为0.1至99.9摩尔%,约为1摩尔%或更高,约为10摩尔%或更高,以及约为20摩尔%或更高。可通过放弃使用该先驱体配方与金属而控制并提供预定的化学计量。

[0115] 该批聚碳氧化硅亦可用作组合物结构中的粘合剂(binder),例如金属、陶瓷与无机基质的粘合剂。

[0116] 在本文中,除另加说明外,“%”、“重量%”与“质量%”交换使用且均指第一组分重量占配方、混合物、材料或产物等总重量的百分比。在本文中,除另加说明外,“体积%”与“%体积”相同且均指第一组分体积占配方、混合物、材料或产物等总体积的百分比。

[0117] 在制备工序的不同节点中,该聚碳氧化硅结构、中间物、终产物及其组合与变体,可进行机械加工、研磨、模塑、塑形或钻孔,或进行机械处理与塑形。

[0118] 在从原材料到最终产物的加工工序的不同阶段中,对化学反应何时进行的自定义与预定控制可提供包括降低成本、提高过程控制、提高可靠性、提高效率、提高产物特性、提高纯度等及其组合与变体的益处。对化学反应的排序可主要基于先驱体与先驱体配方的加工与制备,也可基于固化与热解的条件。进一步地,该对化学反应步骤、配方与条件的自定义与预定选择可通过优选地已预定且控制的化学反应、分子排列与重排,以及微观结构排列与重排,对产物与工序的特性进行提升。

[0119] 以制备SiC所需的、实质上含有全部构建元素(例如Si与C)的液体材料起始的能力,可为控制杂质、污染以及制备高纯度SiOC(可转化为高纯度SiC,或可以通过单次组合过程或步骤直接制备)提供显著性的益处。因此,本发明实施例提供了纯度至少为约99.9%(3个9)、约99.99%(4个9)、约99.999%(5个9)、约99.9999%(6个9)以及约99.99999%(7个9)或更高的SiOC的制备。相似地,本发明实施例还提供了纯度至少为约99.9%(3个9)、约99.99%(4个9)、约99.999%(5个9)、约99.9999%(6个9)以及约99.99999%(7个9)或更高的SiC的制备。上述纯度数值基于:SiOC或SiC的量相对于所给的SiOC或SiC产物样本中所含的全部材料。

[0120] 本发明中聚碳氧化硅衍生的SiC及其制备工序的实施例降低了为提供高纯度与超高纯度SiC的成本,同时提高了所获得的纯度。因此,除其他方面外,相比于现有的SiC、SiOC与Si材料及制品,本发明的聚碳氧化硅衍生的SiC材料与制品的实施例降低了成本并提升了产品特性。因此,除其他方面外,本发明的聚碳氧化硅衍生的SiC材料与制品的实施例可在许多应用中替代现有SiC与Si材料及产品,并且有能力提供因技术与经济等因素无法通过现有SiC与Si材料及产品获得的新的改良应用。

[0121] 本发明的聚合物衍生的SiC晶片的实施例包括:直径约2英寸、约3英寸、约4英寸、约5英寸、约6英寸、约7英寸、约12英寸、直径约2至约8英寸、约4至约6英寸以及可能地直径更大的晶片;方形、圆形以及其他形状;约1平方英寸、约4平方英寸、约10平方英寸以及更大与更小的每侧表面积;约100 μm 、约200 μm 、约300 μm 、约500 μm 、约700 μm 、约50至约800 μm 、约100至约700 μm 、约100至约400 μm 以及更大或更小的厚度;以及,以上的组合与变体。

[0122] 在本发明实施例中,该高纯度SiC在例如梨形晶、晶片、电子元件、光学元件以及其他SiC基中间物与终产物的后续处理过程与制备中,含有低、非常低与低于检测范围的量的可导致严重问题的材料(或视为杂质)。

[0123] 因此,本发明中聚合物衍生的高纯度SiC,与尤其是聚碳氧化硅衍生的高纯度SiOC,以及转化自所述SiOC的高纯度SiC,具有至少约99.9%、至少约99.99%、至少约99.999%与至少约99.9999%,以及至少约99.99999%或更高的纯度。此外,需注意的是,本发明实施例包括任意纯度级别的聚合物衍生的SiC,与任意纯度级别的SiOC,所述纯度级别

包括低纯度级别,如99.0%、95%、90%以及更低。上述较低纯度的实施例具有,且将寻得实质用途与应用。相似地,上述高纯度SiC也将寻得用途与应用,并且将为先于本发明的受限于Si或其他非SiC材料的应用,提供新的、意料外的益处。

[0124] 本发明实施例包括高纯度SiC在制备用于电子产品与半导体应用的晶片中的应用。在用于制备供后续使用的梨形晶与晶片的气相沉积装置与加工过程中,高纯度SiC都是必需的。具体地,如表3所示,高纯度聚合物衍生的SiOC与SiC的实施例可优选地具有表3元素中的一与多种,与全部,其在某些气相沉积装置、电子应用与半导体应用中被认为是杂质。因此,本发明实施例中聚碳氧化硅衍生的SiC可不含杂质、实质上不含杂质,以及可含有一些但不超过表3所示的量的杂质。

[0125] 表3

[0126]

元素	少于 (ppm)	少于 (ppm)	少于 (ppm)	少于 (ppm)	少于 (ppm)
Al	1,000	100	10	1	0.1
Fe	1,000	100	10	1	0.1
B	1,000	100	10	1	0.1
P	1,000	100	10	1	0.1
Pt	1,000	100	10	1	0.1
Ca	1,000	100	10	1	0.1
Mg	1,000	100	10	1	0.1
Li	1,000	100	10	1	0.1
Na	1,000	100	10	1	0.1
Ni	1,000	100	10	1	0.1
V	1,000	100	10	1	0.1
Ti	1,000	100	10	1	0.1
Ce	1,000	100	10	1	0.1
Cr	1,000	100	10	1	0.1
S	1,000	100	10	1	0.1
As	1,000	100	10	1	0.1
以上一 种或多 种的总 量	3,000	500	50	10	1

[0127] 在一个实施例中,Pr在一些应用中也被认为是杂质,若此,表3中所示的杂质含量范围可适用于Pr。

[0128] 除另加说明外,在本文中,当涉及纯度时将使用“高纯度”、“%纯度”、“%杂质”及类似术语;过量碳,即指超过SiC化学计量的碳,其在后续的计算与材料的特征表述中不被包括、参考、考虑或使用。在一些应用中,过量碳不对应用或产品产生影响,而因此不被认为是杂质。在其他一些应用中过量碳还可是有益的,例如碳可作为烧结助剂(sintering aid);过量碳可用于对气相沉积装置与处理过程中的不规则性(irregularities)进行处理与代偿。

[0129] 在一些氮被视为是污染物的应用中,本发明实施例中的聚碳氧化硅衍生的SiC与SiOC可含有少于约1000ppm,少于约100ppm,少于约10ppm,少于约1ppm,少于约0.1ppm以及更低的氮。

[0130] 在本发明中一个聚碳氧化硅衍生的SiC的实施例中,其实质上不含任何形式的氧,无论是结合于Si或C,或作为氧化层。因此,本发明中聚碳氧化硅衍生的SiC的实施例可含有少于约1000ppm、少于约100ppm、少于约10ppm、少于约1ppm、少于约0.1ppm以及更低的氧。该碳氧化硅衍生SiC具有在暴露于标准温度与压力下的空气中的抗氧化能力,且不形成氧化层。该在环境条件下储存的无氧化层SiC可为后续制备工序提供益处,在该制备工序中氧化层可被视为杂质或一种对制备工序的损害。

[0131] 本发明中聚碳氧化硅衍生的SiC的实施例为高度通用材料,其可具有多种形式,例如非晶形、具有许多不同晶形的晶体、单晶体以及多晶体。聚碳氧化硅衍生的SiC的单批次产品、体积形状或样本中具有上述形式的一与多种,以及其不同组合与变体。因此,本发明中的聚碳氧化硅衍生的SiC材料可用于其他应用,包括研磨材料、摩擦部件、光学部件、防弹及抗冲击材料、绝缘材料,以及电子产品等。

[0132] 聚碳氧化硅衍生的SiC粉末、细料、小球或其他更小尺寸的形状物,可通过烧结操作相互连结以形成零部件与结构。

[0133] 本发明中聚合物衍生的SiC实施例中的相互连结,例如冲压、烧结、即压(ready-to-press)等,可通过任何常规加工过程完成,且亦可通过使用烧结助剂与其他被用于常规加工过程的添加物完成。本发明中超高纯度聚合物衍生的SiC实施例提供了一种前所未有的独特SiC,以及在不需要任何烧结助剂或加工过程添加物情况下将其颗粒相互连结的能力。因此,本发明中超高纯度SiC可自烧结(self-sintering),即其通过其连结或其他成形方法(如烧结、冲压)形成固体以及优选地整体固体形状的过程中,不需要加入任何烧结助剂或其他添加物。因此,该自烧结SiC形状比需使用烧结助剂的相似SiC形状强化2、3、4倍或更多。理论上,该烧结助剂在SiC颗粒之间形成连结与接合,而该接合作用实质上弱于SiC-SiC接合作用,例如在该自烧结形状中的直接接合。

[0134] 本发明中的聚合物衍生的SiC,特别是通过气相沉积过程、晶体生长、连结处理与其他处理的超高纯SiC实施例可应用于宽频放大器(broad band amplifier)、军用通讯、雷达、电信、数据链、战术数据链、卫星通讯、点对点无线电力电子设备、LED、激光、照明以及传感器等应用。此外,该实施例可应用于晶体管,例如高电子迁移率晶体管(HEMT),包括HEMT基单片微波集成电路(MMIC)。该晶体管可采用分布式(行波)放大器设计方法,且因SiC更大的带隙(band gap)而可以较小的足迹(footprint)达到极宽的带宽。因此,本发明中的

实施例将包括上述基于聚合物衍生的SiC制造的设备与制品。

[0135] 本发明中的聚合物衍生的SiC,特别是通过气相沉积过程、晶体生长、连结处理与其他处理的超高纯SiC实施例也可以应用于制动盘(brake rotors)及其装配、制动片(brake disks)以及闸片(brake pads),还可以应用于制造宝石与半宝石(semiprecious stones)、珠宝、莫桑石(moissanite),以及切割与研磨应用。因此,本发明中的实施例将包括上述基于聚合物衍生的SiC制造的设备与制品。

[0136] 本发明中的聚合物衍生的SiC,特别是超高纯SiC实施例,可结合于其他陶瓷粉末配方而为该陶瓷粉末的制备工序提供更大的益处,且降低成本,例如,BN/SiC/ZrO₂组合物混合于其他耐火/工程陶瓷粉末,如AlN、BC、BN、Al₂O₃、ZrO₂、C、SiC、WC以及SiN。因此,本发明中的实施例将包括上述基于聚合物衍生的SiC制造的设备与制品。

[0137] 本发明中的这些实施例还可应用于金属合金,例如用于制备金属陶瓷,或其他冶金混合物与合金,其可结合于Ti、Fe、Ni与Co等。因此,其可用于制备聚合物衍生的SiC-Ti合金,以及聚合物衍生的SiC-Co合金。

[0138] 本发明中的聚合物衍生的SiC陶瓷粉末配方实施例可应用于以下制品的组成或建造:窑具、炉管、炉带链接、滚筒炉、喷嘴、轴承、抗腐蚀密封圈、坩埚、耐火料、热保护系统、冲压式喷气发动机(RAM-Jet)/超音速燃烧冲压式喷气发动机(SCRAM-Jet)、火箭、航天飞机、火箭前锥或任何飞行速度超过3马赫的物体、前沿冲击防护系统、SiC/SiC增强复合材料、SiC/C增强复合材料、直流磁控溅射靶(DC magnetron sputtering targets)、热电偶覆盖物、泵轮密封、以及阀套。

[0139] 本发明中的聚合物衍生的SiC、SiOC,以及特别是通过气相沉积过程、晶体生长、连结处理与其他处理的超高纯SiC与SiOC实施例,可应用于多层结构,例如基底上的层物。该层物可为晶体、单晶、多晶或非晶形。有些结构具有多个不同层,例如基底层、连接层(tie layer)、SiC层、SiOC层,以及其他物质。在一个实施例中,蓝宝石(sapphire)可作为外延SiC层的基底。GaN也可以作为基底。连接层可用于调节不同晶体晶格参数之间的晶格失配(lattice mismatch)。因此,当SiOC被用作为基底时,其可通过连接层支持SiC或GaN层的生长。

[0140] 在一个该处理过程的实施例中,高纯度、聚合物衍生的SiC,以及优选地非常小粒度(例如小于约100 μ m、小于约10 μ m)的该SiC,具有约99.999%的纯度,优选为99.9999%,更优选为99.99999%,此时则可烧结入光线部件中。该光学部件可对所选的波长进行传递,例如360至800nm,其在可见光下具有约2.65的折射率,具有优良的光学性质且无像差(aberrations)、闭塞(occlusion)及其他光学缺陷,且非常坚韧(例如SiC的耐化学性、耐磨性、耐温度性)。因此,其可为窗户或其他透明部件,例如手机屏、平板电脑屏、触摸屏等提供显著性改进。其也用于这些部件的主体,聚合物衍生的SiC窗户在其应用中特别具有优势,例如在严酷的环境中。其还可用于许多光学应用,包括:光生成,例如激光、激光二极管或其他光源;光的成形与传递,例如光纤、窗户、棱镜、透镜或其他光学器件、镜子、内部反射元件(例如通过依赖内部反射来指导光线的棱镜与光模块)。除紫外线外,可见光以及IR光,SiC光学部件可应用于电磁辐射波长的应用中,例如微波、毫米波、X射线,以及高能光束。

[0141] 本发明中的据聚碳氧化硅衍生的SiC,特别是高纯度SiC实施例具有许多特性,使其在电子、太阳能,以及能力传递领域与应用中具有优势。其可作为稳定的半导体材料,且

适用于一些高要求应用,包括在高压、高频、高温以及腐蚀性环境中的应用。聚合物衍生的SiC为硬度非常大的材料,其具有424GPa的杨氏模量。其实质上具有惰性化学性质,且在室温下不与任何材料反应。

[0142] 此外,在本发明之前,通过扩散的方式向碳化硅等材料中加入所需的掺杂物的方法,从所有实用的观点上来看都是不可行的,掺杂物可以先驱体的形式加入,从而使其在梨形晶或其他材料结构中进行可控的生长。本发明中的先驱体配方实施例包括以气相沉积方法将掺杂物或携带、结合掺杂物的复合体加入至陶瓷中,以及之后所转化得到的SiC。

[0143] 此外,掺杂物或其他添加物的加入为晶片提供了自定或预定的特性,以及产自本发明中聚合物衍生的SiC与SiOC实施例的层级与结构,其可联合本发明中聚合物衍生的材料,或作为本发明中聚合物衍生的材料的一部分得以使用。在该实施例中,可提高特性的添加物不被认为是杂质,因其根据意图必须存在于终产物中。该可提高特性的添加物可并入液体先驱体物料中。在取决于该添加物的性质的情况下,其可作为先驱体骨架(back bone),也可能作为复合物或复合物的一部分,或可作为其他可持续存在的形式(例如,以使该添加物在最终产物中发挥其功能的形式存在)。该可提高特性的添加物还可作为SiC或SiOC粉状材料的涂料、加工过程中的蒸气(vapor)或气体,或者是作为与聚合物衍生的SiC或SiOC颗粒混合的粉状形式等。此外,该可提高特性的添加物的存在形式与方式应优选地对加工过程条件、时间以及终产物品质存在最小的不利影响,以及更优选地无不利影响。因此,具有大于5个9、大于6个9以及大于7个9的纯度的聚碳氧化硅衍生的SiC中存在大量可提高特性的添加物,其含量可为约0.01%至约50%、约0.1%至约5%、约1%至10%、小于25%、小于20%、少于10%、少于1%或者更高/低,这取决于该添加物所须给予的预定特性。

[0144] 碳化硅通常不具液态,其直接在温度高于1,800℃的真空中升华。图10提供了SiC的分压曲线图。通常地,在工业与商业应用中,反应条件根据该升华在约2,500℃或更高的温度中进行而建立。在升华过程中,碳化硅通常形成组成为Si、SiC以及SiC₂的蒸气。通常来说,温度决定了该不同组分在碳化硅蒸气中的比例。然而,本发明提供了对碳化硅蒸气中的这些组分进行预选与控制的能力,例如通过控制聚碳氧化硅中存在的过量碳的量。此外,在受控的情况下,通过改变聚碳氧化硅衍生的SiC的多孔性、所存在过量碳的量,以及两者(当作为气相沉积过程的起始物料时),例如使SiC材料层具有不同预定量的过量碳,可使得SiC蒸气的组成可控地发生差异,以及通过控制时间发生差异。

[0145] 聚碳氧化硅衍生的SiC,以及由其制备的SiC梨形晶、晶片与其他结构显示出多形性(polymorphism)以及被称为多型性(polytypism)的单维度多形性。因此,聚碳氧化硅衍生的SiC可以理论上无限种不同多型体的形式存在(polytypes)。在本文中,除另加说明外,“多型性”、“多型体”以及其他相似术语应包括尽可能广的含义,其包括碳化硅四面体(SiC₄)所被配置为的多种不同框架、结构或排列。这些多型体分成两类:α与β。图2A与2B以及3A与3B中所示为单个立方体及四面体聚合物衍生的SiC结构的侧视图与顶视图。因此,图2A与2B中所示为一种SiC的单立方体结构,其Si为开环,例如200与C为闭环,例如201。图3A与3B中所示为一种SiC的单四面体结构,其Si为开环,例如300与C为闭环,例如301。

[0146] 本发明中聚碳氧化硅衍生的SiC的α类别实施例通常包括六方(H)、菱方(R)、三方(T)结构及其组合。其β类别包括立方(C)或闪锌矿(zinc blende)结构。因此,例如,聚碳氧化硅衍生的碳化硅的多型体包括:3C-SiC(β-SiC或β3C-SiC),其堆垛层序为ABCABC;2H-

SiC,其堆垛层序为ABAB;4H-SiC,其堆垛层序为ABCBABCB;以及6H-SiC(一种 α 类碳化硅的通常结构, α 6H-SiC),其堆垛层序为ABCACBABCACB。 α 类碳化硅还包括8H、10H、16H1、8H、19H、15R、21R、24H、33R、39R、27R、48H以及51R。

[0147] 本发明实施例中的聚碳氧化硅衍生的SiC可为多晶体(polycrystalline)或单晶体(mono-crystalline)。通常来说,多晶体材料中有作为两个晶粒(grain)之间接触面的晶界(grain boundaries),或该材料的微晶(crystallites)。上述晶界可在具有多向的同种多型体之间,也可在具有单向或多向的不同种多型体之间,或两者的不同的组合。单晶体结构由单一多型体组成,且实质上无晶界。

[0148] 本发明中的实施例提供了可满足高纯度碳化硅需求,特别是用于例如半导体等终产物中的高纯度单晶碳化物材料的需求的能力。因此,对于要求高纯度材料的终产物与应用而言,需有低成本的纯度至少约为99.9%、至少约为99.99%、至少约为99.999%、至少约为99.9999%以及至少约为99.99999%或者更高的碳化硅原材料。

[0149] 高纯度单晶碳化硅材料具备许多有利的性质与特征。例如,其具有424GPa的杨氏模量而非常坚硬。多晶碳化硅同样非常坚硬,这取决于其颗粒结构与其他因素。

[0150] 本发明中的聚碳氧化硅衍生的SiC实施例包括了提供更大直径(例如,约5英寸、大于5英寸、约6英寸、大于7英寸、约8英寸、大于8英寸、约9英寸、大于9英寸、约12英寸,以及更大)或剖面的晶种、梨形晶以及其他结构。上述具有更大直径或剖面的结构的纯度优选为至少约99.9%、至少约99.99%、至少约99.999%、至少为99.9999%以及至少为99.99999%或更大。

[0151] 本发明中的实施例包括制品,例如半导体,其碳化硅带隙根据多型体的不同而不同,从3C-SiC(β 类SiC)的2.39eV至2H-SiC的3.33eV。4H-SiC的带隙为3.265eV, α 碳化硅(6H-SiC)的带隙为3.023。上述带隙大于Si的1.11eV带隙。这些高带隙使得碳化硅材料可工作于传感器中,例如在高温中(例如高至1,000°C)工作的气体传感器。碳化硅基气体传感器在约1,000°C的温度中的响应时间仅为数毫秒。

[0152] 本发明实施例中的产自聚合物衍生的SiC、SiOC,以及特别是产自高纯度聚合物衍生的SiC与SiOC,可用于功率器件及其应用。对于功率器件应用,击穿电场强度(breakdown electric field strength) $E_{\max}$ 为一个重要的性质。该性质量化了材料击穿(例如灾难性击穿)发生之前所达到的最大电场强度。该 $E_{\max}$ 取决于材料的掺杂度,而对于通常具有相同掺杂度的SiC与Si材料而言,SiC材料的 $E_{\max}$ 比Si材料的 $E_{\max}$ 大4-10倍。 $E_{\max}$ 以及相对 $E_{\max}$ 也可从具有相同闭塞电压(blocking voltage)的器件的相对强度的角度来看。因此,具有1KV闭塞电压的Si器件将具有约0.2MV/cm的临界场强(critical field strength),而相似的SiC器件则将具有约2.49MV/cm的临界场强。

