

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

使用矽碳化物晶種來生產大塊矽碳化物的方法和器具

METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING BULK

SILICON CARBIDE USING A SILICON CARBIDE SEED

[相關案之交互參照]

【0001】本發明基本上涉及美國臨時專利申請案第 61/874,620 號，申請日為 2013 年 9 月 6 日，該申請的完整內容在此參引合併。

【技術領域】

【0002】本發明基本上涉及昇華爐與形成具有低瑕疵密度之大塊矽碳化物之方法。

【先前技術】

【0003】因優異的化學、物理、和電子上的特性，矽碳化物(silicon carbide, SiC)近年來引起高度的興趣。特別是大塊單晶 SiC 業已證明在其半導體上的應用是有用的，其包括如作為在電力電子產品中之材料和元件之基板和 LED。其它關於此材料的應用也逐步浮現。

【0004】在本領域中，矽碳化物可使用多種已知的方法進行製備。舉例而言，大型單晶矽碳化物可使用物理氣相傳輸法(physical vapor transport, PVT)進行製備。在此方法中，來源(如矽碳化物粉末)，係提供至長晶爐之高溫區中並且加熱。此外，晶種(如矽碳化物單晶晶圓)，係提供

至低溫區。該矽碳化物係被加熱至昇華，並且所產生之蒸氣將抵達該較低溫且材料將沉積於其上矽碳化物晶種。另外，該來源可為矽顆粒和碳顆粒之混合物，其在加熱時，將反應以形成 SiC 並隨之昇華且再結晶於該晶種上。

【0005】當大型的矽碳化物胚晶以長晶爐製成時，該製程通常是難以控制的。舉例而言，製程的條件，如在該來源和晶種之間的溫度梯度是至關重要的，其在長晶程序中需維持恆定，且其通常需在超過 2000°C 的條件下而歷時數天，以為了產生具有完整而一致特性的胚晶。製程上微小的變化也可導致生長的矽碳化物胚晶的品質產生巨大的改變。此外，在生長持續時，若製程條件沒有妥善的控制，也可能發生晶種和/或生長結晶的昇華。另外，產物的品質可被使用於晶體生長腔室的組件的類型所影響，因此，取決於生長條件，有些可能會分解進而在生長時造成化學干擾。如此一來，在昇華爐中的矽碳化物生長通常會使結晶中含有瑕疵，如低角度晶界、錯位、矽和碳的第二相夾雜、不同的多型夾雜(different polytype inclusions)、和微型管(micropipes)，其將影響材料的表現性能。此外，即使用以長晶的特定條件可被維持以生成高品質的產物，但批次之間的變異仍會產生。因此，舉例而言，任何設備的來源、晶種、和組件的變異性產生不一致的產品。

【0006】由於迄今仍然沒有可靠且可重複的矽碳化物昇華爐或可有效地且具成本效益地生成高品質的大型矽碳化物結晶的方法。因此，改良矽碳化物生長設備和方法

在產業界仍有迫切的需要。

【發明內容】

【0007】 本發明涉及一種生產矽碳化物的方法。該方法包括提供提供一個昇華爐，其包括爐殼、至少一個位於爐殼外側的加熱元件、和位於爐殼內且由絕熱體包圍的熱區等步驟。該熱區包括具有上區域和下區域的坩堝、密封該坩堝的坩堝罩、位於坩堝的下區域的矽碳化物前驅物、和位於坩堝的上區域的晶種模塊，該晶種模塊包括具有頂面和暴露於該坩堝之上區域之底面之矽碳化物晶種，該底面面向該矽碳化物前驅物。本方法復包括以該加熱元件加熱該熱區，以昇華該矽碳化物前驅物且形成矽碳化物於該矽碳化物晶種之底面。較佳地，該晶種模塊包括具有至少一個蒸氣釋放開口的晶種持件，且該晶種模塊係位於該晶種持件內。另外，較佳地，該矽碳化物晶種包括至少一晶種保護層於該晶種之頂面。本方法的各種實施例將會進行陳述。

【0008】 本發明復涉及用於形成矽碳化物的昇華爐，其包括爐殼、至少一個位於爐殼外側的加熱元件、和位於爐殼內且由絕熱體包圍的熱區。該熱區包括具有上區域和下區域的坩堝、密封該坩堝的坩堝罩、位於坩堝的下區域的矽碳化物前驅物、和晶種模塊，該晶種模塊包括位於坩堝的上區域的矽碳化物晶種，該矽碳化物晶種具有頂面和底面，該底面面向該矽碳化物前驅物。

【0009】 本發明復涉及製備用於形成矽碳化物於昇

華爐中的晶種模塊的方法。此方法包括提供具有頂面和底面的矽碳化物晶種，並將該矽碳化物晶種置於具有至少一蒸氣釋放環的晶種持件中以生產該晶種模塊等步驟。本發明復涉及該晶種模塊本身以及該矽碳化物晶種。

【0010】應該理解的是，上方廣義的敘述和下方細節的敘述兩者皆僅為示例性和解釋性的，而僅意在提供本發明的進一步解釋，如所請求的。

【圖式簡單說明】

【0011】第 1a 圖和第 1b 圖為用於本發明各個實施例的矽碳化物晶種持件之斜視圖。

【0012】第 2 圖為用於本發明各個實施例的昇華爐之示意圖。

【0013】第 3a 圖和第 3b 圖為用於本發明各個實施例的昇華爐的熱區的各种視圖。

【0014】第 4 圖為本發明各個實施例所生成的矽碳化物胚晶之剖視圖。

【實施方式】

【0015】本發明涉及用於生產矽碳化物之方法和設備。

【0016】在本發明之形成矽碳化物之方法中，係提供一昇華爐，其包括爐殼、熱區、和包圍位於該爐殼內的該熱區的絕熱體。該爐殼可為本領域任何已知用於高溫結晶爐者，包括含有外壁和定義出用於冷卻流體循環(如水)的冷卻通道的內壁之石英外殼。此外，該爐殼也可為以空氣

