



(10) **DE 11 2014 004 096 T5** 2016.06.23

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2015/035140**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2014 004 096.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2014/054255**
(86) PCT-Anmeldetag: **05.09.2014**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **12.03.2015**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **23.06.2016**

(51) Int Cl.: **C30B 23/00** (2006.01)
C30B 29/36 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
61/874,597 **06.09.2013** **US**

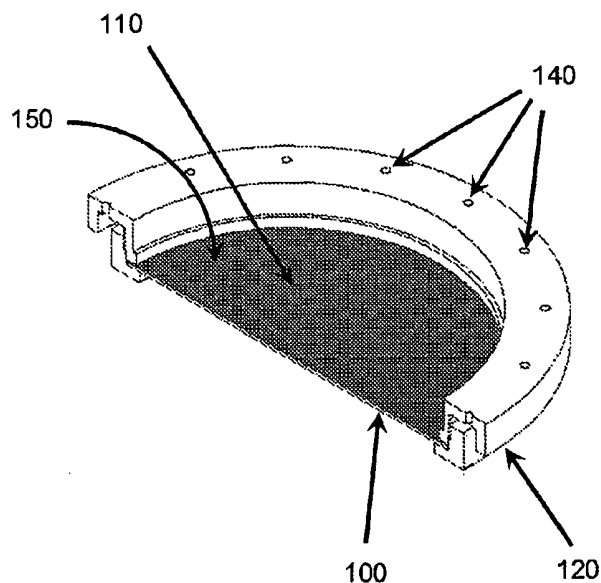
(71) Anmelder:
GTAT CORPORATION, Merrimack, N.H., US

(72) Erfinder:
**Drachev, Roman V., Bedford, N.H., US; Lyttle,
David S., Amherst, N.H., US; Santhanaraghavan,
Parthasarathy, Nashua, N.H., US; Andrukhiv,
Andriy M., Hollis, N.H., US**

(74) Vertreter:
**Kraus & Weisert Patentanwälte PartGmbB, 80539
München, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Massen-Siliciumcarbid**



(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Siliciumcarbid offenbart. Das Verfahren umfasst die Schritte: Bereitstellen eines Sublimationsofens, der einen Ofenmantel, wenigstens ein Heizelement, das außerhalb des Ofenmantels angeordnet ist, und eine heiße Zone, die im Inneren des Ofenmantels angeordnet ist, die von einer Isolierung umgeben ist, umfasst. Die heiße Zone umfasst einen Tiegel mit einem Siliciumcarbid-Vorläufer, der in der unteren Region angeordnet ist, und einen Siliciumcarbid-Impfkristall, der in der oberen Region angeordnet ist. Die heiße Zone wird erhitzt, um den Siliciumcarbid-Vorläufer zu sublimieren, wobei sich Siliciumcarbid an der unteren Oberfläche des Siliciumcarbid-Impfkristalls bildet. Offenbart wird auch der Sublimationsofen, um das Siliciumcarbid herzustellen, sowie das resultierende Siliciumcarbid-Material.

Beschreibung

Querverweis auf verwandte Anmeldungen

[0001] Diese Anmeldung ist mit der vorläufigen US-Patentanmeldung Seriennr. 61/874,597, eingereicht am 6. September 2013, verwandt. Der gesamte Inhalt dieser Patentanmeldung wird durch Bezugnahme hier aufgenommen.

Hintergrund der Erfindung

1. Gebiet der Erfindung

[0002] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Sublimationsofen und auf Verfahren zur Herstellung von Massen-Siliziumcarbid mit niedriger Defektdichte.

2. Beschreibung des Standes der Technik

[0003] Siliziumcarbid (SiC) hat in Folge seiner herausragenden chemischen, physikalischen und elektrischen Eigenschaften in den letzten Jahren bedeutsames Interesse erlangt. Es wurde insbesondere festgestellt, dass Massen-Einkristall-SiC in Halbleiteranwendungen, einschließlich zum Beispiel als Substrat für Material für Komponenten in Leistungselektronik und LEDs, nützlich ist. Es sind auch andere Anwendungen für dieses Material, dabei, sich zu entwickeln.

[0004] Siliziumcarbid kann durch eine Vielzahl von Verfahren, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, hergestellt werden. Beispielsweise werden große Einkristalle von Siliziumcarbid unter Verwendung eines physikalischen Dampftransportverfahrens (physical vapor transport (PVT) method) hergestellt. Für dieses Verfahren wird eine Quelle, zum Beispiel pulverförmiges Siliziumcarbid, in einer Hochtemperaturregion eines Kristallwachstumssofens bereitgestellt und erhitzt. Es wird auch ein Impfkristall, zum Beispiel ein Siliziumcarbid-Einkristall-Wafer, in einer Region mit niedrigerer Temperatur bereitgestellt. Das Siliziumcarbid wird unter Sublimieren erhitzt, und die resultierenden Dämpfe erreichen den kühleren Siliziumcarbid-Impfkristall, an welchem Material abgeschieden wird. Alternativ kann die Quelle ein Gemisch aus Silizium- und Kohlenstoffpartikeln sein, das beim Erhitzen unter Bildung von SiC reagiert, das anschließend sublimiert und an dem Impfkristall wieder kristallisiert.

[0005] Obgleich große Einkristallkörper aus Siliziumcarbid unter Verwendung eines Kristallwachstumssofens produziert werden können, ist das Verfahren oft schwierig zu regulieren. Beispielsweise ist es kritisch, dass die Verfahrensbedingungen, zum Beispiel der Temperaturgradient zwischen der Quelle und dem Impfkristall, durch das Kristallwachstumsverfahren, das typischerweise über mehrere Tage bei über 2000°C stattfindet, konstant gehalten werden, um einen Einkristallkörper zu produzieren, der durchgehend konsistente Eigenschaften hat. Geringe Variationen bei den Verfahrensbedingungen können in großen Änderungen bei der Qualität der gewachsenen Siliziumcarbid-Einkristallkörper führen. Wenn das Wachstum fortschreitet, kann auch eine Sublimation des Impfkristalls und/oder des wachsenden Kristalls auftreten, wenn die Verfahrensbedingungen nicht in geeigneter Weise reguliert werden. Außerdem kann die Produktqualität durch die Typen von Komponenten, die in der Kristallwachstumschamber verwendet werden, beeinträchtigt werden, da einige, abhängig von den Wachstumsbedingungen, sich zersetzen können und dadurch das Wachstum chemisch stören können. Als Resultat enthält das in einem Sublimationsofen gewachsene Siliziumcarbid oft Defekte in den Kristallen, zum Beispiel Kleinwinkelkorngrenzen, Dislokationen bzw. Versetzungen, Si- und C-Zweitphaseneinschlüsse, unterschiedliche Polytypeinschlüsse und Mikroröhren, die die Leistungseigenschaften des Materials beeinträchtigen. Selbst wenn spezifische Bedingungen für ein Einkristall-Wachstumsverfahren bzw. Einkristall-Züchtungsverfahren unter Herstellung eines Produktes hoher Qualität aufrecht erhalten werden können, wird darüber hinaus typischerweise auch eine Variabilität von Lauf zu Lauf beobachtet, da zum Beispiel jede Schwankung bei der Quelle, dem Impfkristall oder Komponenten des Gerätes Inkonsistenzen in dem Produkt produzieren kann.

[0006] Aus diesem Grund gab es bis dato keine Ofen oder kein Verfahren zur zuverlässigen und wiederholbaren Siliziumcarbid-Sublimation, der/das effizient und kosteneffektiv hochqualitative große Siliziumcarbid-Einkristalle produzieren kann. Daher gibt es in der Industrie einen Bedarf für eine verbesserte Siliziumcarbid-Züchtungsapparatur und ein verbessertes Siliziumcarbid-Züchtungsverfahren.

Zusammenfassung der Erfindung

[0007] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Siliciumcarbid. Das Verfahren umfasst die Schritte: Bereitstellen eines Sublimationsofens, der einen Ofenmantel, wenigstens ein Heizelement, das außerhalb des Ofenmantels angeordnet ist, und eine heiße Zone, die im Inneren den Ofenmantels angeordnet ist, die von einer Isolierung umgeben ist, umfasst. Die heiße Zone umfasst einen Tiegel, der eine obere Region und eine untere Region hat, eine Tiegelabdeckung, die den Tiegel dicht abschließt, einen im Wesentlichen festen Siliciumcarbid-Vorläufer, der in der unteren Region des Tiegels angeordnet ist, und ein Impfkristall-Modul, das in der oberen Region des Tiegels angeordnet ist, wobei das Impfkristallmodul einen Siliciumcarbid-Impfkristall mit einer oberen Oberfläche und einer unteren Oberfläche, die gegenüber der oberen Region des Tiegels exponiert ist, umfasst, wobei die untere Oberfläche dem im Wesentlichen festen Siliciumcarbid-Vorläufer zugewandt ist. Das Verfahren umfasst außerdem die Schritte des Erhitzens der heißen Zone mit dem Heizelement, um den im Wesentlichen festen Siliciumcarbid-Vorläufer zu sublimieren und Siliciumcarbid an der unteren Oberfläche des Siliciumcarbid-Impfkristalls zu bilden. Das Impfkristallmodul umfasst vorzugsweise eine Impfkristall-Halterung, die wenigstens eine Dampffreisetzungsöffnung hat, und der Siliciumcarbid-Impfkristall ist in der Impfkristall-Halterung angeordnet. Vorzugsweise umfasst der Siliciumcarbid-Impfkristall auch wenigstens eine Impfkristall-Schutzschicht an der oberen Oberfläche des Impfkristalls. Es werden verschiedene Ausführungsformen des Verfahrens beschrieben.