[0153] 本发明实施例中的产自聚合物衍生的SiC、SiOC,以及特别是产自高纯度聚合物衍生的SiC与SiOC的材料可用于高频器件及高频应用中。饱和漂移速度为高频器件的一个重要性质。碳化硅的饱和漂移速度为 2×10^7 cm/sec²,而相似的硅的饱和漂移速度仅为前者的一半。高饱和漂移速度对于高增益(high-gain)固体器件而言是有利的。因本发明实施例提供了高纯度、低成本的碳化硅,使用该碳化硅便可成为制造上述器件的材料的优选选择。本发明之前存在的技术不会做出该选择,因使用碳化硅的成本与难度过高,以及无法获得所需的纯度。

[0154] 本发明实施例中产自聚合衍生SiC、SiOC,以及特别是产自高纯度聚合物衍生的SiC与SiOC,可用于高导热性应用中。在室温中,碳化硅的导热系数高于铜与其他大多数金属。例如,在室温中,银的导热系数为 $4.18\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$,铜的为 $4.0\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ 。在室温中,高纯度碳化硅的导热系数高于约 $4.0\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ 、大于约 $4.5\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ 、约 $4.9\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ 或更高。

[0155] 本发明实施例及其所提供的SiC处理过程与材料的改进,可替代大多数电子应用中的硅材料,并且额外提供了超越常规硅基半导体及电子应用的新应用与用途。

[0156] 本发明实施例中聚碳氧化硅衍生的高纯度SiC,例如纯度至少约为99.9%、至少约为99.99%、至少约为99.999%、至少约为99.9999%、至少约为99.99999%或更高的聚碳氧化硅衍生的SiC,可具有许多不同多型体。该聚合物衍生的高纯度SiC以及SiOC可以 α 、 β 及其组合与变体的形式存在。本发明实施例中的聚碳氧化硅衍生的高纯度SiC的 α 类别通常包括六方(H)、菱方(R)、三方(T)结构及其不同组合。该聚碳氧化硅衍生的高纯度SiC的 β 类别通常包括立方(C)或闪锌石结构。因此,例如,聚碳氧化硅衍生的高纯度碳化硅的多型体包括:3C-SiC(β -SiC或 β 3C-SiC);2H-SiC;4H-SiC;以及6H-SiC(一种 α 类碳化硅的通常结构, α 6H-SiC),其堆垛层序为ABCACBABCACB。其他 α 类碳化硅包括例如:8H、10H、16H、18H、19H、15R、21R、24H、33R、39R、27R、48H与51R。本发明实施例中的聚碳氧化硅衍生的高纯度SiC可为多晶体或单晶体。高纯度SiOC,以及SiOC衍生的SiC可为非晶形。

[0157] 本发明实施例有能力提供体积结构形式的高纯度SiOC与SiOC,例如小柱形、煤球形、砖块形、药片形、药丸形、片形、圆盘形、正方体形、球形、杆形、随意形等。上述体积形状具有较大的尺寸范围,通常从约1/16立方英寸至约1立方英寸,而也可能更大或更小。本发明实施例中的体积结构可非常柔软且脆,或易碎,优选地在平均手压下破碎。因此,这些易碎的SiC体积结构可具有:低于约200GPa、低于约150GPa、低于约75GPa、低于约10GPa以及更低的弹性模量;低于约 $1,400\text{Kg}/\text{mm}^2$ 、低于约 $800\text{Kg}/\text{mm}^2$ 、低于约 $400\text{Kg}/\text{mm}^2$ 、低于约 $100\text{Kg}/\text{mm}^2$ 以及更低的硬度;以及,低于约1,850MPa、低于约1,000MPa、低于约750MPa、低于约200MPa、低于约50MPa以及更低的抗压强度。因此,这些易碎的SiC体积形状实质上弱于其SiC组成材料,其SiC组成材料根据报导具有约410GPa的弹性模量、约 $2,800\text{Kg}/\text{mm}^2$ 的硬度以及约3,900MPa的抗压强度。该SiC材料由氦比重瓶法(Helium Pycnometry)所测得的实际密度为约3.0至 $3.5\text{g}/\text{cc}$ 、约3.1至 $3.4\text{g}/\text{cc}$ 或约3.2至 $3.3\text{g}/\text{cc}$ 。SiC易碎体积形状(例如小柱形、药丸形等)的表观密度(或比重)显著地低于其实际密度。

[0158] SiC团(例如粒状SiC颗粒的体积形状,易碎团)优选地,且通常地具有显著低于其实际密度的表观密度(SiC粒的实际密度为约3.1至 $3.3\text{g}/\text{cc}$)。通常来说,该通过破碎易碎团所获得的粒状SiC的表观密度与实际密度实质上是相同的。该易碎团(例如冰球形、小柱形、圆盘形或片形)的表观密度可低于约 $3\text{g}/\text{cc}$ 、低于约 $2\text{g}/\text{cc}$ 、低于约 $1\text{g}/\text{cc}$ 或更低,且可为约0.5至约 $1.5\text{g}/\text{cc}$ 、或约0.4至约 $2\text{g}/\text{cc}$ 。SiC颗粒的容积密度可低于约 $3.0\text{g}/\text{cc}$ 、低于约 $2.0\text{g}/\text{cc}$ 或低于约 $1\text{g}/\text{cc}$,且可为约0.1至约 $2\text{g}/\text{cc}$ 、或约0.5至约 $1.5\text{g}/\text{cc}$ 。更高或更低的表观密度及容积密度也是预期的。此外,聚合物衍生的SiC的特定(即预定且精准的)表观密度可被提供于匹配,及优选地提高,以及更优选地将后续制备工序最优化。例如,在CVD晶片的制备中,SiC粒的易碎团可具有经特定设计与调整的表观密度,以与CVD装置匹配。如此,设施中的各CVD装置可具有自定的原料,这通过使用具有预定且精准的表观密度的原料(例如SiC易碎团)使各装置的表现得到最优化。

[0159] 易碎SiC体积形状可因此轻易地快速分解为众多较小的SiC颗粒,其具有典型的SiC的强度特性。这些较小的颗粒的直径可小于约10mm、小于约1mm、小于约0.01mm、小于约100 μ m、小于约10 μ m,以及小于约1 μ m、小于约500nm,到小于约100nm,更大或更小的粒度也是预期的。

[0160] 因此,本发明的实施例提供了产自SiOC先驱体的SiC易碎团或体积形状的制备,以及由该SiC易碎团所获得的粒状SiC。该粒状SiC的强度显著强于该SiC易碎团的体性质。例如,该粒状SiC的弹性模量可较该SiC易碎团的大约2倍、3倍、4倍,以及更大;该粒状SiC的硬度可较该SiC易碎团的大约2倍、3倍、4倍,以及更大;该粒状SiC的抗压强度可较该SiC易碎团的大约2倍、3倍、4倍,以及更大;以及上述增强性质的组合与变体。

[0161] 该由例如图1实施例过程(例如,108部的103c)获得的SiC易碎团可通过破碎装置,例如球磨机、磨碎机、转子定子磨机、锤式磨机、喷式磨机、滚筒式磨机、玻璃珠磨机、媒介磨机(media mill)、研磨机、高速搅拌机(homogenizer)、双板板轧机(two-plate mill)、粉料调水混合机(dough mixer)以及其他类型的研磨、碾磨与加工装置,分解为粒状SiC。

[0162] 该SiC易碎团具有内在孔隙。该孔隙优选为开放孔(open hole),或实质上的开放孔隙。如此,该易碎团代表性地提供了实质上较粒状SiC更大的可用表面积,因粒状SiC是相互紧压的。因此,例如,相对于使用粒状SiC,若在气相沉积过程中使用易碎的SiC圆盘制备SiC梨形晶(用于后续转变为SiC晶片),该易碎的SiC圆盘将提供实质上更大的产生SiC蒸气的表面面积,以及提供实质上更长的用于SiC蒸气移动的路径。理论上,表面面积与路径的增加提供了提高SiC梨形晶生长速度与品质(以及后续所制备的晶片的品质)的能力。该易碎的SiC圆盘,例如SiC团,相对于粒状SiC材料更易于运输操作、测量及使用。

[0163] SiC易碎团优选地,且代表性地具有相对于其实际密度(例如3.2g/cc)较低的表观密度。通常地,通过将易碎团进行破碎所获得的粒状SiC具有实质上相同的表观密度与实际密度,例如约3.1至3.3g/cc。

[0164] 相比于常规的SiC制备方法(例如基于Acheson方法的硅土的碳热还原)所需的力量,将该SiC易碎团破碎为粒状形式所需的力量是最小化的。常规方法代表性地批次生产整块SiC,而又须对其进行颗粒化,例如研磨、切割、修整或碾磨至可用尺寸。因此,本发明的实施例避免了为将整块SiC颗粒化而使用如此繁重或粗野的研磨设备,且进一步避免了由操作上述研磨设备所产生的高昂成本,例如电力。本发明实施例也极大地减少了将SiC颗粒化所需的时间。使用上述重型研磨设备将整块SiC颗粒化至可用尺寸可耗时数星期,而本发明实施例中的SiC易碎团的颗粒化仅耗时数小时、1小时、短于1小时、短于30分钟、数分钟以及更少。该研磨工序可例如作为后处理加工阶段。

[0165] 高纯度聚碳氧化硅衍生的SiC的特征为其在例如作为Si与C源或起始物料,以及在气相沉积工序、系统与装置、其他用于产生或生长SiC团、结构、制品或体积形状的技术中的使用提供了多处有利之处与效益。这些特征包括:具有高纯度水平的能力;控制颗粒粒度分布(形状或/和粒度)的能力;具有体积形状的能力;预定的体积形状(例如冰球形、药丸形、圆盘形等);具有、控制孔隙的能力;预定的孔隙;控制碳量的能力;预定的碳量(过量碳,即超过化学计量量的碳,以及缺量碳,即低于化学计量量的碳);以及上述特征与其他性质的组合与变体。现有地或可预期地,本发明还提供了额外的益处,例如,在气相沉积工序中的益处包括:缩短梨形晶或其他结构的生长时间;清洗前的更长的运转时间;对装置最优化的

能力;生长出直径更大的梨形晶或其他结构的能力;提高品质的能力;减少梨形晶或其他结构中问题的发生、发生面与区域(例如微管的阻塞、缺陷);降低成本;对工序更大程度的控制;以及上述的不同组合与变体。

[0166] 需理解的是,本发明说明书中对标题的使用意于阐述本发明目的,而非以任何形式限制本发明范围。因此,应联系本发明说明书对标题之下的工序与公开物进行阅读,其包括多个不同的实例。本说明书中对标题的使用不对本发明的保护范围进行限定。

[0167] 典型的聚合物衍生的陶瓷先驱体配方,以及特别是聚碳氧化硅先驱体配方,可通常通过3种类型的工序制备,其他工序,以及其不同组合与变体也可能被使用。这些工序通常包含将先驱体结合以形成先驱体配方。其中一个类型的工序通常包含优选地通过无溶剂过程将先驱体物料相互混合,该过程中无化学反应发生,例如“混合类工序”。另一类型工序通常包含化学反应,例如通过“反应类工序”产生特定(例如自定的)的先驱体配方,该先驱体配方可为单体(monomers)、二聚体(dimers)、三聚体(trimers)以及聚合物(polymers)。第三种类型工序包含两或更多组分的在无溶剂环境中的化学反应,例如“反应混合类工序”。通常地,在混合工序中,实质上以及优选地,全部化学反应在后续处理中发生,例如在固化或/和热解中。

[0168] 需理解的是,使用“混合类工序”、“反应类工序”以及“反应混合类工序”这样的作为速记参考的术语是为了表述的方便性。这些术语不是,也不应当视为是限定。例如,反应类工序可用于产生后续用于与另一先驱体物料混合的先驱体物料。

[0169] 在本发明说明书中,这些工序类型在与其相应的标题下有所描述。需理解的是,针对一个标题下的一个工序的教导,与另一个标题下的另一个工序的教导可相互适用,且也可于本发明说明书中其他内容部分、实施例以及教导相互适用,反之亦然。一种类型工序的起始或先驱体物料可用于其他类型的工序中。此外,需理解的是,标题下所描述的工序应联系本发明说明书全文进行阅读,其包括多个不同的实例与实施例。

[0170] 优选的SiOC衍生的SiC的固化与热解

[0171] 优选地,在制备SiC与用于制备SiC的物料的过程中,聚碳氧化硅先驱体在1个大气压中的洁净空气中进行混合。

[0172] 优选地,在制备SiC与用于制备SiC的物料的过程中,固化在约20℃至约150℃、约75℃至约125℃,与约80℃至约90℃的温度范围中进行。该固化被进行一段时间以优选地产生出坚硬的固化材料。该固化可在空气或惰性气氛中进行,且优选地在环境压力下的氩气中进行。最优选地,为得到高纯度材料,熔炉、容器、操作设备以及固化装置中的其他部件为洁净的,其实质上不含且不向所获得的固化材料给出任何被视为杂质或污染物的元素或物料。

[0173] 优选地,在制备SiC与用于制备SiC的物料的过程中,热解在约800℃至约1300℃、900℃至约1200℃,以及950℃至约1150℃的温度范围中进行。该热解被进行一段时间以优选地将预成物完全热解。优选地,该热解在惰性气体中进行,例如氩气,且更优选地在(或约)大气压下的流动氩气中进行。该氩气的流速为约1,200cc/min至约200cc/min、800cc/min至约400cc/min,与500cc/min。优选地,对处理中的熔炉进行一次初始的真空抽离以将其压力降低为至少低于1E-3Torr,且其后以惰性气体(例如氩气)对其进行重新加压至高于100Torr。更优选地,在以惰性气体重新加压前,该真空抽离完成后的压力低于1E-5Torr。在

进行下一步处理前,该真空抽离处理可进行0至大于4次。最优选地,为得到高纯度材料,熔炉、容器、操作设备以及固化装置中的其他部件为洁净的,其实质上不含且不向所获得的固化材料给出任何被视为杂质或污染物的元素或物料。

[0174] 在需要低水平N与O的实施例中,使用真空,优选地使用涡轮泵,进行至 $10E-6$ Torr的降压操作以及以惰性气体重新加压。该洗炉(purging)处理可进行一或数次以达到较低的N与O水平。“清扫”气体可在挥发物产生时帮助洗炉。

[0175] 优选地,在制备SiC的过程中,陶瓷SiOC在后续或紧接的热解或转化步骤中转化为SiC。该转化步骤可为SiOC预成物热解的一部分(例如紧接于热解),或可为在时间或/和地点上不同的完全单独的步骤。在取决于所需获得的SiC类型的情况下,该转化步骤可在约1,200℃至约2,550℃,与约1,300℃至约1,700℃中进行。通常地,在约1,600℃至1,900℃的温度中,该转化步骤随着时间增加而偏向产生 β 型SiC。在高于1,900℃的温度中,该转化步骤随着时间增加而偏向产生 α 型SiC。优选地,该转化在惰性气体中进行,例如氩气,以及更优选地在(或约)大气压下的流动氩气中进行。该氩气的流速为约600cc/min至约10cc/min、约300cc/min至约50cc/min,以及约80cc/min至约40cc/min。最优选地,为得到高纯度材料,熔炉、容器、操作设备以及固化装置中的其他部件为洁净的,其实质上不含且不向所获得的SiC给出任何被视为杂质或污染物的元素或物料。

[0176] 后续的SiOC衍生的SiC的产率通常为约10%至50%,代表性地为约30%至40%,但也可能更高或更低。

[0177] 最优选地,在制备高纯度SiC的过程中,与材料的制备、固化、热解与转化相关联的活动在无尘室(clean room)内或无尘室条件下进行,例如ISO 14644-1无尘室标准下的至少为ISO 5、ISO4、ISO 3、ISO2与ISO1的无尘室条件。在一个本发明实施例中,物料运输步骤在至少为ISO 5的无尘室内进行,而热解与转化步骤则在较低洁净等级条件($ISO > 5$)下进行。

[0178] 气相沉积技术中的超高纯聚合物衍生的SiC的使用提供了上等的品质,相比于产自其他SiC源(即非聚合物衍生的陶瓷基SiC)的梨形晶、晶片与半导体,超高纯聚合物衍生的SiC的使用减少了梨形晶、晶片与半导体中的缺陷。不受现有理论限制的是,用于从液体SiOC起始物料(例如聚碳氧化硅先驱体)获得超高纯SiC的聚合物衍生的陶瓷处理工序,提供了相比于其他SiC源的具有不同特征与形态的起始原材料,这些不同之处使得该聚合物衍生的陶瓷物料相比于其他SiC源能显著更好地形成预成物。相比于其他SiC晶种,当聚合物衍生的陶瓷SiC用于作为晶种时,所获得的梨形晶与晶片的品质与制造效率将得到额外的提升。这些提升包括至少针对以下性质与特征,与/或以下不良性质或效果的改进:

[0179] 弯曲度(bow):晶片表面中央的凹陷或凸起变形的度量,其不取决于任何厚度变化。弯曲度取决于晶片中心点,该中心点参照于由直径为6.35mm(小于该晶片直径)圈上三个等距点所决定的参照面。弯曲度是晶片的一个体性质(bulk property),而非裸露面的性质。通常地,弯曲度是在晶片处于自由、无夹持状态时被决定的(勿与下文的翘曲度混淆)。

[0180] 直径(diameter):横穿圆形硅晶片的直线距离,其经过晶片中心且不经过任何平面或其他外围基准区域。

[0181] 边缘轮廓(edge contour):边缘经研磨或蚀刻成形的晶片的横截面边缘。边缘可为圆形或带斜角的。

[0182] 平整度 (flatness): 对于晶片表面的, 表示为TIR或最大FPD的前表面偏差, 其在晶片后表面完全平整 (即可通过真空完全吸附在理想的平面吸盘上) 时相对于特定的参照面。晶片的平整度可描述为: 总体平整度; 所有部位测量到的局部平整度的最大值; 或者, 具有等于或小于特定值的局部平整度的部位的百分比。

[0183] 平整度优质区 (flatness quality area): 对特定平整度适用的晶片表面部分。平整度优质区最常由边缘排除区域 (edge exclusion area) 定义, 该边缘排除区域为宽度通常为3mm的外围环形区域。

[0184] 焦平面 (focal plane): 垂直于成像系统光轴且包含成像系统焦点的平面。

[0185] 焦平面偏差 (focal plane deviation, FPD): 与光轴平行的, 晶片表面的一个点到焦平面的距离。

[0186] 总体平整度 (global flatness): 相对于特定参照面的平整度优质区内的TIR或最大FPD。

[0187] 最大FPD: 焦平面偏差最大的绝对值。

[0188] 主平面 (primary flat): 定向于特定晶面 (crystallographic plane) 的最大长度的平面, 又称为主要平面。

[0189] 参照面 (reference plane): 由以下内容之一定义的平面: 位于晶片前表面特定位置的三个点; 相对于晶片前表面的, 使用平整度优质区内所有点所拟合出的最小二乘拟合平面; 相对于晶片前表面的, 使用某一区域内所有点所拟合出的最小二乘拟合平面; 或者是理想的后表面 (相同于上述与晶片接触的理想平面吸盘表面)。

[0190] 副平面 (secondary flat(s)): 长度短于主平面长度的一或多个平面, 其相对于主平面的角位置 (angular position) 确定了其导电类型与晶片取向。副平面又称为小平面。

[0191] 局部 (site): 晶片前表面上的矩形区域, 其边平行及垂直于主平面, 且其中心落入平整度优质区内。

[0192] 局部平整度 (site flatness): 落入平整度优质区内的某局部的TIR或最大FPD。

[0193] 厚度 (thickness): 前与后表面对应点之间的穿过晶片的距离。

[0194] 总计指示器读数 (total indicator reading, TIR): 两个平面间之间最短的垂直距离, 该两个平面均平行与参照面, 该参照面包含晶片上特定平整度优质区内或前表面局部内的所有点。

[0195] 总厚度变化 (total thickness variation, TTV): 在厚度扫描或一系列点的厚度测量中, 所测晶片的最大与最小厚度之差。

[0196] 翘曲度 (warp): 在厚度扫描中, 所测晶片的中心面与一参照面之间的最大与最小距离之差。翘曲度为晶片的体性质, 而非裸露面的性质。晶片中心面可包含带有向上或/和向下弯曲的区域。通常地, 翘曲度是在晶片处于自由、无夹持状态时决定的 (勿与上文的弯曲度混淆)。

[0197] 自动掺杂 (auto-doping): 有意地向气相物中加入掺杂物, 该气相物在生长过程中并入外延层。

[0198] 自动掺杂障碍 (auto-doping barrier): 在外延沉积过程中, 阻碍杂质原子从基底后表面运输至外延层的薄膜或层。该障碍又被称为背封 (backseal)。

