



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105308223 B

(45)授权公告日 2018.02.13

(21)申请号 201480034205.X

(22)申请日 2014.05.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105308223 A

(43)申请公布日 2016.02.03

(30)优先权数据
13/951,808 2013.07.26 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.12.17

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/039679 2014.05.28

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/012954 EN 2015.01.29

(73)专利权人 贰陆股份公司
地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 伊利亚·崔贝克
阿维纳什·K·古普塔 平·吴
多诺万·L·巴雷特

盖瑞·E·诺兰德
托马斯·E·安德森

(74)专利代理机构 北京中誉威圣知识产权代理
有限公司 11279
代理人 陈变花

(51)Int.Cl.
C30B 28/12(2006.01)
C30B 29/36(2006.01)

(56)对比文件
US 4467043 ,1987.08.21,
US 5683507 A,1997.11.04,
US 5863325 A,1999.01.26,
US 6056820 A,2000.05.02,
US 6554897 B2,2003.04.29,
JP 特开2007-320790 A,2007.12.13,
CN 101194052 A,2008.06.04,
JP 特开2010-77023 A,2010.04.08,
CN 102471930 A,2012.05.23,

审查员 程愉悻

权利要求书2页 说明书9页 附图5页

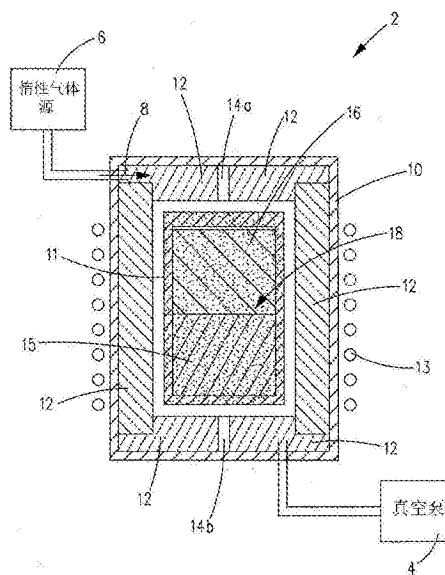
(54)发明名称

用于合成超高纯度碳化硅的方法

(57)摘要

本发明公开了一种形成多晶碳化硅材料的方法,将低密度的、具有透气性和蒸汽渗透性的块状碳定位在石墨坩埚内部的第一位置,并且将元素硅和元素碳的混合物定位在第二位置。将混合物和块状碳加热至低于元素硅的熔点的第一温度而将所吸附的气体、湿气、和/或挥发物从混合物和块状碳中移除。然后将混合物和块状碳加热到第二温度,致使元素硅和元素碳反应,在坩埚内部形成合成碳化硅。然后加热合成碳化硅和块状碳,致使合成碳化硅升华并产生蒸汽,蒸汽转移进入并凝结在块状碳上,并与块状碳反应,形成多晶碳化硅材料。

CN 105308223 B



1. 一种形成多晶碳化硅材料的方法,所述方法包括如下步骤:

(a) 将块状碳定位在石墨坩埚内部的第一位置,其中所述块状碳具有透气性和蒸汽渗透性;

(b) 将元素硅(Si)和元素碳(C)组成的混合物定位在所述石墨坩埚内部的第二位置;

(c) 在步骤(a)和(b)之后,通过将定位在封闭的坩埚内部的所述混合物和所述块状碳加热至第一温度,从而将所吸附的气体、或湿气、或挥发物、或所吸附的气体、或湿气、或挥发物的部分组合从定位在石墨坩埚内部的所述混合物和所述块状碳中移除,所述第一温度低于元素硅的熔点;

(d) 在步骤(c)之后,通过将定位在所述封闭的坩埚内部的混合物加热到第二温度在所述坩埚内部形成合成碳化硅(SiC),所述第二温度足以引起所述坩埚内部的形成所述合成碳化硅的混合物的元素Si和元素C之间的反应,其中在步骤(c)和(d)期间,真空泵抽空至少所述封闭的坩埚的内部;以及

(e) 在步骤(d)之后,在存在温度梯度的情况下加热所述合成碳化硅和所述块状碳,从而在具有透气性和蒸汽渗透性的所述块状碳内部形成多晶碳化硅材料,所述温度梯度足以致使所述合成碳化硅升华并产生蒸汽,所述蒸汽在所述温度梯度的影响下转移进入所述块状碳,所述蒸汽凝结在所述块状碳上,并与所述块状碳反应,形成多晶碳化硅,其中所述温度梯度的最低温度是第三温度。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述混合物实质上由元素硅和元素碳组成。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤(a)和(b)之后,部分所述混合物与部分具有透气性和蒸汽渗透性的所述块状碳在所述石墨坩埚内部进行接触。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中:

具有透气性和蒸汽渗透性的所述块状碳是纯度为至少99.9999%的碳;

所述元素硅是纯度为至少99.9999%的硅;并且

所述元素碳是纯度为至少99.9999%的碳。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中:

具有透气性和蒸汽渗透性的所述块状碳是纯度为至少99.9999%的碳;

所述元素硅是纯度为99.99999%至99.9999999%的硅;并且

所述元素碳是纯度为至少99.99999%的碳。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中:

所述元素硅由多个多晶硅块或多晶硅粒组成,每个多晶硅块或多晶硅粒具有1至7毫米的最大线性尺寸;并且

所述元素碳是碳粉。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中:

具有透气性和蒸汽渗透性的所述块状碳是碳黑、碳珠或粒状的碳黑;并且

具有透气性和蒸汽渗透性的所述块状碳具有 $0.3-0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤(e)是在真空或1至50托的惰性气体压力的情况下实施的。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述惰性气体是氩。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一温度低于所述第二温度,并且所述第二

温度低于所述第三温度。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤(d)在足以完成元素硅与元素碳之间的反应的时间段内发生。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤(e)在足以基本完成所述合成碳化硅的升华并在具有透气性和蒸汽渗透性的所述块状碳内部形成多晶碳化硅材料的时间段内发生。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤(b)的混合物内,碳:硅的原子比为1:1至1.2:1。

14. 根据权利要求1所述的方法,包括如下一种或多种:

第一温度为1300°C至1400°C;

第二温度为1550°C至1800°C;并且

第三温度为2200°C至2400°C。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中所述多晶碳化硅材料包括:

α 六角形碳化硅多型体的混合物;

粒子尺寸为0.2至2mm;

氮浓度小于 $8 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$;

硼浓度小于 $6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$;

铝浓度低于 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$;

铁浓度低于 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$;并且

钛浓度低于 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 。

16. 根据权利要求1所述的方法,包括如下一种或多种:

步骤(d)紧随步骤(c);

步骤(c)中,真空从步骤(c)初期的 10^{-3} 至 10^{-4} 托变化至刚好步骤(d)之前的 10^{-5} 至 10^{-6} 托;

步骤(e)紧随步骤(d);