冷卻(如從殼底部至頂部)的單壁石英殼。該爐殼由至少一個加熱元件所環繞，該加熱元件提供熱以促使並控制晶體生長。

【0017】該熱區包括具有坩堝罩或坩堝蓋的坩堝，且矽碳化物前驅物(在本文有時簡稱為矽碳化物來源)和矽碳化物晶種兩者皆位於該坩堝內。其將各自於後方進行詳細的敘述。當絕熱體被置於該爐殼內時，該絕熱體圍繞該熱區，且可為任何於本領域已知的具有低熱導度且復可承受該爐中的溫度和條件的材料，其包括，如石墨。較佳地，該絕熱體包括多個纖維絕熱體，如石墨氈，且該多個層可依據如層的厚度、該爐殼的尺寸、該坩堝的尺寸和形狀、該結晶生長條件、以及成本進行變化。較佳地，該絕熱體的形狀和尺寸符合所使用之坩堝之形狀和尺寸且提供足夠低的熱導度以維持用於長晶所欲的熱梯度。舉例而言，對於圓柱形坩堝而言，該絕熱體較佳地包括具有甜甜圈形狀(donut shape)的纖維絕熱材料層其被堆疊以環繞該坩堝。較佳地，由絕熱體圍繞的該熱區被封閉於持有容器中，如石英容器，以易於進行處理且維持一致的低熱導度。任何存在於該持有容器之外側和該爐殼的內側表面之間的間隙可以填入惰性氣體或混合氣體(如氬氣和氮氣的組合)。

【0018】對於本方法，該爐殼、熱區、和絕熱體可以各種方式組合。舉例而言，在一個實施例中，該絕熱體被設置在一頂部開放的持有容器中且置於該爐殼內(如在可動或固定的底座上)，其具有圍繞該外殼外側的加熱元件，

以及包括以該坩堝罩密封且包含該矽碳化物前驅物和該矽碳化物晶種的該坩堝的該熱區，其位於該絕熱體內以使該絕熱體圍繞該熱區。或者，在另一個實施例中，該絕熱體位於該爐殼內，較佳地位於持有容器內，而該坩堝位於該絕緣層內。該矽碳化物來源和該矽碳化物晶種接著置於該坩堝內，其接著可以該坩堝密封。此外，在另一個實施例中，該絕熱體係位在該熱區周圍，無論是否含有該來源和該晶種，而該熱區和該絕熱體一起被置於該爐殼內，其中較佳地係使用該持有容器。無論順序為何，該熱區較佳地沿著該外殼的垂直中心軸而水平地(舉例而言，為軸向地)置於該爐殼的中心。沿著此中心軸進行的垂直定位取決於，例如，該加熱元件的類型和位置，其將如下所述，以及該所欲生成的熱梯度。較佳地，該熱區為設置在該爐殼之中心或之上且環繞該爐殼的該等加熱元件之中心。特定的垂直定位係可進行調整以最佳化長晶表現。在該坩堝被提供該矽碳化物來源和該晶種後，該坩堝可接著以該坩堝罩密封。其它實施例也為可能的且可由習知本領域者所理解。視情況而定，多孔過濾器(如多孔石墨過濾器)可置於該矽碳化物前驅物和該矽碳化物晶種之間。

【0019】一旦昇華爐被組裝，本發明之方法復包括下列步驟：以該加熱元件加熱該熱區，以昇華該矽碳化物前驅物，從而形成矽碳化物於該矽碳化物晶種之上。該加熱元件可為任意在本領域已知可用於改變該爐殼內之溫度者，或更具體地，為該坩堝內之溫度，以使該來源昇華。

該加熱元件可為單一元件，或包括多個元件，其較佳地用於增加控制。較佳地，對於本發明來說，該加熱元件為感應加熱器，其包覆該爐殼的外圍且可與該爐殼內的組件(尤其是該坩堝)進行感應耦合。此外，為了量測、維護、和/或控制該坩堝內之溫度，該熱區可復包括至少一個位於該坩堝上的熱成像管。該熱成像管較佳地為穿過該坩堝罩而至位於矽碳化物晶種之上。溫度值可從此處量測，且若有需要，至該加熱元件之功率可被改變，以確保所欲之晶體生長條件可被維持。

【0020】如上所述，該熱區包括坩堝、坩堝罩、矽碳化物前驅物、和矽碳化物晶種。該坩堝可為任何本領域已知可承受該昇華爐內之條件者。較佳地，該坩堝和該坩堝蓋包含石墨。此外，該坩堝可具有任何的形狀或尺寸，其取決於，舉例而言，該爐殼的形狀和尺寸、使用之矽碳化物晶種的量、以及將生成之矽碳化物產物所欲之形狀和尺寸。舉例而言，該坩堝可實質上為圓柱形。該坩堝具有上區域(於該坩堝之頂部的區域)和該下區域(於該坩堝之底部的區域)，且這些區域可具有相同或不同的形狀和/或截面積。例如，該上區域和該下區域皆實質上為圓柱形，而該上區域之直徑較下區域之直徑大。在此示例中，該絕熱體可緊貼該上區域和該下區域，從而與該坩堝之外表面完整地接觸，或較佳地，該絕熱體可緊貼該上區域而不緊貼該下區域，從而在該坩堝之下部和該絕熱體之間留下間隙。該矽碳化物前驅物係置於該坩堝之下區域而該矽碳化

物晶種係置於該坩堝之上區域。如此，當該熱區經由該圍繞該爐殼之該加熱元件加熱時，該矽碳化物前驅物進行反應且/或昇華以形成含矽和碳之蒸汽，其接著經由該熱區向上移動至該矽碳化物晶種，至其該蒸氣則濃縮而再凝固，從而形成矽碳化物產物。