[0199] 导电类型 (conductivity type): 其定义了硅中大多数载流子的自然属性: n型材

料,其主要载流子为电子,其在供主掺杂物(donor dopant impurity)加入到硅中时产生;p型材料,其主要载流子为空穴(holes),其在受主掺杂物(acceptor dopant impurity)加入到硅中时产生。

[0200] 晶向(crystal orientation):硅进行生长的晶轴。

[0201] 位错(dislocation):晶体中一条形成滑移与非滑移区之间晶界的线缺陷。

[0202] 位错密度(dislocation density):单位面积的裸露晶体表面上的错位蚀坑的数量。

[0203] 错位蚀坑(dislocation etch pit):受压迫或具有缺陷晶格附近的边界清晰的下陷。

[0204] 掺杂物(dopant):来自元素周期表第3(例如硼)或第5列(例如磷或锑)的化学元素,其被有意地痕量加入到硅晶体中以建立导电类型与电阻率。P型/硼/0.001-50ohm·cm。N型/磷/0.1-40oh·mcm,锑/0.005-0.025ohm·cm,砷/<0.005ohm·cm。

[0205] 非本征吸除(extrinsic gettering):通过机械方法,或多晶硅或其他薄膜在硅晶片后表面的沉积,向晶格结构中引入受控的损伤或压迫。

[0206] 平面定向(主)(flat orientation):恰巧与主平面表面完全一致的晶面,该主平面通常为<110>平面。

[0207] 密勒指数(Miller indices):晶面分别在x、y与z轴上的截边的倒数。例如,垂直于x轴的立方体面为<100>平面。平面族由大括号表示;例如,所有立方体面为{100}平面。方向由中括号中的密勒指数表示;例如,x轴为[100]方向,立方体对角线为[111]方向。方向族由尖括号表示;例如,所有立方体轴线为<100>方向。负方向由指数位置上的负号表示;例如,负x轴为<-100>方向。

[0208] 多晶硅(polycrystalline silicon, polysilicon):由硅组成的,具有随机取向,且具有大角度晶界的或/和孪晶界的晶体。

[0209] 径向氧变化(radial oxygen variation):晶片上一或多处对称分布点上的平均氧浓度与晶片中心氧浓度之差,其表示为中心氧浓度的百分比。除另加说明外,Siltec认为径向氧变化是由离晶片边缘10mm处两点的平均氧浓度所决定。径向氧变化有时由位于晶片中心与边缘之间半途上的对称点的平均氧浓度决定。径向氧变化又称为氧梯度。

[0210] 径向电阻率变化(radial resistivity variation):晶片上一或多处对称分布点上的平均电阻率与晶片中心电阻率之差,其表示为中心电阻率的百分比。除另加说明外,我们认为径向电阻率变化是由晶片两个垂直直径上4处离晶片边缘6mm远的点的平均电阻率所决定。径向电阻率变化有时由位于晶片中心与边缘之间半途上的4个对称点的平均电阻率决定。径向氧变化又称为电阻率梯度。

[0211] 电阻率(ohm·cm):和电流平行的电位梯度与电流密度的比例。在硅中,其电阻率通过加入掺杂物控制;加入更多的掺杂物可达到更低的电阻率。

[0212] 滑移(slip):一种可塑性变形的过程,其间晶体的一部分相对于另一部分发生剪切位移,其不影响硅的结晶度。在优选的蚀刻之后,滑移由每毫米中不必相互接触的10个或更多位错蚀坑的平行直线图案证实。在<111>表面上,直线组以60°角相互依靠;在<100>表面上则以90°角相接。

[0213] 堆垛层错(stacking fault):晶体中由偏离正常原子堆垛层序所造成的面缺陷。

堆垛层错可在单块晶体中出现,在外延沉积过程中生长(通常由受玷污或存在结构性缺陷的基底表面引起);或在氧化过程中发生。在 $\langle 111 \rangle$ 表面上,堆垛层错可通过优选的封闭或部分等边三角形蚀刻显现。

[0214] 晶面条纹(striations):与局部杂质浓度变化想关联的硅晶片表面的螺旋状特征。这些变化归因于晶体生长过程中固液界面翻转中掺杂物加入的周期性差异。晶面条纹在优选的蚀刻后肉眼可见,且在100倍放大下表现出绵延状。

[0215] 亚表面损伤(subsurface damage):仅在对抛光硅表面进行优选的蚀刻后出现的残留晶体缺陷。该损伤通常被认为是由晶片的机械处理造成。

[0216] 双晶晶体(twinned crystal):晶格由在取向上相互关联的两个部分组成的晶体,该取向为穿过连贯的称为孪晶面或孪晶界的平界面的镜像。在硅中,该平面为 $\langle 111 \rangle$ 平面。双晶晶体又称为孪晶。

[0217] 晶片取向(wafer orientation):由密勒指数描述的晶体平面,其与晶片表面完全一致。通常地,该晶片表面以数度的差异与垂直于生长轴的低指数平面相一致。如此,该晶片取向也可由该低指数晶面与抛光晶片表面的角偏差描述。

[0218] 崩边(chip):材料从晶片表面或边缘除去后形成的区域。崩边的尺寸由其通过样品轮廓的正投影所测得的最大径向厚度与外围弦长所定义。崩边又称为蛤壳、贝壳状破裂、边缘崩边、薄片、刻痕、外围崩边、外围锯齿痕,或表面崩边。

[0219] 玷污(contamination):广义上的晶片表面上肉眼可见的异物。大多数情况下,其可通过气体吹除、清洁剂清除或化学反应除去。另请参见微粒子玷污与色斑。

[0220] 开裂(rack):延伸至晶片表面的解理,其可能或可能不穿过晶片的整体厚度。开裂又称为裂缝或破裂。

[0221] 陷坑(cratering):具有不规则封闭环脊以及光滑中心区域的表面构造。

[0222] 鸦爪(crow's-foot): $\langle 111 \rangle$ 表面上酷似“鸦爪”的交叉裂痕。

[0223] 凹坑(dimple):位于晶片表面的光滑凹陷,其直径大于3mm。

[0224] 裂痕(fracture):从某点辐射出的单个或多个线状裂痕。

[0225] 沟槽(groove):带有圆边的浅刮痕,通常为抛光过程中未除尽的刮痕残余。

[0226] 雾(Haze):可由例如凹陷、凸起、小脊或刮痕、微粒等微观表面不规则形状的光散射引起的云状或雾状样貌。

[0227] 嵌入磨料颗粒(imbedded):以机械方式加入到硅晶片表面内的磨料颗粒。该类型玷污可在切片、研磨或抛光过程中发生。

[0228] 缺口(indent):从硅晶片前表面延伸至后表面的边缘缺陷。

[0229] 光点缺陷(light point defects,LPD):窄射束光源垂直于晶片表面照射时所出现的个别反光细点。

[0230] 小丘(mound):具有单或多面的不规则形投影。小丘可为体材料或/和多种玷污形式的延伸。高密度的小丘也可显现为雾。

[0231] 橘皮皱(orange peel):与橘皮相似的大面积粗糙表面,其在荧光下肉眼可见,但在窄射束光照下通常不肉眼可见。

[0232] 微粒子玷污(particulate contamination):一种包括颗粒的玷污形式,例如灰尘、棉绒,或其他停留于晶片表面或从晶片表面伸出的物料。该玷污通常可通过洁净氮气从

晶片表面吹除。

[0233] 小坑 (pit): 表面上的一种凹陷, 其斜边以可辨别的方式与表面相交 (与凹坑的圆边相对照)。

[0234] 锯条缺陷 (Saw blade defect): 抛光后, 带有锯条经过的特有图纹的可见粗糙区域。该缺陷在化学抛光前可辨别, 又称为刀痕。

[0235] 刮道 (scratch): 表面以下的浅刮痕或切痕, 其长宽比大于5:1。重划道的深度为 $0.12\mu\text{m}$, 且在白炽光 (窄束) 与荧光照明下均肉眼可见。微划道的深度小于 $0.12\mu\text{m}$, 且在荧光照明下不肉眼可见。

[0236] 钉 (spike): 细长的树状突起或晶体长丝, 其通常在外延层表面凹处的中心出现。

[0237] 污点 (stain): 一种玷污类型, 例如含有如有机物或盐等外来化学化合物的条纹、污迹或污点。

[0238] 具有以下特征的晶片可由聚合物衍生的超高纯SiC材料制备。

[0239]

类型	描述
2 英寸 6H N 型	6H-N 2 英寸直径, 类型/掺杂物: N/氮 晶向:<0001>+/-0.5 度 厚度: $330 \pm 25 \mu\text{m}$ D 级, MPDä100cm-2 D 级, 电阻率: $0.02-0.2\Omega\cdot\text{cm}$ 单面 CMP 抛光即开即用 Si 面, 表面粗糙度<0.5 nm
2 英寸 6H N 型	6H-N 2 英寸直径, 类型/掺杂物: N/氮 晶向:<0001>+/-0.5 度 厚度: $330 \pm 25 \mu\text{m}$ B 级, MPDä30cm-2 B 级, 电阻率: $0.02-0.2\Omega\cdot\text{cm}$ 单面 CMP 抛光即开即用 Si 面, 表面粗糙度<0.5 nm
2 英寸 4H N 型	4H-N 2 英寸直径, 类型/掺杂物: N/氮 晶向:<0001>+/-0.5 度 厚度: $330 \pm 25 \mu\text{m}$ D 级, MPDä100cm-2 D 级, 电阻率: $0.01-0.1\Omega\cdot\text{cm}$ D 级, 弯曲度/翘曲度/TTV<25um 单面 CMP 抛光即开即用 Si 面, 表面粗糙度<0.5 nm
2 英寸 4H N 型	4H-N 2 英寸直径, 类型/掺杂物: N/氮 晶向:<0001>+/-0.5 度 厚度: $330 \pm 25 \mu\text{m}$ B 级, MPDä30cm-2 B 级, 电阻率: $0.01-0.1\Omega\cdot\text{cm}$ B 级, 弯曲度/翘曲度/TTV<25um 单面 CMP 抛光即开即用 Si 面, 表面粗糙度<0.5 nm
3 英寸 4H N 型	4H-N 3 英寸直径, 类型/掺杂物: N/氮 晶向:4 度+/-0.5 度 厚度: $350 \pm 25 \mu\text{m}$ D 级, MPDä100cm-2 D 级, 电阻率: $0.01-0.1\Omega\cdot\text{cm}$ D 级, 弯曲度/翘曲度/TTV<35um 双面 CMP 抛光即开即用 Si 面, 表面粗糙度<0.5 nm
3 英寸 4H N 型	4H-N 3 英寸直径, 类型/掺杂物: N/氮 晶向:4 度+/-0.5 度 厚度: $350 \pm 25 \mu\text{m}$ B 级, MPDä30cm-2 B 级, 电阻率: $0.01-0.1\Omega\cdot\text{cm}$ B 级, 弯曲度/翘曲度/TTV<35um 双面 CMP 抛光即开即用 Si 面, 表面粗糙度<0.5 nm

[0240]

3 英寸 4H SI	4H-N 3 英寸直径, 类型/掺杂物: 半绝缘/V 晶向:<0001>+/-0.5 度 厚度: $350 \pm 25 \mu\text{m}$ D 级, $\text{MPD}\dot{\text{a}}100\text{cm}^2$ D 级, 电阻率: $70\% \geq 1\text{E}5\Omega\cdot\text{cm}$ 双面 CMP 抛光即开即用 Si 面, 表面粗糙度<0.5 nm
3 英寸 4H SI	4H-N 3 英寸直径, 类型/掺杂物: 半绝缘/V 晶向:<0001>+/-0.5 度 厚度: $350 \pm 25 \mu\text{m}$ B 级, $\text{MPD}\dot{\text{a}}30\text{cm}^2$ B 级, 电阻率: $80\% \geq 1\text{E}5\Omega\cdot\text{cm}$ 双面 CMP 抛光即开即用 Si 面, 表面粗糙度<0.5 nm
2 英寸 6H SI	6H-SI 2 英寸直径, 类型/掺杂物: 半绝缘/V 晶向:<0001>+/-0.5 度 厚度: $330 \pm 25 \mu\text{m}$ D 级, $\text{MPD}\dot{\text{a}}100\text{cm}^2$ D 级, 电阻率: $70\% \geq 1\text{E}5\Omega\cdot\text{cm}$ 单面 CMP 抛光即开即用 Si 面, 表面粗糙度<0.5 nm
2 英寸 6H SI	6H-SI 2 英寸直径, 类型/掺杂物: 半绝缘/V 晶向:<0001>+/-0.5 度 厚度: $330 \pm 25 \mu\text{m}$ B 级, $\text{MPD}\dot{\text{a}}30\text{cm}^2$ B 级, 电阻率: $85\% \geq 1\text{E}5\Omega\cdot\text{cm}$ 单面 CMP 抛光即开即用 Si 面, 表面粗糙度<0.5 nm
4 英寸 4H N 型	4H-N 4 英寸直径($100\text{mm} \pm 0.38\text{mm}$), 类型/掺杂物: N/氮 晶向: 4 度+/-0.5 度 厚度: $350 \pm 25 \mu\text{m}$ D 级, $\text{MPD}\dot{\text{a}}100\text{cm}^2$ D 级, 电阻率: $0.01\text{-}0.1\Omega\cdot\text{cm}$ D 级, 弯曲度/翘曲度/TTV<45 μm 双面 CMP 抛光即开即用 Si 面, 表面粗糙度<0.5 nm

[0241] 该组包括通过Czochralski (Cz) 与悬浮区 (Floating zone, Fz) 工艺生长的单晶硅。

[0242] 以下实例是用于阐明本发明中先驱体配方、工序、方法、装置、制品、组合物以及应用的各种不同实施例。这些实例用于阐明目的, 且不应视为对本发明保护范围的限制。以下实例中所使用的百分比, 除另加说明外, 均指占总批次物、预成物或结构的重量百分比。

[0243] 实例

[0244] 实例1

[0245] 通过混合类方法制得聚碳氧化硅配方。该配方在室温下通过41%MHF与59%TV的互相混合制得。该先驱体配方具有0.68摩尔的氢化物、0.68摩尔的乙烯基以及1.37摩尔的甲基。每100g该先驱体配方含有以下摩尔量以及摩尔比例的Si、C与O。

[0246]	元素	摩尔量	占“摩尔量”列总数的摩尔比例
	Si	1.37	25%
	C	2.74	50%
	O	1.37	25%

[0247] 通过计算,衍生自该配方的SiO₂C在C₀全部除去后将含有计算得的1.37摩尔C,且含0%的过量C。

[0248] 实例2

[0249] 通过混合类方法制得聚碳氧化硅配方。该配方在室温下通过90%甲基封端苯乙基聚硅氧烷(methyl terminated phenylethyl polysiloxane) (含27%X) 与10%TV的相互混合制得。每100g该先驱体配方含有1.05摩尔的氢化物、0.38摩尔的乙烯基、0.26摩尔的苯基以及1.17摩尔的甲基。每100g该先驱体配方含有以下摩尔量以及摩尔比例的Si、C与O。

[0250]	元素	摩尔量	占“摩尔量”列总数的摩尔比例
	Si	1.17	20%
	C	3.47	60%
	O	1.17	20%

[0251] 通过计算,衍生自该配方的SiO₂C在C₀全部除去后将含有计算得的2.31摩尔C,且含98%的过量C。

[0252] 实例3

[0253] 通过混合类方法制得聚碳氧化硅配方。该配方在室温下通过70%甲基封端苯乙基聚硅氧烷(含14%X) 与30%TV的相互混合制得。该先驱体配方含有0.93摩尔的氢化物、0.48摩尔的乙烯基、0.13摩尔的苯基以及1.28摩尔的甲基。每100g该先驱体配方含有以下摩尔量以及摩尔比例的Si、C与O。

[0254]	元素	摩尔量	占“摩尔量”列总数的摩尔比例
	Si	1.28	23%
	C	3.05	54%
	O	1.28	23%

[0255] 通过计算,衍生自该配方的SiO₂C在C₀全部除去后将含有计算得的1.77摩尔C,且含38%的过量C。

[0256] 实例4

[0257] 通过混合类方法制得聚碳氧化硅配方。该配方在室温下通过50%甲基封端苯乙基聚硅氧烷(含20%X) 与50%TV的相互混合制得。该先驱体配方含有0.67摩尔的氢化物、0.68摩尔的乙烯基、0.10摩尔的苯基以及1.25摩尔的甲基。每100g该先驱体配方含有以下摩尔量以及摩尔比例的Si、C与O。

[0258]	元素	摩尔量	占“摩尔量”列总数的摩尔比例
	Si	1.25	22%
	C	3.18	56%
	O	1.25	22%

[0259] 通过计算,衍生自该配方的SiO₂C在C₀全部除去后将含有计算得的1.93摩尔C,且含

55%的过量C。

[0260] 实例5

[0261] 通过混合类方法制得聚碳氧化硅配方。该配方在室温下通过65%甲基封端苯乙基聚硅氧烷(含40%X)与35%TV的相互混合制得。该先驱体配方含有0.65摩尔的氢化物、0.66摩尔的乙烯基、0.25摩尔的苯基以及1.06摩尔的甲基。每100g该先驱体配方含有以下摩尔量以及摩尔比例的Si、C与O。

[0262]	元素	摩尔量	占“摩尔量”列总数的摩尔比例
	Si	1.06	18%
	C	3.87	54%
	O	1.06	28%

[0263] 通过计算,衍生自该配方的SiO₂C在CO全部除去后将含有计算得的2.81摩尔C,且含166%的过量C。

[0264] 实例6

[0265] 通过混合类方法制得聚碳氧化硅配方。该配方在室温下通过65%MHF与35%双环戊二烯(dicyclopentadiene,DCPD)的相互混合制得。该先驱体配方含有1.08摩尔的氢化物、0.53摩尔的乙烯基、0.0摩尔的苯基以及1.08摩尔的甲基。每100g该先驱体配方含有以下摩尔量以及摩尔比例的Si、C与O。

[0266]	元素	摩尔量	占“摩尔量”列总数的摩尔比例
	Si	1.08	18%
	C	3.73	64%
	O	1.08	18%

[0267] 通过计算,衍生自该配方的SiO₂C在CO全部除去后将含有计算得的2.65摩尔C,且含144%的过量C。

[0268] 实例7

[0269] 通过混合类方法制得聚碳氧化硅配方。该配方在室温下通过82%MHF与18%双环戊二烯(DCPD)的相互混合制得。该先驱体配方含有1.37摩尔的氢化物、0.27摩尔的乙烯基、0.0摩尔的苯基以及1.37摩尔的甲基。每100g该先驱体配方含有以下摩尔量以及摩尔比例的Si、C与O。

[0270]	元素	摩尔量	占“摩尔量”列总数的摩尔比例
	Si	1.37	25%
	C	2.73	50%
	O	1.37	25%

[0271] 通过计算,衍生自该配方的SiO₂C在CO全部除去后将含有计算得的1.37摩尔C,且含0%的过量C。

[0272] 实例8

[0273] 通过混合类方法制得聚碳氧化硅配方。该配方在室温下通过46%MHF、34%TV与20%VT的相互混合制得。该先驱体配方含有0.77摩尔的氢化物、0.40摩尔的乙烯基、0.0摩尔的苯基以及1.43摩尔的甲基。每100g该先驱体配方含有以下摩尔量以及摩尔比例的Si、C

与0。

[0274]	元素	摩尔量	占“摩尔量”列总数的摩尔比例
	Si	1.43	30%
	C	1.95	40%
	O	1.43	30%

[0275] 通过计算,衍生自该配方的SiOC在C0全部除去后将含有计算得的0.53摩尔C,且具有63%C不足或63%C缺乏。

[0276] 实例9

[0277] 通过混合类方法制得聚碳氧化硅配方。该配方在室温下通过70%MHF、20%TV与10%VT的相互混合制得。该先驱体配方含有1.17摩尔的氢化物、0.23摩尔的乙烯基、0.0摩尔的苯基以及1.53摩尔的甲基。每100g该先驱体配方含有以下摩尔量以及摩尔比例的Si、C与O。

[0278]	元素	摩尔量	占“摩尔量”列总数的摩尔比例
	Si	1.53	31%
	C	1.87	38%
	O	1.53	31%

[0279] 通过计算,衍生自该配方的SiOC在C0全部除去后将含有计算得的0.33摩尔C,且具有78%C不足或78%C缺乏。

[0280] 实例10

[0281] 通过混合类方法制得聚碳氧化硅配方。该配方在室温下通过95%MHF与5%TV的相互混合制得。

[0282] 实例11

[0283] 图11所示为用于生长SiC晶体与晶体结构的装置的剖面示意图。气相沉积设备1700具有与多个不同加热元件(例如1702)相联(例如热相联、传递电磁能、环绕)的容器1701。该加热元件被设置及操作为提供至少两个不同的温度区:A区1702a与B区1702b。容器1701内有聚合物衍生的陶瓷1703,其为Si与C的来源。此外,容器1701内有晶体生长出的起始制品1704。