步骤(d)中,真空从步骤(d)初期的 10^{-2} 至 10^{-3} 托变化至刚好步骤(e)之前的小于 10^{-4} 托;

步骤(e)的真空小于 10^{-4} 托。

17. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤(a)和(b)之后且在步骤(c)之前,所述方法还包括如下步骤:通过环境温度下用真空泵抽空至少所述封闭的坩埚内部,来对定位在所述石墨坩埚内部的混合物和具有透气性和蒸汽渗透性的所述块状碳进行除气。

用于合成超高纯度碳化硅的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年7月26日提交的美国实用专利申请号13/951,808的优先权,该实用专利申请是2008年10月15日提交的美国专利申请号12/096,306的部分继续申请,该美国专利申请是2006年12月7日提交的国际申请号PCT/US2006/046673的国家阶段,它要求2005年12月7日提交的美国临时申请号60/748,347的权益,这些都通过引用合并于此。

技术领域

[0003] 本发明涉及合成超高纯度(UHP)多晶碳化硅,其作为通过升华进行的高质量碳化硅单晶体的大规模生长中的蒸汽源来使用。

背景技术

[0004] 碳化硅的六角形4H和6H多型体具有独特的电特性和热物理特性的结合,与常规的硅制成的类似设备相比,它能够使得半导体设备在特别大功率、频率和温度下进行工作。半绝缘(SI)的4H碳化硅和6H碳化硅晶片用作在微波频率和高功率水平下可以进行工作的氮化镓基高电子迁移率晶体管(HEMT)内的晶格匹配基片。为了提供最佳的设备性能,碳化硅基片必须具有合适的电阻率。对于微波设备,碳化硅基片必须是半绝缘的,同时电阻率大约为 10^{10} 至 10^{11} 欧姆-厘米。为了达到上述电阻率,必须使晶体内存在的 unnecessary 的残留杂质的最小化。

[0005] 工业规模碳化硅单晶通过所谓的物理汽相输运(PVT)的升华技术来生长。在PVT生长中,石墨坩埚,典型的是圆柱形石墨坩埚,底部装有多晶碳化硅源材料(典型的是碳化硅晶粒),同时坩埚顶部(例如,附接到坩埚盖子)放置碳化硅单晶种晶片(或其片段)。装载后的坩埚被放置在气密的炉腔内,并且在惰性空气存在的条件下被加热到碳化硅升华生长的温度,典型的,2000℃至2400℃,多晶碳化硅源材料的温度比碳化硅单晶种的温度高10℃至100℃。在这些条件下,碳化硅源材料升华,并且升华蒸汽在碳化硅源晶粒与碳化硅单晶种的温度差的影响下转移到碳化硅单晶种,在此蒸汽凝结在碳化硅单晶种上,致使所述碳化硅单晶种上生长出碳化硅单晶。为了控制生长速率并且确保高的晶体质量,PVT生长在惰性气体的低压力下实施,一般为1托到100托。

[0006] 高纯度碳化硅源材料的可用性对于碳化硅单晶体通常是重要的,并且它对于半绝缘碳化硅晶体是至关重要的。除了高纯度,碳化硅源材料必须是合适的多型体和粒子尺寸。对于6H和4H碳化硅单晶体的生长,期望的碳化硅源材料是“α”多型体的,其具有属于碳化硅六角形多型体(例如4H和/或6H)的微晶。

[0007] 现有技术中,碳化硅合成包括四种基本方法。这些方法是:

[0008] 艾奇逊工艺

[0009] 生产技术等级碳化硅最广泛应用的大规模工业生产方法在美国专利号192,767和615,648中公开。在这种方法中,包含多种添加剂的石英砂(SiO_2)和焦炭(C)的混合物被加热到3000℃,以根据反应: $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightleftharpoons \text{SiC} + 2\text{CO}$ 形成块状碳化硅晶体。尽管近些年已经逐渐

形成艾奇逊加工的变体,但是所生产的碳化硅材料总包含硼、氮、铝和其他金属的高浓缩,并且不适合作为半导体质量碳化硅晶体的生长的源材料。

[0010] 化学汽相淀积(CVD)

[0011] 通过CVD(请见例如美国专利号5,704,985)工业性地生产密度接近碳化硅理论密度(3.2g/cm³)的块状碳化硅型体。在该方法中,包含气态前驱物的硅和碳在提升的温度下反应,该温度典型的为1200°C至1400°C,以形成固态碳化硅。通常,碳化硅被沉淀在适当的基体上,例如石墨。也可以使用包含硅和碳原子的单个前驱物,例如三甲基色氨酸。尽管可以使用高纯度的前驱物,但是通过CVD生产的工业级别的块状碳化硅的纯度不足以用于碳化硅晶体生长中的原料,尤其对于半绝缘碳化硅晶体来说,因为这样工业级别的块状碳化硅通常包含硼(百万分之零点七至二)、金属杂质和氮(高达百万分之一百)。另外,CVD方法生产立方“β”多型体的碳化硅,这是4H和6H碳化硅多型体的晶体生长不期望的。

[0012] 液态或固态硅化合物和碳化合物之间的反应

[0013] 美国专利号5,863,325是该碳化硅合成方法的一个实例,其中有机的烷氧基和无机的二氧化硅被用作硅源,苯酚树脂被用作碳源。这种类型的反应需要催化剂和其他添加剂,从纯度的立场出发,这些都是不期望的。生产的碳化硅材料包含高浓度的污染物,并且不适合于半导体质量碳化硅晶体的生长。

[0014] 由元素硅和碳直接合成碳化硅

[0015] 可以通过其元素组分之间的直接反应形成碳化硅: $C + Si \rightleftharpoons SiC$ 。高纯度形态的元素硅和元素碳可以在市场上买到。由元素硅和碳直接合成高纯度多晶碳化硅的一种方法在美国专利申请公开号2009/0220788中公开,其通过合并结合于此。

[0016] 美国专利申请公开号2012/0114545(下文称“545公开文献”)公开了二阶段碳化硅合成方法,其中,在合成的准备阶段,元素硅和元素碳的混合物(也就是说,硅+碳炉料)被放置在石墨坩埚的底部,同时底部在硅+碳装载物之间提供了自由空间,并且坩埚盖子位于坩埚顶部。装载的坩埚被放置在抽空的气密炉腔内,然后回填纯的惰性气体至300至600托的压力。在该方法的第一阶段,硅+碳混合物被加热到1600°C或更高以反应和合成初始碳化硅炉料。

[0017] 在该方法的第二阶段,腔压降低到0.05托至50托,并且该系统被保温24至小时。在这些条件下,初始碳化硅炉料升华,蒸汽凝结在坩埚盖子上,由此形成致密的多晶体碳化硅体。这种碳化硅体的多型体可以通过将期望的多型体的碳化硅种子晶片(或其片段)附接到坩埚盖子上来控制。

