

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C30B 25/02 (2006.01)

C30B 29/36 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780027337.X

[43] 公开日 2009 年 7 月 22 日

[11] 公开号 CN 101490315A

[22] 申请日 2007.7.17

[21] 申请号 200780027337.X

[30] 优先权

[32] 2006.7.19 [33] US [31] 60/831,839

[86] 国际申请 PCT/US2007/016192 2007.7.17

[87] 国际公布 WO2008/011022 英 2008.1.24

[85] 进入国家阶段日期 2009.1.19

[71] 申请人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

[72] 发明人 G·钟 M·罗伯达

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 张 钦

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

生产具有改善的载流子寿命的基底的方法

[57] 摘要

本发明涉及在基底上沉积碳化硅材料的方法，使得所得基底具有 0.5 – 1000 微秒的载流子寿命，所述方法包括：a. 将包括氯代硅烷气体、含碳气体和氢气的气体混合物引入到含有基底的反应室中；和 b. 将基底加热到大于 1000℃ 但小于 2000℃ 的温度；条件是反应室内的压力保持在 0.1 – 760 托的范围内。本发明还涉及在基底上沉积碳化硅材料的方法，使得所得基底具有 0.5 – 1000 微秒的载流子寿命，所述方法包括：a. 将包括非氯化的含硅气体、氯化氢、含碳气体和氢气的气体混合物引入到含有基底的反应室中；和 b. 将基底加热到大于 1000℃ 但小于 2000℃ 的温度；条件是反应室内的压力保持在 0.1 – 760 托的范围内。

1. 在基底上沉积碳化硅涂层的方法，使得所得涂层具有 0.5-1000 微秒的载流子寿命，所述方法包括：

a. 将包括氯代硅烷气体、含碳气体和氢气的气体混合物引入到含有基底的反应室中；

b. 将基底加热到大于 1000℃但小于 2000℃的温度；

条件是反应室内的压力保持在 0.1-760 托的范围内。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述气体混合物另外包括掺杂气体。

3. 权利要求 2 的方法，其中所述掺杂气体是氮气、磷化氢气体或三甲基铝气体。

4. 权利要求 1、2 或 3 的方法，其中所述氯代硅烷气体具有通式 $R_wH_xSi_yCl_z$ ，其中 y 和 z 为大于零，w 和 x 为大于或等于零，和 R 表示烃基团。

5. 权利要求 1、2、3 或 4 的方法，其中所述含碳气体具有通式 $H_aC_bCl_c$ ，其中 a 和 b 为大于零，和 c 为大于或等于零。

6. 权利要求 5 的方法，其中所述含碳气体为 C_3H_8 气体、 C_2H_6 气体、 CH_3Cl 气体或 $CH_3CH_2CH_2Cl$ 气体。

7. 根据权利要求 1、2、3、4、5 或 6 的方法生产的产品。

8. 在基底上沉积碳化硅涂层的方法，使得所得涂层具有 0.5-1000 微秒的载流子寿命，所述方法包括：

a. 将包括非氯化的含硅气体、氯化氢、含碳气体和氢气的气体混合物引入到含有基底的反应室中；

b. 将基底加热到大于 1000℃但小于 2000℃的温度；

条件是反应室内的压力保持在 0.1-760 托的范围内。

9. 权利要求 8 的方法，其中所述气体混合物另外包括掺杂气体。

10. 权利要求 9 的方法，其中所述掺杂气体是氮气、磷化氢气体或三甲基铝气体。

11. 权利要求 8、9 或 10 的方法，其中所述含硅气体是单氢化硅

气体、氯代硅烷气体、二氯硅烷气体、三氯硅烷气体或四氯硅烷气体。

12. 权利要求 8、9、10 或 11 的方法，其中所述非氯化的含硅气体具有通式 $R_wH_xSi_y$ ，其中 y 为大于零， w 和 x 为大于或等于零，和 R 表示烃基团。

13. 权利要求 8、9、10、11 或 12 的方法，其中所述含碳气体具有通式 $H_aC_bCl_c$ ，其中 a 和 b 为大于零，和 c 为大于或等于零。