[0284] 因此,总的来说该聚合物衍生的陶瓷1703在A区1702a中被加热至某温度以使SiC升华,该温度通常高于约2,000℃。SiC蒸气继而升入B区1702b中,B区1702b温度较A区1702a低。该SiC蒸气在起始制品1704上沉积为SiC。

[0285] 需理解的是,该设备1700为对教导的阐明,其被很大程度地简化,以使得商业与工业设备可具有额外的组件,例如控制系统、监控器、气体处理设备等,且可具有不同的设置。这些额外的组件与不同的设置,以及基于本发明说明书教导而进行的可能的改进,对于该领域普通技术人员而言都是可轻易理解的。

[0286] 实例11a

[0287] 在气相沉积设备1701内,聚合物衍生的陶瓷1703为高纯度SiOC。A区逐渐升温且保持一定温度,以将该SiOC转变为SiC,以及使SiC升华且在起始制品1704上形成SiC晶体。

[0288] 实例11b

[0289] 在本实例中,起始制品1704为晶种,且A区中由聚合物衍生的SiC沉积的SiC形成了

α 单晶体梨形晶。该梨形晶继而通过切片形成聚碳氧化硅衍生的SiC晶片。

[0290] 实例11c

[0291] 在本实例中,起始制品1704为Si基底,且A区中聚合物衍生的SiC沉积于该基底上,形成了该Si基底上的聚碳氧化硅外延层。

[0292] 实例11d

[0293] 在气相沉积设备1701内,聚合物衍生的陶瓷1703为高纯度SiOC,且具有6个9的纯度。A区逐渐升温且保持一定温度,以将该SiOC转变为SiC,以及使SiC升华且在起始制品1704上形成SiC晶体。

[0294] 实例11e

[0295] 在气相沉积设备1701中,聚合物衍生的陶瓷1703为高纯度SiOC,且含有少于20ppm的Al。A区逐渐升温且保持一定温度,以将该SiOC转变为SiC,以及使SiC升华且在起始制品1704上形成SiC晶体。

[0296] 实例11f

[0297] 在气相沉积设备1701中,聚合物衍生的陶瓷1703为高纯度聚碳氧化硅衍生的SiC,且含有少于20ppm的Al。SiC升华以在起始制品1704上形成SiC晶体,该SiC晶体为晶种。

[0298] 实例12

[0299] 气相沉积设备1701为热壁反应器(hot wall reactor)。

[0300] 实例13

[0301] 气相沉积设备1701为多片式反应器(multiwafer reactor)。

[0302] 实例14

[0303] 气相沉积设备1701为烟囱式反应器(chimney reactor)。

[0304] 实例15

[0305] 一种长度约1英寸且直径约4英寸的聚碳氧化硅衍生的SiC的梨形晶。该梨形晶为 α 型且实质上不含微管。该梨形晶含有少于100、少于10,以及优选地不含微管。

[0306] 实例15a

[0307] 一种具有低于 $10/\text{cm}^2$ 、低于 $5/\text{cm}^2$ 、低于 $<1/\text{cm}^2$,低于 $0.5/\text{cm}^2$,以及最优选地低于 $0.1/\text{cm}^2$ 的微管密度的聚碳氧化硅衍生的SiC的梨形晶。

[0308] 实例16

[0309] 一种制备自聚碳氧化硅衍生的SiC的金属半导体场效应晶体管(metal-semiconductor filed effect transistor,MESFET)。该MESFET被加入到化合物半导体器件中,其在45GHz频率范围内工作。

[0310] 实例17

[0311] 一种制备自聚碳氧化硅衍生的SiC的金属半导体场效应晶体管(MESFET)。该MESFET被加入到蜂窝基站(cellular base station)的部件中。

[0312] 实例18

[0313] 一种长度约2英寸且直径约4英寸的聚碳氧化硅衍生的SiC的梨形晶。该梨形晶被掺杂以形成用于半导体器件的p晶片。

[0314] 实例19

[0315] 一种长度约2英寸且直径约4英寸的聚碳氧化硅衍生的SiC的梨形晶。该梨形晶被

掺杂以形成用于半导体器件的n晶片。

[0316] 实例20

[0317] 图12所示为用于生长SiC晶体与晶体结构的装置的剖面示意图。气相沉积设备1800具有与热源1802相联的容器1801。该热源,以及该容器与热源,可为本发明说明书中所描述或本技术领域中所知的任何组装。该热源被设置及操作为提供至少两个不同的温度区:A区1802a与B区1802b。该容器1801内有聚合物衍生的陶瓷1803,其为Si与C的来源。该聚合物衍生的陶瓷1803为根据实例14的被固化并转变为SiC的实例6中的聚碳氧化硅。此外,该容器1801内有晶体生长出的起始制品1804。

[0318] 因此,总的来说该聚合物衍生的陶瓷1803在A区1802a中被加热至某温度以使SiC升华,该温度通常高于约2,400℃。SiC蒸气继而升入B区1802b中,B区温度较A区低。该SiC蒸气在起始制品1804上沉积为SiC。

[0319] 需理解的是,该设备1800为对教导的阐明,其被很大程度地简化,以使得商业与工业设备可具有额外的组件,例如控制系统、监控器、气体处理设备等,且可具有不同的设置。这些额外的组件与不同的设置,以及基于本发明说明书教导而进行的可能的改进,对于该领域普通技术人员而言都是可轻易理解的。

[0320] 实例21

[0321] 图13所示为用于生长SiC晶体与晶体结构的装置的剖面示意图。气相沉积设备1900具有与热源1902相联的容器1901。该热源,以及该容器与热源,可为本发明说明书中所描述或本技术领域中所知的任何组装。该热源被设置及操作为提供至少两个不同的温度区:A区1902a与B区1902b。该容器1901内有聚合物衍生的陶瓷1903,其为Si与C的来源。该聚合物衍生的陶瓷1903为根据实例15的被固化并转变为SiC的实例7中的聚碳氧化硅。此外,该容器1901内有晶体生长出的起始制品1904。

[0322] 因此,总的来说该聚合物衍生的陶瓷1903在A区1902a中被加热至某温度以使SiC升华,该温度通常高于约2,500℃。SiC蒸气继而升入B区1902b中,B区温度较A区低。该SiC蒸气在起始制品1904上沉积为SiC。

[0323] 需理解的是,该设备1900为对教导的阐明,其被很大程度地简化,以使得商业与工业设备可具有额外的组件,例如控制系统、监控器、气体处理设备等,且可具有不同的设置。这些额外的组件与不同的设置,以及基于本发明说明书教导而进行的可能的改进,对于该领域普通技术人员而言都是可轻易理解的。

[0324] 实例22

[0325] 由本发明说明书中配方所提供且具有至少约5个9,以及优选地具有至少约6个9的纯度的超高纯SiOC,在美国5,180,694号专利中所公开并教导的工序中被用于制备透明SiOC制品。上述专利的所有公开物均以参考的形式引入本申请。

[0326] 实例23

[0327] 由本发明说明书中配方所提供且具有至少约5个9,以及优选地具有至少约6个9的纯度的超高纯SiOC,被用于制备SiOC层与制品表面涂料,以及被用于在美国8,981,564号专利中所公开并教导的工序中。

[0328] 实例24

[0329] 由本发明说明书中配方所提供且具有至少约5个9,以及优选地具有至少约6个9的

纯度的超高纯SiOC,被用于制备SiOC层与制品表面涂料,以及被用于在美国8,778,814号专利中所公开并教导的工序中。

[0330] 实例25

[0331] 具有6个9,以及优选地具有7个9的纯度的聚碳氧化硅衍生的SiC或序列号为14/864,539 (美国公开号2016/0208412)、14/864,125 (美国公开号2016/0207782) 以及PCT/US2015/051997 (公开号W0 2016/049344) 的专利申请中所公开并教导使用的SiOC在该实例中被使用,例如作为在公开号为2013/0255568的美国专利申请所公开的装置与工序中的晶种、起始晶体、源材料、生长物料、沉积物料或原材料,该专利的所有公开物均以参考的形式引入本申请。

[0332] 一种通过升华制备具有大于100mm的直径的碳化硅单晶体的方法包括以下步骤:制备由碳化硅与碳化硅原材料制得的晶种基底(seed substrate);通过使碳化硅原材料升华,使碳化硅单晶体在晶种基底的生长面上进行生长。其中,在碳化硅单晶体生长的步骤中,碳化硅单晶体在晶种基底的生长面上的最大生长速度大于其在碳化硅原材料表面的最大生长速度。因此,当生长出具有大于100mm的直径的碳化硅单晶体时,本实施例可提供一种可获得碳化硅单晶体厚膜的制备碳化硅单晶体的方法。

[0333] 本实施例的一种制备碳化硅单晶体的方法针对的是通过升华制备具有大于100mm的直径的碳化硅单晶体,该方法包括以下步骤:制备由碳化硅与碳化硅原材料制得的晶种基底;通过使碳化硅原材料升华,使碳化硅单晶体在晶种基底的生长面上进行生长。其中,在碳化硅单晶体生长的步骤中,碳化硅单晶体在晶种基底的生长面上的最大生长速度大于其在碳化硅原材料表面的最大生长速度。

[0334] 上述使用晶种基底与碳化硅原材料的制备步骤根据图1进行。具体地,碳化硅原材料7被置于坩埚20中。晶种基底3被置于面向碳化硅原材料7的位置。晶种基底3由晶种底座4固定。晶种基底3由碳化硅单晶体制得。晶种基底3的生长面6为平面。生长面6可为具有大约为8°内的倾斜角的平面。由于本实施例与制备具有大于100mm的直径的碳化硅单晶体的方法相应,晶种基底3的直径同样大于100mm。

[0335] 优选地,在碳化硅单晶体生长的步骤中,在晶种基底上生长出的碳化硅单晶体的最大高度超过20mm。更优选地,该高度超过50mm。图1所示的碳化硅单晶体制备装置实施例的更进一步的实施例将根据图2进行表述。

[0336] 根据本实施例的碳化硅单晶体制备装置10针对的是通过升华生长出具有大于100mm的直径的碳化硅单晶体。制备装置10主要包括一个坩埚20、一个加热器2以及一个空心部件5。

[0337] 坩埚20由碳制得。碳化硅原材料7被置于坩埚20内。晶种基底3被置于面向碳化硅原材料7表面8的位置。晶种基底3由晶种底座4固定。底座4由坩埚20的盖部12固定。

[0338] 围绕着坩埚20的侧壁13提供有加热器2,以对置于坩埚20内的碳化硅原材料7进行加热。优选地,加热器2被设置为覆盖坩埚20的整个底部11。加热器2可为感应加热型(induction heating type) 加热器,或电阻加热型(resistance) 加热器。

[0339] 空心部件5为中空。空心部件5被提供以从坩埚20底部11的中部上端面朝晶种基底3延伸。空心部件5被碳化硅原材料7包围。优选地,空心部件5被嵌入碳化硅原材料7中。空心部件5的高度低于碳化硅原材料7的。此外,加热器2被置于空心部件5的下方。由于空心部

件5为中空,中心区域周围的碳化硅原材料7的表面可有效地被辐射加热。因此,这使得碳化硅原材料的温度分布(temperature distribution)减小。可选地,坩埚20在中心区域可具有形为朝向晶种基底3突出的底部,而非空心部件5。

[0340] 坩埚20的底部11的厚度优选地为大于10mm。更有选地,该厚度大于或等于20mm。相应地,坩埚20的底部11可通过具有较碳化硅更高的导热系数的碳的热传导进行加热。继而,碳化硅单晶体生长步骤得以进行。具体地,通过对置于坩埚20内的碳化硅原材料7进行加热,使碳化硅原材料升华。升华后的原材料气体于晶种基底3的生长面6上重结晶,借此,碳化硅单晶体在生长面6上生长。

[0341] 若需生长出更大尺寸的碳化硅单晶体,所使用的坩埚20的内径须同样增加。若坩埚20的内径增加,从置于坩埚20外侧的加热器2至碳化硅原材料7表面8的中心“b”(即面向晶种基底3中心“a”的碳化硅原材料7表面8的区域)的距离则变长。因此,由于碳化硅原材料7表面8中心“b”周围的区域无法即时加热,碳化硅原材料7的温度分布将增大。

[0342] 若碳化硅原材料7表面8中心“b”周围的温度变得相对较低,升华后的碳化硅气体将于碳化硅原材料7表面8重结晶。因此,碳化硅晶体将同样在碳化硅原材料7表面8生长。若碳化硅晶体在碳化硅原材料7表面8生长,可供碳化硅单晶体在晶种基底3的生长面6上生长的空间将变小,这为生长出碳化硅单晶体厚膜造成困难。

[0343] 根据本实施例的制备碳化硅单晶体的方法,碳化硅单晶体在晶种衬底3的生长面6上的最大生长速度大于其在碳化硅原材料7表面8的最大生长速度。因此,若生长出具有大于100mm的直径的碳化硅单晶体,则可获得碳化硅单晶体厚膜。此外,碳化硅晶体在碳化硅原材料7表面8的生长速度可被提高。另外,由于碳化硅晶体在碳化硅原材料7表面8的生长可被压制,晶种基底3上的碳化硅单晶体生长环境的变化可减小。相应地,碳化硅单晶体中晶体缺陷的发生可被减少。

[0344] 根据本实施例的制备碳化硅单晶体的方法,在生长出碳化硅单晶体的步骤中,碳化硅原材料的升华是通过对碳化硅原材料7表面8上面向晶种基底3中心的区域进行辐射加热而进行的。相应地,碳化硅原材料7的温度分布可被减小。因此,可通过压制碳化硅晶体在碳化硅原材料7上的生长,在晶种基底3上生长出碳化硅单晶体厚膜。

[0345] 本实施例的制备碳化硅单晶体的方法是由通过空心部件5对碳化硅原材料加热而实施的。相应地,可通过辐射对中心区域周围的碳化硅原材料7表面8进行更高效的加热,这可使碳化硅原材料7的温度分布减小。因此,可通过压制碳化硅晶体在碳化硅原材料7上的生长,在晶种基底3上生长出碳化硅单晶体厚膜。

[0346] 实例26

[0347] 6个9纯,以及优选地7个9纯(也可为更高纯度)聚碳氧化硅衍生的SiC或序列号为14/864,539(美国公开号2016/0208412)、14/864,125(美国公开号2016/0207782)以及PCT/US2015/051997(公开号W0 2016/049344)的专利申请中所公开并教导使用的SiOC在该实施例中被使用,例如作为在8,216,369号美国专利所公开的装置与工序中的晶种、起始晶体、源材料、生长物料、沉积物料或原材料,该专利的所有公开物均以参考的形式引入本申请。

[0348] 碳化硅(SiC)所具有的独特的电学性质使其可作为制造最新的、以高频、高电压、高电流密度以及在严苛条件中工作的半导体器件的合适材料。这许多这类器件中,碳化硅被利用为供半导体器件结构通过外延、光刻(photolithography)与金属化

(metallization)方法形成的基底。根据器件的设计,该基底须具有特定的电性参数,例如导电类型与电阻率。以高频与微波频(射频器件)工作的器件要求使用具有非常高电阻率的半绝缘(SI)基底,而例如大功率转换器件等其他器件则需使用低电阻率n型与p型基底。

[0349] 目前,SiC单晶体通过称为物理气相输运(PVT)的升华技术进行工业规模的生长。图3为现有相关技术中PVT装置的布置的示意图。在PVT中,碳化硅(SiC源)的多晶体颗粒被装载于生长容器32的底部上,且SiC晶种被34附于生长容器32的顶部。优选地,生长容器32由一种不与SiC或加入的任何掺杂物反应(在下文中讨论)的材料制得,例如石墨(graphite)。装载后的生长容器32被排空,由惰性气体充满至所需的特定压强且通过至少一个加热元件33(例如射频线圈)加热至生长温度,例如1,900℃与2,400℃之间。生长容器32被加热至产生纵向温度梯度,这使得SiC源31的温度高于SiC晶种34的温度。在高温中,SiC源31的碳化硅升华,向蒸气相释放出连续的挥发性分子种类。这些气体分子种类中最丰富的为Si、Si₂C与SiC₂。在温度梯度的驱使下,这些气体分子被运输至SiC晶种34且在其表面凝结,使得SiC单晶体35在SiC晶种34上生长。该领域的现有技术相关专利包括6,805,745、5,683,507、5,611,955、5,667,587与5,746,827号美国专利;以及Re.34,861,上述专利都以参考的形式引入本申请。

[0350] 可被半导体材料领域的普通技术人员理解的是,在不通过称为掺杂的工序向SiC基底中加入特定杂质的情况下,制备带有所需电学性质的SiC基底是不可能的。在碳化硅中,化学键非常强,且杂质的固相扩散非常慢,以至于体块的掺杂过程只能在晶体生长阶段完成,此时掺杂元素(掺杂物)被直接加入生长中的SiC晶体35的晶格。

[0351] 作为在SiC生长过程中进行掺杂的具体例子,n型SiC晶体是通过向生长容器32气氛中添加少量气态氮(N₂)而制备的。带有高度均一的电学性质的氮掺杂(Nitrogen-doped)SiC单晶体可通过在生长过程中保持合适的N₂分压而直接生长。

[0352] 除氮掺杂晶体外,在包括半绝缘、p型与磷掺杂n型晶体的其他SiC晶体中获得均一的电学性质要困难得多,因其掺杂化合物为固态而非气态。钒是一种特别重要的掺杂物,其被用于制备高电阻率半绝缘SiC晶体。铝则是另一种被用于p型导电晶体生长的重要掺杂物。其他固态掺杂物包括硼、磷、重金属与稀土元素。

[0353] 使用固态掺杂物的现有SiC晶体掺杂技术是通过直接向SiC源31掺和少量杂质而得到实施的。例如,钒可以单质钒、碳化钒或硅化钒的形式被引入;铝可以单质铝、碳化铝或硅化铝的形式被引入;其他合适的固态掺杂物,例如硼或磷,也可相似地以单质、碳化物或硅化物的形式被引入。掺杂化合物的物理形式可为粉末状、小块状或片状。

[0354] 在SiC晶体35升华物的生长过程中,SiC源31与被直接掺和的掺杂物之间发生有多步化学反应。这些反应以数阶段的形式进行,且产生了中间化合物(intermediary compounds)。对于钒掺杂,热力学分析显示,SiC与钒掺杂物(单质、碳化物或硅化物)之间反应的产物取决于SiC的化学计量,也就是说,当SiC源31为Si富含且其组合物达到SiC与Si之间的双相平衡(two-phase equilibrium),则很有可能产生硅化钒(VSi₂);当SiC源31为C富含且其组合物达到SiC与C之间的双相平衡,则很有可能产生碳化钒(VC_x)。

[0355] 已知地,刚合成的SiC源31典型地为硅富含。由于SiC升华物具有不一致性,该硅富含SiC源31逐渐变为碳富含。该SiC源31的化学计量变化在升华生长的过程中可引起以下顺序的反应:

[0356] 在生长的起始阶段中, SiC源31为硅富含, 钒掺杂物与SiC之间的反应产生硅化钒 VSi_2 ; 随着生长的进行与SiC源31的碳富含化, 硅化钒转变为碳硅化中间物 VC_xSi_y ; 在生长的最终阶段中, SiC源31为碳富含, 碳硅化钒转变为碳化钒 VC_x 。物理气相输运系统包括一个装有源材料的生长腔室与一个间隔放置的晶种, 以及至少一个具有至少一个在其内部与外部之间延伸的毛细管(capillary)的囊器, 其中所述囊器的内部装有掺杂物。各囊器被安装于生长腔室内。通过在安装有囊器的生长腔室中进行的生长反应, 可使用源材料在晶种上形成晶体, 其中所形成的晶体掺杂有掺杂物。

[0357] 根据图4, 空间均一性与受控掺杂这样的优势是通过使用延时释放囊器44实现的, 其载有稳定形式的固态掺杂物, 且被置于生长容器32内(参见图3)。囊器44优选地由惰性材料制得, 该惰性材料既不与SiC, 也不与掺杂物反应。对于大多数应用而言, 致密且低孔隙度的石墨为囊器44的优选材料。其他可能的材料包括难熔金属、其碳化物与氮化物。然而, 这不应理解为对该实施例的限制。

[0358] 囊器44包括一个紧盖45, 所述紧盖45包括一或多个校准后的通孔或具有预定直径与长度的毛细管46。除需能装入生长容器32中且不限制朝SiC晶种34移动的蒸气的流速, 囊器44的尺寸不受限制。

[0359] 在合适的时候, 囊器44被装载以适量的固态掺杂物47。掺杂物47必须为不与囊器44组成材料反应的稳定化学形式, 或为可与囊器44组成材料反应产生稳定化合物的化学形式。对于大多数实际应用而言, 固态掺杂物的优选形式为: (1) 单质形式; (2) 碳化物与 (3) 硅化物。然而, 这不应理解为对该实施例的限制。

