

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C23C 16/42 (2006.01)

C04B 41/87 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410098138.6

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100339503C

[22] 申请日 2004.10.28

[21] 申请号 200410098138.6

[30] 优先权

[32] 2003.10.28 [33] JP [31] 366928/03

[73] 专利权人 东洋炭素株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 藤田一郎

[56] 参考文献

JP2002128580A 2002.5.19

EP1111278A1 2001.6.27

JP2003268548A 2003.9.26

CN1282386A 2001.1.31

FR2236962A 1975.3.14

审查员 姜 鹏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 曹 雯 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

SiC 覆膜碳系材料及 SiC 包覆用碳系材料

[57] 摘要

本发明提供一种氮和硼等杂质少的 SiC 覆膜碳系材料及 SiC 包覆用的碳系材料。SiC 覆膜碳系材料由具有利用 SIMS 分析法测定氮含量为 5×10^{16} 原子/cm³ 或以下的 SiC 覆膜的碳系材料构成。而且 SiC 覆膜碳系材料是由具有利用 SIMS 分析法测定硼含量为 2×10^{16} 原子/cm³ 或以下的 SiC 覆膜的碳系材料构成的。此外, 该碳系材料优选利用 SIMS 分析法测定的氮含量为 5×10^{18} 原子/cm³ 或以下。并且, 该碳系材料优选利用 SIMS 分析法测定的硼含量为 1×10^{16} 原子/cm³ 或以下。

1. 一种 SiC 覆膜碳系材料，其具有碳系材料和包覆在所述碳系材料上的 SiC 覆膜，利用 SIMS 分析法测定的所述 SiC 覆膜的氮含量为 5×10^{16} 原子/cm³ 或以下。
2. 一种 SiC 覆膜碳系材料，其具有碳系材料和包覆在所述碳系材料上的 SiC 覆膜，利用 SIMS 分析法测定的所述 SiC 覆膜的硼含量为 2×10^{16} 原子/cm³ 或以下。
3. 如权利要求 1 或 2 任意一项中所述的 SiC 覆膜碳系材料，其中，所述碳系材料利用 SIMS 分析法测定的氮含量为 5×10^{18} 原子/cm³ 或以下。
4. 如权利要求 1 或 2 任意一项中所述的 SiC 覆膜碳系材料，所述碳系材料利用 SIMS 分析法测定的硼含量为 1×10^{16} 原子/cm³ 或以下。
5. 如权利要求 1 或 2 任意一项中所述的 SiC 覆膜碳系材料，用于半导体制造用的夹具。
6. 一种 SiC 包覆用碳系材料，其利用 SIMS 分析法测定的氮含量为 5×10^{18} 原子/cm³ 或以下。
7. 一种 SiC 包覆用碳系材料，其利用 SIMS 分析法测定的硼含量为 1×10^{16} 原子/cm³ 或以下。

SiC 覆膜碳系材料及 SiC 包覆用碳系材料

技术领域

本发明涉及一种包覆高纯度碳化硅(以下称作 SiC)材料的碳系材料, 特别涉及氮或硼浓度降低的高纯度 SiC 覆膜石墨材料, 该材料用于半导体制造用的夹具、特别是硅半导体制造用的夹具、SiC 半导体制造用的夹具、氮化镓(以下称作 GaN)半导体制造用的夹具等。

背景技术

近年来, 作为制作硅半导体和氮化镓半导体时的炉内部件, 或者作为宽隙半导体, 正在广泛开展使用了 SiC 的半导体的研究和开发。从优良的频率特性、绝缘击穿电场、饱和漂移速率和热传导率等方面考虑, 作为在可高温作业的高效率·耐高压的电力设备、高频率设备正在受到注目。在制作用于制作该 SiC 半导体的 SiC 晶片或外延生长膜、设备时, 使用了在碳系材料的表面覆盖 SiC 的 SiC 覆膜碳系材料。

一直以来, 在半导体领域, 广泛使用石墨上覆有 SiC 的材料作为制作用夹具。对于其中的杂质浓度也正受关注, 但是, 如专利文献 1、2 所示, 只不过是着眼于降低以铁为首的重金属的浓度。