[0008] Es ist zu verstehen, dass sowohl die vorstehende allgemeine Beschreibung als auch die folgende detaillierte Beschreibung lediglich beispielhaft und erläuternd sind und dazu bestimmt sind, eine weitere Erläuterung der vorliegenden Erfindung, wie sie beansprucht wird, bereitzustellen.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0009] Fig. 1a und Fig. 1b sind perspektivische Ansichten einer Siliciumcarbid-Einkristall-Halterung, die in verschiedenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

[0010] Fig. 2 ist eine schematische Ansicht eines Sublimationsofens, der in verschiedenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

[0011] Fig. 3a und Fig. 3b zeigen verschiedene Ansichten einer heißen Zone eines Sublimationsofens, der in verschiedenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

[0012] Fig. 4 zeigt eine Querschnittsansicht eines Siliciumcarbid-Einkristallkörpers (silicon carbide boule), der durch eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung produziert wurde.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0013] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Apparatur zur Herstellung von Siliciumcarbid.

[0014] In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Bildung von Siliciumcarbid wird ein Sublimationsofen bereitgestellt, der einen Ofenmantel, eine heiße Zone und eine Isolierung, die die heiße Zone in dem Ofenmantel umgibt, umfasst. Der Ofenmantel kann ein beliebiger, der auf dem Fachgebiet bekannt ist und für Hochtemperaturkristallisationsöfen verwendet wird, sein, einschließlich eines Quarzmantels, der eine Außenwand und eine Innenwand umfasst, die einen Kühlkanal zur Zirkulation eines Kühlfluids, zum Beispiel Wasser, definieren. Außerdem kann der Ofenmantel auch ein einwandiger Quarzmantel mit Luftkühlung sein, zum Beispiel vom Boden des Mantels nach oben. Der Ofenmantel ist von wenigstens einem Heizelement umgeben, das Hitze bereitstellt, um das Kristallwachstum zu begünstigen und zu kontrollieren.

[0015] Die heiße Zone umfasst einen Tiegel mit einer Tiegelabdeckung oder einem Tiegeldeckel und sowohl einem Siliciumcarbid-Vorläufer (manchmal hierin als Siliciumcarbid-Quelle bezeichnet) und einem Siliciumcarbid-Impfkristall, der innerhalb des Tiegels angeordnet sind. Jeder von diesen wird unten detaillierter beschrieben. Eine Isolierung umgibt die heiße Zone, wenn sie im Inneren des Ofenmantels angeordnet ist, und kann ein beliebiges Material sein, von dem auf dem Fachgebiet bekannt ist, dass es eine niedrige Wärmeleitfähigkeit besitzt, das außerdem fähig ist, die Temperaturen und Bedingungen innerhalb des Ofens auszuhalten, einschließlich zum Beispiel Graphit. Vorzugsweise umfasst die Isolierung eine Vielzahl von Schichten aus faserförmiger Isolierung, zum Beispiel Graphitfilz, und die Anzahl an Schichten kann in Abhängigkeit von zum Beispiel der Dicke der Schicht, der Größe des Ofenmantels, der Größe und Form des Tiegels, den Kristall-

züchtungsbedingungen und den Kosten, variieren. Vorzugsweise entsprechen Form und Abmessung der Isolierungsschichten der Form und Größe des Tiegels, der verwendet wird, und stellen eine genügend niedrige Wärmeleitfähigkeit bereit, um den gewünschten Wärmegradienten zur Kristallzüchtung bzw. zum Kristallwachstum aufrecht zu erhalten. Für einen zylindrischen Tiegel zum Beispiel umfasst die Isolierung vorzugsweise Schichten aus faserförmigem Isolierungsmaterial, das eine Donut-Form hat, die gestapelt sind, um den Tiegel einzuschließen. Vorzugsweise ist die heiße Zone, die von Isolierung umgeben ist, in einem Haltebehälter, z. B. einem Quarzbehälter, eingeschlossen, und zwar zur Vereinfachung der Handhabung und um eine niedrige Wärmeleitfähigkeit konsistent aufrecht zu erhalten. Ein Abstand, der zwischen der Außenseite des Haltebehälters und der Innenseite des Ofenmantels vorhanden ist, kann mit einem inerten Gas oder Gasgemisch, zum Beispiel einer Kombination aus Argon und Stickstoff, gefüllt sein.

[0016] Für das vorliegende Verfahren können der Ofenmantel, die heiße Zone und die Isolierung in einer Vielzahl von Arten kombiniert sein. In einer Ausführungsform beispielsweise ist die Isolierung innerhalb eines oben offenen Haltebehälters bereitgestellt und innerhalb des Ofenmantels positioniert (zum Beispiel an einem beweglichen oder stationären Sockel), der Heizelemente um die Außenseite des Mantels hat, und ist die heiße Zone, die den Tiegel, der mit der Tiegelabdeckung dicht verschlossen ist und den Siliciumcarbid-Vorläufer und den Siliciumcarbid-Impfkristall enthält, umfasst, im Inneren der Isolierung angeordnet, sodass die Isolierung die heiße Zone umgibt. Alternativ ist in einer anderen Ausführungsform die Isolierung innerhalb des Ofenmantels angeordnet, vorzugsweise in einem Haltebehälter, und der Tiegel ist innerhalb der Isolierung positioniert. Die Siliciumcarbid-Quelle und der Siliciumcarbid-Impfkristall sind dann innerhalb des Tiegels platziert, der mit der Tiegelabdeckung fest verschlossen sein kann. Darüber hinaus ist in einer anderen Ausführungsform die Isolierung um die heiße Zone positioniert, entweder mit oder ohne die Quelle und den Impfkristall, und zusammen sind die heiße Zone und die Isolierung innerhalb des Ofenmantels angeordnet, vorzugsweise unter Verwendung eines Haltebehälters. Ungeachtet der Reihenfolge ist die heiße Zone vorzugsweise horizontal (zum Beispiel axial) in der Mitte des Ofenmantels entlang einer vertikalen Mittelachse des Mantels positioniert. Eine vertikale Positionierung entlang dieser Mittelachse hängt zum Beispiel vom Typ und dem Ort der Heizelemente, die unten beschrieben werden, wie auch von dem gewünschten Wärmegradienten, der produziert werden soll, ab. Vorzugsweise ist die heiße Zone vertikal in oder über der Mitte des Ofenmantels wie auch der Mitte der Heizelemente, die den Ofenmantel umgeben, positioniert. Eine spezifische vertikale Positionierung kann für eine optimale Züchtungsleistung eingestellt werden. Nachdem der Tiegel mit der Siliciumcarbid-Quelle und dem Siliciumcarbid-Impfkristall ausgestattet wurde, kann der Tiegel dann mit der Abdeckung dicht verschlossen werden. Es sind auch andere Kombinationen möglich, und diese wären einem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt. Gegebenenfalls kann ein poröser Filter, zum Beispiel ein poröser Graphitfilter zwischen dem Siliciumcarbid-Vorläufer und dem Siliciumcarbid-Impfkristall angeordnet werden.

[0017] Sobald der Sublimationsofen zusammengebaut worden ist, umfasst das Verfahren der vorliegenden Erfindung außerdem den Schritt des Erhitzens der heißen Zone mit den Heizelementen, um den Siliciumcarbid-Vorläufer zu sublimieren, wodurch Siliciumcarbid an dem Siliciumcarbid-Impfkristall gebildet wird. Die Heizelemente können beliebige sein, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, die geeignet sind, die Temperatur innerhalb des Ofenmantels zu verändern und, spezieller, innerhalb des Tiegels, um eine Sublimation der Quelle zu bewirken. Das Heizelement kann ein einzelnes Element sein oder kann mehrere Elemente umfassen, was für eine verstärkte Kontrolle bevorzugt sein kann. Für die vorliegende Erfindung sind die Heizelemente vorzugsweise Induktionsheizvorrichtungen, die sich um die Außenseite des Ofenmantels wickeln und fähig sind, induktiv mit Komponenten innerhalb des Ofenmantels, speziell dem Tiegel, zu koppeln. Um die Temperatur innerhalb des Tiegels zu messen, aufrecht zu erhalten und/oder zu regulieren kann die heiße Zone außerdem wenigstens ein Temperatursichtrohrchen, das oberhalb des Tiegels positioniert ist, umfassen. Vorzugsweise geht das Rohrchen durch die Tiegelabdeckung zu einer Position über dem Siliciumcarbid-Impfkristall. Von dort können Temperaturwerte gemessen werden und, falls erforderlich, kann die Energie zu den Heizelementen verändert werden, um sicherzustellen, dass die gewünschten Kristallwachstumsbedingungen aufrechterhalten werden.