[0018] 545公开文献公开了关于磷、硼、铝、钛、钒和铁的高纯度的最终的多型体碳化硅产品。但是,它没有提供关于氮含量的数据。复制545公开文献所公开的方法的尝试生产的多晶碳化硅包含级别高于 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 并高达 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 的氮含量。这么高的氮含量阻碍这种材料用作半绝缘碳化硅晶体的生长中的原料。

发明内容

[0019] 在此公开了一种生产具有低水平残留杂质的超高纯度(UHP)多晶碳化硅的方法,该多晶碳化硅包括等级小于等于 8×10^{15} 粒子/立方厘米的氮。该方法生产具有直径在0.2至2mm的碳化硅粒子的块状多晶颗粒,所述粒子属于六角形碳化硅多型体。

[0020] 期望在石墨坩埚内实施碳化硅的合成,该石墨坩埚装载有元素碳和元素硅的反应混合物以及高纯度、轻载重量的块状碳,该块状碳具有透气性和蒸汽渗透性(下文称“石墨挡板”)。初期,元素硅和元素碳是高纯度的,硅的纯度级别为99.99999%至99.9999999%的硅,并且碳的纯度级别等于或高于99.9999%的碳。石墨挡板的纯度为等于或高于99.9999%的碳。合成之前,炉子的所有石墨部分被卤纯化,期望达到灰分的重量为百万分之二十,并且更期望地达到灰分的重量为百万分之五。石墨坩埚被纯化,期望达到灰分的重量为百万分之五,并且更期望地达到灰分为百万分之一。合成之前,残留氮从生长环境中被移除。

[0021] 接下来,在石墨坩埚中执行二阶段的碳化硅合成方法,石墨坩埚被装载元素碳和元素硅的反应混合物以及石墨挡板。在该方法的第一阶段,坩埚内的反应混合物的元素硅和元素碳之间发生直接反应,致使合成(as-synthesized)碳化硅炉料的形成,该合成碳化硅炉料主要包括立方3C多型体碳化硅,所述碳化硅炉料包括微量包含氮的残留杂质。在该方法的第二阶段,在第一阶段生产的合成碳化硅炉料被纯化并转变为具有六角形多型体且期望的粒子尺寸的高纯度的块状碳化硅颗粒。

[0022] 第二阶段在2200至2400℃的温度下实施,立方3C多型体碳化硅在热力学上是不稳定的,但是六角形碳化硅多型体是稳定的。第二阶段包括合成碳化硅炉料的升华和蒸汽经过石墨挡板的运输。在这样的蒸汽运输过程中大部分石墨挡板内发生凝结、反应以及升华的大量重复循环。每个这样的循环包括如下步骤:(i) 升华的碳化硅蒸汽凝结在石墨挡板上,致使碳化硅形成物沉积在所述石墨挡板上;(ii) 坩埚内具有硅的蒸汽的富集;(iii) 富硅蒸汽与石墨挡板的碳之间的反应,导致附加的固态碳化硅形成在石墨挡板上;以及(iv) 石墨挡板上形成的碳化硅沉积物的再升华。步骤(i)至(iv)的最终结果是晶核生成和大部分石墨挡板内的六角形碳化硅微晶的生长,该石墨挡板与高度纯化的碳化硅结合,高度纯化包括移除诸如氮的杂质。

[0023] 该方法的最终产品是包括碳化硅粒子的块状多晶碳化硅颗粒材料,碳化硅粒子属于具有线性粒子尺寸为0.2至2mm的六角形多型体。

[0024] 该方式所生产的块状多晶碳化硅颗粒材料的纯度的特征在于利用辉光放电质谱法(GDMS)和次级离子质谱法(SIMS)的方法。SIMS针对从块状多晶碳化硅颗粒中回收的较大碳化硅微晶(尺寸大约2mm)。这些较大碳化硅微晶包括浓度低于GDMS的检测极限(也就是说,重量低于百万分之0.01至0.05)的硼、铝、铁和其他金属杂质。SIMS使得这些较大碳化硅微晶显示硼始终低于 3×10^{15} 粒子/立方厘米,铝低于 1×10^{15} 粒子/立方厘米,铁和钛低于 1×10^{14} 粒子/立方厘米。这些较大碳化硅微晶的背景氮的水平低于 8×10^{15} 粒子/立方厘米,接近氮的SIMS检测极限。

[0025] 然后,上述方式中合成的高纯度的多晶碳化硅颗粒材料被用作6H和4H多型体的掺钒半绝缘碳化硅晶体的生长中的碳化硅源材料。生长的6H和4H多型体晶体具有高电阻率—大约 1×10^{11} 至 5×10^{11} 欧-厘米。

[0026] 在此也公开了一种形成多晶碳化硅材料的方法,其包括如下步骤:(a) 将块状石墨挡板定位在石墨坩埚内部的第一位置,其中该块状石墨挡板具有透气性和蒸汽渗透性;(b) 将元素硅(Si)和元素碳(C)组成的混合物定位在所述石墨坩埚内部的第二位置;(c) 在步骤(a)和(b)之后,通过将定位在封闭的坩埚内部的混合物和块状石墨挡板加热至第一温度,

以将所吸附的气体、或湿气、或挥发物、或所吸附的气体、或湿气、或挥发物的部分组合从定位在石墨坩埚内部的混合物和块状石墨挡板中移除,第一温度低于元素硅的熔点;(d)在步骤(c)之后,通过将定位在封闭的坩埚内部的混合物加热到第二温度在坩埚内部形成合成碳化硅(SiC),第二温度足以引起坩埚内部的形成合成碳化硅的混合物的元素Si和元素C之间的反应,其中在步骤(c)和(d)期间,真空泵抽空至少封闭的坩埚的内部;以及(e)在步骤(d)之后,在存在温度梯度的情况下加热合成碳化硅和块状石墨挡板在块状石墨挡板内部形成多晶碳化硅材料,温度梯度足以致使合成碳化硅升华并产生蒸汽,蒸汽在温度梯度的影响下转移进入块状石墨挡板,蒸汽凝结在块状石墨挡板上,并与块状石墨挡板反应,形成多晶碳化硅材料,其中温度梯度的最低温度是第三温度。

[0027] 混合物可以主要由元素硅和元素碳组成。

[0028] 在步骤(a)和(b)之后,部分混合物与部分可以与石墨坩埚内部的块状石墨挡板接触。

[0029] 块状石墨挡板可以是至少99.9999%纯度的碳。元素硅可以是至少99.9999%纯度的硅。元素碳可以是至少99.9999%纯度的碳。更期望的,元素硅可以是99.99999%至99.9999999%纯度的硅和/或元素碳可以是至少99.99999%纯度的碳。