【0021】該矽碳化物前驅物可直接被置於該坩堝之下區域，或替代的，可被提供於該下區域的分離而單獨的容器。舉例而言，該矽碳化物前驅物可被包含於位於該坩堝中之源模塊中。該具有一個或多個前驅物腔室的源模塊，可為任何可承受形成矽碳化物所需條件之容器，且復不會干擾或加入污染物至該產物中。較佳地，該源模塊包括石墨。該模塊之形狀可依據，如該前驅物所填充的量和該坩堝的形狀，而進行變化。舉例而言，該源模塊可為圓柱形的插件，其被提供以於該坩堝的下區域形成環形腔室。如此，靠近該加熱元件的該外部環型腔室可含有該矽碳化物前驅物而該內部圓柱型腔室提供空間使該昇華之產物可到達該矽碳化物晶種。較佳地，對於此實施例，該圓柱形源模塊包括多孔石墨，其允許經由該矽碳化物前驅物昇華所產生的蒸氣之擴散。

【0022】該矽碳化物前驅物包括矽碳化物且可為任何形式，包括粉末、顆粒、固體、或其組合。較佳地，該矽碳前驅物係實質上為固體，其具有非常低含量之顆粒材料，包括，舉例而言，少於 10% 顆粒材料、少於 5% 顆粒材料、和少於 1% 顆粒材料。最佳地，該矽碳化物前驅物為實

質上不具有顆粒材料之固體材料。此外，該前驅物也可為相較於矽碳化物之密度為多孔而低密度固體，或無孔洞而高密度固體。

【0023】該矽碳化物前驅物可由多種不同方式所製備。舉例而言，包括矽和碳(如石墨)的試劑混合物係可製備而隨之加熱以形成包含矽碳化物之實質上為固體前驅物之矽碳化物前驅物混合物。另外，顆粒矽碳化物係可提供並加熱以轉換為實質上為固體之矽碳化物前驅物。該轉換之程度可經由如加熱的程度、溫度、和對於試劑混合物中，矽和碳的比例以及混合的形式，而進行變化。舉例而言，矽顆粒和碳顆粒可被合併而形成顆粒混合物，其增加了用於形成該前驅物之矽碳化物之反應時之表面面積。較佳地，碳的含量係過量以驅使矽轉換為矽碳化物。舉例而言，用於製備該矽碳化物前驅物之該碳和矽之莫耳比較佳地大於 1.0，更佳地自約 1.05 至約 1.5，或最佳地自約 1.1 至約 1.3。

【0024】任何已知的顆粒細碳化物或矽顆粒和碳顆粒可被用於製備該矽碳化物前驅物。舉例而言，當使用顆粒混合物時，較佳地，該矽顆粒具有自約 0.1 mm 至約 10 mm 的平均顆粒尺寸，更佳地具有自約 0.5 mm 至約 5 mm 的平均顆粒尺寸，和最佳地具有自約 1 mm 至約 4 mm 的平均顆粒尺寸。此外，較佳地該碳顆粒具有自約 50 微米 (micron) 至約 1000 微米的平均顆粒尺寸，更佳地具有自約 75 微米至約 750 微米的平均顆粒尺寸，和最佳地具有自約 85 微米

至約 500 微米的平均顆粒尺寸。在這些範圍中的顆粒使用任何本領域中可使用的方法製備，如濾篩。

【0025】該顆粒混合物可被形成為均質或近均質 (near-homogeneous) 之矽顆粒和碳顆粒混合物，如合併試劑顆粒並攪拌和混合，或為異質之混合物，其經由合併試劑顆粒但無刻意的混合。例如，該矽顆粒和碳顆粒可被合併於碳和矽交疊的層中，其中各層碳層具有實質上等量的碳，而各層矽層具有實質上等量的矽。該顆粒混合物可被提供至該坩堝之下區域，如前所述，並加熱，或者視情況而定，可被提供於一源模塊中，如前所述，其可被置於該坩堝中並加熱，或可被分別加熱而接著置於該坩堝之下區域中。

【0026】該熱區復包括置於該坩堝之上區域且矽碳化物形成其上之矽碳化物晶種。該晶種係為單晶，以確保能形成實質上為單晶的矽碳化物。任何本領域所知的晶種皆可以被使用。較佳地，該矽碳化物晶種為矽碳化物晶圓，特別是圓形矽碳化物晶圓，如可經由切割矽碳化物胚晶取得的。該矽碳化物晶圓之直徑可取決於各種要素進行變化，如該坩堝之尺寸和所生成之矽碳化物之所欲的尺寸。舉例而言，矽碳化物晶種可為具有大於約 75mm(如自約 80mm 至約 85mm) 之直徑之圓形矽碳化物晶圓、大於約 100mm(如自約 105mm 至約 115mm) 之直徑、大於約 150mm(如自約 160mm 至約 170mm) 之直徑、和大於約 200mm(如自約 210mm 至約 230mm) 之直徑。該矽碳化物晶

種之厚度也可依據如成本和可用性等因素進行變化。舉例而言，該矽碳化物晶種可為具有為自約 0.5mm 至約 3.5mm 之厚度之圓形矽碳化物晶圓，如自約 0.6mm 至約 1.3mm 之厚度和自約 0.7mm 至約 1.1mm 之厚度。

【0027】該矽碳化物晶種具有頂面和底面且位於該坩堝之上區域，且該底面係朝向位於該坩堝之下區域之該矽碳化物前驅物。因該晶種為單晶之矽碳化物，該晶種具有矽面和碳面，且該晶種可被定位以使任一面朝向該前驅物，其取決於將被形成之矽碳化物之多型(polytype)。舉例而言，當矽碳化物晶種晶圓之該矽面為該底面時，6H 矽碳化物係可形成，而 4H 矽碳化物係生長自該晶種晶圓之碳面。較佳地，該矽碳化物晶種係提供於一分別而獨立地晶種模塊，且該晶種模塊係置於該坩堝之上區域中。該晶種模塊可為任何可承受該矽碳化物結晶生長條件之容器且可復包含該矽碳化物晶種，而保持該晶種於一定位而不會影響矽碳化物生長。較佳地，該晶種模塊包括包含該晶種同時使該晶種之底面暴露於該坩堝之上區域之晶種持件，其中，矽碳化物係生長於該晶種之底面。較佳地，高達 75% 的底表面被暴露，更佳地至 80%，最佳地至 90%。如此一來，該結晶生長表面之暴露被最大化。

