



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105518187 B

(45)授权公告日 2019.11.08

(21)申请号 201480049097.3

C30B 29/36(2006.01)

(22)申请日 2014.09.05

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105518187 A

JP H06316499 A,1994.11.15,

US 2007283880 A1,2007.12.13,

JP H06316499 A,1994.11.15,

(43)申请公布日 2016.04.20

CN 102414349 A,2012.04.11,

(30)优先权数据

CN 1570225 A,2005.01.26,

61/874,597 2013.09.06 US

US 2002083892 A1,2002.07.04,

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.03.04

WO 2008014446 A2,2008.01.31,

WO 2010111473 A1,2010.09.30,

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/054255 2014.09.05

US 2002023581 A1,2002.02.28,

CN 1717508 A,2006.01.04,

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2015/035140 EN 2015.03.12

CN 101580964 A,2009.11.18,

CN 102534763 A,2012.07.04,

CN 102596804 A,2012.07.18,

(73)专利权人 GTAT公司

地址 美国新罕布什尔州

CN 101985773 A,2011.03.16,

CN 102134743 A,2011.07.27,

CN 202440568 U,2012.09.19,

(72)发明人 R·V·德切夫 P·萨坦纳日哈瓦

A·M·安德凯威 D·S·李特尔

CN 101061262 A,2007.10.24,

CN 102187019 A,2011.09.14,

(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

JP 2001294413 A,2001.10.23,

JP 2009280431 A,2009.12.03,

代理人 程伟

审查员 李晓娜

(51)Int.Cl.

C30B 23/00(2006.01)

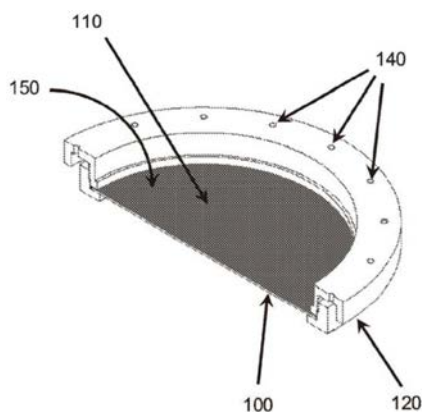
权利要求书2页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

生产大块硅碳化物的方法

(57)摘要

一种生产硅碳化物的方法,该方法包含提供升华炉的步骤,该升华炉包含炉壳、至少一个置于炉壳外的加热元件、以及置于炉壳内通过绝缘物围绕的热区。该热区包含坩埚,该坩埚具有置于其下部区中的硅碳化物先驱物及置于其上部区中的硅碳化物晶种。将该热区加热以令硅碳化物先驱物升华,在硅碳化物晶种的底部表面上形成硅碳化物。本发明亦揭露用以生成硅碳化物的升华炉以及所产生硅碳化物材料。



1. 一种形成硅碳化物的方法, 包含下列步骤i) 提供升华炉, 该升华炉包含炉壳、至少一个置于该炉壳外的加热元件、以及置于该炉壳内通过绝缘物围绕的热区, 其中, 该绝缘物包含多层纤维状热绝缘材料, 该热区包含

a) 具有上部区、下部区及一或多个通气孔的坩埚;

b) 将该坩埚密封的坩埚盖;

c) 置于该坩埚的该下部区中的实质固态硅碳化物先驱物, 其中, 该实质固态硅碳化物先驱物具有多孔性;

d) 悬挂于该坩埚盖和该下部区之间的该坩埚的该上部区中的单独的独立式晶种模块, 该晶种模块包含晶种保持器, 该晶种保持器具有多个蒸汽释离开口和置于该晶种保持器内的硅碳化物晶种, 该硅碳化物晶种具有顶部表面及底部表面, 其中, 该顶部表面曝露至该坩埚的该上部区, 以及该底部表面面向该实质固态硅碳化物先驱物和该坩埚的该下部区, 以及其中该多个蒸汽释离开口形成为在该晶种保持器上, 如同该晶种保持器的中心轴周围的多个孔洞, 该中心轴垂直于该硅碳化物晶种的该底部表面, 以及

该多个孔洞形成在该晶种保持器中在该硅碳化物晶种的该底部表面下方; 以及

e) 一含有一或多个孔洞的蒸汽释离环, 以及其中该蒸汽释离环置于该晶种保持器内或该晶种保持器的外侧与该坩埚之间, 该孔洞的至少一者对准该坩埚的该通气孔的至少一者,

ii) 以至少一该加热元件加热该热区, 以使该实质固态硅碳化物先驱物升华, 以及

iii) 在该硅碳化物晶种的该底部表面上形成该硅碳化物。

2. 如权利要求1所述的方法, 其中, 该实质固态硅碳化物先驱物被包含于来源模块内, 以及其中, 该来源模块置于该坩埚的该下部区中。

3. 如权利要求2所述的方法, 其中, 该来源模块包含先驱物腔室, 以及其中, 该实质固态硅碳化物先驱物被包含于该先驱物腔室内。

4. 如权利要求1所述的方法, 其中, 该实质固态硅碳化物先驱物的密度小于硅碳化物的密度。

5. 如权利要求1所述的方法, 其中, 该硅碳化物的上表面包含有晶种保护层, 该晶种保护层的厚度小于250微米。

6. 如权利要求5所述的方法, 其中, 该晶种保护层的厚度小于100微米。

7. 如权利要求5所述的方法, 其中, 该晶种保护层包含至少两个涂层。

8. 如权利要求5所述的方法, 其中, 该晶种保护层包含至少一个硬化涂层。

9. 如权利要求1所述的方法, 其中, 该硅碳化物晶种具有硅面及碳面, 以及其中, 该顶部表面为该硅面。

10. 如权利要求1所述的方法, 其中, 该硅碳化物晶种具有硅面及碳面, 以及其中, 该顶部表面为该碳面。

11. 如权利要求1所述的方法, 其中, 该热区沿着该炉壳内的中心轴而置。

12. 如权利要求1所述的方法, 其中, 该纤维状热绝缘材料为石墨毡。

13. 如权利要求1所述的方法, 其中, 该坩埚具有实质圆柱状。

14. 如权利要求1所述的方法, 其中, 该坩埚的该上部区具有含上直径的实质圆柱状, 以及该坩埚的该下部区具有含下直径的实质圆柱状, 以及其中, 该上直径大于该下直径。

15. 如权利要求1所述的方法,其中,该加热元件为感应加热器。
16. 如权利要求1所述的方法,其中,形成的该硅碳化物为顺着平行于该硅碳化物晶种的方向,具有实质圆形截面形状的硅碳化物梨晶。
17. 如权利要求16所述的方法,其中,该硅碳化物梨晶包含具有至少两种碳质涂料的平坦表面。
18. 如权利要求1所述的方法,其中,该硅碳化物具有小于 $8000/\text{cm}^2$ 的总缺陷数。