14. 权利要求 13 的方法，其中所述含碳气体为 C_3H_8 气体、 C_2H_6 气体、 CH_3Cl 气体或 $CH_3CH_2CH_2Cl$ 气体。

15. 权利要求 8 的方法，其中所述气体混合物中的至少一种气体包含氯原子。

16. 根据权利要求 8、9、10、11、12、13、14 或 15 的方法生产的产品。

17. 半导体器件，其包括

(i) 至少一种半导体器件组件；和

(ii) 包括载流子寿命为 0.5-1000 微秒的碳化硅区域的基底。

生产具有改善的载流子寿命的基底的方法

相关申请的交叉参考

[0001] 根据 35 U.S.C. § 119(e), 本申请要求 2006 年 7 月 19 日提交的美国临时专利申请 60/831,839 的权益。美国临时专利申请 60/831,839 被并入本文作为参考。

[0002] 本发明是在 Office of Naval Research 授予的合同号 No. N00014-05-C-0324 下由美国政府支持作出的。美国政府可以对本发明拥有某些权利。

发明背景

[0003] 本发明涉及碳化硅外延层的生长。作为半导体材料, 碳化硅对于高功率、高频和高温电子器件来说是特别优异的。碳化硅具有极高的导热率, 并且可以经受高的电场和高的电流密度而不发生故障。碳化硅的宽的能带间隙使得即使在高温下也只有低的泄漏电流。由于这些和其它原因, 碳化硅对于供电装置(即, 设计在相对高的电压操作的那些)来说是非常期望的半导体材料。

[0004] 然而, 碳化硅是一种难以处理的材料。生长过程必须在相对高的温度进行, 对于外延生长来说要超过至少约 1400°C, 和对于升华生长来说要大约 2000°C。另外, 碳化硅可以形成超过 150 种多型体, 其中有许多只有小的热力学差异。结果, 碳化硅的单晶生长, 无论通过外延层或整体晶体, 都是一个有挑战的工艺。最后, 碳化硅的极大的硬度(其在工业上最经常用作研磨材料)使其难以处理和难以将其形成为合适的半导体器件。

[0005] 尽管如此, 过去的十年来, 在碳化硅的生长技术方面已经取得了许多进展, 其反映在例如美国专利 4,912,063、4,912,064、Re. Pat. No. 34,861、美国专利 4,981,551、5,200,022、5,459,107 和 6,063,186 中。

[0006] 一种特定的生长技术称为“化学气相沉积”或“CVD”。在这种技术中，将源气体(例如，对于碳化硅来说为硅烷 SiH_4 和丙烷 C_3H_8)引入到加热的反应室中，所述加热的反应室还包括基底表面，源气体在所述基底表面上反应以形成外延层。为了帮助控制生长反应的速率，源气体典型地用载气引入，由载气形成气流的最大部分。

[0007] 用于碳化硅的化学气相沉积(CVD)生产工艺已经在温度分布、气体速度、气体浓度、化学和压力方面得到改进。用于产生特定外延层的条件的选择经常是各个因素之间的折中，所述因素例如期望的生长速率、反应温度、周期时间、气体体积、设备成本、掺杂均匀性和层的厚度。

[0008] 碳化硅是具有理论性能的宽能带间隙半导体材料，其可用于构造高性能的二极管和晶体管。与诸如硅那样的材料相比，这些半导体器件能够在更高的功率和切换速度下操作。

[0009] 功率电子学应用经常优选用晶体管或二极管设计来构造电路，一类这些器件被称为少数载流子或双极器件。这类器件的操作特性取决于电子空穴偶的生成速率和复合率。速率的倒转被称为寿命。特定的双极器件包括 PiN 二极管、绝缘栅双极晶体管(IGBT)、闸流晶体管 and 双极结型晶体管。