[0360] 在SiC晶体35的升华生长过程中, 囊器44被置于生长容器32内。

[0361] 在一个实施例中, 如图5a所示, 单个囊器54被置于的SiC源的上表面且靠近生长容器52轴线。在另一个实施例中, 如图5b所示, 数个囊器54被置于SiC源的上表面且靠近生长容器52的侧壁。在另一个实施例中, 如图5c所示, 囊器54被埋入形成SiC源的材料中。

[0362] 囊器54的工作原理是基于已知的隙流(effusion)现象, 即蒸气从密封容器中通过小孔的缓慢溢出。在高温中, 囊器内掺杂物的蒸气压迫使蒸气通过各毛细管溢出。若各毛细管的剖面足够小, 囊器内掺杂物的蒸气压与平衡态数值之间不存在实质上差异。

[0363] 隙流定律是众所周知的, 并且, 当生长条件(温度、惰性气体的蒸气压、囊器54中所含物质的挥发性)已知时, 可轻易计算出从囊器54中通过各毛细管溢出的掺杂物分子的溢出量。因此, 各毛细管的尺寸与毛细管的数量可被裁定, 以获得用于SiC晶体生长的稳定、控制良好的从囊器54中溢出的掺杂物蒸气的溢出量。

[0364] 对于相对较低的掺杂量级, 可使用带有单个毛细管的囊器54(见于图5a所示的实施例)。对于相对较高的掺杂量级或多种掺杂物的掺杂, 则可使用多个囊器54(见于图5b所示的实施例), 或带有多个毛细管的囊器54。对于特殊目的, 例如可编程或延迟掺杂, 则可使用一或多个延时释放囊器54, 该囊器54被埋入SiC源的深处(见于图5c所示的实施例)。

[0365] 根据SiC掺杂的现有技术, 少量掺杂物被直接掺和入SiC源材料, 这引起了掺杂物与SiC源之间的化学反应。这些反应, 连同SiC源材料的化学计量的变化, 可导致掺杂物分压的逐渐改变。因此, 现有掺杂技术可在晶体中产生起始的高浓度掺杂物, 而随着SiC晶体长度的增加, 掺杂物的浓度下降。根据现有技术所生长出的晶体在最先生长出的部分具有过高掺杂度, 而其在后来生长出的部分中的掺杂度却不足。其中, 最先生长出的部分的掺杂程

度非常高,以至于在晶体块中形成了第二相沉淀物,这导致了晶体缺陷的产生。

[0366] 本实施例通过在晶体生长过程中使用一或多个延时释放囊器对SiC晶体进行掺杂,消除了现有技术中所存在的问题。本实施例具有两个明显的优点:

[0367] 首先,本实施例避免了掺杂物与SiC源之间的直接接触。这是通过将掺杂物置于由惰性材料制成的囊器内部实现的。

[0368] 其次,本实施例提供了对掺杂物浓度进行精准控制的方法。该方法是通过选择囊器数量、毛细管数量与尺寸以及生长容器内各囊器的位置而实现的。

[0369] 本实施例提供了以下相对于现有技术的技术优势:首先,本实施例避免了掺杂物与SiC源之间的直接接触,继而避免或消除了与掺杂物和SiC源之间的化学反应相关联的中间过程;其次,本实施例提供了对掺杂物朝向SiC晶种流量进行精准控制的方法。以上技术优势可帮助制备出精确且均一掺杂的SiC晶体。

[0370] 精确且空间均一化掺杂的直接好处是可制备出带有空间均一性与可控电学性质的SiC晶体。除优良的电学性质外,本实施例避免或消除了杂质沉淀与相关缺陷的产生,提升了所制备的SiC晶体的品质。

[0371] 特别地,对于钒掺杂SiC晶体,本实施例的应用将可用的上等SiC晶片的产量增加50%。这最终将降低成本,并提升收益。

[0372] 本实施例可被应用于钒掺杂半绝缘6H-SiC单晶体的生长。然而,这不应被理解为本实施例的限制,因为可预期本实施例还可被应用于掺杂以合适掺杂物的4H-SiC,3C-SiC或15R-SiC单晶体的生长。在实例2和3中,使用了由纯致密石墨制得的延时释放囊器。SiC生长工序的所有其他参数,例如温度、压强、温度梯度等,与用于制备SiC晶体的现有生长技术中的参数是一致的。

[0373] 实例27

[0374] 6个9纯,以及优选地7个9纯(也可为更高纯度)聚碳氧化硅衍生的SiC或序列号为14/864,539(美国公开号2016/0208412)、14/864,125(美国公开号2016/0207782)以及PCT/US2015/051997(公开号W0 2016/049344)的专利申请中所公开并教导使用的SiOC在该实施例中被使用,例如作为在8,512,471号美国专利所公开的装置与工序中的晶种、起始晶体、源材料、生长物料、沉积物料或原材料,该专利的所有公开物均以参考的形式引入本申请。超高纯SiC材料极大地改进了8,512,471号专利中的工序与装置,这通过的是改良或直接免去该专利中为除去硼与其他杂质所使用的方法及装置。

[0375] 在碳化硅的物理气相输运生长技术中,本实施例将一种碳化硅粉末与一种碳化硅晶种引入至物理气相输运生长系统中,且将卤化硅烷(halosilane)气体单独地引入该系统中。所述碳化硅粉末、卤化硅烷以及晶种被加热,以推进碳化硅在所述晶种上进行物理气相输运生长,以及生长系统中卤素与化学元素之间的化学转化。

[0376] 物理气相输运(PVT)是最常见的用于SiC晶体生长的升华技术。图6为常用PVT布置的示意图。通常地,晶体生长是在一个石墨坩埚61中进行的,该石墨坩埚61由一个石墨盖62密封,且载有一个升华源63与一个晶种64。通常地,多晶体SiC源63被置于坩埚61的底部,且SiC晶种被置于坩埚61的顶部。该晶种64通常通过使用粘合剂或其他手段直接被安装于坩埚盖62。坩埚61被加热至生长温度,通常在2,000°C与2,400°C之间,此时源63蒸发且以挥发性分子种类Si₂C、SiC₂与Si的形式填充坩埚61。在生长过程中,源63的温度保持高于晶种46

的温度。该温度差迫使蒸气从源63迁移至晶种64,并在晶种64上沉积以形成单晶体65。为了控制生长速度以及确保高晶体品质,PVT生长是在低压惰性气体中进行的,该气压通常在数Torr至200Torr。

[0377] 已知地,石墨的通透性取决于通过其扩散的气体的性质。石墨通常对惰性气体、氢气与氮气具有通透性,但对形成稳定碳化物的元素的通透性则远远较低。相应地,石墨对碳化硅升华过程中所形成的蒸气的通透性也非常低,例如Si、Si₂C与SiC₂。因此,常规PVT可被视为一个“封闭式”的过程,其中,除少量通过坩埚61与坩埚盖62连接处的无意溢出外,载Si (Si-bearing) 蒸气几乎不离开该坩埚。

[0378] SiC单晶体也可通过使用“开放式”过程进行生长,其中,坩埚内部与外部之间刻意建立有气体流,例如高温化学气相沉积 (High temperature chemical vapor deposition, HTCVD)、卤化物化学气相沉积 (Halide chemical vapor deposition, HCVD) 以及某些PVT改进。图7为开放式SiC生长过程的广义示意图。与封闭式升华生长过程相似的是,开放式生长过程也是在石墨坩埚71中进行,其中,源73被置于坩埚底部,且晶种74被置于坩埚顶部。在该开放式过程中所使用的石墨坩埚71被提供以一个进气口77与出气口79。可含Si先驱体、C先驱体、掺杂物以及其他气体成分的气体混合物76通过进气口77进入坩埚。进入坩埚71后,反应物在反应区78进行化学转变。该气体反应产物与源自固体源73的蒸气混合且朝晶种74移动,继而在晶种74上沉积形成单晶体75。气态副产物通过出气口79溢出。在HCVD的过程中,硅与碳先驱体以混以大量过量氢气的四氯化硅 (SiCl₄) 与丙烷 (C₃H₈) 的形式被运送至反应区78。该开放式SiC升华生长过程的主要缺点为严重的载Si蒸气的流失,其通过出气口79溢出。

[0379] 石墨作为坩埚、晶种夹持器、防热罩及其他部件的组成材料,在SiC升华生长中被广泛利用。石墨制造中所使用的起始物料(焦炭与沥青)含有硼,因此,硼始终出现在石墨中,其原子化学结合于碳原子。含卤素气氛中的高温处理被石墨制造商广泛地应用于纯化。在纯化过程中,卤素分子穿透石墨块体,与多种不同杂质反应并形成挥发性卤化物。在浓度梯度的驱使下,卤化物分子从石墨块体朝向表面扩散,并在表面被载气(carrier gas)气流吹除。通常地,石墨中金属杂质的去除较硼的去除更高效。

[0380] 按照惯例,石墨制造商用“灰分(ash content)”定义石墨的纯度,即石墨样品在氧气中燃烧后所残留的灰的量。商业可用的最高纯度石墨含有5至20ppm的灰分(按重量)。硼通过在氧气中燃烧形成挥发性氧化物;因此,石墨制造商很少指明石墨中的硼含量。使用辉光放电质谱仪(Glow discharge mass spectroscopy, GDMS)的杂质分析显示,即使是灰分最底的石墨,其硼含量通常高于0.2ppm,且在某些情况下可达1ppm。

[0381] 用于石墨纯化的熔炉通常非常大,且可容纳数公吨石墨。同炉石墨内不同物品之间的交叉污染以及来自熔炉本身的污染限制了纯化效率。因此,硼含量低于0.1ppm(按重量)的石墨在常规商业基础上是非现成的。

[0382] 常规PVT升华生长的最优化,包括向石墨坩埚的内表面施加保护性涂层,已将所生长出的SiC晶体中的硼含量降低至 $(2-3) \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。然而,为了制备出具有更高品质与优良电参数的半绝缘SiC晶体,非故意掺杂硼的含量须降低至低于 10^{16}cm^{-3} 。

[0383] 若在晶体生长过程中同时从生长坩埚中除去硼,则SiC晶体中非故意掺杂硼含量将极大地降低。据信,到目前为止,SiC晶体生长过程中的该原位(in-situ)纯化在现有技术

中是不为所知的。

[0384] SiC升华生长利用了坩埚、晶种夹持器与其他由石墨制得的部件。通常地,石墨含有可检测含量的硼杂质,其可污染生长中的晶体。为解决此问题,SiC升华生长是在动态反应性气氛中进行的,该动态反应性气氛包括一种惰性载气以及至少一种反应性气体。反应性气体气流通过进气口被供入石墨生长坩埚,且通过具有通透性的坩埚壁从坩埚中滤出。

[0385] 该气体混合物的主要反应性成分为卤化硅烷气体,优选地为四卤化硅烷(tetrahalosilane),例如四氯化硅烷(SiCl_4)或四氟化硅烷(SiF_4)。卤化硅烷添加物以0.1%至10%之间的浓度(按体积)被添加入气体混合物中,更优选地为1%至5%之间。在SiC升华生长的高温中,该卤化硅烷进行热解并形成较低卤化硅烷,例如 SiCl_3 与 SiCl_2 。热解的产物与硼反应并产生挥发性卤化硼,例如 BCl 、 BCl_2 与 BCl_3 。该含硼副产物由气体混合物气流通过通透性坩埚壁而从坩埚内除去。

[0386] 较低(卤化程度)的卤化硅烷可进攻SiC源并生长出晶体,从而引起了生长物中硅的损耗。为了降低该损耗,该气体混合物可包含少量的氢气,优选地在0.1%至3%之间(按体积)。氢气的存在改变了气相中的热力学平衡,从而减少了卤化硅烷对SiC源与晶体的化学攻击。

[0387] 生长出的晶体的特征为:非故意掺杂硼受主的浓度低于 $7 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$,且电阻率高于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0388] 本实施例公开了一种晶体生长方法,所述方法包括:(a)提供了生长腔室内的封闭生长坩埚,其中,所述生长腔室与所述生长坩埚之间设有隔热层,所述生长坩埚具有多晶体源材料以及间隔放置的晶种;(b)对所述生长坩埚的内部进行加热,以在所述源材料与所述晶种之间形成温度梯度,对所述源材料加热至升华温度,且使所述温度梯度足以将升华后的源材料运输至所述晶种上并进行沉积;以及,(c)使一种气体混合物流入所述生长坩埚,以及所述多晶体源材料与所述生长坩埚内表面之间,所述气体混合物与所述生长坩埚体内不需要的元素进行反应,以形成气态副产物,所述副产物在所述气体混合物流进所述生长坩埚的驱使下,通过所述坩埚流至所述坩埚的表面,其中所述坩埚的表面由对所述气体混合物与气态副产物具有通透性的材料形成,所述多余元素为硼,且所述气体混合物包含(i)卤代硅烷与(ii)一种惰性气体的组合。

[0389] 所述惰性气体可为氩气或氦气。

[0390] 所述卤化硅烷气体可为四卤化硅烷,其在所述气体混合物中的体积浓度在0.1%至10%之间,或在1%至5%之间。

[0391] 所述气体混合物可进一步地包含氢气,其在所述气体混合物中的体积浓度可在0.1%至3%之间。

[0392] 所述多晶体源材料可被置于一个源坩埚中,其中所述源坩埚被置于所述生长坩埚内且与所述生长坩埚的内表面相隔。所述源坩埚底部的外侧可相隔于所述生长坩埚底部的外侧放置,继而形成第一道间隙。所述源坩埚的壁的外侧可相隔于所述生长坩埚的壁的内侧放置,继而形成第二道间隙。所述气体混合物可流入所述第一与第二间隔中。

[0393] 所述气体混合物的流速可在20至200sccm之间。

[0394] 所述生长坩埚的壁的厚度可在4mm至20mm之间,或在8mm至16mm之间。

[0395] 所述生长坩埚可制备自石墨。所述生长腔室可制备自熔融石英(fused silica)。

所述隔热层可制备自多孔石墨。

[0396] 本实施例还公开了一种晶体生长方法,所述方法包括:(a)在一个生长坩埚中提供了晶种与源材料,其中,所述晶种与源材料被间隔地放置,所述生长坩埚制备自至少在局部具有气通透性的材料,所述材料包含不需存在于在所述生长坩埚中生长出的晶体中的元素;(b)加热生长腔室,以使源材料升华,并且通过所述生长腔室中的温度梯度被运输至所述晶种上进行沉积;以及,(c)在(b)进行的同时,使一种气体混合物流入所述生长坩埚中,以使所述生长坩埚内不需要的元素与所述气体混合物进行反应,且通过所述生长坩埚所至少具有的具气通透性的部分,被运输至所述生长坩埚的外侧。

[0397] 所述气体混合物可以20至200sccm之间的流速通过所述生长坩埚。

[0398] 所述源材料可被置于一个源坩埚内,其中所述源坩埚被置于所述生长坩埚内。所述源坩埚的外壁可与所述生长坩埚的内壁隔开,该间隔距离可在4mm至7mm之间。

[0399] 所述不需要的元素可为硼。所述气体混合物可为(i)卤化硅烷气体与(ii)一种惰性气体的组合。

[0400] 所述生长坩埚可包括石墨。所述源材料与所述晶种可包括SiC。

[0401] 根据图8,更具体地,碳化硅的PVT升华生长是在由石墨盖62密封的石墨生长坩埚81中进行的。优选地,坩埚81与盖82由高密度、细粒且低孔隙度石墨制得,例如可由注册商标为UCAR®(注册号1008278)的联合碳化物公司(Union Carbide Corporation of Danbury, Conn.)提供的“ATJ”,或类似。生长坩埚81载有SiC多晶体源83与非晶晶种84。源83被置于坩埚81中的较低部位,而晶种84被置于坩埚81的顶部,优选地附于坩埚盖82,如图8所示。源83被包含于薄壁石墨源坩埚83a内,该坩埚83a依靠于石墨基架83b。对于生长坩埚81、源坩埚83a与基架83b的尺寸设定,间隙810存在于源坩埚83a的壁与生长坩埚81的壁之间。优选地,该间隙810的宽度在4mm至7mm之间。

[0402] 载有源83与晶种84的生长坩埚81被置于生长站的腔室820内,且被隔热层812包围。隔热层812由轻质纤维状石墨制得,例如石墨毡或石墨泡沫。该生长站可对生长坩埚81加热至生长温度。在一个具体的实施例中,该腔室820为水冷式,且由熔融石英制得,加热是由外侧的射频(RF)线圈823实现的。内部带有电阻加热器或射频线圈的金属腔室也可被使用。

[0403] 为了开始升华生长,坩埚81被加热至生长温度,优选地在2,000°C至2,400°C之间。在生长温度中,SiC源83进行升华且以蒸气填充坩埚81,该蒸气包含Si、Si₂C与SiC₂挥发性分子。在生长过程中,源83的温度保持高于晶种84的温度,这使得蒸气从源83被运输至晶种84。在到达晶种84之后,该蒸气在晶种84表面凝结并生长出SiC单晶体85。

[0404] 在SiC单晶体85的生长过程中,一种气体混合物86被供入生长坩埚81内,其中,该气体混合物86首选通过腔室820的进气口821,继而通过生长坩埚81的进气口87。在进入生长坩埚81后,该气体混合物86经基架83b的窗口8W流入生长坩埚81壁与源坩埚83a壁之间形成的间隙810,如图8所示。

[0405] 被供入生长坩埚81内的气体混合物86包含一种惰性载气,优选地为氩气或氦气,以及一或多种反应性气体添加物。主要的反应性添加物为一种卤化硅烷气体,优选地为四卤化硅烷(SiCl₄或SiF₄)。卤化硅烷在该气体混合物中的体积浓度优选地在0.1至10%之间,且更优选地在1至5%之间。该气体混合物可含有另外一种反应性气体添加物,例如氢气,其

体积浓度优选地在0.1至3%之间。

[0406] 在生长坩埚81内,该卤化硅烷气体与硼反应并将其转化为挥发性卤化硼。这些气态硼副产物以滤过生长坩埚81的通透性壁的方式从生长坩埚81的内部被除去。其后,这些副产物在气体混合物86的流动下,通过出气口822从生长腔室820内被除去。

[0407] 在SiC升华生长条件下,硼的化学形式是不确定的。据推测,在高温中以及碳与SiC的存在下,硼的形式为单质硼蒸气,或与碳形成的化合物,又或者是与硅形成的化合物。根据普遍观点,石墨体块中所含的硼是与碳化学结合,并形成与碳化硼(B_4C)中相似的化学键。

[0408] 在SiC升华生长的高温中,该卤化硅烷添加物进行热解。四卤化硅烷的热解产生较低(卤化程度)的卤化硅烷,例如 $SiCl_4$ 热解的主要产物为 $SiCl_2$ 与 $SiCl_3$ 。热力学分析显示,与硼的化学形式无关的是,无论是单质形式或者是与碳或硅化学结合的形式,该较低的卤化硅烷将与含硼分子反应并产生挥发性卤化硼,例如 BCl 、 BCl_2 与 BCl_3 。

[0409] 氩气与氢气,以及卤化硼气体,在石墨中均具有足够的通透性。因此,可通过建立硼副产物气体穿过坩埚81通透性壁的流动,有效地去除该硼副产物气体。这可由穿过坩埚81通透性壁的载气86流动实现。如图8所示,箭头811代表卤化硼副产物随着穿过坩埚壁的载气流动被去除。

[0410] 卤化硅烷反应性添加物的另一优点是可与石墨体块中所含的硼进行反应。在滤过坩埚壁时,载气86将卤化硅烷热解产物带入石墨体块中,该热解产物在石墨体块中同与碳化学结合的硼进行反应。惰性载气86穿过坩埚壁的流动促使将挥发性卤化硼去除至生长坩埚81之外。

[0411] 在高温中,卤化硅烷热解的某些产物可进攻SiC源83且生长出晶体85。例如,较高(卤化程度)的卤化硅烷 $SiCl_3$ 可进攻SiC而产生自由碳与较低(卤化程度)的卤化硅烷 $SiCl_2$ 。该过程可导致硅从生长坩埚81中的去除、SiC源83的硅的损耗以及SiC晶体的侵蚀。为避免此现象,供入坩埚81的气体混合物含有少量的氢气。气相中氢气的存在将产生少量卤化氢($SiCl_4$ 情况下为 HCl , SiF_4 情况下为 HF),并改变热力学平衡,从而极大地减少了SiC源83与晶体85所受到的攻击。为达到该目的,该气体混合物中氢气的体积浓度优选地在0.1至3%之间。

[0412] 为了有效地去除硼,气体混合物的流速优选地在20sccm至200sccm之间。过高的流速可在坩埚81内部产生有害超压(overpressure),以及/或干扰晶体生长过程,而过低的流速则无效或导致载Si蒸气通过进气口87从坩埚81内溢出。

[0413] 坩埚壁需足够薄,以允许挥发性卤化硼通过滤出/扩散而溢出。与此同时,坩埚壁也必须不能过薄,否则其对载Si蒸气(例如 SiC_2 、 Si_2C)是完全通透的,并将导致Si从晶体生长源83中损耗。优选地,该石墨坩埚壁的厚度在4mm至20mm之间,更优选地在8mm与16mm之间。