【0028】此外，較佳地，被包含於該晶種持件內的該矽碳化物晶種之頂面也被暴露於該坩堝之上區域。更具體地，大於約 75% 之該晶種之頂面被暴露於該晶種持件中，包括大於約 80% 和大於約 90%。其與本領域之典型的作法

相反。習之本領域之技術者將會接合該晶種之頂面至一保護阻障，如可作為該坩堝蓋的厚石墨塊。使該晶種之頂面暴露將可預料到該晶種的分解和該成長的矽碳化物晶體中的瑕疵的產生。然而，將該晶種黏附於阻障塊將具有顯著的缺點，特別是因在該阻障塊和晶種之間的熱的不匹配所產生在該成長的結晶中的應力和瑕疵。此外，附著劑使長晶過程產生額外的成本且可能污染該結晶生長環境。

【0029】令人驚訝地，業已證實該矽碳化物晶種之頂面係暴露於該坩堝之上區域，而該暴露之表面其為獨立於或懸於該熱區之內的晶種之上的任何組件，包括該坩堝或該坩堝蓋，且其使矽碳化物可被形成在該晶種之上而具有減少的整體瑕疵。為了確保該矽碳化物晶種之頂面不會在該矽碳化物生長時劣化，較佳地為該晶種之頂面包括一晶種保護層，其可作為對該坩堝之上區域中之晶體生長環境之阻障。更佳地，該矽碳化物晶種之整體表面包括該晶種保護層。此層可為單層或可包括多層，但其整體厚度相對於該晶種之厚度仍非常地薄。較佳地，該晶種保護層具有小於約 250 微米之厚度，且更佳地為小於約 100 微米，如約自 10 微米至約 90 微米、自 30 微米至約 80 微米、和自 50 微米至約 70 微米。該晶種保護層可包括任何可避免與該晶種之頂面之反應而不會帶來非所欲之應力者，特別是由於熱膨脹係數之不匹配。舉例而言，該晶種保護層可包括一個或更多的碳質層(carbonaceous layers)，如包括石墨或在高溫下固化之光阻層之塗層。當該晶種保護層包括至

少兩層塗膜層，該層之厚度可以進行變化只要該整體厚度較佳地維持在約 250 微米之下。舉例而言，當該層為固化光阻時，各層可為自約 1 微米至約 100 微米，包括厚度為自約 2 微米至約 5 微米，和當該層為石墨塗膜層時，厚度為自約 20 微米至約 30 微米。

【0030】該晶種保護層可使用本領域任何已知的可生成薄表面層之塗佈技術應用於該矽碳化物晶種表面。因此，在本案之方法中之一個實施例中，晶種模塊係由包括下列步驟之方法提供：至少塗佈一次至該矽碳化物晶種之表面上，並視情況固化該塗佈所產生之塗膜，其取決於所使用的材料。該表面可為該晶種之矽面，或為該晶種之碳面。一經塗佈後，包含該晶種保護層之該表面被作為該晶種之頂面使用，且該晶種（其較佳地包含於晶種模塊中）係位於該坩堝中，且此被保護的表面其暴露於該坩堝之上區域。

【0031】各種不同的晶種持件的都可被使用，且該持件可為任何可承受矽碳化物生長的高溫條件之材料(例如石墨)所製。較佳地，對於本案之方法，該晶種持件包括一個或更多個蒸氣釋放開口，其為設置於該持件中之空間以允許蒸氣產生(如自該矽碳化物前驅物的昇華)，以自坩堝排出。較佳地，該蒸氣釋放開口被設置在該矽碳化物晶種的底面之下，當其被包含於該晶種持件中且相鄰於該晶種周緣或位於該晶種周緣之外側時，從而允許過量的蒸氣向上朝著並圍繞該晶種遷移，且接著排出該坩堝，其亦較佳

地包括一個或更多的排氣孔以允許蒸氣得以穿過。此外，蒸氣釋放環也被包含在該晶種持件內或在該晶種持件之外側和該坩堝壁之間。該環包括一個或更多的對齊該坩堝中的排氣孔的孔洞。位在該晶種持件的上部的上部蒸氣釋放開口也可被使用。經由改變該孔洞的排列而導致的該環的調整，係可改變自該坩堝排出而至環繞之絕熱體之蒸氣的量。

【0032】該晶種持件的蒸氣釋放開口的數目係可變的，而形狀和尺寸亦然，且該開口也可設置於該晶種持件上的不同的位置。舉例而言，該晶種持件可包括環繞與該矽碳化物晶種之底面呈垂直之該持件的軸心的多個蒸氣釋放開口。更具體地，對於其為圓形晶圓的矽碳化物晶種，該多個蒸氣釋放開口可為圍繞該晶種之外側並與該軸心呈等距而對稱地設置。該開口的形狀也可為，舉例而言，圓形、橢圓形、矩形、或正方形，且該開口可置於該晶種持件之體內或沿著邊緣設置。如一具體的示例，該晶種持件可包括多個蒸氣釋放開口，其對稱而環繞地設置於面對該來源的該晶種持件的底邊，而形成實質上為城堡塔樓 (castle turret) 的形狀。

【0033】因此，本案用於形成矽碳化物的方法包括下列步驟：提供包括爐殼、絕熱體、和熱區的昇華爐，該熱區包含一坩堝，其具有矽碳化物前驅物於其下區域和矽碳化物晶種於其上區域。在一個實施例中，該矽碳化物前驅物被包含於源模塊中，且/或該矽碳化物晶種被包含於晶種

模塊中。這些模塊可在該坩堝外以獨立的步驟進行製備，再置於該坩堝中。如此，這些獨立自該昇華爐的該來源、該晶種、或兩者皆可以預先包裝組件(packaged component)的型式提供。該來源係在該矽碳化物製備時消耗，且該矽碳化物晶種成為該生成矽碳化物產物的一部份而與生成的材料一起被移除。因此，本案中之一種方法為一用於在昇華爐之熱區中製備矽碳化物的可消耗的製程。該爐被提供，而該可消耗的源模塊和/或該可消耗的晶種模塊被分別置於該熱區的下區域和上區域，接著矽碳化物被形成，而來源和晶種兩者皆被移除以另一組來源和晶種取代以用於後續的矽碳化物製備。