[0010] 对于半导体功率器件性能来说，必须被优化到理论水平的关键的材料参数是载流子复合寿命。在硅中，寿命受到诸如铁的杂质的限制。在碳化硅中，虽然对其了解比对硅的了解少，但是迄今为止的最佳知识表明，碳化硅的寿命由于晶格中的空位和反位(antisite)的存在而受损。空位是其中不存在硅或碳原子的位置。反位是其中存在有错误原子的位置。

[0011] 半导体碳化硅典型地通过由可包含硅、碳、碳化硅的固体混合物进行物理蒸气迁移方法(又称为升华)来生长，或者通过由硅烷和烃的气体混合物进行化学气相沉积(CVD)来生长。通过这些方法生长的碳化硅材料的寿命小于 500 ns，其对于在碳化硅二极管和晶体管中实现理论的器件行为来说是太小的。半导体碳化硅的外延层经常表现

出比 2 微秒小得多的寿命值，低于诸如硅那样的材料，并且低于期望的碳化硅的理论值。

发明内容

[0012] 在第一实施方案中，本发明涉及在基底上沉积碳化硅涂层的方法，使得所得涂层具有 0.5-1000 微秒的载流子寿命，所述方法包括：a. 将包括氯代硅烷气体、含碳气体和氢气的气体混合物引入到含有基底的反应室中；和 b. 将基底加热到大于 1000℃但小于 2000℃的温度；条件是反应室内的压力保持在 0.1-760 托的范围内。

[0013] 在第二实施方案中，本发明涉及在基底上沉积碳化硅涂层的方法，使得所得涂层具有 0.5-1000 微秒的载流子寿命，所述方法包括：a. 将包括非氯化的含硅气体、氯化氢、含碳气体和氢气的气体混合物引入到含有基底的反应室中；和 b. 将基底加热到大于 1000℃但小于 2000℃的温度；条件是反应室内的压力保持在 0.1-760 托的范围内。

发明详述

[0014] 在本发明的第一实施方案中，所述气体混合物可以另外包括掺杂气体。所述掺杂气体例举氮气、磷化氢气体或三甲基铝气体。氯代硅烷气体典型地具有通式 $R_wH_xSi_yCl_z$ ，其中 y 和 z 为大于零，w 和 x 为大于或等于零，R 表示烃基团。所述烃基团例举包含 1-3 个碳原子的烃基团，其例举：烷基，例如甲基、乙基或丙基；链烯基，例如乙烯基或烯丙基；卤代烃基，例如 3-氯丙基。根据需要，所述 R 基团可以相同或不同。R 例举具有 1-3 个碳原子的单价烃基，例如甲基、乙基或丙基。w 的值典型地为 0-3，x 的值典型地为 0-3，y 的值典型地为 1-3，和 z 的值典型地为 1-3。氯代硅烷气体例举二氯硅烷气体、三氯硅烷气体、三甲基氯硅烷气体、甲基氢二氯硅烷气体、二甲基氢氯硅烷气体、二甲基二氯硅烷气体、甲基三氯硅烷气体、或其混合物。

[0015] 在本发明的第一实施方案中的含碳气体典型地具有通式 $H_aC_bCl_c$ ，其中 a 和 b 为大于零，c 为大于或等于零。所述含碳气体例举 C_3H_8 气体、 C_2H_6 气体、 CH_3Cl 气体或 $CH_3CH_2CH_2Cl$ 气体。

[0016] 在本发明的第一实施方案中，基底典型地被加热到 1200-1800℃ 的温度。可以使用任何可用的常规方法加热所述基底，或者可以将反应室本身加热到足够使基底的温度上升到所需水平的温度。基底典型地包括单晶碳化硅基底或单晶硅晶片。这种基底可商购。

[0017] 在第一实施方案中，反应室中的气体总压力可以在 0.1-760 托的宽范围变化，并且通常被控制在提供合理的外延生长速率的水平。反应室内的压力典型地为 10-250 托，或者，可以采用约 80-200 托范围内的压力。