另一方面, 石墨材料在其气孔和石墨层之间滞留着金属杂质, 不能直接使用。因此申请人在下述专利文献 3、4 中提出用含有卤素的气体等将石墨材料进行高纯度处理, 为半导体、原子能应用提供金属杂质(灰分)为 5ppm 或以下的高纯度石墨材料。而且最近几年专利文献 5 还提出了氮含量少的碳系材料用于化合物半导体制造的技术方案。

专利文献 1: 特开 2002—128579 号公报

专利文献 2: 特开 2002—128580 号公报

专利文献 3: 特开昭 64—18986 号公报

专利文献 4: 特公平 6—35325 号公报

专利文献 5: 特开 2002—249376 号

发明内容

即使是 SiC 覆膜石墨材料，通过二级离子质量分析法(下面称作 SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy)测定，也可以测出含有 1×10^{17} 原子/cm³ 或以上的氮、 4×10^{16} 原子/cm³ 或以上的硼。而且在制作 SiC 外延生长膜、设备时，该氮浸入 SiC 中，使 SiC 单晶或 SiC 晶片中的氮浓度上升，显著地降低半导体性能。

而且，SiC 外延生长膜一般在 1500℃或以上的高温下进行，这时用作夹具的 SiC 覆膜石墨材料的一部分因升华而耗损，同时释放出所包覆的 SiC 覆膜中的氮或硼。从 SiC 覆膜石墨材料中放出的氮混入外延生长膜中，使其含有 3×10^{15} 原子/cm³ 或以上的氮。该氮在使外延成长膜增加缺陷密度的同时，成为 SiC 半导体的掺杂物，使设备的特性劣化。

同样，在制作硅半导体或氮化镓(GaN)半导体时也利用石墨部件和石墨上包覆 SiC 的部件。已知在制造这些半导体的过程中，特别是由于混入硼，可使半导体特性显著地劣化。

另外，在用作夹具的 SiC 覆膜石墨材料的，SiC 覆膜所含的氮或硼是使所述半导体的特性劣化的原因。

为了解决上述课题，本发明者研究了氮和硼的浓度随 SiC 覆膜碳系材料的制造条件的变化。结果发现随着制造时的氛围气、原料和碳系材料中含有的杂质浓度不同，SiC 膜中的氮浓度产生较大的变化。在该见解的基础上，为了发现制造氮浓度更少的 SiC 覆膜碳系材料的方法，进一步进行了反复研究，直至完成本发明。

也就是说，本发明的 SiC 覆膜碳系材料包括碳系材料和包覆于前述碳系材料的 SiC 覆膜，利用 SIMS 分析法测定的上述 SiC 覆膜的氮含量为 5×10^{16} 原子/cm³ 或以下。而且利用 SIMS 分析法测定的前述 SiC 覆膜的氮含量优选为 1×10^{16} 原子/cm³ 或以下，更优选 5×10^{15} 原子/cm³ 或以下。而且，前述碳系材料利用 SIMS 分析法测定的氮含量优选为 5×10^{18} 原子/cm³ 或以下，更优选 5×10^{17} 原子/cm³ 或以下、特别优选 5×10^{16} 原子/cm³ 或以下。另外，前述碳系材料利用 SIMS 分析法测定的硼含量优选为 1×10^{16} 原子/cm³ 或以下，更优选 5×10^{15} 原子/cm³ 或以下。另外，优选前述碳系材料利用 SIMS 分析法测定的氮含量为 5×10^{18} 原子/cm³ 或以下，而且利用 SIMS 分析法测定的硼含量为 1×10^{16} 原子/cm³ 或以下。