【0034】本案的該方法的一個具體實施例陳述如下。然而，習之本領域之技術者應當理解的是，文中所述僅作為示例，其意在說明本發明之特性，而非用於限制本發明之範圍。各種落於本領域中具備通常知識者之思想範疇之不同的變化和其他的實施例，也應是為落在本發明之範圍中。此外，習知本領域之技術者應理解其具體之條件和設置僅為示例，其確切的條件和設置乃取決於具體之系統。習知本領域之技術者也應可以辨別和辨識所出示之具體元件之同等物，而不需再進行常規的實驗。

【0035】在本案中之該方法之第一示例中，實質上為固體的矽碳化物前驅物混合物係經由將 660gr 之顆粒矽(顆粒尺寸範圍篩至 1.0 至 3.35mm，平均顆粒尺寸為 2.18 mm)和 340 gr 之顆粒碳(顆粒尺寸範圍篩至 90 至 500 微米，

平均顆粒尺寸為 294 微米)置於具有其位於圓柱形石墨坩堝底部的多孔石墨之中心環形牆的圓柱形石墨源模塊之外側環型腔室中。該矽和碳顆粒係置於交疊的層中，其各層係具有約等量的材料(6 層碳顆粒與 5 層矽顆粒進行交疊)。多孔石墨過濾器被置於在該多層(multiple layers)之上，但未與該前驅物混合物接觸，而保持約為 20mm 的間隙，且該坩堝係以包含圓柱型熱像管之坩堝蓋密封。該部份填充的坩堝係接著置於由具有約 0.25 英吋之厚度之軟石墨氈的多層所圍繞的圓柱形石英容器中，而填充該容器後，該被填充的容器係置於爐殼中並以位於該爐殼外側周圍的感應加熱器加熱至約 1400℃ 兩小時，接著加熱至約 2240℃ 額外兩小時。其所生成的實質上為固體之矽碳化物前驅物混合物係用以製備矽碳化物。

【0036】分別地，晶種模塊係經由施加晶種保護層至經拋光之 80 mm 之矽碳化物晶圓(厚度於 0.8 至 1.0mm 之間)之矽面，且將該被保護的晶種置於晶種持件中來製備。更具體地，第一光阻層(Megaposit SPR, 為一具黏性之甲酚酚醛樹脂溶液，取自 Rohm and Haas Electronic Materials)係塗佈至該經拋光之矽碳化物晶圓之矽面，並固化以形成具有 2-4 微米之厚度之第一層。接著第二光阻層係施加在該第一層上並固化(厚度為 2-4 微米)。碳質層則係接著在約 120℃ 將石墨(Aerodag G, 為一非水性之石墨噴霧分散劑)藉由噴塗(spray coating)而施加於該第二光阻層上(厚度為 20-30 microns)。此複合物則接著於真空下加熱至 1150℃ 兩小時

以確保完全的固化和覆蓋。第三光阻層係施加在該多孔的碳質層上，當該光阻層填入該多孔層時，其增加最少的厚度，接著噴塗第二石墨層(厚度為 20-30 微米)以做為封填劑。該完整的複合物最終係於大氣壓下，於氮氣中加熱至 300℃ 八小時，以生成具有多層晶種保護層於其矽面上的矽碳化物晶種晶圓。

【0037】該被保護的矽碳化物晶種係置於包含多個蒸氣釋放開口的石墨晶種持件，從而形成該晶種模塊。如第 1a 圖所示，其為晶種模塊的頂面，與第 1b 圖，其為晶種模塊之底面。因此，如上述所製備的，包括在該矽面上的晶種保護層 110 的矽碳化物晶種 100，係置於包含對稱設置於而環繞該持件的周緣底部而呈一城堡塔樓形狀設置之多個矩型蒸汽釋放開口 130 的晶種持件 120 中。此外，晶種持件 120 復包括額外的蒸氣釋放開口 140 於該持件的頂部，其係與該坩堝上的排氣孔對齊，其如第 2 圖所示並將於下方進行討論。經由矽碳化物前驅物的昇華而產生的蒸氣可因此接觸到矽碳化物晶種 100 並經由蒸汽釋放開口 130 和額外的蒸汽釋放開口 140 透過該坩堝上的排氣孔而排離至該絕熱體的周圍，如箭頭 A 所說明。矽碳化物晶種 100 係置於晶種持件 120 上且有晶種保護層 110 之面係朝上，使該晶種之底面之碳面生長 4H 矽碳化物。如第 1a 圖和第 1b 圖所示，矽碳化物晶種之頂面 150 和底面 160 係暴露於晶種持件 120 中。

【0038】第 2 圖為昇華爐 200 之示意圖，其包含由感

應加熱元件 202 所圍繞的爐殼 201，且復包括於爐殼 201 中的熱區 203，其係沿著爐殼 201 的中心軸 215 設置並略位於感應加熱元件 202 的中間之上，並由包含具有石墨氈的多層的絕熱體 204 所圍繞。熱區 203 和絕熱體 204 係封閉於石英容器 205 中，而具有填入氬氣和氮氣的間隙 206。如第 3a 圖和第 3b 圖所示，熱區 203 包括有由石墨所製且一般為圓柱形的坩堝 210，該坩堝 210 之上區域 220 之直徑大於下區域 240 之直徑。包含矽碳化物晶種 100 的晶種持件 120 係置於坩堝 210 之上區域 220，且矽碳化物晶種 100 之頂面 150 和底面 160 係暴露於上區域 220。底面 160 係面向置於坩堝 210 之下區域 240 之實質上為固體之矽碳化物前驅物混合物 230，其係如上所述的方式製備於具有由多孔石墨壁 233 形成之開放環型區域 232 的源模塊 235 之外側環型腔室 231。實質上為固體之矽碳化物前驅物混合物 230 係經由多孔碳過濾器 225 而與晶種持件 120 隔開，其如圖所示，並未與該來源或晶種接觸。晶種持件 120 包括矩形蒸汽釋放開口 130(其未示於第 3a 圖)，其提供路徑使蒸氣得以透過在釋放環 280 上的排氣孔 260 和對齊孔 270 排出坩堝 210。坩堝 210 係以坩堝蓋 215 密封，其中熱像管 290 被插入並被置於矽碳化物晶種 100 之上以監控熱區 203 內的溫度。