[0414] 综上所述,硼从生长坩埚内的去除是在SiC晶体生长过程中原位进行的。为此,一种气体反应混合物通过进气口被供入所述生长坩埚内,且通过滤过通透性坩埚壁从所述坩埚内溢出。所述气体混合物包括一种惰性载气与一种卤化硅烷气体,其中,所述卤化硅烷气体优选地为 $SiCl_4$ 或 SiF_4 ,所述卤化硅烷气体在所述气体混合物中的体积浓度优选地在0.1至10%之间,更优选地在1至5%之间。更加优选地,少量氢气被加入到所述气体混合物中,

体积浓度在0.1至3%之间。高温中,所述卤化硅烷添加物进行热解。热解产物与硼进行反应,包括石墨中所含的硼。该反应产生挥发性卤化硼。随后,所述卤化硼通过滤过所述通透性坩埚壁而从所述生长坩埚内被除去,该过程由所述载气的流动协助。所述氢气添加物减少了SiC源与晶体所受的化学攻击,与生长坩埚中硅的损耗。生长出的晶体85中非故意掺杂硼受主的浓度低于 $7 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$,且电阻率高于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0415] 总的来说,前述描述公开了:

[0416] 一种SiC单晶体升华生长的过程,其中,所述生长是在动态反应性气氛中进行的。

[0417] 反应性气氛在SiC升华生长中的应用,其中,所述反应性气氛包括一种惰性载气,优选地为与反应性气体添加物混合的纯氩气或氦气。

[0418] 反应性气体添加物的应用,其中,所述反应性气体添加物包括一种卤化硅烷,优选地为 SiCl_4 或 SiF_4 。

[0419] 反应性气氛在SiC升华生长中的应用,其中,所述反应性气氛包含卤化硅烷与氢气的组合。

[0420] 反应性气氛在SiC升华生长中的应用,其中,所述卤化硅烷的体积浓度优选地在0.1至10%之间,以及更有选地在1至5%之间。

[0421] 反应性气氛在SiC升华生长中的应用,其中,所述氢气的体积浓度优选地在0.1至3%之间。

[0422] 一种在反应性气体混合物连续气流下的PVT升华生长的过程,其中,所述反应性气体混合物通过进气口进入所述生长坩埚,且通过滤过所述生长坩埚的通透性壁从所述生长坩埚内溢出。

[0423] 一种在连续气流下的PVT升华生长的过程,其中,所述连续气流的流速优选地在10sccm至200sccm之间,以及更优选地在20sccm至100sccm之间。

[0424] 一种由致密、细粒且具有低孔隙度的石墨制得的生长坩埚,其壁的厚度优选地在4mm至20mm之间,以及更优选地在8mm至16mm之间。

[0425] 一种SiC升华生长工序,其中,SiC源被包含于一个置于生长坩埚中的薄壁源坩埚中,所述生长坩埚的底面及侧壁,与所述源坩埚的底面及侧壁之间分别形成有一道间隙。所述间隙的宽度优选地在2mm至10mm之间,以及更优选地在4mm至7mm之间。

[0426] 具有浓度低于 $7 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 的非故意掺杂硼受主的4H、6H、15R以及3C多型体的SiC单晶体。

[0427] 以上所描述的方法与装置的技术优势包括:

[0428] 降低了6H与4H SiC晶体中的非故意掺杂硼受主的浓度。

[0429] 在半绝缘SiC晶体中获得了更高且更具空间均一性的电阻率;以及

[0430] 提高了每个梨形晶的半绝缘体基底的产量。

[0431] 实例28

[0432] 美国公开号6,824,611专利申请

[0433] 本实施例公开了一种为达到受控的、延伸的且可重复的具有优选多型体的高品质碳化硅生长的装置与方法,其中,所述装置利用了具有涂层的石墨坩埚,所述涂层为金属碳化物,以及优选地选自自由碳化钽、碳化铪、碳化铌、碳化钛、碳化锆、碳化钨与碳化钒所构成的组的碳化物薄涂层。

[0434] 碳化硅是半导体材料应用的长期候选物。碳化硅具有较宽的带隙 (bandgap) 与较低的介电常数 (dielectric constant), 且在远高于使其他半导体材料 (例如硅) 不稳定的温度的温度下稳定。这些特性赋予了碳化硅极佳的半导体性质。相比于产自其它常规半导体材料 (例如硅) 的器件, 由碳化硅制得的电子器件可尤其被期望于在更高的温度、速度与辐射密度中工作。

[0435] 可被熟知固相物理学与半导体行为的技术人员理解的是, 为作为制备电学器件的材料, 半导体材料必须拥有某些特定的特性。许多应用要求使用单晶体, 该单晶体在晶格中具有较低水平的缺陷, 且具有较低水平的不需要的化学与物理性杂质。杂质无法被控制的材料是无法满足电学器件的应用的。即便是在纯材料中, 晶格结构的缺陷也可使其无法被使用。

[0436] 除电学性质外, 碳化硅还拥有其他合需的物理特性。碳化硅非常坚硬, 具有 8.5 至 9.25 Mohs 的硬度, 这取决于其多型体型 (例如原子排列) 与晶向。相比之下, 钻石的硬度为 10 Mohs。碳化硅具有闪耀性, 其具有 2.5-2.71 的折光率, 这取决于其多型体型。相比之下, 钻石的折光率约为 2.4。此外, 碳化硅为坚韧且稳定的材料, 其在空气中可无损地加热至超过 2,000°C。这些物理特性使得碳化硅可作为天然产生的宝石的理想替代物。碳化硅作为宝石的用途在 Hunter 等人的 5,723,391 与 5,762,896 号美国专利中有所描述。

[0437] 相应地, 由于碳化硅的物理特性和潜在用途已被认可有一段时间, 许多研究者已提出了若干种用于制备碳化硅晶体的技术。这些技术大致上分为两大类, 虽然某些技术无法轻易地进行分类。第一类技术被称为化学气相沉积 (CVD), 其中, 反应物与气体被引入一个系统中, 且在该系统中的合适基底物上产生碳化硅晶体。

[0438] 另外一大类用于碳化硅晶体生长的技术通常指升华技术。如“升华”一词所示, 升华技术通常使用某种固体碳化硅起始物料, 该固体物料被加热直至碳化硅升华。汽化的碳化硅起始物料继而在基底物上凝结, 例如在为制备所需晶体多型体型的情况下凝结为晶种。

[0439] 最早的具备用于制备出更好晶体的实用用处的升华技术之一是由 J.A. Lely 在 1950 年代开发的, 且在 2,854,364 号美国专利中有所描述。总体而言, Lely 的技术将碳容器的内部布衬碳化硅源材料。该技术通过对容器加热至碳化硅进行升华的温度而又使升华物凝结, 在容器内衬上进行重结晶碳化硅的沉积。

[0440] 该 Lely 升华技术经数位研究者改进。Hergenrother 的 3,228,756 号美国专利 (以下称为 Hergenrother'756) 讨论了另一种升华生长技术, 该技术使用了碳化硅晶种, 其他碳化硅则在晶种表面凝结继而生长出晶体。Hergenrother'756 提出, 为促进合理的生长, 晶种必须加热至适当的温度, 通常高于 2,000°C, 加热过程中, 晶种在 1,800°C 至 2,000°C 中的停留时间被缩短至最小。

[0441] Ozarow 的 3,236,780 号美国专利 (以下称为 Ozarow'780) 讨论了另一种无种 (unseeded) 升华技术, 该技术在碳容器内使用了碳化硅内衬。Ozarow'780 尝试了在容器内的较内部碳化硅内衬与较外部碳化硅内衬之间建立径向温度梯度。

[0442] Knippenberg 的 3,615,930 号美国专利 (以下称为 Knippenberg'930) 与 3,962,406 号美国专利 (以下称为 Knippenberg'406) 讨论了生长出所需碳化硅晶体的替代方法。Knippenberg'930 讨论了在升华生长技术中得到的碳化硅晶体内生长出 p-n 结 (p-n

junctions)。根据该专利中的讨论,碳化硅是在封闭空间的惰性气体中进行加热的,该惰性气体含有一种供主型掺杂原子。掺杂材料继而从容器中被清出,且容器在一种受主掺杂物的存在下被重新加热。该技术的目的在于使相邻晶体部分具有相反的导电类型,并以此产生p-n结。

[0443] Knippenberg'406讨论了一种用于制备碳化硅的三步式工序,该碳化硅中包裹有二氧化硅内核,该内核周围为粒状碳化硅或将形成碳化硅的材料。该碳化硅与二氧化硅包裹物继而被加热。系统被加热至某温度,使二氧化硅内核周围形成碳化硅外壳,系统继而进一步地被加热以使该碳化硅外壳中的二氧化硅内核升华。最后,系统还进一步地被加热以促进额外的碳化硅在该碳化硅外壳内继续生长。

[0444] Vodakov的4,147,572号美国专利讨论了一种几何取向的升华技术,其中,固体碳化硅源材料与晶种相互平行地贴近。

[0445] Addamiano的4,556,436号美国专利(以下称为Addamiano'436)讨论了一种为在 α 型碳化硅上产生 β 型碳化硅薄膜的Lely型炉膛设备,其特征为可从2,300°C至2,700°C的升华温度快速冷却至低于1,800°C的温度。Addamiano'436指出,对于该炉膛设备,立方型(β 型)碳化硅的大块单晶体是不可用的,且碳化硅或其他例如硅或钻石等材料的生长都是非常困难的。

[0446] Hsu的4,664,944号美国专利讨论了一种用于制备碳化硅单晶的流化床(fluidized bed)技术,该技术在使用非碳化硅反应物时与化学气相沉积技术相似,但在流化床中包含碳化硅颗粒,因此又有点类似升华技术。

[0447] 西门子公司(Siemens Coproation)的3,230,727号德国(联邦共和国)专利讨论了一种碳化硅升华技术,其讨论重点为碳化硅晶种与碳化硅源材料之间热梯度的最小化。该专利建议将热梯度限制为不超过20°C每厘米(反应容器内晶种与源材料之间的距离)。该专利也建议将升华系统中的蒸气压保持在1至5毫巴,且优选地保持在1.5至2.5毫巴。

[0448] Davis的Re.34,861号美国专利(以下称为Davis'861)讨论了一种大型器件品质的碳化硅单晶体的制备方法。该专利公开了一种升华工序,该工序通过维持恒定的多型体组合物与源材料的粒度分布而得到提升。该专利还讨论了生长表面与晶种的具体制备,以及对源材料和晶种之间热梯度的控制。

[0449] Barrett的5,746,827号美国专利(以下称为Barrett'827)讨论了一种需要两个生长阶段的大直径碳化硅晶体的制备方法。其中,第一个生长阶段是等温地将晶种生长至更大的直径。第二个生长阶段是在热梯度条件下在晶种上生长出大直径梨形晶。

[0450] Hopkins的5,873,937号美国专利(以下称为Hopkins'937)讨论了一种生长4H碳化硅晶体的方法。该专利教导了一种物理气相输运(PVT)系统,其中,晶体的表面温度维持在低于约2,160°C,且PVT系统内的压力被降低,以弥补较低的生长温度。

[0451] Kitoh的5,895,526号美国专利(以下称为Kitoh'526)教导了一种用于生长出碳化硅单晶体的升华工序,其中,升华后的源材料平行地在单晶体基底表面流动。

[0452] 虽然多年来SiC晶体生产方面取得有显著进步,其在显著性商业应用方面仍需进步。例如,更快且更强大的原型器件正在被开发,这些器件需要更大的SiC晶体,该SiC晶体的品质需保持或超过目前所能达到的晶体品质。能用于制备50mm直径的SiC晶片的足够大的梨形晶已是目前商业可行的SiC生产所能达到的极限。具有良好品质的75mm直径的SiC晶

片的制备虽然可行,但尚不具备商业可行性,并且目前已有对100mm晶片的需求。许多SiC晶体生产技术无法经济且持续地生产出具有所需尺寸与品质的晶体。对此,其主要原因是SiC的化学性质。

[0453] 鉴于碳化硅升华与结晶的化学过程,已知的生长碳化硅晶体的方法都非常困难,即便是成功完成。晶体生长过程的化学计量是极其重要且复杂的,升华蒸气中的过多或过少硅或碳可导致制备出的晶体具有不想要的多型体型及缺陷(例如微管)。

[0454] 相似地,较高的工作温度(典型地高于2,100℃)以及在晶体生长系统内产生特定温度梯度的必然性造成了极大的操作困难。大多数升华系统所使用的传统石墨升华容器具有0.85至0.95量级的红外发射率(infrared emissivity),其取决于容器的表面特性。晶种对红外辐射是热敏感的。因此,由石墨容器发射的红外辐射可过度加热晶种,并因此使升华系统成功操作所必需的精准温度梯度复杂化。

[0455] 最近,Linköping大学的SiC研究组展示了一种SiC生长技术,该技术被称为高温化学气相沉积(High Temperature Chemical Vapor Deposition,HTCVD),其参考O.Kordina等人在1995年日本京都的SiC and Related Materials国际会议中展示的“High Temperature Chemical Vapor Deposition”文章;以及O.Kordina等人的69Applied Physics Letters,1456(1996)文章。在该技术中,固体硅源材料被气体(例如硅烷)替代。气态源材料的使用提高了对反应的化学计量的控制。固体碳源材料也可被气体(例如硅烷)替代;然而,该技术中所利用的碳实际上大多来自坩埚的石墨壁。理论上,该技术对持续供气的使用将允许持续且延伸的SiC梨形晶生长。不幸的是,对于梨形晶生长,该HTCVD技术尚未被证明具有商业可行性,这主要因为是该技术中的反应可破坏石墨坩埚。此外,该技术所添加的碳氢化合物气体趋向产生镶有SiC的Si飞沫,其降低了效率,且因带有Si与C而改变了系统的化学计量。

[0456] 碳化硅生长的最困难的一面为硅在高温中的反应性。硅与大多数升华工序中所使用的石墨容器反应,且如上述,该反应在某些应用中是被促进的。该反应难以控制且通常使系统中存在过多的硅或碳,而因此改变了晶体生长过程的化学计量。此外,硅对石墨容器的攻击使容器的壁凹陷继而破坏,并产生可污染晶体的碳尘。

[0457] 为尝试解决上述难题,一些研究已对升华系统中钽的存在进行了评估,例如Yu.A.Vodakov等人在1995年9月日本京都第六次碳化硅国际会议(6th International Conference on Silicon Carbide,September 1995,Kyoto,Japan)上所展示的“The Use of Tantalum Container Material for Quality Improvement of SiC Crystals Grown by the Sublimation Technique,”文章。某些研究者认为,钽可帮助维持最佳晶体生长所需的化学计量。该观点得到了一些报道的支持,即含有钽的升华容器较少受到来自反应性硅的攻击。

[0458] 在一个相关的应用中,Vodakov的W097/27350号专利(以下称为Vodakov'350)公开了一种升华技术,该技术与4,147,572号美国专利所公开的技术相似,且尝试解决硅对升华系统的结构组件进行攻击的难题。Vodakov'350描述了一种几何取向的升华技术,其中,固体碳化硅源材料与晶种相互平行地贴近。Vodakov'350使用了由固体钽制得的升华容器。Vodakov钽容器的内表面被描述为钽、硅与碳的合金。在Vodakov'350的11页第26行至12页第10行,Vodakov称该容器可抵御硅蒸气的攻击,且有助于产生结构良好的碳化硅晶体。

[0459] 然而,钽的成本问题是Vodakov所描述的使用钽容器的升华工序的缺点之一。由固体钽制得的升华容器极其昂贵,并且和所有的升华容器一样终将失灵,这使得钽容器的长期使用非常的不经济。固体钽升华容器也难以用机械制造。以物理的方式生产该容器绝非易事。最后,Vodakov'350所公开的升华工序遭受了与其他固体源升华技术中同样出现的缺乏问题,该缺乏问题使该工序无法高效地生产用于新应用的大且高品质的梨形晶。

[0460] 因此,对可提供受控的、延伸的且可重复的高品质SiC晶体生长的工序的需求是存在的。该工序中的系统必须提供可抵御来自硅的攻击的容器。该系统也应经济可用。

[0461] 图9所示的GFS系统包括一个宽广放置的坩埚910。需理解的是,该坩埚910实质上是封闭结构,与通常在SiC升华技术中所使用坩埚类型相似。本实施例参照了Barrett'827中的坩埚、Hopkins'937的生长室及Davis'861附图中所示的坩埚,这些参照仅是示范性的,而非限定本实施例的坩埚、容室或容器。这些参照也说明升华生长技术中宽泛的参数在本技术领域内也是相对熟知的。相应地,这些参照除对本实施例的特征进行描述外,将不被更具体地讨论。坩埚910总体上为圆柱形且包括圆柱形的壁911,所述圆柱形壁911具有外表面912与内表面913。所述圆柱形壁由石墨制得,且涂覆有熔点在SiC升华温度之上的材料。所述涂层材料的特征还为:对于硅和氢气在不确定温度下的化学惰性。金属碳化物,以及特别是钽、钪、铌、钛、锆、钨与钒的碳化物与其之间不同的混合物,展现了涂层所要求拥有的特性。金属氮化物,以及特别是钽、钪、铌、钛、锆、钨与钒的氮化物与其之间不同的混合物,同样展现了涂层所要求拥有的特性。此外,例如上述的金属碳化物与金属氮化物的混合物也可被用作涂层物。为方便讨论与引用,该具体描述之外的剩余物将指代金属碳化物,即便应理解的是,本实施例所讨论的概念与原理同样适用于金属氮化物涂层。

[0462] 在本实施例所描述的所有情况下,需理解的是,暴露于源材料的石墨部件是涂覆有金属碳化物涂层的。该金属碳化物涂层可由任何商业可行的涂覆工序提供,例如Ultramet公司(Ultramet Corporation of Pacoima,Calif)或Advance Ceramics公司(Advance Ceramics Corporation of Lakewood,Ohio)所使用的工序。此外,本实施例所描述的石墨部件产自具有与所选金属碳化物相同的热膨胀系数的石墨。以上的材料是商业可用的。相对相似的热膨胀系数是加热至本实施例所描述的温度的材料所需具备的。如此,该工序中的石墨与金属碳化物涂层在晶体生长过程中发生破裂的可能性将得到实质性的降低,并且,坩埚的寿命也将得到总体上的提高。

[0463] 所述圆柱形壁911放射状地封闭出一个反应区域914。外侧916与内侧同轴心源气体通道918向所述反应区域914供给源气材料。虽然所述源气体可在进入所述反应区域914之前进行混合,在所述源气体的各气体成分被加热至反应温度前对其进行相互分离有助于避免硅源气体与碳源气体发生不良副反应。所述同轴心通道在源气体进入所述反应区域914前保持源气体材料的相互分离。在一个优选的实施例中,所述外侧同轴心源气体通道916向所述反应区域914供给碳源气体,且所述内侧同轴心源气体通道918供给硅源气体。

[0464] 在典型的升华系统中,坩埚的石墨壁被用作为碳的来源。金属碳化物涂层减少了该碳源的可用性,虽然在某些特定的情况下,被涂层涂覆的石墨仍可作为碳源。相应地,大部分所需碳是由外部源所供给,例如碳源气体。合适的碳源气体包括任何可与Si反应产生SiC的碳氢化合物: C_2 至 C_8 碳氢化合物,以及特别是乙烯(C_2H_4)。碳源气体气流还可包括一或多种载气,例如He或 H_2 。

[0465] 合适的碳源气体包括任何可与可用碳反应产生SiC的气体。硅烷(SiH_4)可能是最熟知的适用硅源气体。其他适用硅源气体包括氯硅烷($\text{SiH}_4 - x\text{Cl}_x$)与三氯甲基硅烷(CH_3SiCl_3)。然而,氯硅烷需要 H_2 以进行反应。硅源气体气流还可包括一种惰性载气,例如He。

[0466] 晶种922被固定在晶种夹持器920上且降入反应区域内914。源气体在反应区域914内进行反应以产生SiC蒸气,该SiC蒸气最终沉积于晶种922表面以形成梨形晶924。据信,至少有一部分SiC先在内壁913上沉积,继而升华并在生长表面上凝结(晶种922或梨形晶924)。在大多数情况下,晶种优选为与生长出的晶体具有相同多型体型的SiC。

[0467] 源气体的组合物可保持恒定或在生长过程中根据所需的化学计量、晶体的类型与晶体生长系统的物理特性进行改变。

[0468] 可被熟知固体、液体与气体物理化学的技术人员理解的是,晶体生长在大多数情况下都优选在生长表面上进行,只要该生长表面的温度低于携带将进行凝结的分子或原子的流体(气体或液体)的温度。所述GFS系统也不例外。生长表面与源材料之间建立有热梯度。虽然该热梯度的具体规模可根据系统中的压强、所需得到的多型体型、源气体组合物等进行改变,以下总体原理还是适用于所有类型的SiC晶体生长工序,包括所述GFS系统。硅源与碳源的温度应被提高至足以使汽化物形成的温度,而晶体生长表面的温度则被提高至接近硅源与碳源的温度,但需低于该温度,且还需低于使得SiC在所使用的气压中的升华速度高于沉积速度的温度。