[0030] 元素硅可以由多个多晶硅块或多晶硅粒组成,每个多晶硅块或多晶硅粒具有(如,直径为)1mm至7mm的最大线性尺寸。元素碳可以是碳粉。

[0031] 块状石墨挡板可以是碳黑、碳珠或粒状的碳黑。块状石墨挡板可以具有0.3-0.5g/cm³的密度。

[0032] 步骤(e)可以在真空(如,小于10⁻⁴托)或1至50托的惰性气体压力的情况下实施的。惰性气体可以是氩。

[0033] 第一温度可预期地低于第二温度,并且第二温度可预期地低于第三温度。

[0034] 步骤(d)可预期地在足以完成元素硅与元素碳之间的反应的时间段内发生。步骤(e)可预期地在足以基本完成合成碳化硅的升华并在块状石墨挡板内部形成多晶碳化硅材料的时间段内发生。

[0035] 可预期地,步骤(b)的混合物内碳:硅的原子比为1:1至1.2:1。

[0036] 第一温度可以为1300°C至1400°C;和/或第二温度可以为1550°C至1800°C;和/或第三温度可以为2200°C至2400°C。

[0037] 最终的多晶碳化硅产品包括: α (六角形)碳化硅多型体的混合物;粒子尺寸为0.2至2mm;氮浓度小于 $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$;硼浓度小于 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$;铝浓度低于 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$;铁浓度低于 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$;并且钛浓度低于 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。

[0038] 该方法可以包括如下一种或多种:步骤(d)紧随步骤(c);步骤(c)中,真空从步骤(c)初期的10⁻³至10⁻⁴托变化至刚好步骤(d)之前的10⁻⁵至10⁻⁶托;步骤(e)紧随步骤(d);步骤(d)中,真空从步骤(d)初期的10⁻²至10⁻³托变化至刚好步骤(e)之前的小于10⁻⁴托;步骤(e)的真空小于10⁻⁴托。

[0039] 在步骤(a)和(b)之后,步骤(c)之前,该方法还包括如下步骤:通过在环境温度下用真空泵抽空至少封闭的坩埚内部,对定位在石墨坩埚内部的混合物和块状石墨挡板进行除气。

[0040] 本发明还公开了一种多晶碳化硅材料,其包括: α (六角形)碳化硅多型体的混合

物;粒子尺寸为0.2至2mm;氮浓度小于 $8 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$;硼浓度小于 $6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$;铝浓度小于 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$;铁浓度小于 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$;并且钛浓度小于 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 。

附图说明

[0041] 图1是用于高纯度碳化硅多晶颗粒材料的二阶段合成的室的剖面示意图。

[0042] 图2A-2C是图1中的石墨坩埚在二阶段碳化硅合成的不同阶段的单独视图。

[0043] 图3示出了致使碳化硅多晶颗粒材料的形成和从其中移除杂质的蒸汽凝结、反应和升华的主要步骤。

[0044] 图4A是用于钒补偿的碳化硅单晶的生长的限时释放器容器的剖面。

[0045] 图4B是生长坩埚的剖面示意图,图4A的限时释放器容器埋在根据图3的步骤制成的碳化硅多晶颗粒材料中,同时碳化硅单晶种与碳化硅多晶颗粒材料相对,并且显示了碳化硅单晶在碳化硅单晶种上生长。

[0046] 图5A-5C显示了用于高纯度碳化硅多晶颗粒材料的二阶段合成的坩埚的另一个实施例。

具体实施方式

[0047] 图1是根据本发明的用于碳化硅多晶颗粒材料的二阶段合成的室2的剖面示意图。室2包括气密的炉腔10,炉腔容置被绝热材料12包围的石墨坩埚11。加热器13被示意性地显示为射频线圈,尽管可以同时使用电阻加热或使用二者之一。绝热材料中的窗口14a和14b用于利用光学高温计来监视坩埚顶部和底部的温度。坩埚11相对于加热器13的位置使得在 1900°C 或更高的温度下存在温度梯度,坩埚底部的温度高于坩埚顶部的温度,可期望地,高出 50°C 至 100°C 。

[0048] 理想地,坩埚11由密集的、细粒度的、等压的模压石墨制成,模压石墨比如碳化硅-6级,可从的东洋炭素美国股份有限公司(地址为美国奥兰多特劳戴尔格雷厄姆圈西北2575号,邮编97060)类似地方获得。坩埚11的尺寸没有限制,外径可以是100至250mm,150至300mm高,并且壁厚为8mm至20mm。可期望地,绝热材料12由轻载重量的含纤维的坩埚制成,诸如美尔森级Calcarb-CBCF,可从美尔森美国公司(地址为密歇根州海湾城哈里森街900,邮编:48708米)获得。

[0049] 使用前,坩埚11和绝热材料12均被卤纯化,使得背景污染物的成分最小化,例如但不限于:硼、磷和包括铝在内的金属杂质。可期望地但不限于,绝热材料12的纯化等级是灰分的重量为百万分之二十,并且更期望地达到灰分的重量为百万分之五。可期望地但不限于:石墨坩埚11的纯化等级是灰分的重量为百万分之五,并且更期望地达到灰分的重量为百万分之一。坩埚11的底部填充或装载反应混合物15,其主要由含有99.99999%至99.9999999%硅的元素硅和含有至少99.9999%碳的元素碳组成。可期望地,混合物15内碳:硅的原子比为1:1至1.2:1。也就是说,相对于化学当量1:1的合成物。该混合物可以额外包含高达20%原子的碳。正如在此使用的,当与元素硅和元素碳有关时使用,短语“主要由……组成”意味着元素硅和元素碳均具有在此所描述的纯度水平,并且可以包括少量除元素硅和元素碳之外的一种或多种元素。

[0050] 可期望地,混合物15的主要硅成分是块、丸、细粒或粒子形式的多晶硅,其期望线

性尺寸或直径为1至7mm。可期望地,混合物15的元素碳成分是碳黑、碳珠或粒状的碳黑。在一个非限制性的例子中,碳成分是可以从坎卡博有限公司(加拿大亚伯达梅迪辛哈特新月西北蔷薇园1702号,邮编:T1C1T9)获得的契马黑超高纯RTM碳黑。也可以是其他形式的碳,如直径为5至100微米的高纯度石墨粉,只要它们具有在此所述的纯度即可。

[0051] 图1中,块状石墨挡板16被装载在坩埚11内,反应混合物15的顶部。可期望地,石墨挡板16是高纯度碳黑、碳珠或粒状的碳黑-都具有 $0.3-0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。可期望地,石墨挡板16在坩埚11内所占据的空间占坩埚11的整体体积的25%-50%。如图1所示,混合物15的顶面或混合物15的一部分可以在接触面18处接触块状石墨挡板16的底面或块状石墨挡板16的一部分。