生产大块硅碳化物的方法

[0001] 相关申请案交叉引用

[0002] 本申请案系关于2013年9月6日所提出的美国临时专利申请第61/874,597号。该专利申请案的完整内容系引用合并于本文中。

技术领域

[0003] 本发明系关于升华炉及用于制备低缺陷密度的大块硅碳化物之方法。

背景技术

[0004] 硅碳化物(SiC)近年来,因其突出的化学、物理及电气特性而受到明显关注。尤其是,已发现大块单晶SiC有用于半导体应用,包括如:功率电子设备中之组件所用材料之基材及LED。此种材料的其它应用也开始出现。

[0005] 硅碳化物能通过各种所属领域已知的方法予以制备。例如,已使用物理气相传输(PVT)法制备硅碳化物之大型单晶。这种方法在晶体生长炉的高温区中提供如粉状硅碳化物之来源,并且予以加热。还在较低温区中提供如硅碳化物单晶晶圆之晶种。硅碳化物系加热至升华,并且产生的蒸汽抵达上有材料沉积之较冷硅碳化物晶种。或者,该来源可为硅与碳粒子之混合物,其在加热时,起反应作用而形成SiC, SiC随后升华并且在该晶种上再结晶。

[0006] 虽能使用晶体生长炉生成硅碳化物之大型梨晶(boule),但这个工艺通常难以控制。例如,关键在于工艺条件,如来源与晶种之间的温度梯度在整个晶体生长工艺期间保持固定,这一般是在大于2000℃的情况下进行数日,以便生成各处特性一致的梨晶。工艺条件的小改变会使所生长硅碳化物梨晶的品质产生大变化。再者,随着生长进行,若未妥善控制工艺条件,还会出现晶种及/或生长中的晶体之升华。另外,产品的品质还会受晶体成长室中所用组件的类型所影响,这是因为基于生长条件,有些可能会分解,从而化学干扰该生长。所以,升华炉中生长的硅碳化物通常在晶体中含有缺陷,如:低角度晶界、错位、Si与C第二相内含物、不同多型体内含物、以及微管线,其影响材料的效能特性。再者,即使能维持单晶生长工艺的特定条件以生成高品质产品,通常亦会出现批次变异性,这是因为例如:来源、晶种、或器具之组件会造成在产品中的不一致性。

[0007] 基于这个理由,到目前还没有一种能有效且符合成本效益生成高品质大型硅碳化物单晶的可靠且可重复的硅碳化物升华炉或方法。因此,业界对于改良型硅碳化物生长器具及方法是有需求的。

发明内容

[0008] 本发明系关于用于生产硅碳化物之方法。本方法包含提供升华炉之步骤,升华炉包含炉壳、至少一个置于该炉壳外之加热元件、以及置于该炉壳内通过绝缘物围绕之热区。该热区包含具有上部区与下部区之坩埚、将该坩埚密封之坩埚盖、置于坩埚下部区中之实质固态硅碳化物先驱物、以及置于坩埚上部区中之晶种模块,该晶种模块包含硅碳化物晶

种,硅碳化物晶种具有曝露至该坩埚上部区之顶部表面与底部表面,该底部表面面向实质固态硅碳化物先驱物。本方法更包含下列步骤:以加热元件加热热区,以使实质固态硅碳化物先驱物升华、以及在硅碳化物晶种之底部表面上形成硅碳化物。较佳的是,该晶种模块包含具有至少一个蒸汽释离开口之晶种保持器,并且硅碳化物晶种系置于晶种保持器内。还较佳的是,硅碳化物晶种在晶种的顶部表面上包含至少一个晶种保护层。描述本方法之各个具体实施例。

[0009] 要理解的是,前述发明内容及底下的实施方式两者仅属例示性及说明性,而目的是要对本发明(如权利要求书)提供进一步说明。

附图说明

[0010] 图1a及1b为本发明各个具体实施例中所用硅碳化物晶种之透视图。

[0011] 图2为本发明各个具体实施例中所用升华炉之示意图。

[0012] 图3a及3b显示本发明各个具体实施例中所用升华炉热区之各个图示。

[0013] 图4显示本发明一具体实施例所生成硅碳化物梨晶之剖面图。

具体实施方式

[0014] 本发明系关于用于生产硅碳化物之方法及器具。

[0015] 在本发明形成硅碳化物之方法中,提供包含炉壳、热区、以及围绕炉壳中热区之绝缘物之升华炉。该炉壳可为所属领域中用于高温结晶炉之任何已知者,包括含有界定冷却流体(如:水)循环之冷却通道之外壁与内壁之石英壳。另外,该炉壳还可为附有空气冷却之单壁型石英壳(如:从壳体底部至顶部者)。该炉壳系由至少一加热元件围绕,该加热元件提供热以促进并且控制晶体生长。

[0016] 该热区包含附有坩埚盖或罩之坩埚,并且硅碳化物先驱物(本文有时称为硅碳化物源)及硅碳化物晶种两者系置于该坩埚内。这些在下面各有更详细的说明。绝缘物在置于该炉壳内时围绕该热区,并且可为所属领域中具备低导热性之任何已知材料(包括例如:石墨),其进一步能够耐受炉体内的温度及状况。较佳的是,该绝缘物包含多层纤维状绝缘物(如:石墨毡),且该层件数目能随例如层件厚度、炉壳尺寸、坩埚尺寸与形状、晶体生长状况、以及成本而改变。较佳的是,该绝缘层之形状及维度符合所用坩埚之形状及尺寸,并且提供足以令晶体生长维持所需热梯度之低导热性。例如,对于圆柱形坩埚,绝缘物较佳是包含具有甜甜圈形状之纤维状绝缘材料层,其系堆迭成将坩埚围绕。较佳的是,该绝缘物所围绕之热区被保持容器(如:石英容器)围蔽,目的为了要便于处理并且维持一致低的导热性。任何介于该保持容器外侧与该炉壳内面的间隙,都能以惰性气体或气体混合物(如:氩与氮之组合)予以填充。

[0017] 本方法能用各种方式将炉壳、热区及绝缘物组合。例如,在一个具体实施例中,绝缘物系设于上开式保持容器内,并且置于炉壳(如:可移动式或静置式台座)内,该炉壳在壳体外侧、及热区周围具有加热元件,该热区包含以坩埚盖予以密封之坩埚,以及含有硅碳化物先驱物,并且硅碳化物晶种系置于该绝缘物内,以致绝缘物将热区围绕。或者,在另一具体实施例中,绝缘物系置于炉壳内,较佳是在保持容器内,并且坩埚系置于绝缘物内。接着将硅碳化物源及硅碳化物晶种置放于坩埚内,然后能以坩埚盖将坩埚密封。而且,在另一具

体实施例中,绝缘物系置于热区周围,附有或不附有来源及品种,并且亦将热区及绝缘物置于炉壳内,较佳系搭配保持容器使用。不管顺序如何,热区较佳系沿着壳体之垂直中心轴水平(例如:轴向)置于炉壳之中心。沿着中心轴垂直安置系取决于例如加热元件之类型及位置(下面有说明),以及待生成的理想热梯度。较佳的是,热区系垂直置于炉壳中心以及围绕炉壳之加热元件之中心处或上面。能调整特定垂直定位以得到最佳生长效能。在坩埚设有硅碳化物源及品种后,接着能以盖体将坩埚密封。其它组合也可行,并且是所属领域具备普通技术者已知者。视需要将多孔滤材(如:多孔石墨滤材)置于硅碳化物先驱物与硅碳化物品种之间。