[0469] 如上所述,众多变量决定了系统所需的合适的温度梯度。然而经发现,如图1所示的系统在其晶种温度在约 $1,900^\circ\text{C}$ 与约 $2,500^\circ\text{C}$ 之间时可良好工作,同时,其反应区域的内壁温度较其晶种温度高约 150°C 至约 200°C 。这种系统的最大生长速度还有待确定。更高的温度已知会转化为更快的生长速度。然而,更高的温度可导致晶种升华,这改变了系统的平衡,并需要额外的源气体与其他调整。

[0470] 图1所示的GFS系统展示了制备非常大尺寸的高品质SiC晶体的能力。更重要的是,图1所示的GFS系统展示了抵御来自Si化合物的攻击的能力,该攻击可最终破坏石墨坩埚。在测试中,一个涂覆有自晶体生长期显现的30微米厚TaC涂层的石墨坩埚不受严苛环境的影响。仅数循环后,该测试坩埚中就出现了破裂,该破裂经常出现在金属碳化物涂层较为不佳的锐角转角处附近。然而,即便涂层出现了破裂,该晶体生长系统不受碳尘影响,该碳尘通常在石墨坩埚完整性遭破坏时产生。

[0471] 对该令人惊奇的性质的解释尚未被完全理解。虽然本发明的发明者不愿受任何具体理论的约束,一种可能的解释是:当无涂层的石墨遭受Si的攻击时,Si首先攻击石墨的薄弱部分,例如从颗粒边界穿透入孔隙中。该Si转变为SiC,SiC进行升华且作为挥发物被除去。最终Si完全腐蚀颗粒附近的石墨,所剩下的颗粒则变为碳尘颗粒。据信,金属碳化物涂层深入石墨孔隙中,使得Si以更均一的形式攻击石墨,而因此避免了碳尘的产生。

[0472] 令人意外地,早先涂覆有金属碳化物涂层的石墨坩埚即便在发生实质性的金属碳化物涂层脱落后,仍可抵抗碳尘的形成。相应地,在一个替代性的实施例中,GFS系统包括曾经涂覆有金属碳化物涂层的石墨坩埚,但所述坩埚经使用或其他情况后丧失了其部分或所有的金属碳化物涂层。这样的系统有能力制备出无碳尘污染的高品质SiC晶体。

[0473] 此外,图1所示的GFS系统还展示了提供能更好地控制生长系统内温度梯度的能

力。如之前所描述的,品种对红外辐射敏感,并且石墨于其表面具有约0.85至约0.95的红外发射率。相比之下,本实施例的金属化合物涂层的红外发射率仅为:ZrC的约为0.4、TaC的约为0.5、NbC的约为0.6。本实施例金属化合物涂层较低的红外发射率实质上减少了品种在晶体生长过程中所受的红外线照射,且相比无涂层石墨系统,可使品种的温度下降100℃或以上。红外线放射量的降低可从系统中除去潜在的过量热源,而因此提高了对系统内温度梯度的控制。

[0474] 该领域技术人员很容易想到的是,如上所述的金属碳化物涂覆坩埚可轻易适用于现有的SiC晶体生长系统中。对于该领域技术人员同样显而易见的是,根据本实施例的对金属碳化物涂覆坩埚的使用无需被限制在SiC升华生长中。因此,虽然本实施例提供了SiC生长、涂层与涂覆坩埚方面的特别的优势,本实施例中所描述的容室或容器可为其他材料的生长提供结构与功能上的优势,这些材料包括其他宽带隙半导体材料,例如III族氮化物,以及特别是包括氮化镓(GaN)。例如,某些研究者报道了碳与GaN中黄色荧光之间的关联,以及含铟氮化物中的非均一电学行为(Pearnton et al, GaN: Processing, Defects and Devices, 86 Applied Physics Reviews, 1 (July 1999))。对具有涂层的装置与本实施例方法的使用有利地减少了碳作为MOCVD氮化物中潜在残留杂质的可用度。

[0475] 图10展示了另一种以本实施例方法被使用的GFS系统的剖面图。其中,坩埚被宽泛地设于1010。所述坩埚1010被置于大致设于108的熔炉内。用于向SiC及其他晶体生长系统供给热量的方法与装置(例如熔炉)是为本领域技术人员所熟知的,且因此将不在本实施例中进行具体讨论。

[0476] 所述坩埚1010总体上为圆柱形且包括一个封闭出一个圆柱体型中间部1030的盖1026与底部1028。所述圆柱体型中间部1030包括一个具有顶部与底部以及内径与外径的外侧圆筒1032。所述外侧圆筒1032内径内放置有内侧圆筒1034,所述内侧圆筒1034也具有顶部与底部,以及内径与外径。所述外侧圆筒1032与所述内侧圆筒1034形成内侧1038与外侧1036同轴心气道。

[0477] 在一个优选的实施例中,圆柱体型中间部分1030还在外侧圆筒1032与盖1026之间包括至少一个间隔环1040。所述间隔环1040由内径与外径定义,其内径小于内侧圆筒1034的外径。所述间隔环1040与所述盖1026总体上分别在外侧1032与内侧1034圆筒上方定义了反应区域1042。需理解的是,所述间隔环1040为可选部件。然而,使用时,所述间隔环优选地并有本实施例的难熔金属碳化物涂层。可选地,所述外侧圆筒1032可被延伸至替代所述间隔环1040。然而,本实施例仍建议使用单个或多个间隔环,因其可提供对所述反应区域1042大小以及热梯度进行调整的弹性。在一个进一步的可选实施例中,所述间隔环1040可与其他相似形状的器件联合被使用,例如生长盘(一种带有类似文丘里管的开口的环,该开口将向上流的SiC蒸气集中)或收集盘(一种多孔板,其在允许SiC蒸气向上流的同时收集了从坩埚壁上脱落的固体颗粒)。将这些颗粒收集至热的收集盘上可使其重新升华且助力于晶体生长。

[0478] 品种1044由所述盖1026延伸入所述反应区域1042,且由品种夹持器1046与石墨杆1048固定。所述品种1044作用为供SiC梨形晶1050生长的基底。

[0479] 1052和1054两个气源与内侧和外侧同轴心气道进行流体窜槽(fluid communication),并且提供了利用于SiC晶体生长过程的硅和碳源气体。在一个优选的实施

例中,一个气源1052向所述外侧同轴心气道1036供给碳源气体,另一个气源1054向所述内侧同轴心气道1038供给硅源气体。产生SiC蒸气与所需SiC梨形晶的反应如先前描述(根据图9)进行。进气口1027被并入所述盖1026且延伸通过底部的所述晶种夹持器1046,所述进气口1027提供了气体从所述反应区域1042清除的方式。

[0480] 需进一步理解的是,先前参考的系统的相关部分(例如Davids、Vodakov等)可进行修改与改良,以加入本实施例所描述的涂覆表面、容室与系统,并且落入本实施例的系数范围内。

[0481] 实例29

[0482] 本实例使用了6个9,以及优选地7个9纯的(更高纯度的也可使用)聚碳氧化硅衍生的SiC或序列号为14/864,539(美国公开号2016/0208412)、14/864,125(美国公开号2016/0207782)以及PCT/US2015/051997(公开号W0 2016/049344)的专利申请所公开并教导的SiOC,例如作为在美国7,501,022号专利所公开并教导的装置及工序中的晶种、起始晶体、生长物料、源物料、沉积材料与原材料,该专利的所有公开内容均以参考的形式被引入到本申请中。

[0483] 实例30

[0484] 本实例使用了6个9,以及优选地7个9纯的(更高纯度的也可使用)聚碳氧化硅衍生的SiC或序列号为14/864,539(美国公开号2016/0208412)、14/864,125(美国公开号2016/0207782)以及PCT/US2015/051997(公开号W0 2016/049344)的专利申请所公开并教导的SiOC,例如作为在美国8,377,806号专利所公开并教导的装置及工序中的晶种、起始晶体、生长物料、源物料、沉积材料与原材料,该专利的所有公开内容均以参考的形式被引入到本申请中。

[0485] 实例31

[0486] 本实例使用了6个9,以及优选地7个9纯的(更高纯度的也可使用)聚碳氧化硅衍生的SiC或序列号为14/864,539(美国公开号2016/0208412)、14/864,125(美国公开号2016/0207782)以及PCT/US2015/051997(公开号W0 2016/049344)的专利申请所公开并教导的SiOC,例如作为在美国6,706,114号专利所公开并教导的装置及工序中的晶种、起始晶体、生长物料、源物料、沉积材料与原材料,该专利的所有公开内容均以参考的形式被引入到本申请中。

[0487] 实例32

[0488] 本实例使用了6个9,以及优选地7个9纯的(更高纯度的也可使用)聚碳氧化硅衍生的SiC或序列号为14/864,539(美国公开号2016/0208412)、14/864,125(美国公开号2016/0207782)以及PCT/US2015/051997(公开号W0 2016/049344)的专利申请所公开并教导的SiOC,例如作为在美国8,492,827号专利所公开并教导的装置及工序中的晶种、起始晶体、生长物料、源物料、沉积材料与原材料,该专利的所有公开内容均以参考的形式被引入到本申请中。

[0489] 实例33

[0490] 本实例使用了6个9,以及优选地7个9纯的(更高纯度的也可使用)聚碳氧化硅衍生的SiC或序列号为14/864,539(美国公开号2016/0208412)、14/864,125(美国公开号2016/0207782)以及PCT/US2015/051997(公开号W0 2016/049344)的专利申请所公开并教导的

SiOC,例如作为在美国8,329,133号专利所公开并教导的装置及工序中的晶种、起始晶体、生长物料、源物料、沉积材料与原材料,该专利的所有公开内容均以参考的形式被引入到本申请中。

[0491] 实例34

[0492] 本实例使用了6个9,以及优选地7个9纯的(更高纯度的也可使用)聚碳氧化硅衍生的SiC或序列号为14/864,539(美国公开号2016/0208412)、14/864,125(美国公开号2016/0207782)以及PCT/US2015/051997(公开号W0 2016/049344)的专利申请所公开并教导的SiOC,例如作为在美国6,0191,841号专利所公开并教导的装置及工序中的晶种、起始晶体、生长物料、源物料、沉积材料与原材料,该专利的所有公开内容均以参考的形式被引入到本申请中。

[0493] 应当指出的是,本发明无需对其创新及突破性工序、材料、表现或其他与本发明实施例相关联或为其主题的有益特性与性质,提供理论解释。尽管如此,本发明说明书中还是提供有多种不同理论以推动本领域技术。这些在本发明说明书中所公开的理论,除另加说明外,绝不限、限定或缩窄本发明的保护范围。这些理论在本发明中可能是不需要或不使用的。还需进一步理解的是,本发明可引导出新的、至此前未知的理论以解释本发明中方法、制品、材料、设备与系统的实施例的功能特性;该后来发展出的理论不限制本发明的保护范围。

[0494] 本发明说明书所公开的多种不同配方、批产品、材料、复合物、设备、系统、装置、操作活动与方法的实施例可被使用于应用SiC与Si的领域中,以及无法以可行方式应用SiC或/和Si的领域中(成本或/和表现)。此外,这些在本发明说明书中所公开的多种不同实施例可以各种不同的互相组合的形式被应用。因此,例如,由本发明说明中的这些多种不同实施例所提供的配置可以相互组合的形式被应用;以及,本发明的保护范围不被限定为某个特定实施例、配置或某个特定实施例、实例或附图中实施例所公开的设置。