【0039】在本案中之此示例性的方法中，在準備昇華爐 100 後，熱區 203 係以感應加熱元件 202 加熱至 2080°C 至 2110°C，並同時減低反應壓力至約 0.5Torr，且這些條件

係維持約 100 小時(溫度變化維持在 50°C 內的範圍)。溫度梯度係建立在該坩堝 210 內，其下區域 240 較上區域 220 熱約 20°C 至 40°C。如此，實質上為固體之矽碳化物前驅物混合物 230 被昇華且大塊矽碳化物係形成在矽碳化物晶種 100 之底面 160 上，而過量的蒸汽則由蒸汽釋放開口 130 排出。

【0040】同樣地，在第二個示例中，1050 至 1150 gr 的顆粒 SiC(Poly alpha-SiC，可自 Washington Mills 取得)係置於圓柱形石墨源模塊的外側環型腔室且置於爐殼中的石墨坩堝中，如前例所述。該 SiC 係接著加熱至約 1400°C 兩小時接著升溫至約 2240°C 再額外加熱兩小時以產生密度約為 1.1 gr/L 的實質上為固體之矽碳化物前驅物。個別地，晶種保護層係施加於矽面且被包含於晶種持件中，且包含 100mm 矽碳化物晶圓的晶種模塊，係使用類似前述示例之方法進行製備。更具體地，第一光阻層(Megaposit SPR)係塗佈於該矽碳化物晶圓之經拋光之矽面上並固化以形成厚度約為 2 至 4 微米之第一層。接著，碳質層係以噴塗方式塗佈石墨(Aerodag G)於該第一光阻層上(總厚度為 20 至 30 微米)。該複合物係於真空下加熱至 1150°C 兩小時以確保完全的固化和覆蓋。此程序係重複以生成具有多層晶種保護於其矽面上。該被保護的晶種接著置於用於前方之示例之該晶種持件並置於該石墨坩堝之上區域，晶種之面皆暴露於該上區域，如第 3a 圖和第 3b 圖所示。該生成的熱區係由包含多層厚度約為 0.25 inches 且具有非常低的熱導度

($0.15 \text{ W}/(^{\circ}\text{K} \cdot \text{m})$ 於 1000°C) 的石墨氈的絕熱區所圍繞，且這樣的組合係置於石英容器中且軸向集中於第 2 圖所示之昇華爐並在感應加熱元件中央之上。大塊矽碳化物係形成在該矽碳化物晶種之底面上，如前所述。

【0041】該所產生的矽碳化物可依據，舉例而言，該矽碳化物前驅物的尺寸、該矽碳化物晶種之底面之暴露區域之尺寸、和該坩堝之相對形狀等條件，進行形狀和尺寸的變化。舉例而言，該生長矽碳化物可為在與該矽碳化物晶種之底面之方向平行時具有實質上為圓形截面積的胚晶之形式。該胚晶之直徑可於垂直的方向自該晶種表面增加至最大直徑，而直徑復減少至一圓點(rounded point)，其形成一般為錐底的表面。該矽碳化物之胚晶之最大直徑之變化可取決於，例如，矽碳化物生長的時間長度和生長條件。一般而言，該最大直徑為自約 70mm 至約 250mm。舉例而言，該最大直徑可大於約 75mm (如自約 80mm 至約 85mm)，包括大於約 100mm (如自約 105mm 至約 115mm)、大於約 150mm (如自約 160mm 至約 170mm)、和大於約 200mm (如自約 210mm 至約 230mm)。該胚晶重量則取決於生長條件，但一般為該來源材料之初始重量之 60%至 80%。

【0042】舉例而言，該於第二示例中所生成的大塊矽碳化物係具有如第 4 圖所示之圓形水平截面區域和形狀。如圖所示，該胚晶含有具有弧度的表面的頂部區域 A，其直徑從在頂部的初始矽碳化物晶種晶圓增加至中間區域 B 之約中段，其為該胚晶最寬廣的區域，其具有約 112 mm

的最大直徑。該中間區域 B 之圓弧的外表面可被輾壓而成爲一扁平之表面(如圖所示)以用於晶圓生產。該胚晶係由拱頂區 C 所蓋住，其在生長時具有閃亮的表面。在此示例中，該生長矽碳化物胚晶之重量約爲 748 gr 而高度約爲 33 mm，其中區域 A 約爲 10 mm，區域 B 和區域 C 則約爲 12mm。

【0043】因此，本發明也涉及由本發明之方法所製之大塊矽碳化物胚晶。因該胚晶係生長於矽碳化物晶種上，如上所述，該生長之胚晶也因此包含此晶種。所以，在本發明之具體之實施例中，生長於圓形矽碳化物晶圓之矽碳化物胚晶爲基本上爲球形(bulbous)並帶有實質上爲圓形的水平截面形狀，且包含平坦之外表面，其包括該圓形矽碳化物晶圓且因此具有一個或更多，較佳地爲至少兩個，如從 2 至 5 個的碳質層。該大塊矽碳化物胚晶復具有含有在平行於該平坦表面之方向上實質上爲圓形的截面形狀之中間區域，其直徑較該平坦表面之直徑略大，且該錐形或拱頂形之外表面相對於該平坦之外側表面。該錐形外表面較佳地具有鏡面拋光。