[0018] 升华炉一旦组装完成,为了使该硅碳化物先驱物升华,本发明之方法进一步包含以加热元件加热热区之步骤,藉以在硅碳化物品种上形成硅碳化物。加热元件可为所属领域任何已知能够将炉壳内(更尤指坩埚内)之温度变更者,用以造成来源升华。该加热元件可为单一元件,或能包含多个元件(较佳的是可对其提升控制者)。本发明之加热元件较佳为感应加热器,其在炉壳外侧缠绕,并且能够以感应方式与炉壳内之组件(尤其是坩埚)耦接。另外,为了要测量、维持、及/或控制坩埚内的温度,热区还可包含至少一置于坩埚上面之热瞄准管。此管件较佳系穿过坩埚盖至位于硅碳化物品种上面的位置。能从那里测量到温度值,并且若有必要,能变更送至加热元件之功率,以确保所需晶体生长条件得以维持。

[0019] 如上所述,热区包含坩埚、坩埚盖、硅碳化物先驱物、以及硅碳化物品种。坩埚可为所属领域已知能够耐受升华炉内所出现状况的任何坩埚。坩埚及坩埚罩较佳系包含石墨。另外,坩埚能随着例如炉壳之形状及尺寸、硅碳化物先驱物之用量、以及待形成硅碳化物产物之理想形状及尺寸,而具有任何形状或尺寸。例如,坩埚能具有实质圆柱状。坩埚具有上部区(其为坩埚顶部之区域)以及下部区(其为坩埚底部之区域),并且这些区域能具有相同或不同的形状及/或截面积。例如,坩埚之上部区及下部区两者都能具有实质圆柱状,上部区之直径大于下部区之直径。在这个实施例中,绝缘物能紧贴上和下部区两者,从而与坩埚的整个外表面接触,或较佳的是,绝缘物能紧贴坩埚之上部区,但未紧贴其下部区,从而在坩埚之下部与绝缘物之间留下间隙。硅碳化物先驱物系置于坩埚之下部区中,而硅碳化物品种则是置于坩埚之上部区中。按照这个方式,在通过围绕炉壳之加热元件将热区加热时,硅碳化物先驱物起反应及/或升华以形成含硅及碳之蒸汽,蒸汽接着向上穿过热区朝硅碳化物品种行进,蒸汽在硅碳化物品种上凝结且再固化,藉以形成硅碳化物产物。

[0020] 硅碳化物先驱物能予以直接置入坩埚之下部区,或替代地能予以设在置于下部区中之单独的独立式容器里。例如,能将硅碳化物先驱物包含于来源模块内,来源模块系置于坩埚内。来源模块(其能具有一或多个先驱物腔室)可为任何能够耐受用以形成硅碳化物所需条件、并且不会干扰或添加污染物至产物的容器。来源模块较佳系包含石墨。模块的形状能随例如先驱物给料量及坩埚形状而变。例如,来源模块可为提供用以在坩埚下部区中形成环形腔之圆柱形插入物。按照这个方式,较靠近加热元件之外环形腔能含有硅碳化物先驱物,而内部圆柱形腔室则提供空间,让升华产物通过以抵达硅碳化物品种。本具体实施例之圆柱形来源模块较佳的是包含多孔石墨,多孔石墨能够允许硅碳化物先驱物升华所生成之蒸汽扩散。

[0021] 硅碳化物先驱物包含硅碳化物,并且能呈任何形式,包括粉末、颗粒状、固体、或其组合。较佳的是,硅碳化物先驱物呈实质固态,具有非常低度的粒状材料,例如包括少于

10%之粒状材料、少于5%之粒状材料、以及少于1%之粒状材料。硅碳化物先驱物最佳为实质不具有粒状材料之固态材料。另外,相较于硅碳化物之密度,先驱物也能为多孔、低密度固体、或非多孔、高密度固体。

[0022] 能用各种不同方式制备硅碳化物先驱物。例如,能制备并且随后加热含硅及碳之试剂混合物(如:石墨),以形成包含硅碳化物之实质固态先驱物硅碳化物先驱物混合物。或者,能提供特定的硅碳化物,并且也能予以加热而转换成实质固态硅碳化物先驱物。转换的程度能通过例如下列而变:加热的程度、温度、以及(对于试剂混合物)硅对碳之比率,还有混合物之形式。例如,能将硅粒子及碳粒子组合以形成特定混合物,其增加可起反应以形成先驱物硅碳化物之表面面积。较佳的是,使用莫耳过量之碳以便驱使硅对硅碳化物之转换。例如,用于制备硅碳化物先驱物之碳对硅莫耳比率较佳为大于1.0、更佳为约1.05至约1.5、以及最佳为约1.1至约1.3。

[0023] 能将任何已知的特定硅碳化物或硅及碳粒子用于制备硅碳化物先驱物。例如,在使用特定混合物时,硅粒子之平均粒子大小较佳为约0.1mm至约10mm、更佳为约0.5至约5mm、以及最佳为约1mm至约4mm。另外,碳粒子的平均粒子大小范围较佳为约50微米至约1000微米、更佳为约75微米至约750微米、以及最佳为约85微米至约500微米。能中所属领域中可用的任何方法(例如包括通过筛选)制备这些范围内的粒子。

[0024] 特定混合物能通过例如组合试剂粒子并且搅拌或混合,予以成形为硅及碳粒子的均质或近均质混合物,或能通过组合试剂粒子但不特意混合,予以成形为异质混合物。例如,能在交替之硅及碳层中组合硅粒子及碳粒子,其中各碳层具有实质等量之碳,并且各硅层具有实质等量之硅。特定混合物能如上所述设于坩埚之下部区中并且加热,或交替地,能如上所述设于来源模块中,其能置于坩埚中并且加热,或能单独加热并且接着置于坩埚之下部区中。

[0025] 热区更包含置于坩埚上部区(其上形成硅碳化物)中的硅碳化物晶种。为了是要确保形成实质单晶硅碳化物,该晶种为单晶。可使用所属领域已知的任何晶种。该硅碳化物晶种较佳为硅碳化物晶圆,尤其是圆形硅碳化物晶圆(如通过将硅碳化物梨晶切片可得者)。硅碳化物晶种晶圆之直径能随各种因素而变,例如:坩埚之尺寸以及待生成硅碳化物之理想尺寸。例如,硅碳化物晶种能为圆形硅碳化物晶圆,其直径大于约75mm(例如:约80mm至约85mm)、大于约100mm(例如:约105mm至约115mm)、大于约150mm(例如:约160mm至约170mm)、以及大于约200mm(例如:约210mm至约230mm)。硅碳化物晶种之厚度也能随诸如成本及可用性等因素而变。例如,硅碳化物晶种能为圆形硅碳化物晶圆,其厚度为约0.5mm至约3.5mm,例如:约0.6mm至约1.3mm、以及约0.7mm至约1.1mm。