[0052] 初期除气

[0053] 为合成碳化硅多晶颗粒材料作准备,腔室10装载坩埚11,如图1所示。然后密封腔室10并使用一个或多个普通真空泵4,如低真空泵和/或涡轮分子泵,在室温或环境温度(如 $20-27^\circ\text{C}$)下抽空。通常,初始除气需要4至8小时,取决于腔室10、石墨形态绝热材料12和坩埚、混合物15的体积以及(多个)真空泵4的排量。除气结束时,可期望地,腔室10内的残余压力达到 $10^{-5}-10^{-6}$ 托或更低。由于石墨形态坩埚11和绝热材料12对于大气气体使高渗透性的,由(多个)真空泵4在腔室10内产生的真空几乎立即呈现在坩埚11的内部。

[0054] 加热除气

[0055] 紧随室温下的初始除气,并在不破坏腔室10内的真空的情况下,给加热器13通电以将坩埚11的温度提高,可期望地,提高至 $1300-1400^\circ\text{C}$ 。该温度必须低于硅的熔点(1420°C),否则,可能会引起元素硅和元素碳形态混合物15之间的过早的不期望的反应。加热除气实现了从石墨零件(如坩埚11和绝热材料12)以及混合物15的元素碳成分和包含在坩埚11内的块状石墨挡板16上深度移除残留挥发物和气体(空气、湿气或有机物)。加热除气开始时,由于腔室10内成分的除气,腔室压力可能会升高至 $10^{-3}-10^{-4}$ 托,取决于腔室10的尺寸、腔室10内的石墨的量(包括诸如坩埚11和绝热材料12的石墨零件以及混合物15的元素碳成分和包含在坩埚11内的块状石墨挡板16)、反应混合物15和块状石墨挡板16的重量、(多个)泵4的排量以及温度上升的速率。然而,加热除气的几小时内,(多个)泵4对腔室10的持续抽吸会使腔室10内的压力回到大约 $10^{-5}-10^{-6}$ 托或更低。在高温(1300 至 1400°C)和(多个)泵4的持续抽吸下,室2被保温,可期望地,保温6-24小时。图2A示出了加热除气步骤后期和下述的碳化硅合成的(a)阶段之前的坩埚11的状况。

[0056] 碳化硅合成的(a)阶段

[0057] 紧随加热除气,并在不破坏腔室10内的真空的情况下,炉腔10继续处于(多个)真空泵4的持续抽吸下,这样腔室10和坩埚11内的压力为 $10^{-5}-10^{-6}$ 托或更低。加热器13的功率被控制以使坩埚11的温度经过几个小时(可期望地4-8小时)上升到 $2200-2400^\circ\text{C}$ 。当坩埚11的温度从 $1550-1800^\circ\text{C}$ 上升到 $2200-2400^\circ\text{C}$ 时,反应混合物15的元素硅和元素碳开始反应。反应混合物15的元素硅和元素碳的反应是放热的,并且反应的发生可能伴随坩埚10的温度的提高,并且由于腔室10内的成分的除气,还伴随腔室10内的压力的提高。无限制地,腔室10内的压力可以提高到 $10^{-2}-10^{-3}$ 托。

[0058] 混合物15的元素硅和元素碳之间的反应的后期伴随着腔室10压力的降低,其通常(但不仅限于)返回到 10^{-4} 托或更低。根据观察,结束混合物15的元素硅和元素碳之间的反应

需要2-4小时,取决于坩埚11内混合物15的炉料的尺寸。混合物15的元素硅和元素碳之间的反应产生大量的合成多晶碳化硅(下文称“合成碳化硅炉料”),其主要包括“β”(立方的)碳化硅微晶。图2B示出了该方法的(a)阶段的后期的状况,在此合成碳化硅炉料表示为标记20。

[0059] 合成碳化硅炉料20的纯度的特征在于利用辉光放电质谱法(GDMS)和次级离子质谱法(SIMS)的方法。可观察到合成碳化硅炉料20包括显著的量的残留污染物,例如硼、硫、铁和钒,大约在重量为百万分之0.01至0.1的级别。SIMS分析针对从合成碳化硅炉料20中回收的且氮水平高达 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 的较大碳化硅微晶(尺寸大约2mm)。

[0060] 碳化硅合成的(b)阶段

[0061] 紧随碳化硅合成的(a)阶段,并在不破坏腔室10内的真空的情况下,加热器13继续为坩埚11加热,直到坩埚11达到2200-2400°C的温度,可期望地,坩埚11的底部的温度比坩埚11的顶部的温度高50-100°C,也就是说,坩埚11内存在轴向温度梯度。本方法的该阶段可以在(多个)泵4建立的真空(不仅限于 10^{-5} - 10^{-6} 托或更低)或纯惰性气体的低压(例如但不限于1-50托)下实施。在真空下实施碳化硅合成的情况下,继续通过(多个)泵4对腔室10进行抽吸。在惰性气体的低压下实施碳化硅合成的情况下,惰性气体8,例如氩,被从附接的惰性气体源(图1的标记6)引入炉腔10,以在腔室10和坩埚11内产生压力,可期望地,1-50托。可期望地,惰性气体8相对于氮的纯度是十亿分之十或更高。

[0062] 当坩埚11的温度达到并超过1900°C时,合成碳化硅炉料20开始充分升华。在轴向温度梯度,即坩埚11的底部和顶部之间的温度梯度的驱动下,升华蒸汽向上转移至坩埚11的顶部(如图2C中用箭头21标记)并且渗入低密度、具有透气性和蒸汽渗透性的石墨挡板16(在图2A-2B中显示的更佳)。这样的蒸汽转移的最终结果是在块状石墨挡板16内形成高纯度、多晶六角形碳化硅颗粒。块状石墨挡板16内形成的六角形碳化硅颗粒在图2C中通过标记号23来标记。

[0063] 尽管不希望被任何特殊理论所限制,但是下述的段落阐明了所观察到的纯化的现象和机制。

[0064] 在碳化硅升华生长领域所公知的是,碳化硅的不一致地升华,蒸汽相中硅:碳的原子比率实质上高于1:1,例如,高达1.5:1。因此,一旦合成碳化硅炉料升华,聚合石墨烯片形式的碳残留被留下(该碳残留在图2C中显示为标记22)。

[0065] 图3示出了由合成碳化硅炉料20的升华释放出的蒸汽渗入所述挡板16后在块状石墨挡板16内发生的基本过程。这些基本过程包括蒸汽凝结、蒸汽和碳之间的反应以及碳化硅沉积物的再升华的大量重复步骤。图3中,合成碳化硅炉料20的升华产生的蒸汽31与石墨挡板16的碳粒子32接触,凝结在粒子32上并形成碳化硅沉积物33。粒子32上的碳化硅沉积物的结果是,蒸汽31变得富含硅,这使蒸汽31进一步与碳粒子32的暴露部分反应,形成附加固态碳化硅(换句话说,将碳离子32转化为碳化硅)。依次地,碳化硅沉积物33升华并产生碳化硅蒸汽31a,碳化硅蒸汽31a以碳化硅沉积物33a的形式凝结在另一个碳离子32a上。这些基本步骤在形成块状石墨挡板16的碳离子32、32a等上重复很多次。