[0018] Wie oben beschrieben wurde, umfasst die heiße Zone einen Tiegel, eine Tiegelabdeckung, einen Siliciumcarbid-Vorläufer und einen Siliciumcarbid-Impfkristall. Der Tiegel kann ein beliebiger Tiegel sein, der auf dem Fachgebiet bekannt ist, der die Bedingungen, die in dem Sublimationsofen herrschen, aushalten kann. Vorzugsweise umfassen der Tiegel und der Tiegeldeckel Graphit. Außerdem kann der Tiegel eine beliebige Form oder Größe haben, abhängig zum Beispiel von der Form und Größe des Ofenmantels, von der Menge an Siliciumcarbid-Vorläufer, die verwendet wird, und von der gewünschten Form und Größe des Siliciumcarbid-Produktes, das gebildet werden soll. Beispielsweise kann der Tiegel eine im Wesentlichen zylindrische Form haben. Der Tiegel hat eine obere Region (die eine Region an der Oberseite des Tiegels ist) und eine untere Region (die eine Region am Boden des Tiegels ist), und diese Regionen können dieselbe oder unterschiedli-

che Form und/oder dieselbe oder unterschiedliche Querschnittsfläche haben. Beispielsweise können sowohl die obere Region als auch die untere Region des Tiegels eine im Wesentlichen zylindrische Form haben, wobei die obere Region einen größeren Durchmesser als die untere Region hat. In diesem Beispiel kann sich die Isolierung eng sowohl an die obere als auch die untere Region anpassen, wodurch sie mit der gesamten äußeren Oberfläche des Tiegels in Kontakt ist, oder vorzugsweise kann sich die Isolierung dicht an die obere Region, nicht aber an die untere Region des Tiegels anpassen, wodurch ein Abstand zwischen dem unteren Teil des Tiegels und der Isolierung bleibt. Der Siliciumcarbid-Vorläufer ist in der unteren Region des Tiegels angeordnet, während der Siliciumcarbid-Impfkristall in der oberen Region des Tiegels angeordnet ist. Auf diese Weise reagiert der Siliciumcarbid-Vorläufer, wenn die heiße Zone durch die Heizelemente, die den Ofenmantel umgeben, erhitzt wird, und/oder sublimiert unter Bildung von Silicium- und Kohlenstoff-enthaltenden Dämpfen, welche dann nach oben durch die heiße Zone in Richtung des Siliciumcarbid-Impfkristalls gehen, an welchem die Dämpfe kondensieren und sich wieder verfestigen, wodurch das Siliciumcarbid-Produkt gebildet wird.

[0019] Der Siliciumcarbid-Vorläufer kann direkt in die untere Region des Tiegels positioniert werden oder kann alternativ in einem getrennten selbststehenden Behälter, der in der unteren Region angeordnet ist, bereitgestellt werden. Der Siliciumcarbid-Vorläufer kann zum Beispiel in einem Quellenmodul enthalten sein, das innerhalb des Tiegels angeordnet ist. Das Quellenmodul, das eine Vorläuferkammer oder mehrere Vorläuferkammern haben kann, kann ein beliebiger Behälter sein, der geeignet ist, die Bedingungen, die zur Bildung von Siliciumcarbid benötigt werden, auszuhalten, und der außerdem nicht mit Kontaminanten interferiert oder Kontaminanten dem Produkt hinzufügt. Vorzugsweise umfasst das Quellenmodul Graphit. Die Form des Moduls kann in Abhängigkeit von zum Beispiel der Menge der Vorläuferbeschickung und der Form des Tiegels variieren. Beispielsweise kann das Quellenmodul ein zylindrischer Einsatz sein, der angeordnet ist, um eine ringförmige Kammer in der unteren Region des Tiegels zu bilden. Auf diese Weise kann die äußere ringförmige Kammer, die näher an den Heizelementen ist, den Siliciumcarbid-Vorläufer enthalten, während die innere zylindrische Kammer Raum für eine Passage der Sublimationsprodukte, um den Siliciumcarbid-Impfkristall zu erreichen, bereitstellt. Für diese Ausführungsform umfasst das zylindrische Quellenmodul vorzugsweise porösen Graphit, der in der Lage ist, eine Diffusion von Dämpfen, die durch Sublimation des Siliciumcarbid-Vorläufers produziert werden, zuzulassen.

[0020] Der Siliciumcarbid-Vorläufer umfasst Siliciumcarbid und kann in einer beliebigen Form, einschließlich in der von Pulver, Körnern, Feststoff oder einer Kombination davon, sein. Vorzugsweise ist der Siliciumcarbid-Vorläufer im Wesentlichen fest, hat eine sehr niedrige Konzentration an partikulärem Material, einschließlich zum Beispiel weniger als 10% partikuläres Material, weniger als 5% partikuläres Material und weniger als 1% partikuläres Material. Äußerst bevorzugt ist der Siliciumcarbid-Vorläufer ein festes Material, das im Wesentlichen kein partikuläres Material hat. Außerdem kann der Vorläufer auch entweder ein poröser Feststoff niedriger Dichte oder ein nichtporöser Feststoff hoher Dichte, verglichen mit der Dichte von Siliciumcarbid, sein.

[0021] Der Siliciumcarbid-Vorläufer kann auf eine Vielzahl von unterschiedlichen Wegen hergestellt werden. Beispielsweise kann ein Reagenziengemisch, das Silicium und Kohlenstoff, zum Beispiel Graphit umfasst, hergestellt und anschließend erhitzt werden, um ein im Wesentlichen festes Siliciumcarbid-Vorläufergemisch, das Siliciumcarbid umfasst, zu bilden. Alternativ kann partikuläres Siliciumcarbid bereitgestellt werden und auch erhitzt werden, um zu einem im Wesentlichen festen Siliciumcarbid-Vorläufer umgewandelt zu werden. Das Ausmaß der Umwandlung kann zum Beispiel durch das Ausmaß des Erhitzens, die Temperatur und, für ein Reagenziengemisch, das Verhältnis von Silicium zu Kohlenstoff und die Form des Gemisches variiert werden. Beispielsweise können Siliciumpartikel und Kohlenstoffpartikel unter Bildung eines partikulären Gemisches kombiniert werden, welches den Oberflächenbereich erhöht, der für eine Reaktion unter Bildung des Siliciumcarbids des Vorläufers verfügbar ist. Vorzugsweise wird ein molarer Überschuss an Kohlenstoff verwendet, um die Umwandlung des Siliciums zu Siliciumcarbid anzutreiben. Beispielsweise ist das Molverhältnis von Kohlenstoff zu Silicium, das zur Herstellung des Siliciumcarbid-Vorläufers verwendet wird, vorzugsweise größer als 1,0, bevorzugter von etwa 1,05 bis etwa 1,5 und äußerst bevorzugt von etwa 1,1 bis etwa 1,3.

[0022] Ein beliebiges bekanntes partikuläres Siliciumcarbid oder Silicium- und Kohlenstoffpartikel können verwendet werden, um den Siliciumcarbid-Vorläufer herzustellen. Wenn zum Beispiel ein partikuläres Gemisch verwendet wird, haben die Siliciumpartikel vorzugsweise eine durchschnittliche Partikelgröße von etwa 0,1 mm bis etwa 10 mm, bevorzugter von etwa 0,5 mm bis etwa 5 mm und äußerst bevorzugt von etwa 1 mm bis etwa 4 mm. Außerdem haben die Kohlenstoffpartikel vorzugsweise eine durchschnittliche Partikelgröße im Bereich von etwa 50 Mikrometer bis etwa 1000 Mikrometer, bevorzugter von etwa 75 Mikrometer bis etwa 750 Mikrometer und äußerst bevorzugt von etwa 85 Mikrometer bis etwa 500 Mikrometer. Partikel in diesen Bereichen können unter Verwendung eines beliebigen Verfahrens, das auf dem Fachgebiet verfügbar ist, einschließlich zum Beispiel durch Sieben, hergestellt werden.

[0023] Das partikuläre Gemisch kann entweder als ein homogenes oder nahezu homogenes Gemisch von Silicium- und Kohlenstoffpartikeln gebildet werden, zum Beispiel durch Kombinieren von Reagenzienpartikeln und Bewegen oder Mischen oder als heterogenes Gemisch durch Kombinieren von Reagenzienpartikeln oder absichtliches Mischen. Beispielsweise können die Siliciumpartikel und Kohlenstoffpartikel in abwechselnden Schichten aus Silicium und Kohlenstoff kombiniert werden, wobei jede Kohlenstoffschicht im Wesentlichen gleiche Mengen an Kohlenstoff hat und jede Siliciumschicht im Wesentlichen gleiche Mengen an Silicium hat. Das partikuläre Gemisch kann in der unteren Region des Tiegels bereitgestellt werden, wie es oben beschrieben ist, und erhitzt werden, oder kann alternativ in einem Quellenmodul, wie es oben beschrieben ist, bereitgestellt werden, welches entweder in dem Tiegel positioniert und erhitzt werden kann oder getrennt erhitzt werden kann und dann in der unteren Region des Tiegels positioniert werden.