据此，因为可以抑制 SiC 覆膜和碳系材料中的氮和硼含量，故在用于 SiC 半导体外延生长膜制造用夹具时，可以显著控制向外延生长膜中混入氮。

另外，本发明的 SiC 覆膜碳系材料包括碳系材料和包覆于前述碳系材料的 SiC 覆膜，利用 SIMS 分析法测定的前述 SiC 覆膜的硼含量为 2×10^{16} 原子/cm³ 或以下。而且利用 SIMS 分析法测定的前述 SiC 覆膜的硼含量优选为 5×10^{15} 原子/cm³ 或以下，更优选为 1×10^{15} 原子/cm³ 或以下。而且，前述碳系材料利用 SIMS 分析法测定的氮含量优选为 5×10^{18} 原子/cm³ 或以下，更优选 5×10^{17} 原子/cm³ 或以下、特别优选 5×10^{16} 原子/cm³ 或以下。另外，所述碳系材料利用 SIMS 分析法测定的硼含量优选为 1×10^{16} 原子/cm³ 或以下，更优选 5×10^{15} 原子/cm³ 或以下。另外，优选前述碳系材料利用 SIMS 分析法测定的氮含量为 5×10^{18} 原子/cm³ 或以下，而且利用 SIMS 分析法测定的硼含量为 1×10^{16} 原子/cm³ 或以下。

据此，因为可以抑制 SiC 覆膜和碳系材料中的氮和硼含量，故在用作例如硅半导体、SiC 或 GaN 等化合物类半导体的单晶制造用夹具及外延生长膜制造用夹具时，可以显著地控制向所制作的半导体制品中混入硼。

本发明还涉及一种 SiC 包覆用碳系材料，其利用 SIMS 分析法测定的氮含量为 5×10^{18} 原子/cm³ 或以下；以及一种 SiC 包覆用碳系材料，其利用 SIMS 分析法测定的硼含量为 1×10^{16} 原子/cm³ 或以下。

具体实施方式

首先对本发明涉及的碳系材料进行说明。

本发明涉及的碳系材料，不限于通常定义为石墨材料的物质，包括碳纤维复合材料、玻璃状碳材料、膨胀石墨薄片等。将这些碳系材料进行高纯度处理后作为 SiC 包覆用的碳系材料。例如添加粉碎成微粒子状天然石墨、人造石墨、石油焦炭、煤焦炭、沥青焦炭、碳黑、中碳（メソカーボン）中的一种或 1 种以上，和沥青、煤焦油、煤焦油沥青、热固化性树脂等粘合材料，经过混炼、粉碎、成形、烧结，形成碳材料，根据需要再将其石墨化制成石墨化碳材料。

下面对将上述碳系材料高纯度化，降低氮和硼浓度，制作成高纯度碳系材料，在该材料上包覆 SiC 的方法进行说明。

上述碳系材料可以利用例如以下说明的方法进行高纯度化。

例如在氯、三氯甲烷、二氯甲烷、一氯甲烷、氟、四氟甲烷、三氟甲烷、

二氟甲烷、一氟甲烷、一氯三氟甲烷、二氯氟甲烷、三氯氟甲烷、四氟乙烷、一氯乙烷、一氯氟乙烷、一氯二氟乙烷、一氯三氟乙烷、二氯乙烷、二氯一氟乙烷、二氯二氟乙烷、二氯三氟乙烷、三氯乙烷、三氯一氟乙烷、三氯二氟乙烷、四氯乙烷等卤素或其化合物的气体氛围气中，在 2400℃或 2400℃以上(优选 2450℃或 2450℃以上)进行高纯度化，主要除去硼(B)和钒等金属杂质(高纯度化工序)。

随后在压力为 0.2Pa~0.1MPa(优选 0.5Pa~0.05MPa)的减压条件下，在卤素或其化合物的气体氛围气中，在 2000℃或 2000℃以上(优选 2050℃~2400℃条件下)进行高纯度化，除去形成挥发性的卤化物的金属杂质(超高纯度化工序)。

再次，将这些进行高纯度处理的碳系材料在减压至 100Pa 或以下(优选 50Pa 或以下)的真空炉内，在 1400℃~1600℃、优选 1450℃~1550℃的条件下加热 5 小时或以上(优选 10 小时或 10 小时以上)，除去氮或氧等挥发性的杂质(脱(氮)气工序)。

最后，在脱(氮)气工序后继续将 100Pa~1000Pa 的氢气导入加热至 1400℃~1600℃(优选 1450~1550℃)的真空炉内，除去容易形成挥发性氢化物的杂质，同时使得当被处理物碳系材料暴露于大气时，氮(N)或氧(O)、磷(P)、硫(S)等杂质难以附着在碳系材料上，氢化碳系材料的表面(氢化工序)。