[0026] 硅碳化物晶种具有顶部表面及底部表面,并且系置于坩埚之上部区,坩埚附有面向硅碳化物先驱物之底部表面,硅碳化物先驱物系置于坩埚之底部区域中。由于晶种为单晶硅碳化物,该晶种具有硅面及碳面,并且能将晶种安置成任一面皆面向先驱物,端视待形成硅碳化物之多型体而定。例如,6H硅碳化物能在硅碳化物晶种晶圆之硅面为底面时成形,而4H硅碳化物则能生长自晶种晶圆之碳面。硅碳化物晶种较佳系设于单独的独立式晶种模块中,并且晶种模块系置于坩埚之上部区中。晶种模块能为任何能够耐受硅碳化物晶体生长条件之容器,并且能进一步含有硅碳化物晶种,保持该晶种之位置而不干扰硅碳化物生长。该晶种模块较佳系包含晶种保持器,该晶种保持器含有晶种同时留下晶种之底部表面,

硅碳化物在晶种之底部表面上生长,曝露至坩埚之上部区。较佳的是,曝露的底部表面多达75%、更佳为80%、以及最佳为90%。按照这个方式,晶体生长表面曝露得以最大化。

[0027] 另外,晶种保持器内所含有硅碳化物晶种之顶部表面较佳亦曝露至坩埚之上部区。特别的是,晶种之顶部表面有大于约75%在晶种保持器中曝露,包括大于约80%及大于约90%。这与所属领域典型所进行者形成对比。具备普通技术者将令晶种之顶部表面黏附至保护阻障物,如厚石墨块,其能作为坩埚罩盖。使晶种之顶部表面保持曝露,将预期分解晶种并且造成生长之硅碳化物晶体内的缺陷。然而,将晶种黏附至块体具有显著缺点,特别是因块体与晶种之间的热失配在生长之晶体内产生应力及缺陷。而且,能够保全生长条件之黏着剂更增加工艺成本,并且会替晶种生长环境增加污染物。

[0028] 令人惊讶的是,已发现硅碳化物晶种之顶部表面能保持曝露至坩埚之上部区,曝露表面未附着至悬挂自热区内晶种上面的任何组件,包括坩埚或坩埚罩,并且结果是,总体晶体缺陷减少之晶种上能形成硅碳化物。为了确保硅碳化物晶种顶部表面未在硅碳化物生物生长期间劣化,晶种顶部表面较佳系包含晶种保护层,该晶种保护层能对坩埚上部区中的晶体生长环境起阻障物的作用。更佳的是,硅碳化物晶种的整个顶部表面包含晶种保护层。此层可为单一层或可包含多层,但相对于晶种厚度总体而言该晶种保护层是非常薄的。该晶种保护层的厚度较佳系小于约250微米,并且更佳系小于约100微米厚,例如:约10微米至约90微米、约30微米至约80微米、以及约50微米至约70微米。晶种保护层能包含任何能够防止与晶种顶部表面起反应,但未造成不理想热应力(尤其是导因于热膨胀系数失配)之材料。例如,晶种保护层可包含一或多种碳质层,例如:含石墨之涂料,或已在高温硬化之光阻层。若晶种保护层包含至少两种涂层,则层件只要总体厚度较佳维持低于约250微米,便能改变厚度。例如,各层皆在层件为硬化光阻时,皆能为约1微米至约100微米(包括约2微米至约5微米),并且在层件为石墨涂层时,为约20微米至约30微米。

[0029] 能使用任何所属领域已知能够生成薄表面层之涂布技术,将晶种保护层涂覆至硅碳化物晶种表面。因此,在本发明之方法的一个具体实施例中,系通过含下列步骤之方法提供晶种模块:将至少一涂料涂覆至硅碳化物晶种的表面,并且视需要地令产生的涂料硬化,端视所用材料而定。该表面可为晶种之硅面或晶种之碳面任一者。该含晶种保护层之表面一旦受到涂布,即当成是晶种的顶部表面,并且晶种(较佳系含于晶种模块内)系安置在坩埚中,令此保护表面曝露至坩埚之上部区。

[0030] 能使用各种不同类型的晶种保持器,并且能以任何能够耐受硅碳化物晶体生长所需高温条件之材料(例如包括石墨)制成保持器。对于本发明之方法较佳的是,晶种保持器包含一或多个蒸汽释离开口,其为设于保持器中用以允许生成之蒸汽(例如:来自硅碳化物先驱物之升华)排出坩埚空间。蒸汽释离开口若是含于晶种保持器内并且相邻于晶种周缘或在晶种周缘外侧,较佳系设于硅碳化物晶种底部表面下方,藉以允许过量蒸汽往上朝向晶种且在晶种周围行进,然后离开坩埚,坩埚较佳亦包含一或多个允许蒸汽通过之通气孔。而且,还可在晶种保持器内、或在晶种保持器外侧与坩埚壁之间,包括蒸汽释离环。此环包含一或多个能与坩埚中通气孔对准之孔洞。也能使用晶种保持器顶部中的上蒸汽释离孔。通过变更孔洞之校列(alignment),调整此环能改变排出坩埚及排入周围绝缘物的蒸汽量。

[0031] 能改变晶种保持器之蒸汽释离开口的数目,其形状及尺寸也能改变,并且能将开口置于晶种保持器上的各种位置。例如,晶种保持器能包含多个置于保持器中心轴周围之

蒸汽释离开口,此中心轴系垂直于硅碳化物种之底部表面。特别的是,对于圆形晶圆的硅碳化物种而言,能以对称方式,离中心轴等距,将多个蒸汽释离开口置于晶种外侧周围。开口的形状例如可为圆形、椭圆形、矩形或方形,并且开口能置于晶种保持器之本体内或沿着边缘而置。在特定实施例中,晶种保持器能包含多个方形蒸汽释离开口,系以对称方式置于晶种保持器底部边缘周围(面向来源),实质形成堡塔形状。

[0032] 因此,本发明形成硅碳化物之方法包含提供升华炉之步骤,该升华炉包含炉壳、绝缘物、以及热区,该热区包含在其下部区中具有硅碳化物先驱物并且在其上部区中具有之硅碳化物种之坩埚。在一个具体实施例中,该硅碳化物先驱物系包含于来源模块,及/或该硅碳化物种系包含于晶种模块。这些模块能在单独步骤中予以在坩埚外侧制备,然后予以置于其中。如此,能将来源、晶种、或两者设成与升华炉分离之预封装组件。该来源在硅碳化物制备期间遭到消耗,且该硅碳化物种变为已生长硅碳化物产物的一部分,并且系随着生成之材料予以移除。因此,本发明之一方法属于可消耗工艺,用于在升华炉之热区中制备硅碳化物。提供炉体,将可消耗来源模块及/或可消耗晶种模块分别置于热区之下及上区域中,形成硅碳化物,以及移除来源及晶种两者而通过另一用于后续硅碳化物制备执行之来源及晶种予以取代。