[0066] 在碳化硅升华-反应-凝结的每个基本循环中都保持每种杂质的质量平衡。一旦升华,包含在固态碳化硅(即被转化到固态碳化硅中的碳粒子32、32a等)中的杂质以箭头34所标记的挥发性分子种类的形式被释放到周围空间中。一小部分被释放的杂质通过坩埚11的

石墨壁37被扩散到坩埚11的外部。这种扩散由箭头34a所标记。一旦蒸汽31a被凝结在碳粒子32a上,释放的杂质的剩余部分被正在生长的碳化硅沉积物从周围空间中吸附。这样的被释放的杂质吸附由箭头34b所标记。

[0067] 这样,杂质移除的整体程度取决于:(i)碳化硅对于杂质的化学亲和力;(ii)石墨对耐杂质的挥发性分子的“透明度”,以及(iii)外部空间中杂质的浓度(分压力)。

[0068] 碳化硅升华生长领域中公知的是,石墨对于气体(诸如氮)是透明的。因此,如果炉腔10内氮的分压力低,上述的碳化硅升华过程中释放出的氮可以通过(多个)泵4的操作经过坩埚11的壁37的氮扩散从石墨坩埚11的内部有效地移除。

[0069] 众所周知,石墨形式石墨坩埚11对上述的碳化硅升华过程中形成的耐硅蒸汽的透明度实质很差。因此,在碳化硅合成的(b)阶段仅仅少量的硅从坩埚11中损失。

[0070] 总而言之,在碳化硅蒸汽从混合物15经过所述石墨挡板16输运到坩埚11的顶部直到最终多晶碳化硅颗粒材料23被准备好的过程中,在块状石墨挡板16内发生凝结-反应-升华的反复循环。这些循环伴随包括氮的杂质从坩埚11内部移除、具有线性粒子尺寸或直径为0.2-2mm的六角形多晶碳化硅粒子材料23的块状石墨挡板16的晶核生成和生长。可期望地,碳化硅合成的(b)阶段的持续时间为24-72小时。

[0071] 最终的多晶碳化硅颗粒材料23的纯度的特征在于使用GDMS和SIMS,并且发现其包括浓度低于重量为百万分之0.01-0.05的GDMS检测极限的硼、铝和其他金属污染物。SIMS分析针对从多晶碳化硅颗粒材料23的合成批料中回收的且硼水平低于 6×10^{15} 原子/立方厘米、铝水平低于 1×10^{15} 原子/立方厘米、铁和钛水平低于 3×10^{14} 原子/立方厘米的较大碳化硅微晶(尺寸大约2mm)。发现背景氮的水平一直低于 8×10^{15} 粒子/立方厘米(接近氮的SIMS的较低氮检测极限)。

[0072] 请见图4A和4B,上述方式合成的多晶碳化硅颗粒材料23被用作通过掺钒半绝缘碳化硅晶体的升华的生长中的原料。在准备这样的生长中,多晶碳化硅颗粒材料23被装载在石墨生长坩埚100的底部,同时碳化硅种晶102被附接到生长坩埚100的盖子104上。

[0073] 石墨容器110被准备且被填充元素金属钒或适当的固态钒合成物形式的钒掺杂物112。容器110包括直径1慢慢长3mm的在掺杂物112填料容置的容器110的内部与容器110的外部之间延伸的校准毛细管114。内部116具有钒掺杂物112的容器110被放置在生长坩埚100内并被埋在坩埚100的底部的多晶碳化硅颗粒材料23下(如图4B)。

[0074] 具有被埋的多晶碳化硅颗粒材料23内的钒填料容器110的生长坩埚100被放置在炉腔(像图1中的腔室10)内。然后腔室被抽空并填充来自惰性气体源(像图1中的惰性气体源6)的高纯度氩至10托的压力。然后,坩埚100通过加热器120(像图1中的加热器13)被加热到生长温度,如 1900°C - 2400°C ,以这样的方式产生垂直温度梯度,其中多晶碳化硅颗粒材料23的温度比碳化硅种晶102的温度高 $10-50^{\circ}\text{C}$ 。

[0075] 本领域公知的是,在高温(如 1900°C - 2400°C)下,多晶碳化硅颗粒材料23的碳化硅升华,将Si、 Si_2C 和 SiC_2 的挥发性分子种类的光谱释放到蒸汽相。在温度梯度的驱动下,这些种类通过蒸汽流动转移至碳化硅种晶102(图4B中通过箭头122表示)并凝结在碳化硅种晶上,致使碳化硅单晶124在碳化硅种晶102上生长。同时,耐钒分子种类通过毛细管114从容器110内的钒掺杂物112中释放,并跟随蒸汽流122被输运到正在生长的碳化硅单晶124并被吸附在生长界面上,这样致使正在生长的碳化硅单晶124掺杂钒。关于钒掺杂的更具体细节

可以在美国专利号5,611,955、7,608,524、8,216,369和美国专利申请公开号2011/0303884中找到。

[0076] 分别包含 8×10^{16} 粒子/立方厘米至 1.2×10^{17} 粒子/立方厘米的钒的6H多型体的碳化硅单晶124的生长和4H多型体的单个碳化硅晶体124的生长被确定为半绝缘的,并且具有非常高的电阻率,对于6H多型体的碳化硅单晶124为 1×10^{11} 欧姆-厘米至 2×10^{11} 欧姆-厘米,并且对于4H多型体的碳化硅单晶124为 4×10^{11} 欧姆-厘米至 5×10^{11} 欧姆-厘米。无论哪种多型体,生长的碳化硅单晶124相对于SIMS所确定的硼、铝、铁和钛的典型纯度分别是 1×10^{16} 粒子/立方厘米、 5×10^{15} 粒子/立方厘米、 1×10^{15} 粒子/立方厘米、 5×10^{14} 粒子/立方厘米。无论哪种多型体,生长的碳化硅单晶内的氮含量低于 1×10^{16} 粒子/立方厘米。

[0077] 坩埚11的变体实施例(11'、11''和11''')分别显示在图5A-5C中。需要注意的是,在使用中,下文描述的每种变体实施例的坩埚11'、11''和11'''被容置在腔室10(图1)中并且像图1中的坩埚11一样被绝热材料12包围。图5A-5C中省略了腔室10和绝热材料12,并且加热器13显得靠近每个坩埚11'、11''以简化说明。因此,图5A-5C中缺少腔室10和绝热材料12并且加热器13靠近每个坩埚11'、11''不应被理解为对本发明的限制。