然后，在通过包括上述工序的方法进行高纯度化处理的碳系材料上，利用 CVD 法或者喷溅等 PVD 法将 SiC 覆膜包覆在碳系材料表面。利用 CVD 法进行的 SiC 覆膜的包覆过程如下，例如在常压加热 CVD 反应装置或者减压加热 CVD 反应装置等 CVD 反应装置内设置碳系材料作为基底材料，在排出体系内的空气后，加热至特定的温度并继续保持该温度，输入氢气，换成氢气氛围气，然后以氢气作为载气，输入例如 CH_3SiCl_3 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 等卤化有机硅化合物、或者 SiCl_4 等硅化合物与 CH_4 等碳化合物作为原料气体，使其发生气相热分解反应，在碳系材料的表面析出 SiC，由此包覆 SiC 覆膜。使用的载气和原料气体的纯度优选为 99.99%或 99.99%以上。特别优选 99.999%或 99.999%以上，更优选 99.9999%或 99.9999%以上。

另外，作为在包覆 SiC 的炉内使用的炉内夹具，采用石墨或碳纤维或膨胀石墨薄片等碳系材料或在这些碳系材料上包覆 SiC 覆膜的材料，但是在这些夹

具中含有的杂质浓度也需要控制得比较低。在此，使用的碳系材料和炉内部件都进行纯化处理，降低杂质浓度。而且在包覆 SiC 之前，对包含石墨基底材料的炉内部件进行充分地脱气。

通过以上过程，可以抑制 SiC 覆膜或碳系材料中的氮和硼含量，因此可以将作为包覆有 SiC 的基底材料的碳系材料的杂质浓度控制得较低。因此在将本发明涉及的 SiC 覆膜或碳系材料用于 SiC 半导体外延生长膜制造用的夹具时，可以显著地抑制向外延膜中混入氮和硼。

另外，将本发明涉及的 SiC 覆膜或碳系材料用于例如硅半导体、SiC 或 GaN 等化合物类半导体的单晶制造用的夹具和外延生长膜制造用的夹具时，可以抑制向制造的半导体制品中混入氮和硼。

下面对实施例和比较例进行说明。

首先对测定实施例和比较例的试样的杂质浓度时所使用的 SIMS 进行说明。

SIMS 分析法是利用被数百~20keV 加速的离子(通常为 O_2^+ 、 Cs^+ 、 Ga^+) 喷溅材料表面，通过测定飞出的正离子或负离子的质量，分析材料的组成。以下实施例和比较例中使用的 SIMS 分析装置是 CAMECA 公司制的 IMS-3f·4f·4.5f。根据测定的元素改变使用的一次离子的种类。对硼而言用 O_2^+ 作为一次离子，对氮而言用 Cs^+ 作为一次离子用一次离子刻蚀至 5~10 μm 深度之后，将浓度恒定时的值作为该元素的浓度。

另外下面实施例和比较例中测定使用的样品片，是预先加工成 7×7×2mm 的各向同性石墨材料以及其表面包覆成 80~100 μm 厚度的 SiC 覆膜。

实施例 1

首先，使用常压石墨化炉，制成本发明涉及的 SiC 覆膜碳系材料的基底材料的石墨材料。并且对常压石墨化炉炉内的加热丝慢慢地施加电压，在 1atm($1.01325 \times 10^5 Pa$)条件下，将石墨化的东洋碳(株)制的各向同性石墨材料加热至 2450℃，同时供给 8 小时卤素或其化合物的气体例如二氯二氟甲烷(流量随着填充至容器内的被加热碳材料的量进行增减，例如为约 1~7NLM/kg)(高纯度化工序)。

然后，接着使炉内减压。使炉内温度保持 2250℃，同时再供给卤素或其化合物的气体，例如二氯二氟甲烷。在将容器内压力维持在减压至 1000Pa 的条

件下处理 5 小时(超高纯度化工序)。然后在使容器内压力保持在 10Pa 的条件下冷却至 1450℃, 在 1450℃下保持 48 小时(脱(氮)气工序)。进行脱氮气工序之后, 向炉内导入氢气(99.99999%或以上), 同时将容器内压力调节至 100Pa, 保持 1 小时(氢化工序)。