[0024] Die heiße Zone umfasst außerdem einen Siliciumcarbid-Impfkristall, der in der oberen Region des Tiegels positioniert ist, an dem Siliciumcarbid gebildet wird. Der Impfkristall ist monokristallin, um eine Bildung eines im Wesentlichen Einkristall-Siliciumcarbids sicherzustellen. Es kann ein beliebiger Impfkristall, der auf dem Fachgebiet bekannt ist, verwendet werden. Vorzugsweise ist der Siliciumcarbid-Impfkristall ein Siliciumcarbid-Wafer, insbesondere ein kreisförmiger Siliciumcarbid-Wafer, wie er zum Beispiel durch Schneiden eines Siliciumcarbid-Einkristallkörpers in Scheiben verfügbar ist. Der Durchmesser des Siliciumcarbid-Impfkristall-Wafers kann in Abhängigkeit von einer Vielzahl von Faktoren, zum Beispiel der Größe des Tiegels und der gewünschten Größe von Siliciumcarbid, das hergestellt werden soll, variieren. Beispielsweise kann ein Siliciumcarbid-Impfkristall ein kreisförmiger Siliciumcarbid-Wafer sein, der einen Durchmesser hat, der größer als etwa 75 mm (zum Beispiel von etwa 80 mm bis etwa 85 mm) ist, größer als etwa 100 mm (zum Beispiel von etwa 105 mm bis etwa 115 mm), größer als etwa 150 mm (zum Beispiel von etwa 160 mm bis etwa 170 mm) und größer als etwa 200 mm (zum Beispiel von etwa 210 mm bis etwa 230 mm) ist. Die Dicke des Siliciumcarbid-Impfkristalls kann auch in Abhängigkeit von solchen Faktoren wie Kosten und Verfügbarkeit variieren. Beispielsweise kann der Siliciumcarbid-Impfkristall ein kreisförmiger Siliciumcarbid-Wafer mit einer Dicke von etwa 0,5 mm bis etwa 3,5 mm, zum Beispiel von etwa 0,6 mm bis etwa 1,3 mm und von etwa 0,7 mm bis etwa 1,1 mm, sein.

[0025] Der Siliciumcarbid-Impfkristall hat eine obere Oberfläche und eine untere Oberfläche und ist in der oberen Region des Tiegels angeordnet, wobei die untere Oberfläche dem Siliciumcarbid-Vorläufer, der in der unteren Region des Tiegels angeordnet ist, zugewandt ist. Da der Impfkristall monokristallines Siliciumcarbid ist, hat der Impfkristall eine Siliciumfläche und eine Kohlenstofffläche, und der Impfkristall kann so positioniert werden, dass jede Seite in Richtung des Vorläufers gerichtet ist, abhängig von dem zu bildenden Polypyp von Siliciumcarbid. Beispielsweise kann 6H-Siliciumcarbid gebildet werden, wenn die Siliciumseite eines Siliciumcarbid-Impfkristall-Wafers die untere Seite ist, während 4H-Siliciumcarbid von der Kohlenstoffseite des Impfwafers bzw. Impfkristall-Wafers wachsen gelassen werden kann. Vorzugsweise wird der Siliciumcarbid-Impfkristall in einem getrennten unabhängigen Impfkristall-Modul bereitgestellt, und das Impfkristall-Modul wird in der oberen Region des Tiegels angeordnet. Das Impfkristallmodul kann ein beliebiger Behälter sein, der in der Lage ist, die Siliciumcarbid-Kristallzuchtbedingungen auszuhalten, und es kann außerdem den Siliciumcarbid-Impfkristall enthalten, wobei der Impfkristall in Position gehalten wird, ohne dass das Siliciumcarbid-Wachstum gestört wird. Das Impfkristallmodul umfasst vorzugsweise ein Impfkristall-Halterung, die den Impfkristall enthält, wobei die untere Oberfläche des Impfkristalls, an welcher Siliciumcarbid wächst, freigelassen wird, gegenüber der oberen Region des Tiegels exponiert wird. Vorzugsweise werden bis zu 75% der unteren Oberfläche exponiert, bevorzugt 80% und äußerst bevorzugt 90%. Auf diese Weise ist die Kristallwachstums-oberflächenexposition maximiert.

[0026] Außerdem ist auch vorzugsweise die obere Oberfläche des Siliciumcarbid-Impfkristalls, der in der Impfkristall-Halterung enthalten ist, gegenüber der oberen Region des Tiegels exponiert. Insbesondere sind mehr als etwa 75% der oberen Oberfläche des Impfkristalls in der Impfkristall-Halterung exponiert bzw. freiliegend, einschließlich mehr als etwa 80% und mehr als etwa 90%. Dies steht im Gegensatz zu dem, was typischerweise auf dem Fachgebiet der Fall ist. Ein Fachmann würde die obere Oberfläche des Impfkristalls an eine Schutzbarriere, zum Beispiel einen dicken Graphitblock, der als Deckel des Tiegels fungieren kann, kleben. Es würde erwartet, dass ein Freilassen der oberen Oberfläche des Impfkristalls den Impfkristall zersetzen würde und Defekte innerhalb des wachsenden Siliciumcarbid-Kristalls erzeugen würde. Allerdings hat ein Befestigen bzw. Ankleben des Impfkristalls an einen Block deutliche Nachteile, und zwar insbesondere da eine thermische Fehlpassung zwischen dem Block und dem Impfkristall Spannungen und Defekte in dem wachsenden Kristall erzeugt. Darüber hinaus fügen Klebstoffe, die in der Lage sind, die Wachstumsbedingungen auszuhalten, weitere Kosten zu dem Verfahren hinzu und können Kontaminanten in die Impfkristallwachstums-umgebung einführen.

[0027] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die obere Oberfläche des Siliciumcarbid-Impfkristalls gegenüber der oberen Region des Tiegels exponiert gelassen werden kann, wobei die exponierte Oberfläche unbefestigt an oder aufgehängt an einer beliebigen Komponente über dem Impfkristall in der heißen Zone, einschließlich des Tiegels oder Tiegeldeckels, ist, und dass als Resultat Siliciumcarbid an dem Impfkristall mit verringerten Gesamtkristalldefekten gebildet werden kann. Um sicherzustellen, dass die obere Oberfläche des Siliciumcarbid-Impfkristalls sich während des Siliciumcarbid-Wachstums nicht verschlechtert, ist es bevorzugt, dass die obere Oberfläche des Impfkristalls eine Impfkristall-Schutzschicht umfasst, die als Barriere gegenüber der Kristallwachstums-Umgebung in der oberen Region des Tiegels wirken kann. Bevorzugter umfasst die gesamte obere Oberfläche des Siliciumcarbid-Impfkristalls die Impfkristall-Schutzschicht. Diese Schicht kann eine einzelne Schicht sein oder kann mehrere Schichten umfassen, ist aber insgesamt im Vergleich zu der Dicke des Impfkristalls sehr dünn. Vorzugsweise hat die Impfkristall-Schutzschicht eine Dicke von weniger als etwa 250 µm und bevorzugter ist sie weniger als etwa 100 Mikrometer dick, zum Beispiel etwa 10 Mikrometer bis etwa 90 Mikrometer, etwa 30 Mikrometer bis etwa 80 Mikrometer und etwa 50 Mikrometer bis etwa 70 Mikrometer dick. Die Impfkristall-Schutzschicht kann ein beliebiges Material umfassen, das in der Lage ist, eine Reaktion mit der oberen Oberfläche des Impfkristalls zu verhindern, ohne unerwünschten thermischen Stress, insbesondere infolge einer Fehlanpassung beim Wärmeausdehnungskoeffizienten. Die Impfkristall-Schutzschicht kann zum Beispiel eine oder mehrere kohlenstoffhaltige Schicht(en) umfassen, zum Beispiel eine Beschichtung, die Graphit umfasst, oder eine Photoresistschicht, die bei hoher Temperatur gehärtet worden ist. Wenn die Impfkristall-Schutzschicht wenigstens zwei Beschichtungsschichten umfasst, kann die Dicke der Schichten variieren, solange die Gesamtdicke vorzugsweise unter etwa 250 Mikrometer bleibt. Beispielsweise kann jede Schicht etwa 1 Mikrometer bis etwa 100 Mikrometer sein, einschließlich von etwa 2 Mikrometer bis etwa 5 Mikrometer, wenn die Schicht ein gehärtetes Photoresist ist, und von etwa 20 Mikrometer bis etwa 30 Mikrometer, wenn die Schicht eine Graphitbeschichtungsschicht ist.