[0033] 下面说明的是本发明方法之特定具体实施例。然而,对于所属领域技术人员应显而易见的是,这在本质方面仅属于描述性且非限制性,仅是通过实施例的方式予以呈现。许多改进及其它具体实施例属于所属领域具备普通技术者之范畴,并且系视为落在本发明之范畴内。另外,所属领域技术人员应该了解的是,特定条件及组态属于例示性,实际条件及组态将取决于特定系统。所属领域技术人员也将能够在不逾越例行实验的情况下,辨识并且辨别所示特定元件之均等件。

[0034] 在本发明方法之第一实施例中,实质固态硅碳化物先驱物之混合物其制备方式如下:将660克(gr)之特定硅(筛选出范围1.0至3.35mm之粒子大小,平均粒子大小为2.18mm)、以及340gr之特定碳(筛选出范围90-500微米之粒子大小,平均粒子大小为294微米)置入圆柱形石墨来源模块之外环形腔,该外环形腔具有多孔石墨之中心环形壁(置于圆柱形石墨坩埚之底部)。硅及碳粒子系置放于交替层件中,各层都具有大约等量的材料(6层碳粒子与5层硅粒子交替)。多孔石墨滤材系置于该多个层件上方,但未与该先驱物之混合物接触,其附有大约20mm之间隙,并且以含圆柱形热瞄准管之坩埚罩将坩埚密封。部分填充之坩埚接着系置放于圆柱形石英容器内,由厚度大约0.25吋之多层软石墨毡所围绕,将容器填充,以及填充后的容器系置于炉壳中,并且系通过炉壳外侧周围所置的感应加热器予以加热2个小时至大约1400℃的温度,接着另外加热2个小时至大约2240℃的温度。产生的实质固态硅碳化物先驱物混合物系用于制备硅碳化物。

[0035] 晶种模块系个别地以下述方式制备:将晶种保护层涂覆至抛光80mm之硅碳化物种圆(厚度介于0.8与1.0mm之间)之硅面,并且将保护之晶种置放在晶种保持器中。特别的是,第一光阻层(Megaposit SPR,即可得自Rohm and Haas Electronic Materials之黏滞性甲酚酚醛树脂)系涂覆于该硅碳化物种圆之已抛光之硅面上,并且令其硬化以形成厚度为2-4微米之第一层。接着在该第一层顶部涂覆第二光阻层,并且也令其硬化(厚度为2-4微米)。接着在大约120℃下,通过喷涂石墨(Aerodag G,一种非水石墨喷散剂)于第二光阻层上涂覆碳质层。接着在真空下,将合成物加热2个小时至1150℃,以确保完全硬化及覆盖。也对多

孔碳质层涂覆第三光阻层,随着光阻层填充之多孔层而增加最小厚度,然后将第二石墨层(厚度为20-30微米)喷涂成密封剂。最后在氮气及大气压下将整个合成物加热至300℃历时8个小时,以在生成其硅面上具有多层晶种保护之硅碳化物晶种晶圆。

[0036] 该受保护的硅碳化物晶种系置放在包含多个蒸汽释离开口之石墨晶种保持器中,藉以形成晶种模块。此示于图1a及1b中,图1a为晶种模块顶部之图示,图1b为底部之图示。因此,如上所制备之在硅面上包含晶种保护层110之硅碳化物晶种100系置于晶种保持器120中,该晶种保持器120包含多个呈堡塔组态围绕保持器底部周缘对称而置的矩形蒸汽释离开口130。另外,该晶种保持器120更在保持器顶部中包含另外的蒸汽释离开口140,其能对准坩埚中的通气孔,系显示于图2中并且在下面有说明。通过硅碳化物先驱物升华而生成的蒸汽,因此能接近硅碳化物晶种100,并且经由坩埚中的通气孔穿过蒸汽释离开口130及另外的蒸汽释离开口140散逸、以及进入周围绝缘物,如路径箭头A所示。硅碳化物晶种100系置放在附有晶种保护层110面向上之晶种保持器120中,使晶种底部表面碳面生长4H硅碳化物。如图1a及1b所示,硅碳化物晶种100之顶部表面150及底部表面160在晶种保持器120中曝露。

[0037] 图2系升华炉200之示意图,其包含感应加热元件202所围绕之炉壳201,并且进一步在炉壳201内包含热区203,该热区203系沿着炉壳201之中心轴215而置,该炉壳201稍微在感应加热元件202中间处的上面,以及由绝缘物204所围绕,该绝缘物204包含多层石墨毡。热区203及绝缘物204在石英容器中遭受围蔽,该石英容器附有以氩与氮混合物填充之间隙。如图3a及3b所示,热区203包含大体呈圆柱状之石墨所制成之坩埚210,上部区220处之直径大于下部区240处之直径。包含硅碳化物晶种100之晶种保持器120系置于坩埚210之上部区220中,硅碳化物晶种100之顶部表面150及底部表面160两者都曝露至上部区220。底部表面160面向置于坩埚210之下部区240中的实质固态硅碳化物先驱物混合物230,其系如上述予以在来源模块235之外环形腔231中制备,外环形腔231具有由多孔石墨壁233所形成的开放环形区232。实质固态硅碳化物先驱物混合物230通过多孔石墨滤材225与晶种保持器120隔开,多孔石墨滤材225如图所示未与来源或晶种接触。晶种保持器120包含矩形蒸汽释离开口130,其提供让蒸汽从坩埚210经由蒸汽释离环280中之通气孔260及对准孔270通过的路径。坩埚210系以坩埚盖215予以密封,插入其中的热瞄准管290系置于硅碳化物晶种100上方,用于监视热区203内的温度。

[0038] 在本发明的这个例示性方法中,制备升华炉100后,系以感应加热元件202将热区203加热至介于2080℃至2110℃之间的温度,同时将反应压力减小至约0.5托(Torr),并且将这些条件维持大约100个小时(温度保持在50℃的范围内)。在坩埚内建立温度梯度,下部区240比上部区220热大约20-40℃。按照这个方式,实质固态硅碳化物先驱物混合物230得以升华,并且大块硅碳化物在硅碳化物晶种100之底部表面160上成形,过量蒸汽经由蒸汽释离开口130进行排气。

[0039] 类似的是,在第二实施例中,将1050-1150gr之特定SiC(可得自Washington Mills之Poly alpha-SiC)置入圆柱形石墨来源模块之外环形腔,并且置于石墨坩埚中及炉壳内,如先前实施例所述。接着将SiC加热2个小时至大约1400℃的温度,然后再另外加热2个小时至大约2240℃之温度,以生成密度大约1.1gr/L之实质固态硅碳化物先驱物。含100mm硅碳化物晶圆之晶种模块,也使用类似于先前实施例所述的方法,利用涂覆至其硅面且包含于