接着, 利用氢气使炉内(容积 300 升)调节成常压, 保持在 1300℃。使用 CH_3SiCl_3 作为原料气, 使用氢气作为载气, 以 15 SLM 的流量导入该混和气体 (CH_3SiCl_3 的浓度: $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2=10.0$ 体积%), 在 1300℃下经 2 小时将 SiC 包覆在石墨基底材料上(SiC 包覆工序)。使用纯度为 99.9999%或以上的氢气和纯度为 99.999%或以上的 CH_3SiCl_3 。这时, 所用的炉内部件通过与经过预先超高纯度工序、脱(氮)气工序、氢化工序的材料相同的方法包覆 SiC。并向容器内导入惰性气体氩气(99.9999%或以上), 冷却至室温。冷却至室温之后, 与氩气一起封入聚乙烯膜制成的袋内, 使其不暴露于大气进行保存。

将如上得到的材料作为实施例 1 的试样。

实施例 2

将与实施例 1 同样的石墨材料不进行高纯度化工序, 在与实施例 1 同样的条件下, 进行超高纯度化工序, 与氩气一起封入聚乙烯膜制成的袋内, 使其不暴露于大气进行保存。再次置于炉内, 并再次加热至 1450℃, 同时, 利用与实施例 1 相同的方法进行脱(氮)气工序、氢化工序、SiC 包覆工序。向容器内导入氩气惰性气体, 冷却至室温。冷却至室温后, 与氩气一起封入聚乙烯膜制成的袋内, 使其不暴露于大气进行保存。

将这样得到的材料作为实施例 2 的试样。

实施例 3

将与实施例 1 同样的石墨材料只进行高纯度化工序和超高纯度化工序。随后首次从处理炉取出, 与氩气一起封入聚乙烯膜制成的袋内进行保存。然后, 从袋内取出该石墨材料, 再次置于 CVD 炉内。将炉内压力保持在 10Pa, 然后利用与实施例 1 同样的方法进行 SiC 包覆工序。向容器内导入惰性气体氩气, 冷却至室温。冷却至室温后, 与氩气一起封入聚乙烯膜制成的袋内, 使其不暴露于大气进行保存。

将这样得到的材料作为实施例 3 的试样。

实施例 4

对和实施例 1 同样的石墨材料只进行高纯度化工序，与氩气一起封入聚乙烯膜制成的袋内进行保存。然后，从袋内取出该石墨材料，置于 CVD 炉内。将炉内压力保持在 10Pa，然后利用与实施例 1 同样的方法进行 SiC 包覆工序。向容器内导入惰性气体氩气，冷却至室温。冷却至室温后，与氩气一起封入聚乙烯膜制成的袋内，使其不暴露于大气进行保存。

将这样得到的材料作为实施例 4 的试样。

实施例 5

利用与实施例 1 同样的条件，对与实施例 1 同样的石墨材料进行高纯度化工序和超高纯度化工序、脱(氮)气工序、氢化工序。然后使用纯度为 99.9999% 的氢和纯度为 99.99% 的 CH_3SiCl_3 ，在 1300°C 下经 2 小时将 SiC 覆盖在石墨基底材料上。向容器内导入惰性气体氩气，冷却至室温，与氩气一起封入聚乙烯膜制成的袋内进行保存。

将这样得到的材料作为实施例 5 的试样。

比较例 1

利用与实施例 1 同样的方法将不进行高纯度化工序、超高纯度化工序的石墨材料进行 SiC 包覆工序。然后用氩气冷却至室温，与氩气一起封入聚乙烯膜制成的袋内进行保存。

将这样得到的材料作为比较例 1 的试样。

比较例 2

利用与实施例 1 同样的方法，将不进行高纯度化工序、超高纯度化工序的石墨材料进行脱(氮)气工序、氢化工序和 SiC 包覆工序。然后用氩气冷却至室温，与氩气一起封入聚乙烯膜制成的袋内进行保存。