【0044】由本發明之方法所製造之本發明之矽碳化物，已被證實具有優越的特性，特別是基本上交低的整體瑕疵的數量，其包括但不限於，線邊錯位(threading edge dislocation)、線螺旋錯位(threading screw dislocation)、和基面瑕疵(basal plane defects)(錯位和堆疊錯誤)。舉例而言，該矽碳化物已被證實其具有少於 $8000/\text{cm}^2$ 之總瑕疵數，且更具體地，爲少於 $6000/\text{cm}^2$ 。此外，該矽碳化物之

線邊錯位密度已被證實少於 4000/cm²，且更具體地，為少於 2500/cm²。另外，該矽碳化物已被證實其具有少於 3500/cm²之線螺旋錯位密度，且更具體地，為少於 3000/cm²。此外，本發明之該矽碳化物之基面瑕疵密度也相當低，如少於 500/cm²或少於 200/cm²。較佳地，本發明之方法作生成之矽碳化物具有少於 2500/cm²之線邊錯位密度、少於 3000/cm²之線螺旋錯位密度、和少於 200/cm²之基面瑕疵密度。

【0045】多個矽碳化物晶圓可自具有低瑕疵水準之該成長的矽碳化物胚晶移除，且晶圓的數量乃取決於該中間區域的尺寸(其具有最大直徑)、目標晶圓之厚度、和所使用以移除晶圓之技術。如第 5 圖所示之胚晶，其預計可自其中間區域 B 分割 7 至 10 個晶圓，其可根據需求進行拋光。而每一個自胚晶所得的晶圓，其具有平均較低的瑕疵數，將可預期具有優越的物理和性能上的特性，特別是在 LED 或動力元件之應用。舉例而言，1.25 mm 之矽碳化物晶圓係自如第 4 圖所示之該胚晶之區域 B 所分割-一個在頂部(W1)，一個在底部(W2)。其係拋光至約 1.00 mm 之厚度並分析其瑕疵水準。其結果將如下方之表 1 所示：

表一

晶圓	線螺旋 (Threading Screw)	線邊 (Thread Edge)	基面 (Basal Plane)	總體瑕疵 (Total Defects)
W1	915	1001	143	2058
W2	44	1210	477	1732

如數據所示，兩晶圓皆證實具有相當低的瑕疵數。此外，瑕疵的數量在通過區域 B 時會減少，也就是瑕疵在生長時會減少。線螺旋錯位、線邊錯位、和基面瑕疵也將都十分地少。在各晶圓具有如此低的瑕疵水準下，所有自區域 B 的晶圓將預期在如 LED 和動力元件之應用上，會有更佳的性能。

【0046】本發明復涉及使用於上述之方法之昇華爐。該昇華爐包括爐殼、至少一個置於該爐殼外側的加熱元件、和位於該爐殼內並由絕熱體所圍繞的熱區。該爐殼、加熱元件、絕熱體、和熱區可為本文所述的任意者。更具體地，該熱區包括坩堝、密封該坩堝的坩堝罩、位於該坩堝下區域的矽碳化物前驅物、和位於該坩堝上區域的矽碳化物晶種。任何本文所述之組件可被用於本發明之昇華爐，包含如實質上為固體的矽碳化物前驅物混合物，其可如由加熱包含矽和碳顆粒的顆粒混合物所製備，以及包括矽碳化物晶種的晶種模塊，特別是具有暴露於該坩堝之上區域之頂面和底面且其中該矽碳化物晶種之頂面包含矽晶種保護層的晶種。

【0047】以上所述之本發明之較佳之實施例乃是用於說明和解釋的目的。其並非意將本發明限制在特定之具體形式中。在透過以上之教示或本發明之實踐，修正和變化為可能的。實施例被挑選出並說明乃是為了向習之本領域之技術者解釋本發明之原理和實際的應用並可使其在思考後修正本發明為各種特定用途的實施例。本發明之範圍

將由文後所附之申請權利範圍或其同等物所定義。

【符號說明】

【0048】

100	矽碳化合物晶種、昇華爐
110	晶種保護層
120	晶種持件
130	蒸汽釋放開口
140	額外的蒸氣釋放開口
150	頂面
160	底面
200	昇華爐
201	爐殼
202	加熱元件
203	熱區
204	絕熱體
210	坩堝
215	中心軸
220	上區域
225	多孔碳過濾器
230	實質上為固體之矽碳化合物前驅物混合物
231	外側環型腔室
232	開放環型區域
233	多孔石墨壁
235	源模塊

240	下 區 域
260	排 氣 孔
270	對 齊 孔
280	釋 放 環
290	熱 像 管

I647348

發明摘要

※ 申請案號：103130960

※ 申請日：103/09/09

※ I P C 分類：

C30B 23/06 (2006.01)
C30B 29/36 (2006.01)
C30B 29/60 (2006.01)
F27B 5/04 (2006.01)
H01L 21/20 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

使用矽碳化物晶種來生產大塊矽碳化物的方法和器具

METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING BULK

SILICON CARBIDE USING A SILICON CARBIDE SEED

【中文】

本文公開一種生產矽碳化物的方法。本方法包括以下步驟：提供昇華爐，其包括爐殼、至少一個位於爐殼外側的加熱元件、和位於爐殼內且由絕熱體包圍的熱區。該熱區包括具有位於下區域之矽碳化物晶種前驅物、和位於上區域之矽碳化物晶種。該熱區係加熱以昇華該矽碳化物前驅物而形成矽碳化物於該矽碳化物晶種之底面上。此外，也公開用以生產該矽碳化物之該昇華爐以及產生之矽碳化物材料。

【英文】

A method of producing silicon carbide is disclosed. The method comprises the steps of providing a sublimation furnace comprising a furnace shell, at least one heating element positioned outside the furnace shell, and a hot zone positioned inside the furnace shell surrounded by insulation. The hot zone comprises a crucible with a silicon carbide precursor positioned in the lower region and a silicon carbide seed positioned in the upper region. The hot zone is heated to sublimate the silicon carbide precursor, forming silicon carbide on the bottom surface of the silicon carbide seed. Also disclosed is the sublimation furnace to produce the silicon carbide as well as the resulting silicon carbide material.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 3a ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100	矽碳化合物晶種、昇華爐
120	晶種持件
150	頂面
160	底面
203	熱區
210	坩堝
215	中心軸
220	上區域
225	多孔碳過濾器
230	實質上為固體之矽碳化合物前驅物混合物
231	外側環型腔室
232	開放環型區域
233	多孔石墨壁
235	源模塊
240	下區域
260	排氣孔
270	對齊孔
280	釋放環
290	熱像管