[0028] Die Impfkristall-Schutzschicht kann auf die Siliciumcarbid-Impfkristalloberfläche unter Verwendung einer beliebigen Beschichtungstechnik, die auf dem Fachgebiet bekannt ist, die in der Lage ist, eine dünne Oberflächenschicht herzustellen, aufgetragen werden. So wird in einer Ausführungsform des Verfahrens der vorliegenden Erfindung ein Impfkristall-Modul durch ein Verfahren bereitgestellt, das den Schritt des Auftragens wenigstens einer Beschichtung auf eine Oberfläche des Siliciumcarbid-Impfkristalls und gegebenenfalls Härten der resultierenden Beschichtung, abhängig von dem verwendeten Material, umfasst. Die Oberfläche kann entweder die Siliciumseite des Impfkristalls oder die Kohlenstoffseite des Impfkristalls sein. Sobald sie beschichtet ist, wird die Oberfläche, die die Impfkristall-Schutzschicht umfasst, als die obere Oberfläche des Impfkristalls verwendet, und der Impfkristall, der vorzugsweise in einem Impfkristall-Modul enthalten ist, wird in dem Tiegel mit dieser geschützten Oberfläche, die gegenüber der oberen Region des Tiegels exponiert ist, in dem Tiegel positioniert.

[0029] Es kann eine Vielzahl verschiedener Typen von Impfkristall-Halterungen verwendet werden, und die Halterung kann aus einem beliebigen Metall bestehen, das in der Lage ist, die Hochtemperaturbedingungen, die für Siliciumcarbid-Kristallwachstum notwendig sind, auszuhalten, einschließlich zum Beispiel Graphit. Für das Verfahren der vorliegenden Erfindung umfasst die Impfkristall-Halterung vorzugsweise eine oder mehrere Dampffreisetzungsöffnung(en), welche Räume sind, die in der Halterung bereitgestellt werden, um zu erlauben, dass produzierte Dämpfe, zum Beispiel aus der Sublimation des Siliciumcarbid-Vorläufers, aus dem Tiegel abziehen. Die Dampffreisetzungsöffnungen sind vorzugsweise unter der unteren Oberfläche des Siliciumcarbid-Impfkristalls angeordnet, wenn sie in der Impfkristall-Halterung enthalten sind, und sind benachbart zu oder außerhalb des Umfangs des Impfkristalls, wodurch ermöglicht wird, dass überschüssige Dämpfe nach oben in Richtung des und um den Impfkristall(s) und dann aus dem Tiegel gehen, welcher vorzugsweise auch ein oder mehr Lüftungslöcher umfasst, damit der Dampf durchgehen kann. Ferner kann auch ein Dampffreisetzungsring eingeschlossen sein, und zwar entweder in der Impfkristall-Halterung oder zwischen der Außenseite der Impfkristall-Halterung und der Tiegelwand. Der Ring umfasst ein Loch oder mehrere Löcher, die nach den Lüftungslöchern in dem Tiegel ausgerichtet sein können. Obere Dampffreisetzungslöcher in dem oberen Teil der Impfkristall-Halterung können ebenfalls verwendet werden. Eine Einstellung des Rings kann die Dampfmenge, die aus dem Tiegel und in die umgebende Isolierung ausgetragen wird, durch Änderung der Ausrichtung der Löcher variieren.

[0030] Die Zahl der Dampffreisetzungsöffnungen der Impfkristall-Halterung kann variiert werden, wie es auch ihre Form und Größe kann, und die Öffnungen können an verschiedenen Positionen an der Impfkristall-Halterung lokalisiert sein. Beispielsweise kann die Impfkristall-Halterung eine Vielzahl von Dampffreisetzungsöffnungen umfassen, die um eine Mittelachse der Halterung, die senkrecht zu der unteren Oberfläche des Siliciumcarbid-Impfkristalls ist, positioniert sind. Für einen Siliciumcarbid-Impfkristall, der ein kreisförmiger Wafer ist, kann die Vielzahl von Dampffreisetzungsöffnungen insbesondere symmetrisch um die Außenseite des Impf-

kristalls im gleichen Abstand von der Mittelachse positioniert sein. Die Form der Öffnungen kann zum Beispiel kreisförmig, oval, rechteckig oder quadratisch sein und die Öffnungen können innerhalb des Körpers der Impfkristall-Halterung oder entlang eines Randes positioniert sein. Als besonderes Beispiel kann die Impfkristall-Halterung eine Vielzahl von quadratischen Dampfreisetzungsöffnungen umfassen, die symmetrisch um den unteren Rand der Impfkristall-Halterung, der der Quelle zugewandt ist, positioniert sein, wobei im Wesentlichen die Form eines Schlossturms gebildet wird.

[0031] Somit umfasst das Verfahren zur Bildung von Siliciumcarbid der vorliegenden Erfindung die Schritte des Bereitstellens eines Sublimationsofens, der einen Ofenmantel, Isolierung und eine heiße Zone umfasst, wobei die heiße Zone einen Tiegel umfasst, der einen Siliciumcarbid-Vorläufer in der unteren Region und einen Siliciumcarbid-Impfkristall in der oberen Region hat. In einer Ausführungsform ist der Siliciumcarbid-Vorläufer in einem Quellenmodul enthalten und/oder ist der Siliciumcarbid-Impfkristall in einem Impfkristall-Modul enthalten. Diese Module werden außerhalb des Tiegels in getrennten Schritten hergestellt und dann später darin positioniert. So können die Quelle, der Impfkristall oder beide als verpackte Komponenten bereitgestellt werden, die von dem Sublimationsofen getrennt sind. Die Quelle wird während der Siliciumcarbid-Herstellung verbraucht, und der Siliciumcarbid-Impfkristall wird Teil des gezüchteten bzw. gewachsenen Siliciumcarbid-Produktes und wird mit dem produzierten Material entfernt. Demnach ist ein Verfahren der vorliegenden Erfindung ein Verbrauchsverfahren zur Herstellung von Siliciumcarbid in der heißen Zone eines Sublimationsofens. Der Ofen wird bereitgestellt, das verbrauchbare Quellenmodul und/oder das verbrauchbare Impfkristall-Modul werden in der unteren bzw. oberen Region der heißen Zone angeordnet, Siliciumcarbid wird gebildet und beides, Quelle und Impfkristall, werden entfernt, um durch eine andere Quelle und einen anderen Impfkristall für einen nachfolgenden Lauf der Siliciumcarbid-Herstellung ersetzt zu werden.

[0032] Im Folgenden wird eine spezifische Ausführungsform des Verfahrens der vorliegenden Erfindung beschrieben. Allerdings sollte dem Fachmann klar sein, dass diese lediglich veranschaulichender Natur ist und nicht beschränkend ist, wobei sie lediglich als Beispiel angeführt wird. Zahlreiche Modifikationen und andere Ausführungsformen liegen im Rahmen des Fachwissens eines Fachmanns auf diesem Gebiet und werden als in den Rahmen der vorliegenden Erfindung fallend angesehen. Außerdem sollte der Fachmann auf diesem Gebiet erkennen, dass die spezifischen Bedingungen und Konfigurationen beispielhaft sind und dass tatsächliche Bedingungen und Konfigurationen von dem spezifischen System abhängen werden. Der Fachmann wird auch in der Lage sein, Äquivalente zu den spezifischen Elementen, die gezeigt sind, zu erkennen und zu identifizieren, und zwar ohne mehr als Routineexperimente zu verwenden.

[0033] In einem ersten Beispiel des Verfahrens der vorliegenden Erfindung wurde ein im Wesentlichen festes Siliciumcarbid-Vorläufergemisch hergestellt, indem 660 g partikuläres Silicium (gesiebt zu einem Partikelgrößenbereich von 1,0 bis 3,35 mm, durchschnittliche Partikelgröße 2,18 mm) und 340 g partikulärer Kohlenstoff (gesiebt zu einem Partikelgrößenbereich von 90 bis 500 Mikrometer, durchschnittliche Partikelgröße 294 Mikrometer) in die äußere ringförmige Kammer eines zylindrischen Graphit-Quellenmoduls, das eine mittlere ringförmige Wand aus porösem Graphit hat, das am Boden eines zylindrischen Graphittiegels positioniert ist, gegeben wurden. Die Silicium- und Kohlenstoffpartikel wurden in abwechselnden Schichten angeordnet, wobei jede Schicht etwa gleiche Mengen an Material hatte (6 Schichten aus Kohlenstoffpartikeln abwechselnd mit 5 Schichten aus Siliciumpartikeln). Über den mehreren Schichten wurde ein poröser Graphitfilter positioniert, allerdings nicht im Kontakt mit dem Vorläufergemisch, sondern mit einem Abstand von etwa 20 mm, und der Tiegel wurde mit einem Tiegeldeckel, der ein zylindrisches Temperatursichtrohr enthielt, dicht verschlossen. Der teilweise gefüllte Tiegel wurde dann in einen zylindrischen Quarzbehälter gestellt, der von mehreren Schichten von weichem Graphitfilz mit einer Dicke von etwa 0,25 Inch umgeben war, der Behälter wurde gefüllt und der gefüllte Behälter wurde in einen Ofenmantel gestellt und durch Induktionsheizvorrichtungen, die um die Außenseite des Ofenmantels positioniert waren, auf eine Temperatur von etwa 1400°C für 2 Stunden, gefolgt von einer Temperatur von etwa 2240°C für weitere 2 Stunden erhitzt. Das resultierende im Wesentlichen feste Siliciumcarbid-Vorläufergemisch wurde, so wie es war, zur Herstellung von Siliciumcarbid verwendet.