将这样得到的材料作为比较例 2 的试样。

比较例 3

利用与实施例 1 同样的条件，将与实施例 1 同样的石墨材料进行高纯度化工序和超高纯度化工序、脱(氮)气工序、氢化工序。然后使用纯度为 99.9% 的氢和纯度为 99 % 的 CH_3SiCl_3 ，在 1300°C 下经 2 小时将 SiC 覆盖在石墨基底材料上。向容器内导入惰性气体氩气，冷却至室温，与氩气一起封入聚乙烯膜制成的袋内进行保存。

将这样得到的材料作为比较例 3 的试样。

比较例 4

利用与实施例 1 同样的条件, 将与实施例 1 中使用的石墨同样的材料进行高纯度化工序和超高纯度化工序、脱(氮)气工序、氢化工序、SiC 包覆工序。但是在 SiC 包覆工序中, 使用在与比较例 2 相同的条件下制成的炉内部件(SiC 包覆石墨)。

将这样得到的材料作为比较例 4 的试样

对实施例 1~5 和比较例 1~4 的 SiC 膜中和石墨基底材料中的杂质浓度利用上述的 SIMS 分析法进行测定。对于各试样的杂质浓度汇总示于以下表 1 中。

表 1

(单位: 原子/cm³)

	SiC 膜中		石墨基底材料中	
	氮含量	硼含量	氮含量	硼含量
实施例 1	4.6×10^{15}	8.7×10^{14}	5.0×10^{16}	1.5×10^{15}
实施例 2	5.1×10^{16}	4.8×10^{15}	1.1×10^{18}	1.9×10^{16}
实施例 3	9.8×10^{16}	1.9×10^{16}	4.0×10^{17}	1.5×10^{16}
实施例 4	2.4×10^{17}	1.1×10^{16}	6.5×10^{17}	2.0×10^{16}
实施例 5	4.3×10^{16}	2.3×10^{16}	5.0×10^{16}	1.5×10^{15}
比较例 1	8.4×10^{18}	8.2×10^{16}	1.3×10^{19}	3.7×10^{17}
比较例 2	5.2×10^{17}	4.8×10^{16}	6.6×10^{18}	1.9×10^{17}
比较例 3	4.9×10^{17}	3.5×10^{17}	5.0×10^{16}	1.5×10^{15}
比较例 4	5.3×10^{16}	2.2×10^{16}	5.0×10^{16}	1.5×10^{15}

由表 1 可知, 当使用杂质浓度低的原料将 SiC 包覆在实施例 1、5 涉及的氮浓度低的石墨材料上时, SiC 膜中含有的氮浓度低。当使用实施例 1~5 涉及的杂质浓度低的原料包覆 SiC 时, SiC 膜中含有的硼浓度低。在比较例 1、2 中, 在石墨基底材料中氮和硼的浓度高的石墨材料上包覆 SiC 的情况下, SiC 膜中的氮和硼浓度都高。比较例 1、2 的 SiC 变成黄色。而且当包覆 SiC 时使用的气体纯度差, 或炉内部件中使用杂质浓度高的材料时, 氮和硼的浓度高。

因此, 通过将实施例 1~5 涉及的低氮和低硼浓度的石墨材料作为 SiC 半导体等制造用的夹具使用, 可以使 SiC 半导体等的外延膜中硼和氮的浓度控制得较低。

以下，使用实施例1的SiC覆膜碳系材料和比较例3的SiC覆膜碳系材料，分别制作SiC外延成长膜中使用的SiC包覆石墨感受器（サセプター）。使用这些石墨感受器制作的SiC外延成长膜中杂质浓度示于下述表2。可见实施例1中石墨感受器的杂质浓度低，得到的SiC外延成长膜中的杂质浓度被控制得较低。

表2

(单位: 原子/cm³)

	SiC 外延成长膜中	
	氮浓度	硼浓度
实施例1	2.6×10^{15}	6.4×10^{13}
比较例3	5.1×10^{16}	4.8×10^{15}

另外，本发明在不超出专利要求的范围的情况下可以改变设计，不限于上述实施例等。