晶种保持器内之晶种保护层,予以单独制备。特别的是,第一光阻层 (Megaposit SPR) 系涂布在硅碳化物晶圆之抛光硅面上,并且令其硬化以形成厚度为2-4微米之第一层。接着,通过将石墨 (Aerodag G) 喷涂到第一光阻层 (总厚度为20-30微米) 上,将碳质层涂覆。在真空下将合成物加热至1150℃历时2个小时,以确保完全硬化及覆盖。反复进行这道工艺以生成硅碳化物晶种晶圆,其硅面上具有多层晶种保护。接着将受保护之晶种置放在先前实施例所用且位于石墨坩埚上部区的石墨晶种保持器中,晶种两面都曝露至上部区,如图3a及3b所示。产生的热区系由绝缘物围绕,该绝缘物包含厚度大约0.25吋且导热性非常低 (1000℃下为0.15W/(°K·m)) 之石墨毡之多层,以及该组合系置放在石英容器中,并且轴向置中于感应加热元件中间上面的升华炉 (示于图2)。如以上所述,在硅碳化物晶种之底部表面上形成大块硅碳化物。

[0040] 产生的硅碳化物其形状及尺寸能随着例如硅碳化物先驱物之尺寸、硅碳化物晶种底部表面曝露区之尺寸、以及坩埚之相对形状而变。例如,所生长的硅碳化物其形式可为顺着平行于硅碳化物晶种底部表面之方向,具有实质圆形截面形状之梨晶。此梨晶可顺着垂直自晶种表面之方向,令直径增大至最大直径,并且进一步令直径缩减至圆点,形成大体圆锥形之底部表面。硅碳化物梨晶之最大直径,可随着例如硅碳化物生长的时间长度及生长条件而变。大体上,最大直径为约70mm至约250mm。例如,最大直径可大于75mm (例如:约80mm至约85mm),包括大于约100mm (例如:约105mm至约115mm)、大于约150mm (例如:约160mm至约170mm)、以及大于约200mm (例如:约210mm至约230mm)。梨晶重量取决于生长条件,但一般系自约60%-80%之原料初始重量。

[0041] 例如,第二实施例中生成的大块硅碳化物为具有图4所示圆形水平截面及形状之梨晶。如图所示,该梨晶具有顶部区段A,该顶部区段A具有曲形外表面,该曲形外表面的直径,从该顶部上的初始硅碳化物晶种晶圆,增加至中间区段B之大约中心处,该中间区段B为梨晶之最宽区段,其具有大约112mm之最大直径。可将该中间区段B之圆形外表面研磨成用于晶圆生成之平坦表面 (如图所示)。该梨晶系由圆顶区段C覆盖,该圆顶区段C具有生长时发亮的外表面。这个实施例中生长之硅碳化物梨晶其重量大约为748gr、以及高度大约为33mm,区段A大约为10mm,并且区段B及C大约为12mm。

[0042] 因此,本发明亦关于本发明方法所生成的大块硅碳化物梨晶。由于梨晶系如上所述在硅碳化物晶种上生长,生长出的梨晶因而包括这颗晶种。因此,在本发明之特定具体实施例中,圆形硅碳化物晶圆上生长之硅碳化物梨晶,大体上具有球茎形状 (附有实质圆形水平截面之形状),并且包含平坦外侧表面,其包含圆形硅碳化物晶圆,并且因此具有一或多个 (较佳为至少两个,例如:2至5个) 碳质涂料。大块硅碳化物梨晶进一步具有中间区段,以及与平坦外侧表面对立之圆锥或圆顶状外表面,该中间区段顺着平行于平坦表面之方向,具有直径稍微大于平坦表面直径之实质圆形截面形状。该圆锥形外表面较佳是具有镜样抛光。

[0043] 已发现本发明之硅碳化物 (通过本发明之方法生成) 具有改善的特性,尤其是一般总缺陷之低总数,包括但不限于切螺纹边缘错位 (threading edge dislocations)、切螺纹螺旋错位 (threading screw dislocations)、以及底面缺陷 (错位及迭差)。例如,已发现硅碳化物所具有的总缺陷数少于约8000/cm²,并且尤其是少于6000/cm²。另外,已发现硅碳化物的切螺纹边缘错位密度低,例如:约4000/cm²,并且尤其是少于2500/cm²。也已发现硅碳

化物所具有的切螺纹螺旋错位密度少于约 $3500/\text{cm}^2$,包括少于约 $3000/\text{cm}^2$ 。而且,本发明之硅碳化物其底面缺陷密度也低,例如:小于约 $500/\text{cm}^2$ 或小于约 $200/\text{cm}^2$ 。本发明之方法所生成之硅碳化物较佳系具有小于约 $2500/\text{cm}^2$ 之切螺纹边缘错位密度、小于约 $3000/\text{cm}^2$ 之切螺纹螺旋错位密度、以及小于约 $200/\text{cm}^2$ 之底面缺陷密度。

[0044] 能从所生长具有低缺陷定级之硅碳化物梨晶将多个硅碳化物晶圆移除,并且晶圆的数目将取决于中间区段(具有最大直径)之尺寸、目标晶圆厚度、以及用于将其移除之方法。对于图4所示的梨晶,预期能从中间区段B切割出7至10片晶圆,可视需要地视需要进行抛光。这些自梨晶产生之晶圆平均而言,每一者都有低缺陷数,预期物理及效能特性将有所改善,对于LED或功率装置应用尤其如此。例如,从图4所示梨晶之区段B切割出1.25mm之硅碳化物晶圆—一者位于顶部(W1)且一者来自底部(W2)。这些都抛光至大约1.00mm之厚度,并且进行缺陷等级之分析。结果系在下面的表1中显示:

[0045] 表1

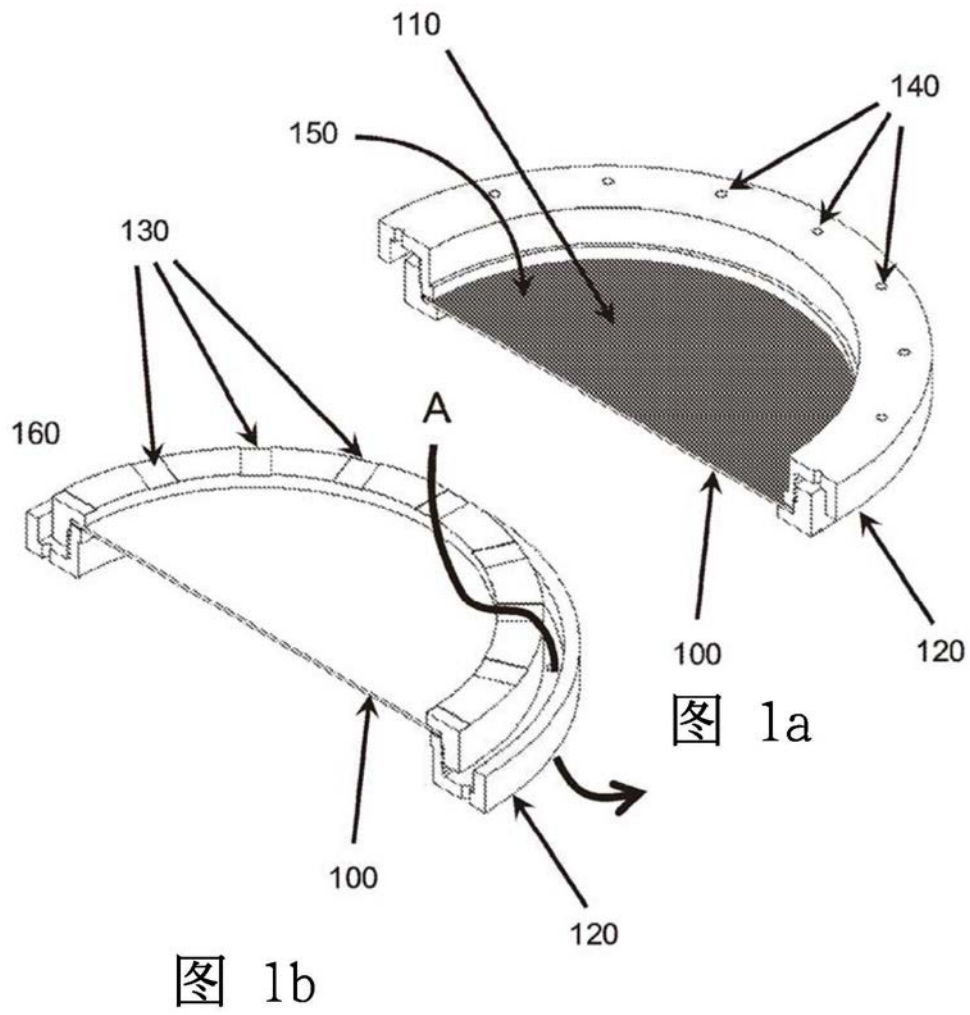
[0046]

晶圆	切螺纹螺旋	切螺纹边缘	底面	总缺陷
W1	915	1001	143	2058
W2	44	1210	477	1732

[0047] 如资料所示,两晶圆都发现有令人惊讶的低总缺陷数。而且,区段B各处的总缺陷量减少,表示缺陷随着生长进行而减少。切螺纹螺旋错位、切螺纹边缘错位、以及底面缺陷也全都低到令人惊讶。由于各晶圆的缺陷等级都如此低,所有出自区段B之晶圆在例如LED及功率电子设备应用中的效能都预期提升。

[0048] 本发明系进一步关于上述方法中使用的升华炉。该升华炉包含炉壳、至少一置于炉壳外侧之加热元件、以及置于绝缘物所围绕之炉壳内之热区。该壳体、加热器、绝缘物、以及热区可为上述之任何一者。特别是,该热区包含坩埚、将坩埚密封之坩埚盖、置于坩埚下部区之硅碳化物先驱物、以及置于坩埚上部区之硅碳化物晶种。上述这些组件任何一者皆可在本发明之升华炉中使用,其包括例如实质固态硅碳化物先驱物混合物,如能通过将包含硅及碳粒子之特定混合物加热予以制备者,以及包含硅碳化物晶种之晶种模块,尤其是具有顶部表面及底部表面曝露至坩埚上部区之晶种,且其中硅碳化物晶种之顶部表面包含晶种保护层。

[0049] 已为了描述及说明而介绍本发明较佳具体实施例之前述说明。目的不在于彻底说明或将本发明局限于所揭露之精确形式。鉴于以上指导,改进及变化是有可能的,或可获自本发明的实践。具体实施例是为了解释本发明的理论及其实际应用而选择并且说明,以使所属领域的技术人员能够以适用于所思特殊用途的各种具体实施例及各种改进来利用本发明。意图在于本发明的范畴系由所附权利要求书、以及其均等件予以界定。



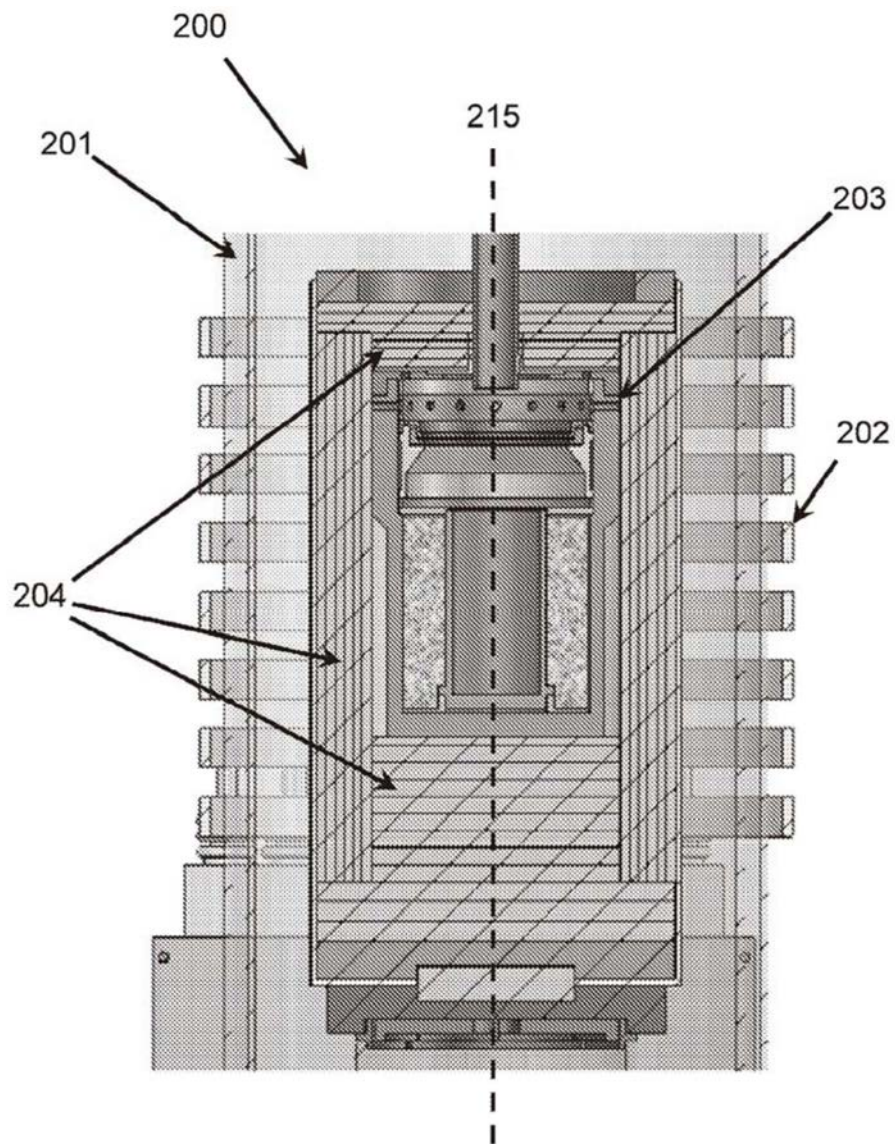
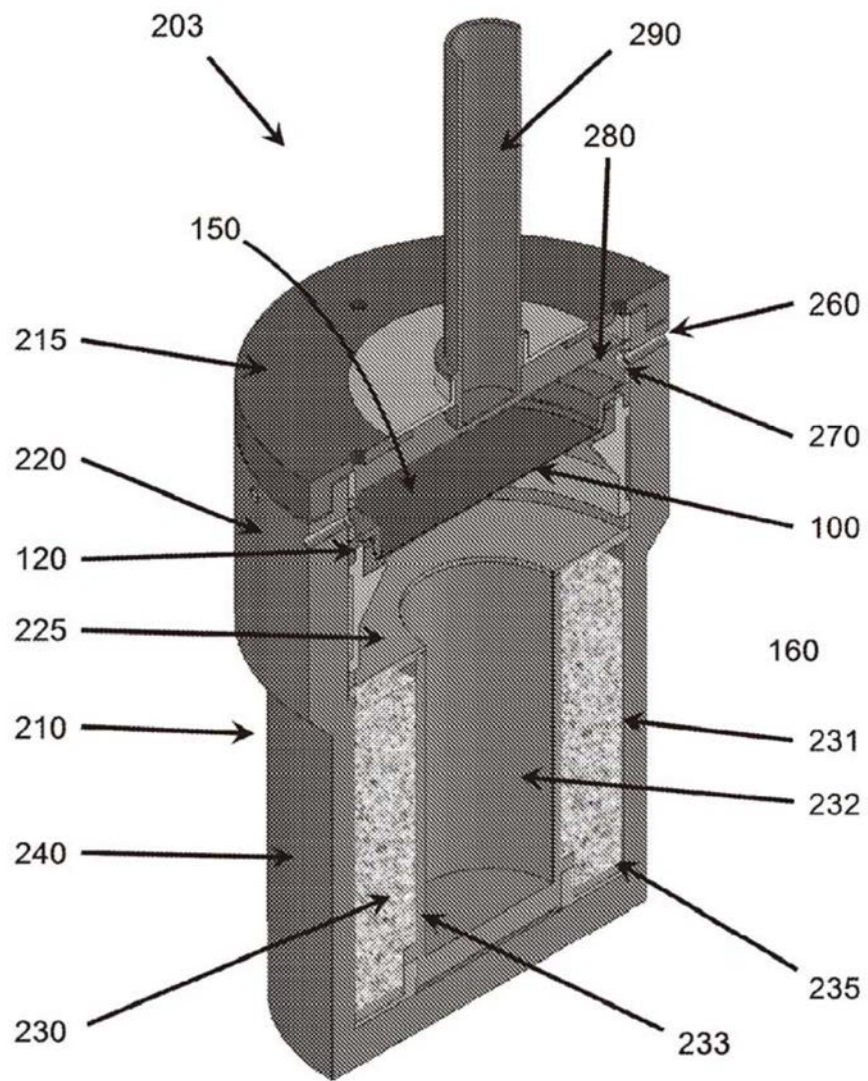