[0018] 在本发明的第一实施方案中，被引入到反应室中的化学蒸气的量应该允许实现期望的碳化硅外延层生长速率、生长均匀性和掺杂气体引入。总的气体流量典型地为 1-150 升/分种范围，这取决于反应室的大小和温度分布。含碳和含硅气体的组合流量典型地为总流量的 0.1-30%。掺杂气体的流量典型地比总流量的 1% 小得多。含碳气体与含硅气体的流量之间的比典型地为 0.3-3，并且基于期望的掺杂气体引入效率和表面形态来进行调节，所述比强烈地受到反应室设计(大小、温度分布等)的影响。在这些条件下，通常可以实现约 1-100 微米/小时的生长速率。本领域技术人员应该理解，具体的参数例如气流、压力和晶片温度在不同的实施方案之间可以有很大的变化不同，且仍可以实现相同或相似的结果，这并不脱离本发明的精神实质和范围。

[0019] 本发明的第一实施方案可以在静态条件下进行，但是通常优选将受控量的气体混合物连续引入到室的一部分中，而在室的另一个位置抽真空，以便使得在基底区域上方的蒸气流动是均匀的。

[0020] 用于本发明方法中的反应室可以通过化学气相沉积工艺促进薄膜生长的任何室。这种室的实例由 Nordell 等人 Journal Electrochemical Soc, Vol.143, No. 9, 1996 (2910 页) 或 Steckl 和 Li, IEEE Transactions on Electronic Devices, Vol.39, No.1, Jan. 1992 描述。

[0021] 第一实施方案的所得产品是晶体 3C、4H 或 6H 碳化硅涂层的基底。所述涂层可以例如约 1nm 直到 25 cm 的不同厚度生长。如果

需要, 可以将涂层从基底分离并且用作新的基底。

[0022] 在本发明的第二实施方案中, 所述气体混合物可以另外包括掺杂气体。掺杂气体如上述对于本发明的第一实施方案所述的。本发明第二实施方案中的非氯化化的含硅气体具有通式 $R_wH_xSi_y$, 其中 y 为大于零, w 和 x 为大于或等于零, R 表示烷基。所述烷基如上所述。非氯化化的含硅气体例举三甲基氢硅烷气体、二甲基二氢硅烷气体、甲基三氢硅烷气体、或其混合物。在第二实施方案中的含碳气体具有通式 $H_aC_bCl_c$, 其中 a 和 b 为大于零, c 为大于或等于零。所述含碳气体例举 C_3H_8 气体、 C_2H_6 气体、 CH_3Cl 气体或 $CH_3CH_2CH_2Cl$ 气体。通常所述气体混合物中的至少一种气体包含氯原子。

[0023] 在本发明的第二实施方案中, 基底典型地被加热到 $1200-1800^{\circ}C$ 的温度。本发明第二实施方案中的基底如上述对于第一实施方案所述。

[0024] 在第二实施方案中, 反应室中的气体总压力可以在 $0.1-760$ 托的宽范围内变化, 并且通常被控制到提供合理的外延生长速率的水平。反应室内的压力典型地为 $10-250$ 托, 或者, 可以采用约 $80-200$ 托的压力。

[0025] 在本发明的第二实施方案中, 被引入到反应室中的化学蒸气的量应该允许实现期望的碳化硅外延层生长速率、生长均匀性和掺杂气体的引入。总的气体流量典型地为 $1-150$ 升/分种, 这取决于反应室的大小和温度分布。含碳气体和非氯化化的含硅气体的组合的流量典型地为总流量的 $0.1-30\%$ 。掺杂气体的流量典型地比总流量的 1% 小得多。含碳气体与非氯化化的含硅气体的流量之间的比典型地为 $0.3-3$, 并且基于期望的掺杂气体引入效率和表面形态进行调节, 所述比强烈地受到反应室设计(大小、温度分布等)的影响。在这些条件下, 通常可以实现约 $1-100$ 微米/小时的生长速率。本领域技术人员应该理解, 具体的参数例如气流、压力和晶片温度在不同的实施方案之间可以有很大的变化, 且仍可以实现相同或相似的结果, 这并不脱离本发明的精神实质和范围。