[0078] 图5A的具有大的高-直径纵横比的坩埚11'的实施例的剖面图中,(上述的)初始反应混合物15被放置在坩埚11'的中心或中间部分,并且夹在两个高纯、轻载重量的块状石墨挡板30之间。加热几何结构使得加热器13接合在坩埚11'的中心或中间部分。由于箭头40所示的轴向热损失,坩埚11'的顶部或底部比坩埚11'的中心部分冷,并且(图5A中箭头42所示的)蒸汽输运被指向坩埚11'的顶部和底部。因此,坩埚11'的顶部和底部发生高纯度多晶碳化硅颗粒材料23的形成,同时碳残留22被保留在坩埚11'的中心或中间部分。

[0079] 图5B的具有大的直径-高纵横比的坩埚11''的剖面图中,管子41沿着坩埚11''的中心轴线被基本同轴地放置。管子41限定了通向内部的内孔42。在碳化硅合成的温度(2200-2400°C)适于辐射热输运。因此,孔42便于从坩埚11''的中心、轴线部分进行热损失(孔42进行的热损失由箭头40所示)。坩埚11''内部,在管子41周围轴对称地放置一个或多个低密度的块状石墨挡板30,并且反应混合物15被放置在(多个)块状石墨挡板30外部,也就是说(多个)块状石墨挡板30与坩埚11''的外壁46之间。这种几何结构导致坩埚11''内部的径向温度梯度。因此,在中心管子41周围,即(多个)块状石墨挡板30内,发生(箭头21所示的)蒸汽输运和高纯度多晶碳化硅颗粒材料23的形成,同时碳残留22形成于(多个)块状石墨挡板30与外壁46之间。

[0080] 在图5C的具有大的直径-高纵横比的坩埚11'''的剖面图中,加热器13'是沿坩埚11'''的中心轴放置的中心加热器。初始的反应混合物15靠近加热器放置,在坩埚11'''的外部区域内的反应混合物15周围放置一个或多个低密度的块状石墨挡板30。这种几何结构导致蒸汽输运向外指向坩埚11'''的壁46(箭头21所示的)和在坩埚内部的外侧区域(即(多个)块状石墨挡板30内)形成高纯度多晶碳化硅颗粒材料23,同时碳残留22形成于(多个)块状石墨挡板30与图5C的加热器13'之间。

[0081] 上文已经根据优选实施例对本发明进行了描述。一旦阅读和理解了前述的详细说明,本领域的技术人员即可进行明显的修改和变形。可以理解的是本发明被理解为包括落入所附的权利要求及其等同的范围内的所有修改和变形。