[0034] Getrennt davon wurde ein Impfkristall-Modul hergestellt, indem eine Impfkristall-Schutzschicht auf die Siliciumseite eines polierten 80-mm-Siliciumcarbid-Wafers (Dicke zwischen 0,8 und 1,0 mm) aufgetragen wurde und der geschützte Impfkristall in eine Impfkristall-Halterung gegeben wurde. Auf die polierte Siliciumseite des Siliciumcarbid-Wafers wurde insbesondere eine erste Photoresistschicht (Megaposit SPR, eine viskose Cresol-Novolak-Harzlösung, erhältlich von Rohm und Haas Electronic Materials) aufgetragen und gehärtet, um eine erste Schicht mit einer Dicke von 2 bis 4 Mikrometer zu bilden. Dann wurde eine zweite Photoresistschicht auf die erste Schicht aufgetragen und auch gehärtet (die Dicke war 2 bis 4 Mikrometer). Danach wurde eine kohlenstoffhaltige Schicht durch Sprühaufragung von Graphit (Aerodag G, eine nichtwässrige Graphit-Sprühdispersion) auf die zweite Photoresistschicht bei etwa 120°C aufgetragen (die Dicke war 20 bis 30

Mikrometer). Das Verbundmaterial wurde dann für zwei Stunden unter Vakuum auf 1150°C erhitzt, um eine vollständige Härtung und Abdeckung sicherzustellen. Es wurde auch eine dritte Photoresistschicht auf die poröse kohlenstoffhaltige Schicht aufgetragen, was eine minimale Dicke hinzufügte, da die Photoresistschicht die poröse Schicht auffüllte, worauf eine Sprühauftragung einer zweiten Graphitschicht (die Dicke war 20 bis 30 Mikrometer) als Dichtungsmittel folgte. Das gesamte Verbundmaterial wurde schließlich für 8 Stunden bei Atmosphärendruck unter Stickstoff auf 300°C erhitzt, um einen Siliciumcarbid-Impfkristall-Wafer herzustellen, der einen mehrschichtigen Impfkristall-Schutz an seiner Siliciumseite hat.

[0035] Der geschützte Siliciumcarbid-Impfkristall wurde in eine Graphit-Impfkristall-Halterung, die mehrere Dampffreisetzungsöffnungen umfasste, gegeben, wodurch das Impfkristall-Modul gebildet wurde. Dieses ist in **Fig. 1a**, welche eine Ansicht der Oberseite eines Impfkristall-Moduls ist, und **Fig. 1b**, welche eine Ansicht der Unterseite ist, gezeigt. So wurde der Siliciumcarbid-Impfkristall **100**, der die Impfkristall-Schutzschicht **110** an der Siliciumseite umfasste, die wie oben beschrieben hergestellt worden war, in Impfkristall-Halterung **120** positioniert, welche eine Vielzahl von rechteckigen Dampffreisetzungsöffnungen **130** symmetrisch um den unteren Umfang der Halterung in einer Burgturmkonfiguration umfasste. Außerdem umfasst Impfkristall-Halterung **120** ferner zusätzliche Dampffreisetzungsöffnungen **140** im oberen Teil der Halterung, die nach Lüftungslöchern im Tiegel ausgerichtet werden können, wie es in **Fig. 2** gezeigt ist und unten diskutiert wird. Dämpfe, die durch Sublimation eines Siliciumcarbid-Vorläufers produziert werden, können daher an Siliciumcarbid-Impfkristall **100** herankommen und durch Dampffreisetzungsöffnung **130** und zusätzliche Dampffreisetzungsöffnungen **140** durch Lüftungslöcher in dem Tiegel entweichen und in die umgebende Isolierung gehen, wie es zum Beispiel durch Pfeil A dargestellt ist. Siliciumcarbid-Impfkristall **100** ist in Impfkristall-Halterung **120** mit der nach oben gerichteten Impfkristall-Schutzschicht **110** platziert, was an der unteren Oberfläche des Impfkristalls, der Kohlenstoffseite, 4H-Siliciumcarbid wachsen lässt. Wie in **Fig. 1a** und **Fig. 1b** gesehen werden kann, sind obere Oberfläche **150** und untere Oberfläche **160** des Siliciumcarbid-Impfkristalls **100** in Impfkristall-Halterung **120** exponiert bzw. freiliegend.

[0036] **Fig. 2** ist eine schematische Ansicht von Sublimationsofen **200**, der Ofenmantel **201**, umgeben von Induktionsheizelementen **202**, umfasst und der außerdem heiße Zone **203** innerhalb des Ofenmantels **201** umfasst, und zwar positioniert entlang einer Mittelachse **215** von Ofenmantel **201** leicht oberhalb der Mitte der Induktionsheizelemente **202** und umgeben von Isolierung **204**, welche eine Vielzahl von Schichten aus Graphitfilz umfasst. Heiße Zone **203** und Isolierung **204** sind in Quarzbehälter **205** eingeschlossen, wobei Abstand **206** mit einem Gemisch aus Argon und Stickstoff gefüllt ist. Wie in **Fig. 3a** und **Fig. 3b** gezeigt ist, umfasst heiße Zone **203** Tiegel **210**, der aus Graphit besteht, der eine im Allgemeinen zylindrische Form hat, wobei der Durchmesser in der oberen Region **220** größer ist als der Durchmesser in der unteren Region **240**. Impfkristall-Halterung **120**, die Siliciumcarbid-Impfkristall **100** umfasst, ist in der oberen Region **220** von Tiegel **210** positioniert, wobei beide, obere Oberfläche **150** und untere Oberfläche **160**, des Siliciumcarbid-Impfkristalls **100** gegenüber der oberen Region **220** exponiert sind. Untere Oberfläche **160** liegt dem im Wesentlichen festen Siliciumcarbid-Vorläufergemisch **230**, welches in der unteren Region **240** von Tiegel **210** positioniert ist, gegenüber, welches wie oben beschrieben in der äußeren ringförmigen Kammer **231** von Quellenmodul **235** mit einer offenen ringförmigen Region **232**, gebildet durch die poröse Graphitwand **233**, hergestellt ist. Im Wesentlichen festes Siliciumcarbid-Vorläufergemisch **230** ist von Impfkristall-Halterung **120** durch porösen Graphitfilter **225** getrennt, welcher, wie gezeigt ist, nicht mit der Quelle oder dem Impfkristall in Kontakt ist. Impfkristall-Halterung **120** umfasst rechteckige Dampffreisetzungsöffnungen **130** (in der in **Fig. 3** bereitgestellten Ansicht nicht sichtbar), welche einen Weg für die Passage von Dämpfen aus Tiegel **210** durch Lüftungslöcher **260** und ausgerichtete Löcher **270** in Dampffreisetzungsring **280** bereitstellen. Tiegel **210** ist mit Tiegellabdeckung **215**, in die ein Temperatursichtrohr **290** eingesetzt ist, das über dem Siliciumcarbid-Impfkristall **100** zur Überwachung der Temperatur in der heißen Zone **203** positioniert ist, dicht verschlossen.

[0037] In diesem beispielhaften Verfahren der vorliegenden Erfindung wird nach Vorbereitung des Sublimationsofens **100** heiße Zone **203** mit Induktionsheizelementen **202** auf eine Temperatur von zwischen 2080°C und 2110°C erhitzt, während gleichzeitig der Reaktionsdruck auf etwa 0,5 Torr gesenkt wird, und diese Bedingungen werden für etwa 100 Stunden aufrecht erhalten (mit einem Temperaturhalten innerhalb eines Bereichs von 50°C). Innerhalb des Tiegels wird ein Temperaturgradient entwickelt, wobei es in der unteren Region um etwa 20 bis 40°C heißer ist als in der oberen Region **220**. Auf diese Weise wird im Wesentlichen festes Siliciumcarbid-Vorläufergemisch **230** sublimiert und Massen-Siliciumcarbid wird an der unteren Oberfläche **160** von Siliciumcarbid-Impfkristall **100** gebildet, wobei überschüssige Dämpfe durch Dampffreisetzungsöffnungen **130** austreten.