[0495] 本发明在不脱离其教导或必要特性的情况下,可表现为本申请公开外的其他形式。以上被描述的实施例应被视为对本发明的阐明而非对本发明保护范围的限定。

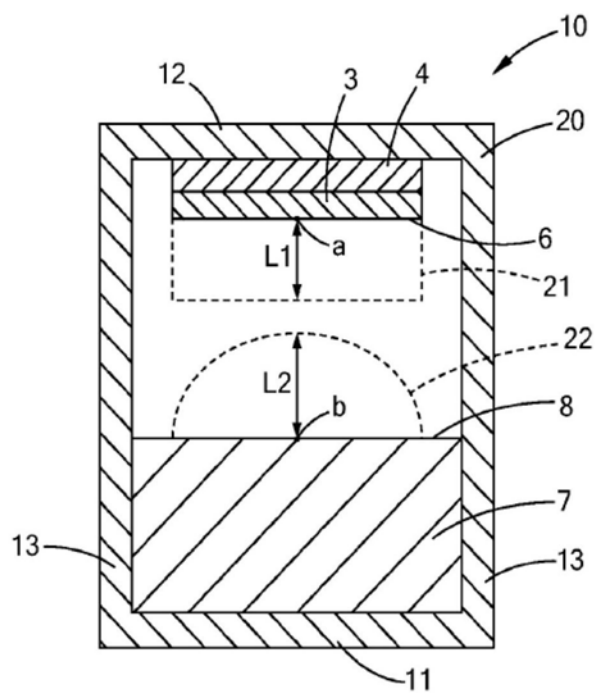


图1

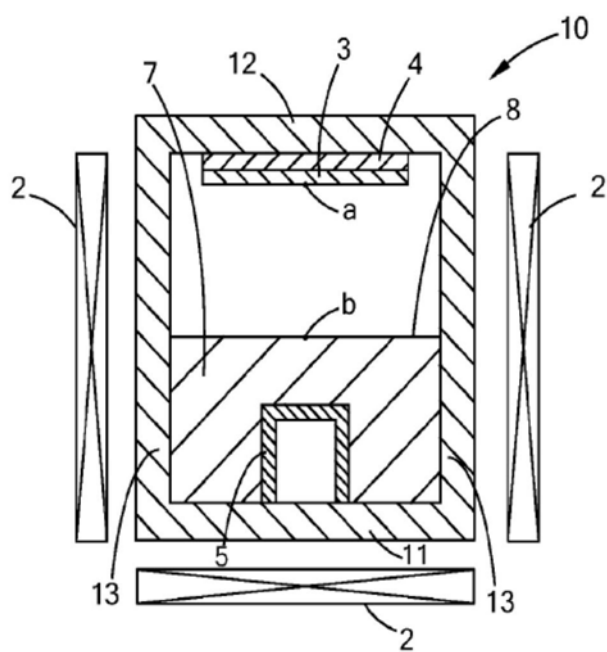


图2

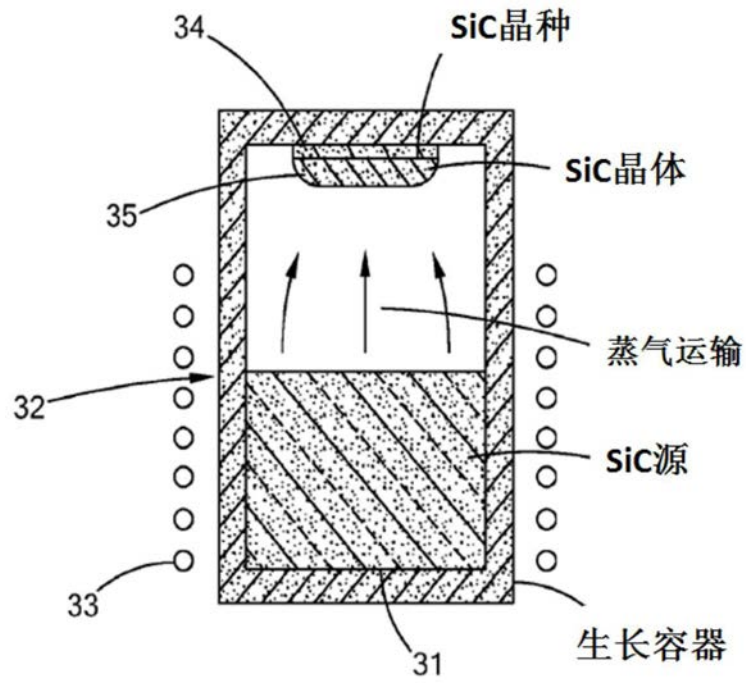


图3

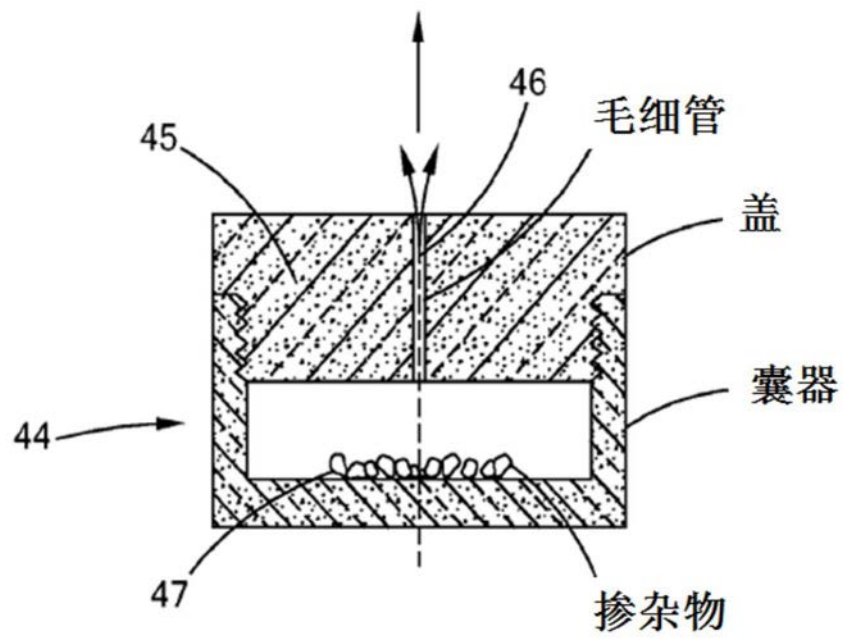


图4

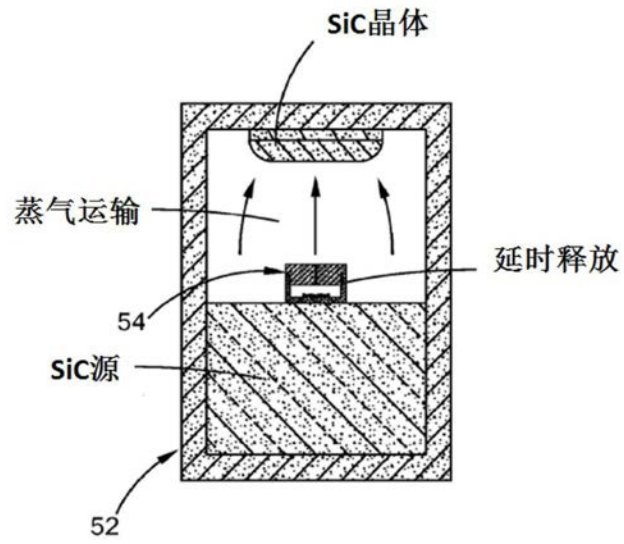


图5a

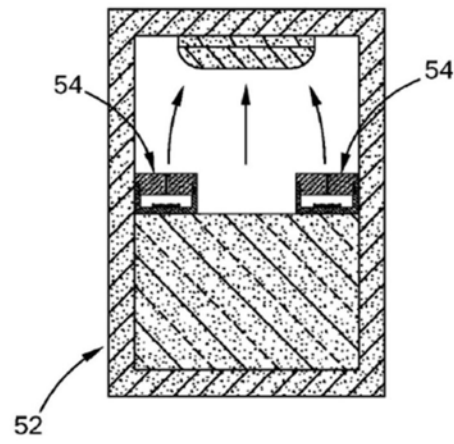


图5b

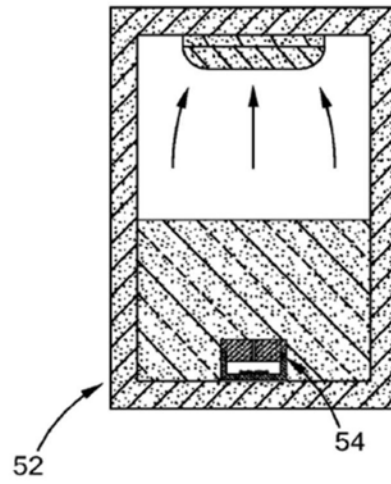


图5c

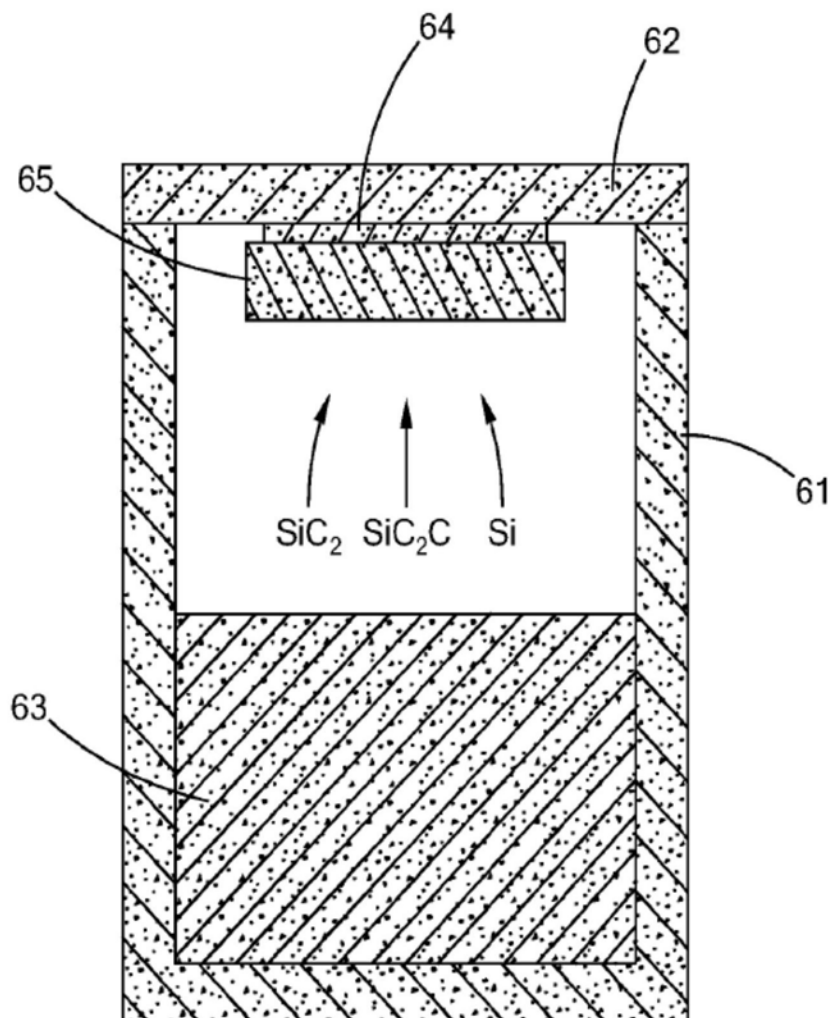


图6

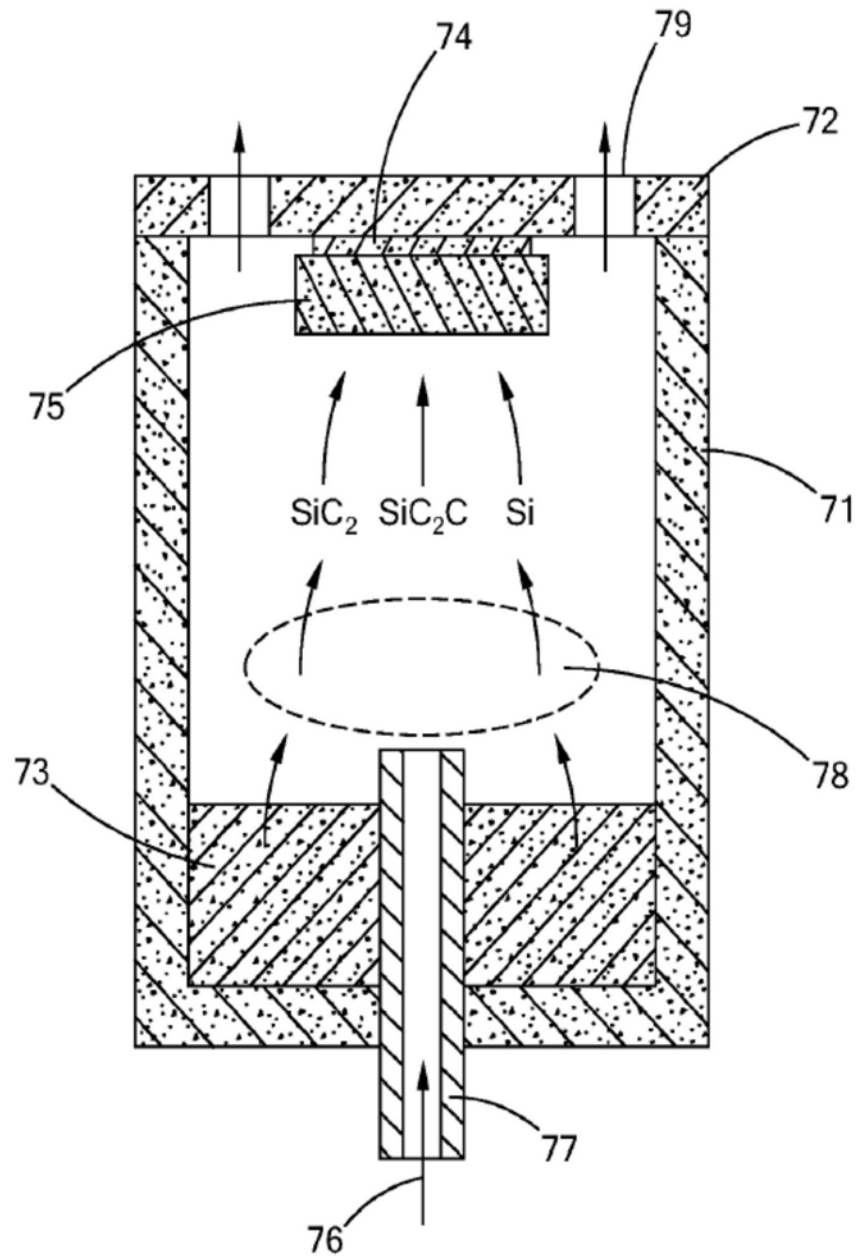


图7

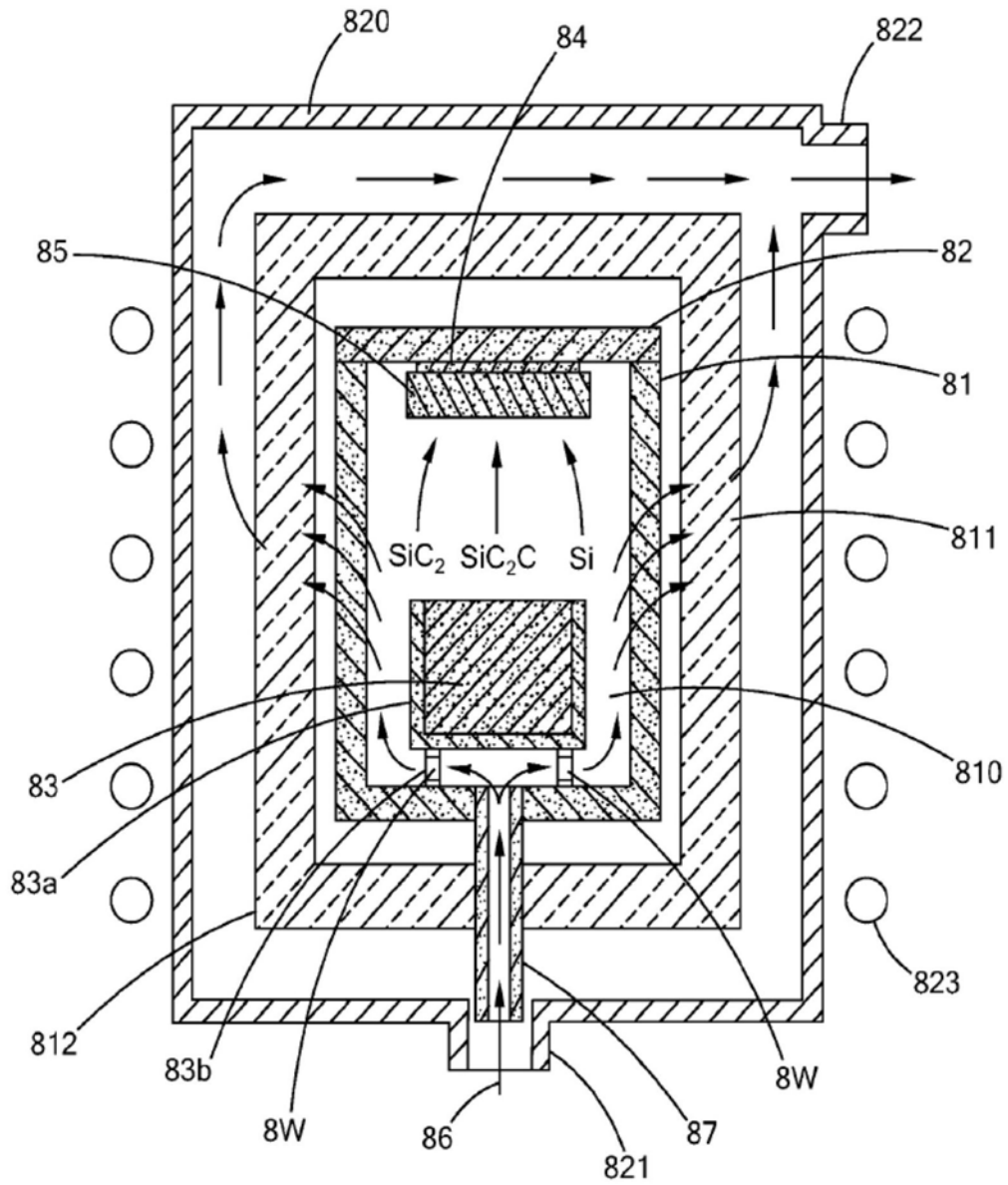


图8

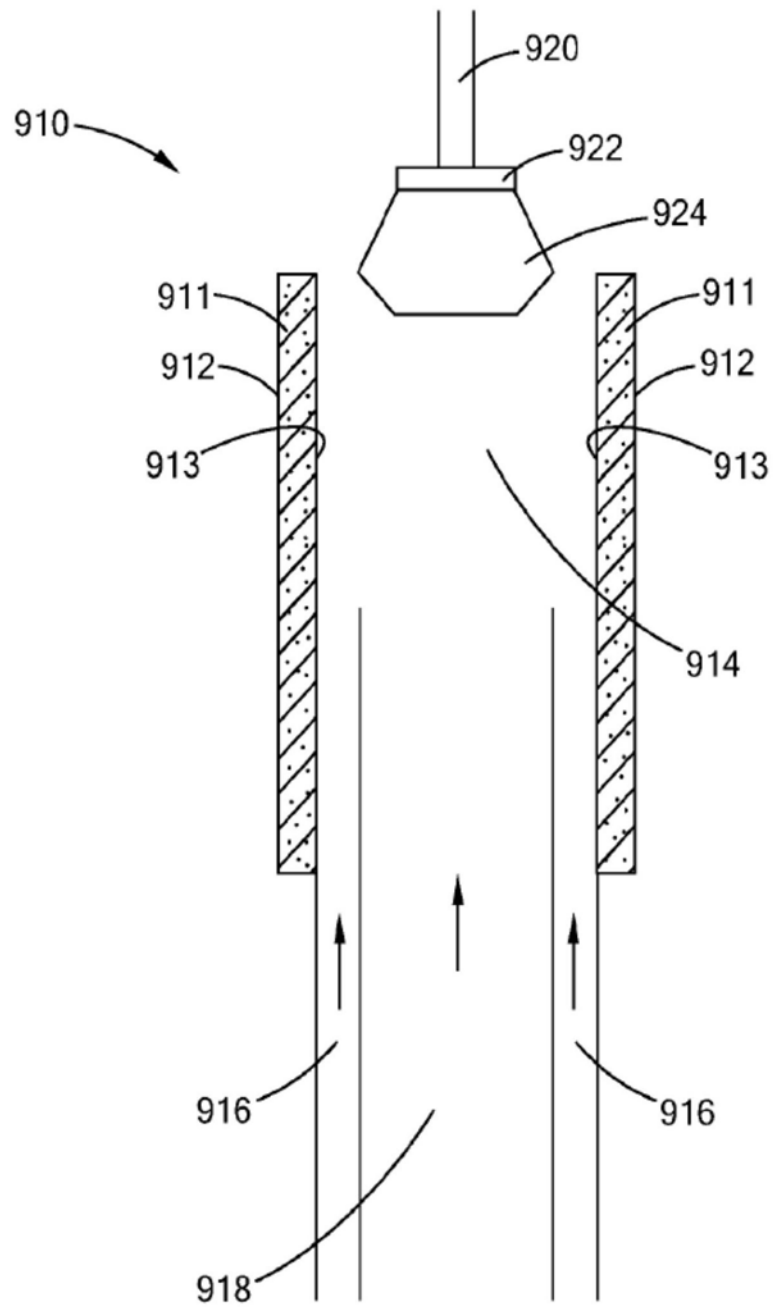


图9

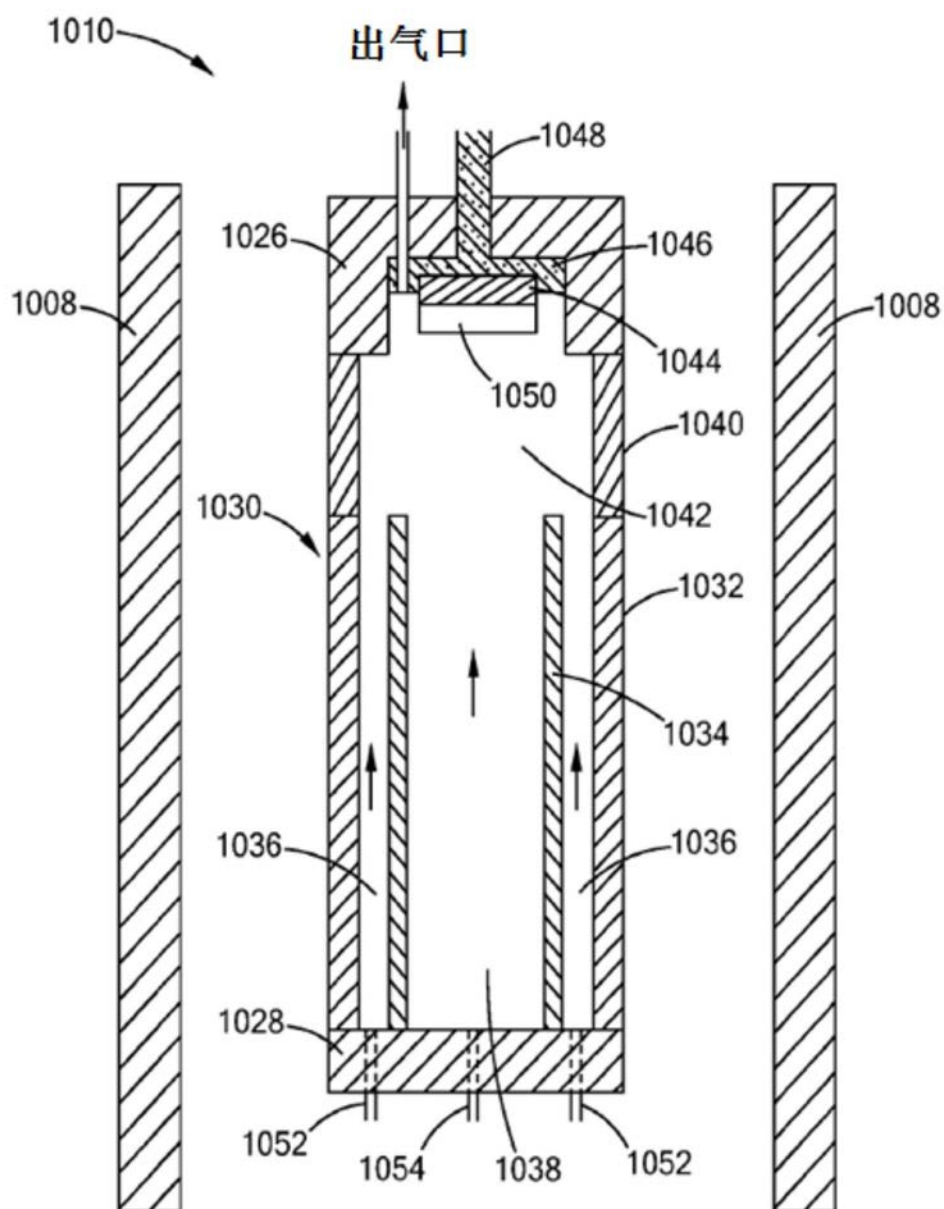


图10

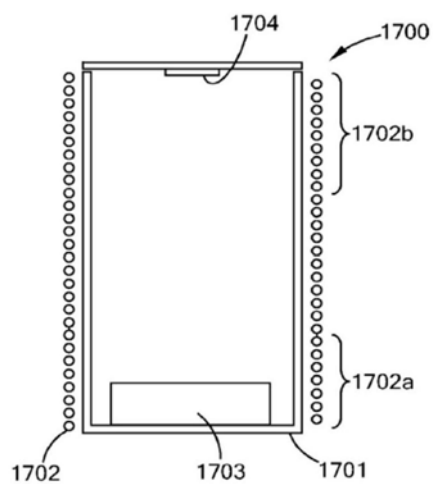


图11

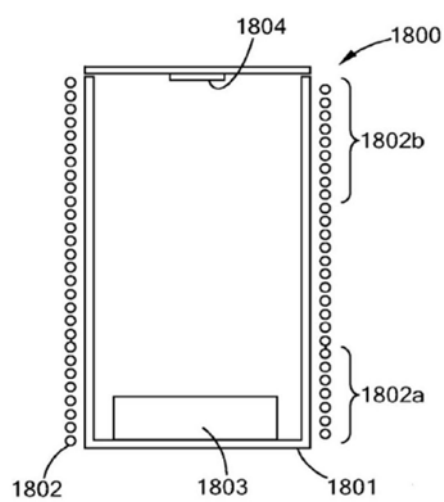


图12

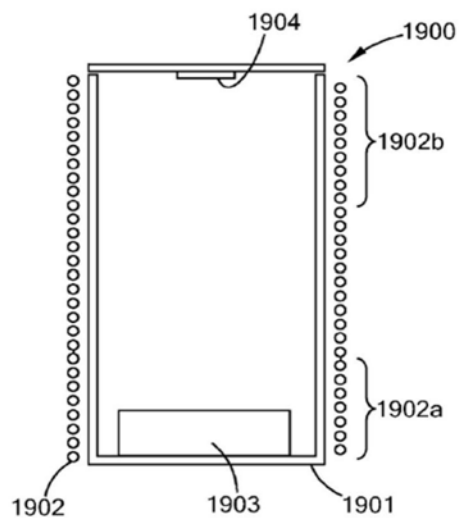


图13

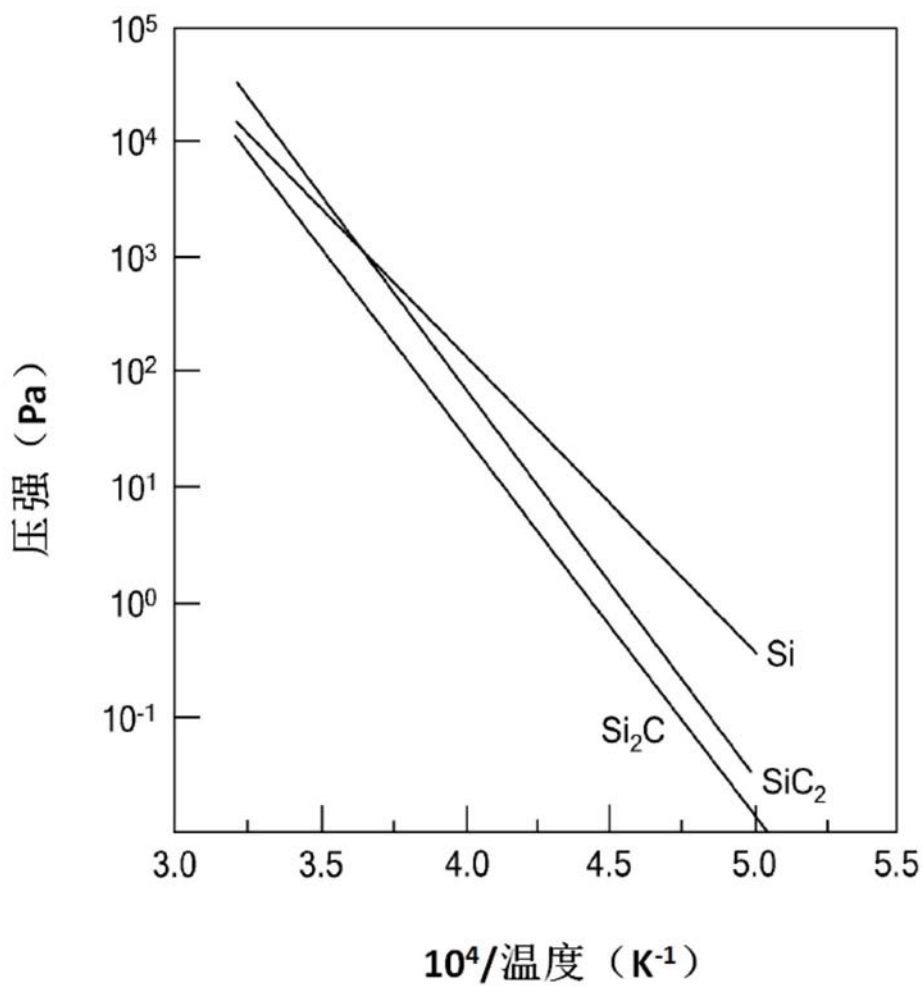


图14