图2



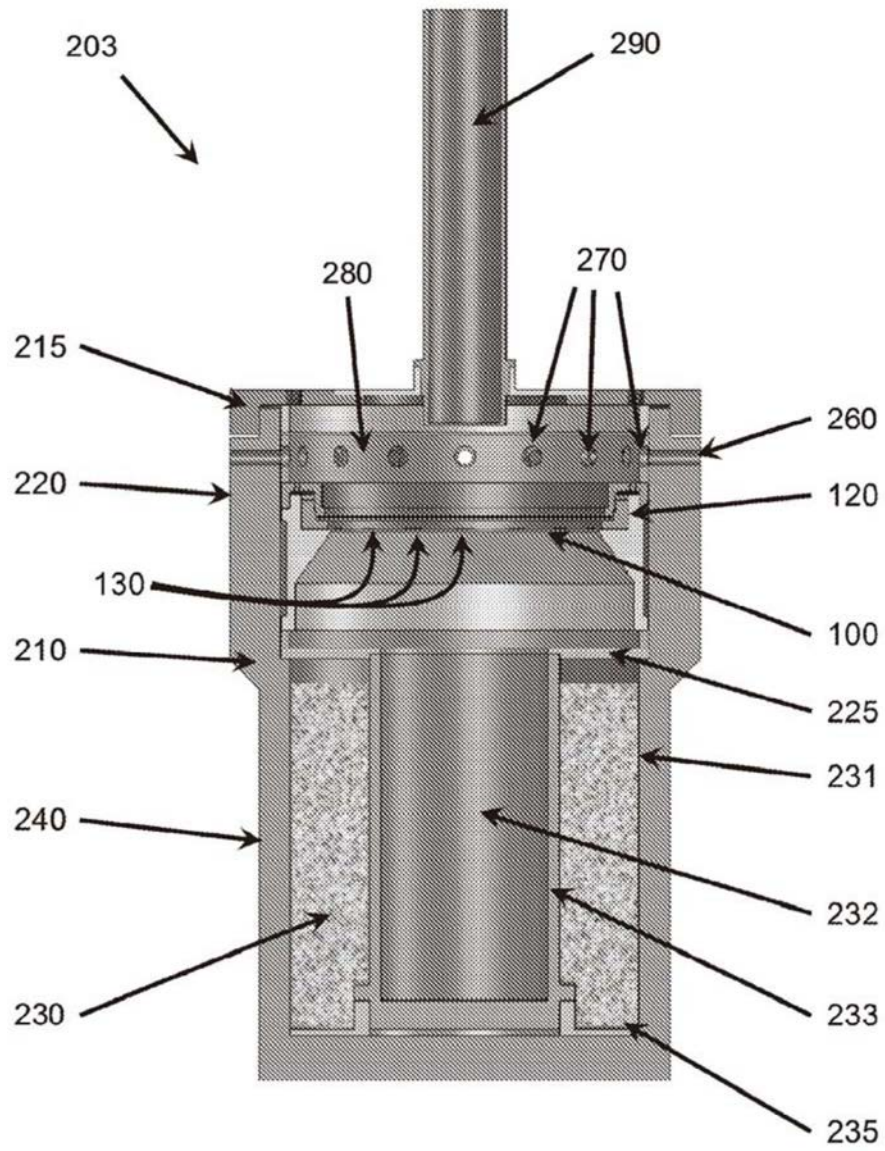


图3b

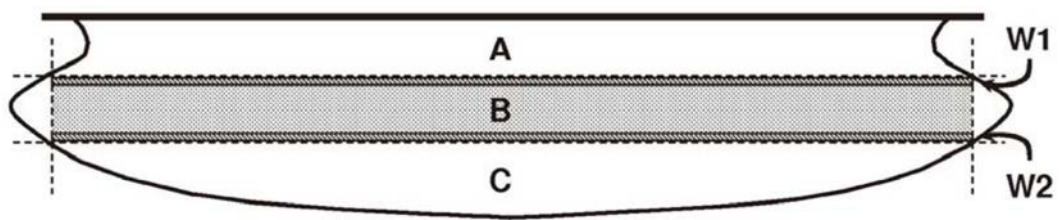


图4