[0038] In ähnlicher Weise wurden in einem zweiten Beispiel 1050–1150 g partikuläres SiC (Poly-alpha-SiC, erhältlich von Washington Mills) in die äußere ringförmige Kammer eines zylindrischen Graphit-Quellenmo-

duls gegeben und in einem Graphittiegel und innerhalb eines Ofenmantels positioniert, wie es in dem vorangehenden Beispiel beschrieben wurde. Das SiC wurde dann für zwei Stunden auf eine Temperatur von etwa 1400°C, gefolgt von einer Temperatur von etwa 2240°C für weitere zwei Stunden erhitzt, um einen im Wesentlichen festen Siliciumcarbid-Vorläufer mit einer Dichte von etwa 1,1 g/l herzustellen. Getrennt wurde auch ein Impfkristall-Modul, das einen 100-mm-Siliciumcarbid-Wafer mit einer Impfkristall-Schutzschicht, die auf seine Siliciumseite aufgetragen war, der in einer Impfkristall-Halterung enthalten war, umfasste, hergestellt, wobei ein Verfahren ähnlich dem, das im vorherigen Beispiel beschrieben wurde, angewendet wurde. Es wurde insbesondere eine erste Photoresistschicht (Megaposit SPR) auf die polierte Siliciumseite eines Siliciumcarbid-Wafers aufgetragen und gehärtet, wodurch eine erste Schicht mit einer Dicke von 2–4 Mikrometer gebildet wurde. Dann wurde eine kohlenstoffhaltige Schicht durch Sprühauftragen von Graphit (Aerodag G) auf die erste Photoresistschicht aufgetragen (die Gesamtdicke war 20–30 Mikrometer). Das Verbundmaterial wurde für zwei Stunden unter Vakuum auf 1150°C erhitzt, um eine vollständige Härtung und Bedeckung sicherzustellen. Dieser Prozess wurde wiederholt, um einen Siliciumcarbid-Impfkristall-Wafer zu produzieren, der an seiner Siliciumseite einen mehrschichtigen Impfkristallschutz hat. Der geschützte Impfkristall wurde dann in die Graphit-Impfkristall-Halterung, die in dem vorangehenden Beispiel verwendet wurde, gestellt und in der oberen Region des Graphittiegels positioniert, wobei beide Seiten des Impfkristalls gegenüber der oberen Region exponiert bzw. freiliegend waren, wie es in **Fig. 3a** und **Fig. 3b** gezeigt. Die resultierende heiße Zone wurde von einer Isolierung umgeben, die eine Vielzahl von Schichten aus Graphitfilz mit einer Dicke von etwa 0,25 Inch und mit einer sehr niedrigen Wärmeleitfähigkeit (0,15 W/(°K·m) bei 1000°C) umfasste, und die Kombination wurde in einen Quarzbehälter gestellt und axial im Sublimationsofen, der in **Fig. 2** gezeigt ist, oberhalb der Mitte der Induktionsheizelemente zentriert. Massen-Siliciumcarbid wurde an der unteren Oberfläche des Siliciumcarbid-Impfkristalls gebildet, wie es oben beschrieben ist.

[0039] Das resultierende Siliciumcarbid kann in Form und Größe abhängig zum Beispiel von der Größe des Siliciumcarbid-Vorläufers, der Größe des exponierten Bereichs bzw. freiliegenden Bereichs der unteren Oberfläche des Siliciumcarbid-Impfkristalls und der relativen Form des Tiegels variieren. Beispielsweise kann das gezüchtete Siliciumcarbid die Form einer Boule bzw. eines Einkristallkörpers haben, die/der eine im Wesentlichen kreisförmige Querschnittsform in einer Richtung parallel zu der unteren Oberfläche des Siliciumcarbid-Impfkristalls hat. Der Einkristallkörper kann in Richtung senkrecht von der Impfkristalloberfläche im Durchmesser zunehmen, und zwar bis zu einem maximalen Durchmesser, und außerdem im Durchmesser zu einem gerundeten Punkt abnehmen, wobei eine im Allgemeinen konische untere Oberfläche bzw. Bodenoberfläche gebildet wird. Der maximale Durchmesser des Siliciumcarbid-Einkristallformkörpers kann in Abhängigkeit von der Zeit, über die das Siliciumcarbid gewachsen ist, und von den Wachstumsbedingungen variieren. Im Allgemeinen ist der maximale Durchmesser von etwa 70 mm bis etwa 250 mm. Beispielsweise kann der maximale Durchmesser größer als 75 mm sein (zum Beispiel von etwa 80 mm bis etwa 85 mm), einschließlich größer als etwa 100 mm sein (zum Beispiel von etwa 105 mm bis etwa 115 mm), größer als etwa 150 mm sein (zum Beispiel von etwa 160 mm bis etwa 170 mm) und größer als etwa 200 mm sein (zum Beispiel von etwa 210 mm bis etwa 230 mm). Das Einkristallkörper-Gewicht hängt von Wachstumsbedingungen ab, ist aber im Allgemeinen etwa 60% bis 80% des Anfangsgewichts des Quellenmaterials.

[0040] Das Massen-Siliciumcarbid, das im zweiten Beispiel hergestellt wurde, war zum Beispiel ein Einkristallkörper mit einem kreisförmigen horizontalen Querschnitt und einer Form, die in **Fig. 4** gezeigt ist. Wie gezeigt ist, hat der Einkristallkörper einen oberen Abschnitt A, der eine gekrümmte äußere Oberfläche hat, die im Durchmesser von dem anfänglichen Siliciumcarbid-Impfkristall-Wafer an der Oberseite zu dem genäherten Zentrum des mittleren Abschnitts B zunimmt, welcher der breiteste Abschnitt des Einkristallkörpers ist, und zwar mit einem maximalen Durchmesser von etwa 112 mm. Die gerundete äußere Oberfläche des mittleren Abschnitts B kann zu einer flachen Oberfläche (wie gezeigt) zur Waferproduktion geschliffen werden. Der Einkristallkörper ist von einem Kuppelabschnitt C bedeckt, der eine glänzende äußere Oberfläche hat, wenn er gewachsen ist. Für dieses Beispiel hat der gewachsene Siliciumcarbid-Einkristallkörper ein Gewicht von etwa 748 g und eine Höhe von etwa 33 mm, wobei Abschnitt A etwa 10 mm hat und Abschnitte B und C etwa 12 mm sind.

[0041] Daher bezieht sich die vorliegende Erfindung auch auf einen Massen-Siliciumcarbid-Einkristallkörper, der durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung produziert wird. Da der Einkristallkörper an einem Siliciumcarbid-Impfkristall gezüchtet wurde, wie es oben beschrieben wurde, umfasst der gewachsene bzw. gezüchtete Einkristallkörper diesen Impfkristall. So hat in einer spezifischen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Siliciumcarbid-Einkristallkörper, der an einem kreisförmigen Siliciumcarbid-Wafer gewachsen ist, eine im Allgemeinen bulbiforme Gestalt mit einer im Wesentlichen kreisförmigen horizontalen Querschnittsform und umfasst eine flache äußere Oberfläche, welche den kreisförmigen Siliciumcarbid-Wafer umfasst und daher eine oder mehrere, vorzugsweise wenigstens zwei, zum Beispiel 2–5, kohlenstoffhaltige Beschichtungen hat.

Der Massen-Siliciumcarbid-Einkristallkörper hat außerdem einen mittleren Abschnitt mit einer im Wesentlichen kreisförmigen Querschnittsform in einer Richtung parallel zu der flachen Oberfläche mit einem Durchmesser, der leicht größer ist als der Durchmesser der flachen Oberfläche, und einer konischen oder kuppelförmigen äußeren Oberfläche, die der flachen äußeren Oberfläche gegenüberliegt. Die konische äußere Oberfläche hat vorzugsweise ein spiegelartiges Finish.

[0042] Es wurde gefunden, dass das Siliciumcarbid der vorliegenden Erfindung, das durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung produziert wurde, verbesserte Eigenschaften aufweist, insbesondere eine im Allgemeinen niedrige Gesamtzahl von Gesamtdefekten, einschließlich, aber nicht beschränkt auf, Stufenversetzungen, Schraubenversetzungen und Basisebenendefekte (Dislokationen bzw. Versetzungen und Stapelfehler). Beispielsweise wurde gefunden, dass das Siliciumcarbid eine Gesamtdefektzahl von weniger als etwa 8000/cm² und insbesondere weniger als etwa 6000/cm² hat. Außerdem wurde gefunden, dass die Stufenversetzungsdichte des Siliciumcarbids niedrig ist, zum Beispiel etwa 4000/cm² und insbesondere weniger als etwa 2500/cm². Es wurde auch gefunden, dass das Siliciumcarbid eine Schraubenversetzungsdichte von weniger als etwa 3500/cm², einschließlich weniger als etwa 3000/cm², hat. Darüber hinaus ist auch die Basisebenendefektdichte von Siliciumcarbid der vorliegenden Erfindung niedrig, zum Beispiel weniger als etwa 500/cm² oder weniger als etwa 200/cm². Vorzugsweise hat das durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung produzierte Siliciumcarbid eine Stufenversetzungsdichte von weniger als etwa 2500/cm², eine Schraubenversetzungsdichte von weniger als etwa 3000/cm² und eine Basisebenendefektdichte von weniger als etwa 200/cm².