[0026] 本发明的第一实施方案可以在静态条件下进行,但是通常优选连续地将受控量的气体混合物引入到室的一部分中,而在室的另一个位置抽真空,以使得在基底区域上方的蒸气流动是均匀的。

[0027] 用于本发明第二实施方案中的反应室如上述对于第一实施方案所述。

[0028] 来自第二实施方案的所得产品是晶体 3C、4H 或 6H 碳化硅涂层的基底。所述涂层可以例如约 1nm 直到 25cm 的不同厚度生长。如果需要,可以将涂层从基底分离并且用作新的基底。

[0029] 在本发明上述实施方案中的方法的产品可用于半导体器件。所述产品可用作包含涂层的单个基底,或者可以将涂层与基底分离并且转化为几个基底。所述产品可以加工为晶体管或二极管或集成半导体器件。因此,本发明还涉及半导体器件,其包括(i)至少一种半导体器件组件和(ii)包括载流子寿命为 0.5-1000 微秒的碳化硅区域的基底。所述半导体器件组件例举晶体管和二极管,例如 PiN 二极管、绝缘栅双极晶体管(IGBT)、闸流晶体管和双极结型晶体管。所述基底如上述在本发明的两个实施方案中所述。

实施例

[0030] 包括以下实施例用以说明本发明的优选实施方案。本领域技术人员应该理解,在随后的实施例中披露的技术代表了发明人发现的能够较好地实践本发明的技术,因此被认为是构成实践本发明的优选方式。然而,在本公开的启发下,本领域技术人员应该理解,可以对所披露的特定实施方案进行许多改变,而仍可以实现相同或相似的结果,这并不脱离本发明的精神实质和范围。

[0031] 载流子寿命的测量使用微波光电导衰减进行。由这种技术得到的寿命值是表面复合率和体复合速率或寿命的组合。

实施例 1

[0032] 将五个碳化硅晶片(4H n+ SiC, 76mm 直径,向<1120>倾斜 8 度)置于反应室中并且加热到大约 1570-1600℃。将反应室中的压力保持在 95 托。在保持上述压力的同时,将包含氢气、丙烷气体、二

氯硅烷气体和氮气的气体混合物引入到反应室中。得到的产品是5个碳化硅晶片，每个晶片包含30um 4H SiC外延层。使用氮气流实现的N型掺杂相当于约 $6 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 的净载流子浓度。使用微波光电导衰减技术进行复合寿命测量。对五个晶片测量的个体中值寿命为1.0-6.0微秒。对五个晶片测量的个体平均寿命为1.2-12.0微秒。

实施例2

[0033] 对实施例1的一个碳化硅晶片(4H n+ SiC, 76mm 直径, 向<1120>倾斜8度)分别进行使用时间分辨光致发光光谱法的试验和由光致发光信号的衰减来测定寿命。通过沿X轴和Y轴直径扫描材料来评价寿命。在通过微波光电导衰减测量时, 样品的寿命值范围为5-12微秒, 在通过时间分辨的光致发光光谱法测量时, 其寿命值范围为2-4微秒。

实施例3

[0034] 将五个碳化硅晶片(4H n+ SiC, 76mm 直径, 向<1120>倾斜8度)置于反应室中并且加热到大约1570-1600℃。将反应室中的压力保持在95托。在保持上述压力的同时, 将包含氢气、丙烷气体、三氯硅烷气体和氮气的气体混合物引入到反应室中。所得产品是5个碳化硅晶片, 每个晶片包含30um 4H SiC外延层。使用氮气流实现的N型掺杂相当于约 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 的净载流子浓度。使用微波光电导衰减技术进行复合寿命测量。对五个晶片测量的个体中值寿命为0.9-1.2微秒。对五个晶片测量的个体平均寿命为0.9-1.6微秒。

[0035] 因此, 本发明的方法可以最小化单晶碳化硅材料中的寿命限制缺陷。本发明描述了生长碳化硅的方法, 与目前已知的现有技术的生长碳化硅的其它方法相比, 本发明方法生长的碳化硅具有更接近方法理论碳化硅值的复合寿命值。