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

1. 一種形成矽碳化物的方法，包括下列步驟：
 - i) 提供昇華爐，其包括爐殼、位於該爐殼外的至少一個加熱元件、和位於該爐殼內並由絕熱物包圍的熱區，該熱區包括
 - a) 坩堝，具有上區域和下區域；
 - b) 坩堝罩，密封該坩堝；
 - c) 矽碳化物前驅物混合物，位於該坩堝之該下區域中；以及
 - d) 晶種模塊，位於該坩堝之該上區域中，該晶種模塊包括具有至少一個蒸氣釋放開口的晶種持件以及位於該晶種持件內的矽碳化物晶種，該矽碳化物晶種具有頂面和暴露於該坩堝之該上區域之底面，該底面面向該矽碳化物前驅物混合物，其中，該至少一個蒸氣釋放開口係位於該矽碳化物晶種之該底面下方，
 - ii) 使用該加熱元件加熱該熱區，以使該矽碳化物前驅物昇華；以及
 - iii) 形成矽碳化物於該矽碳化物晶種之該底面上。
2. 如專利申請範圍第 1 項所述之方法，其中，該晶種持件包含複數個蒸氣釋放開口。
3. 如專利申請範圍第 2 項所述之方法，其中，該晶種持件具有與該矽碳化物之該底面垂直之中心軸，且其中，該複數個蒸氣釋放開口係對稱地繞著該中心軸而設置。

4. 如專利申請範圍第 2 項所述之方法，其中，該矽碳化物晶種係為圓形矽碳化物晶圓，且其中，該複數個蒸氣釋放開口與該中心軸係為等距。
5. 如專利申請範圍第 1 項所述之方法，其中，該坩堝包括一個或更多排氣孔，該熱區復包括包含一個或更多孔洞之至少一個蒸氣釋放環，且其中，該蒸氣釋放環係位於該晶種持件之頂端，而該孔洞之至少一者係對準該坩堝之該排氣孔之至少一者。
6. 如專利申請範圍第 1 項所述之方法，其中，該矽碳化物晶種之該頂面包括晶種保護層。
7. 如專利申請範圍第 6 項所述之方法，其中，該晶種保護層之厚度係小於約 250 微米。
8. 如專利申請範圍第 6 項所述之方法，其中，該晶種保護層之厚度係小於約 100 微米。
9. 如專利申請範圍第 8 項所述之方法，其中，該晶種保護層之厚度約為 10 至 90 微米。
10. 如專利申請範圍第 8 項所述之方法，其中，該晶種保護層之厚度約為 30 至 80 微米。
11. 如專利申請範圍第 8 項所述之方法，其中，該晶種保護層之厚度約為 50 至 70 微米。
12. 如專利申請範圍第 6 項所述之方法，其中，該晶種保護層包括至少兩層塗層。
13. 如專利申請範圍第 12 項所述之方法，其中，至少一層塗層係為固化光阻層。

14. 如專利申請範圍第 13 項所述之方法，其中，該固化光阻層具有約為 2 至 5 微米之厚度。
15. 如專利申請範圍第 12 項所述之方法，其中，至少一層塗層係為石墨塗層。
16. 如專利申請範圍第 15 項所述之方法，其中，該石墨塗層具有約為 20 至 30 微米之厚度。
17. 如專利申請範圍第 6 項所述之方法，其中，該矽碳化合物晶種具有矽面和碳面，且其中，該頂面係為該矽面。
18. 如專利申請範圍第 6 項所述之方法，其中，該矽碳化合物晶種具有矽面和碳面，且其中，該頂面係為該碳面。
19. 如專利申請範圍第 6 項所述之方法，其中，該晶種保護層係為包括 2 至 5 層塗層之固化多層複合物。
20. 一種昇華爐，用於形成碳矽化物，該昇華爐包括爐殼、位於該爐殼外側的至少一個加熱元件、以及位於該爐殼內而由絕熱體包圍的熱區，該熱區包括
 - a) 坩堝，具有上區域和下區域；
 - b) 坩堝罩，密封該坩堝；
 - c) 矽碳化物前驅物混合物，位於該坩堝之該下區域中；以及
 - d) 晶種模塊，位於該坩堝之該上區域中，該晶種模塊包括具有至少一個蒸氣釋放開口的晶種持件以及位於該晶種持件內的矽碳化合物晶種，該矽碳化合物晶種具有頂面和暴露於該坩堝之該上區域之底面，該底面向該矽碳化物前驅物混合物，其中，該至少一個蒸

氣釋放開口係位於該矽碳化物晶種之該底面下方。

21. 一種方法，用以製備晶種模塊以形成矽碳化物於昇華爐中，其包括下列步驟：

i) 提供矽碳化物晶種，其具有頂面和底面；以及

ii) 將該矽碳化物晶種置於具有至少一個蒸氣釋放開口之晶種持件中，以生產該晶種模塊，其中，該至少一個蒸氣釋放開口係位於該矽碳化物晶種之該底面下方。

22. 如專利申請範圍第 21 項所述之方法，其中，提供該矽碳化物晶種之步驟包括施加至少一層塗層至該矽碳化物晶種之該頂面。

23. 一種晶種模塊，用於形成矽碳化物於昇華爐中，該晶種模塊包括矽碳化物晶種，該矽碳化物晶種具有頂面和底面，並且位於具有至少一個蒸氣釋放開口之晶種持件中，其中，該至少一個蒸氣釋放開口係位於該矽碳化物晶種之該底面下方。

24. 如專利申請範圍第 23 項所述之方法，其中，該矽碳化物晶種包括被施加於該頂面上之至少一層塗層。