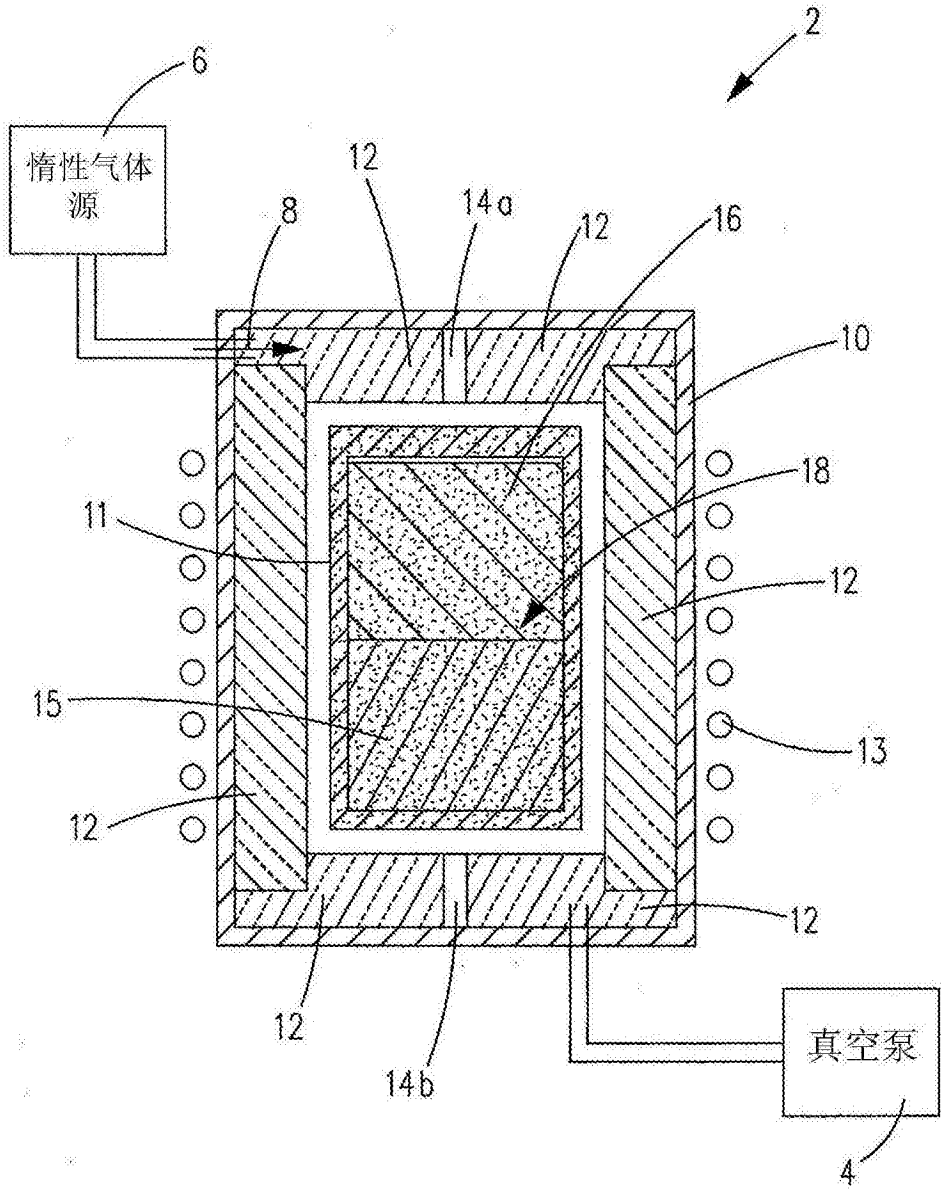


图1

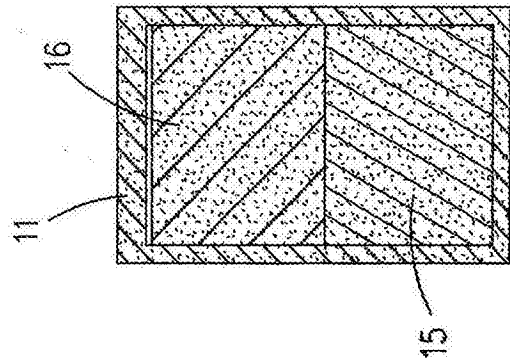


图2A

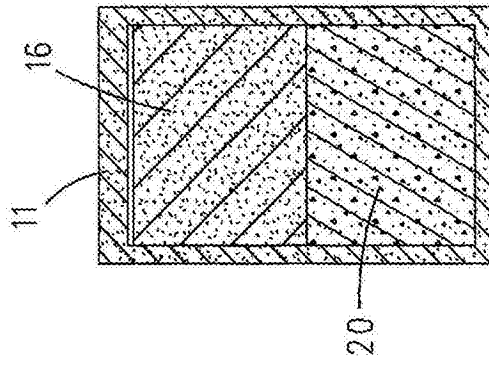


图2B

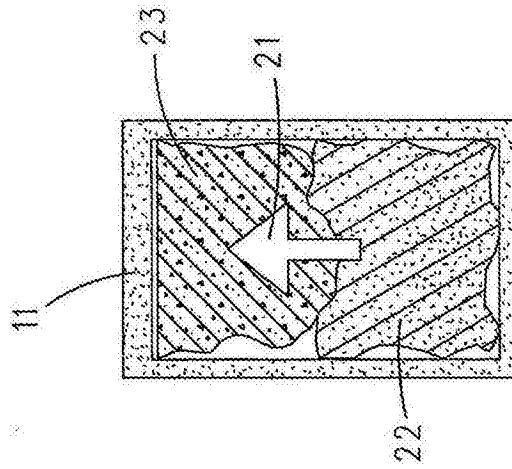


图2C

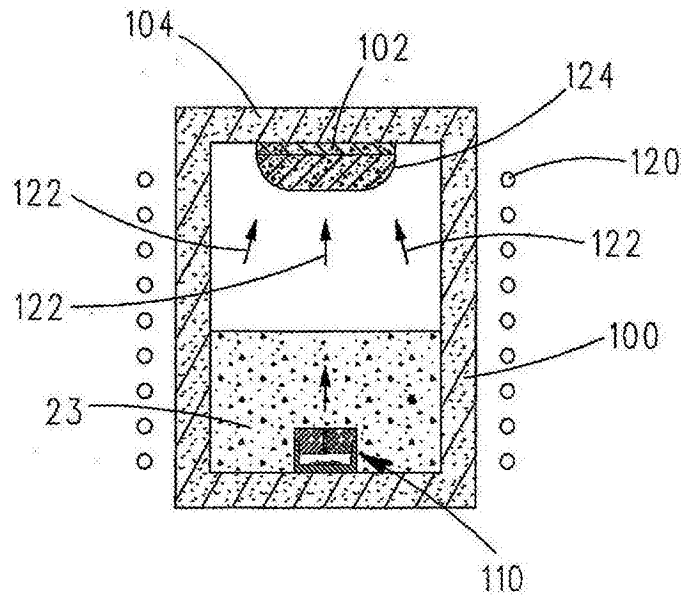


图4B

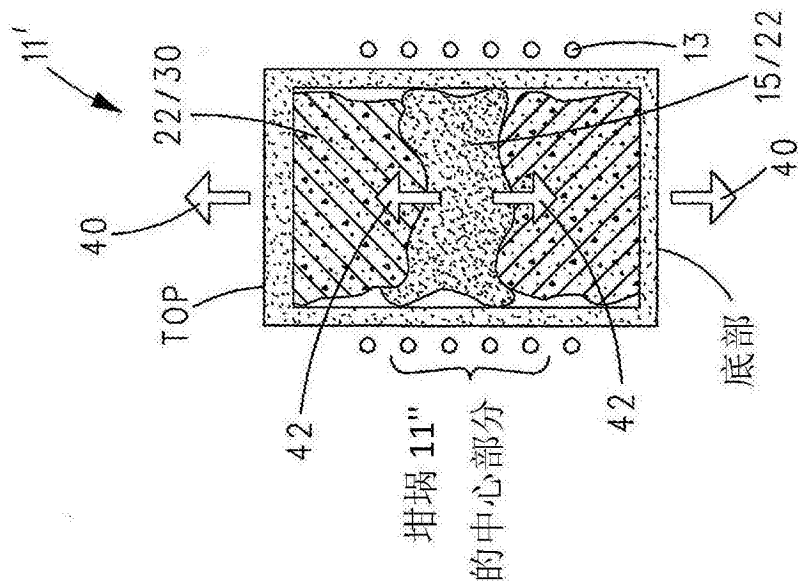


图5A

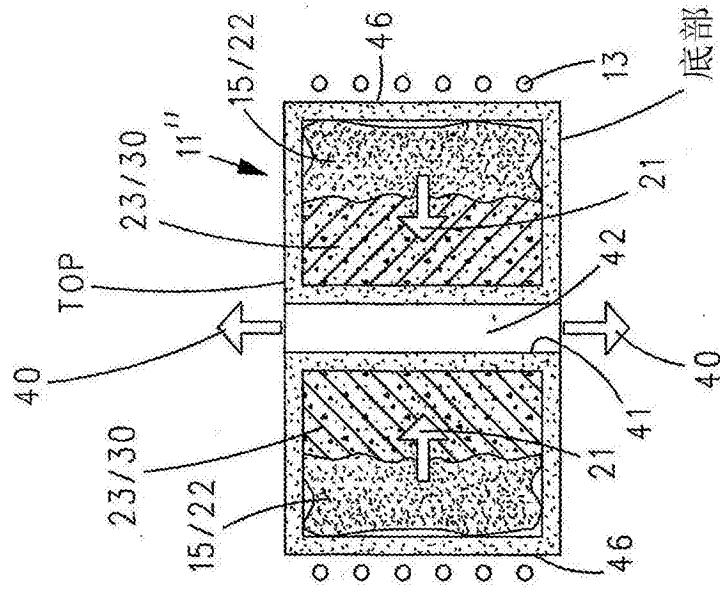


图5B

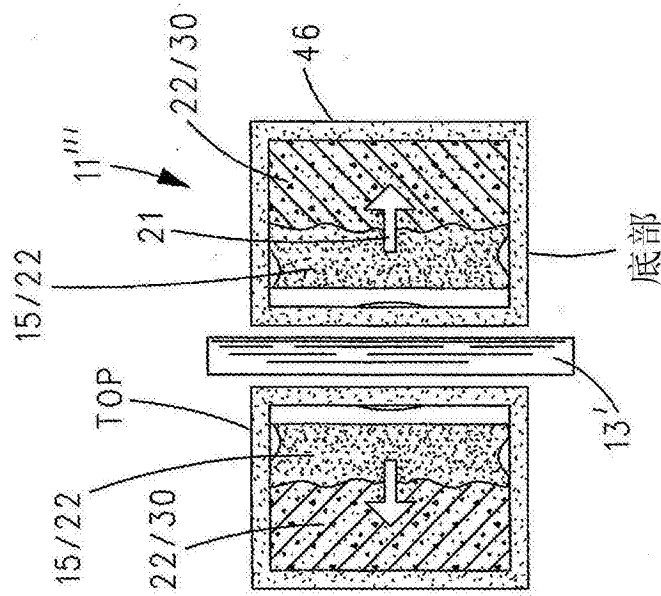


图5C