[0043] Aus dem gewachsenen Siliciumcarbid-Einkristallkörper, der die niedrigen Defektlevel hat, können eine Vielzahl von Siliciumcarbid-Wafer entfernt werden, und die Zahl der Wafer wird von der Größe des mittleren Abschnitts (mit dem maximalen Durchmesser), von der Ziel-Waferdicke und von dem Verfahren, das verwendet wird, um sie zu entfernen, abhängen. Für den in **Fig. 5** gezeigten Einkristallkörper würde erwartet werden, dass 7–10 Wafer aus dem mittleren Abschnitt B geschnitten werden können, die, bei Bedarf, gegebenenfalls poliert werden können. Von jedem dieser Wafer, der aus einem Einkristallkörper, welcher, im Durchschnitt, eine niedrige Defektzahl hat, resultiert, würde erwartet werden, dass er verbesserte physikalische und Leistungseigenschaften hat, insbesondere für LED- oder Hochenergieeinrichtungsanwendungen. Beispielsweise wurden 1,25-mm-Siliciumcarbid-Wafer aus Abschnitt (B) des Einkristallkörpers, der in **Fig. 4** gezeigt ist, geschnitten – einer am oberen Teil (W1) und einer aus dem unteren Teil (W2). Diese wurden zu einer Dicke von etwa 1,00 mm poliert und bezüglich der Defektlevel analysiert. Die Resultate sind in Tabelle 1 unten gezeigt:

Tabelle 1

Wafer	Schraubenversetzungen	Stufenversetzungen	Basisebene	Gesamte Defekte
W1	915	1001	143	2058
W2	44	1210	477	1732

[0044] Wie die Daten zeigen, wurde festgestellt, dass beide Wafer überraschenderweise niedrige Gesamtdefektzahlen haben. Darüber hinaus nahm die Gesamtmenge an Defekten durch Abschnitt B ab, was anzeigt, dass Defekte abnahmen, wenn das Wachstum fortschritt. Schraubenversetzungen, Stufenversetzungen und Basisebenendefekte waren alle auch überraschend niedrig. Mit solch niedrigen Defektleveln in jedem Wafer würde erwartet, dass alle Wafer aus Abschnitt B erhöhte Leistungsfähigkeit aufweisen, zum Beispiel in LED- und Hochleistungselektronik-Anwendungen.

[0045] Die vorliegende Erfindung bezieht sich außerdem auf den in dem oben beschriebenen Verfahren eingesetzten Sublimationsofen. Der Sublimationsofen umfasst einen Ofenmantel, wenigstens ein Heizelement, das außerhalb des Ofenmantels angeordnet ist, und eine heiße Zone, die innerhalb des Ofenmantels angeordnet ist, die von einer Isolierung umgeben ist.

[0046] Der Mantel, die Heizvorrichtungen, die Isolierung und die Heizzone können beliebige der oben beschriebenen sein. Die heiße Zone umfasst insbesondere einen Tiegel, eine Tiegellabdeckung, die den Tiegel dicht verschließt, einen Siliciumcarbid-Vorläufer, der in der unteren Region des Tiegels angeordnet ist, und einen Siliciumcarbid-Impfkristall, der in der oberen Region des Tiegels angeordnet ist. In dem Sublimationsofen der vorliegenden Erfindung kann jede dieser Komponenten, die oben beschrieben wurden, verwendet werden, einschließlich zum Beispiel eines im Wesentlichen festen Siliciumcarbid-Vorläufergemisches, wie es durch Erhitzen eines partikulären Gemisches, das Silicium- und Kohlenstoffpartikel umfasst, hergestellt werden kann, und eines Impfkristall-Moduls, das den Siliciumcarbid-Impfkristall, speziell einen Impfkristall, der eine obere

Oberfläche und eine untere Oberfläche, die gegenüber der oberen Region des Tiegels exponiert sind bzw. freiliegend sind, hat, umfasst, und wobei die obere Oberfläche des Siliciumcarbid-Impfkristalls eine Impfkristall-Schutzschicht umfasst.

[0047] Die vorstehende Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wurde zu Zwecken der Veranschaulichung und Beschreibung präsentiert. Es ist nicht beabsichtigt, dass sie erschöpfend ist oder die Erfindung auf die genaue offenbare Form beschränkt. Im Licht der obigen Lehren sind Modifikationen und Variationen möglich oder können aus der Praxis der Erfindung erfasst werden. Die Ausführungsformen wurden gewählt und beschrieben, um die Prinzipien der Erfindung und ihre praktische Anwendung zu erläutern, um einem Fachmann zu ermöglichen, die Erfindung in verschiedenen Ausführungsformen und mit verschiedenen Modifikationen, wie sie für die bestimmte Verwendung, die in Betracht gezogen wird, geeignet sind, zu verwenden. Der Rahmen der Erfindung soll durch die beigefügten Ansprüche und ihre Äquivalente definiert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bildung von Siliciumcarbid, umfassend die Schritte
 - i) Bereitstellen eines Sublimationsofens, der einen Ofenmantel, wenigstens ein Heizelement, das außerhalb des Ofenmantels angeordnet ist, und eine heiße Zone, die innerhalb des Ofenmantels angeordnet ist, die von einer Isolierung umgeben ist, umfasst, wobei die heiße Zone umfasst:
 - a) einen Tiegel, der eine obere Region und eine untere Region hat;
 - b) eine Tiegellabdeckung, die den Tiegel dicht verschließt;
 - c) einen im Wesentlichen festen Siliciumcarbid-Vorläufer, der in der unteren Region des Tiegels angeordnet ist, und
 - d) ein Impfmodul, das in der oberen Region des Tiegels angeordnet ist, wobei das Impfmodul einen Siliciumcarbid-Impfkristall umfasst, der eine obere Oberfläche und eine untere Oberfläche, die zu der oberen Region des Tiegels exponiert ist, hat, wobei die untere Oberfläche dem im Wesentlichen festen Siliciumcarbid-Vorläufer zugewandt ist,
 - ii) Erhitzen der heißen Zone mit dem Heizelement, um den im Wesentlichen festen Siliciumcarbid-Vorläufer zu sublimieren, und
 - iii) Bilden von Siliciumcarbid an der unteren Oberfläche des Siliciumcarbid-Impfkristalls.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der im Wesentlichen feste Siliciumcarbid-Vorläufer in einem Quellenmodul enthalten ist und wobei das Quellenmodul in der unteren Region des Tiegels angeordnet ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Quellenmodul eine Vorläuferkammer umfasst und wobei der im Wesentlichen feste Siliciumcarbid-Vorläufer in der Vorläuferkammer enthalten ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der im Wesentlichen feste Siliciumcarbid-Vorläufer porös ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der im Wesentlichen feste Siliciumcarbid-Vorläufer eine Dichte hat, die geringer ist als die Dichte von Siliciumcarbid.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Impfmodul eine Impfkristall-Halterung mit wenigstens einer Dampffreisetzungsöffnung umfasst und der Siliciumcarbid-Impfkristall in der Impfkristall-Halterung angeordnet ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der Tiegel ein Lüftungsloch oder mehrere Lüftungslöcher umfasst und die heiße Zone außerdem wenigstens einen Dampffreisetzungsring, der ein Loch oder mehrere Löcher umfasst, umfasst, und wobei der Dampffreisetzungsring oberhalb der Impfkristall-Halterung angeordnet ist, wobei wenigstens eins der Löcher nach wenigstens einem der Lüftungslöcher des Tiegels ausgerichtet ist.
8. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Dampffreisetzungsöffnung in einer Position unterhalb der unteren Oberfläche des Siliciumcarbid-Impfkristalls ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die obere Oberfläche des Siliciumcarbid-Impfkristalls eine Impfkristall-Schutzschicht umfasst.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Impfkristall-Schutzschicht eine Dicke von weniger als etwa 250 Mikrometer hat.

11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Impfkristall-Schutzschicht eine Dicke von weniger als etwa 100 Mikrometer hat.
12. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Impfkristall-Schutzschicht wenigstens zwei Beschichtungsschichten umfasst.
13. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Impfkristall-Schutzschicht wenigstens eine gehärtete Beschichtungsschicht umfasst.
14. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Siliciumcarbid-Impfkristall eine Siliciumseite und eine Kohlenstoffseite hat und wobei die obere Oberfläche die Siliciumseite ist.
15. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Siliciumcarbid-Impfkristall eine Siliciumseite und eine Kohlenstoffseite hat und wobei die obere Oberfläche die Kohlenstoffseite ist.
16. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die heiße Zone entlang einer Mittelachse im Inneren des Ofenmantels angeordnet ist.
17. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Isolierung eine Vielzahl von Schichten aus faserförmigem thermisch isolierendem Material umfasst.
18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das faserförmige thermisch isolierende Material Graphitfilz ist.
19. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Tiegel eine im Wesentlichen zylindrische Form hat.
20. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die obere Region des Tiegels eine im Wesentlichen zylindrische Form hat, die einen oberen Durchmesser hat, und die untere Region des Tiegels eine im Wesentlichen zylindrische Form hat, die einen unteren Durchmesser hat, und wobei der obere Durchmesser größer als der untere Durchmesser ist.
21. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Heizelement eine Induktionsheizvorrichtung ist.
22. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Siliciumcarbid, das gebildet wird, ein Siliciumcarbid-Einkristallkörper ist, der eine im Wesentlichen kreisförmige Querschnittsform in einer Richtung parallel zu dem Siliciumcarbid-Impfkristall hat.
23. Verfahren nach Anspruch 22, wobei der Siliciumcarbid-Einkristallkörper eine flache Oberfläche mit wenigstens zwei kohlenstoffhaltigen Beschichtungen umfasst.
24. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Siliciumcarbid eine Gesamtdefektzahl von weniger als etwa 8000/cm² hat.

Es folgen 5 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG 1a

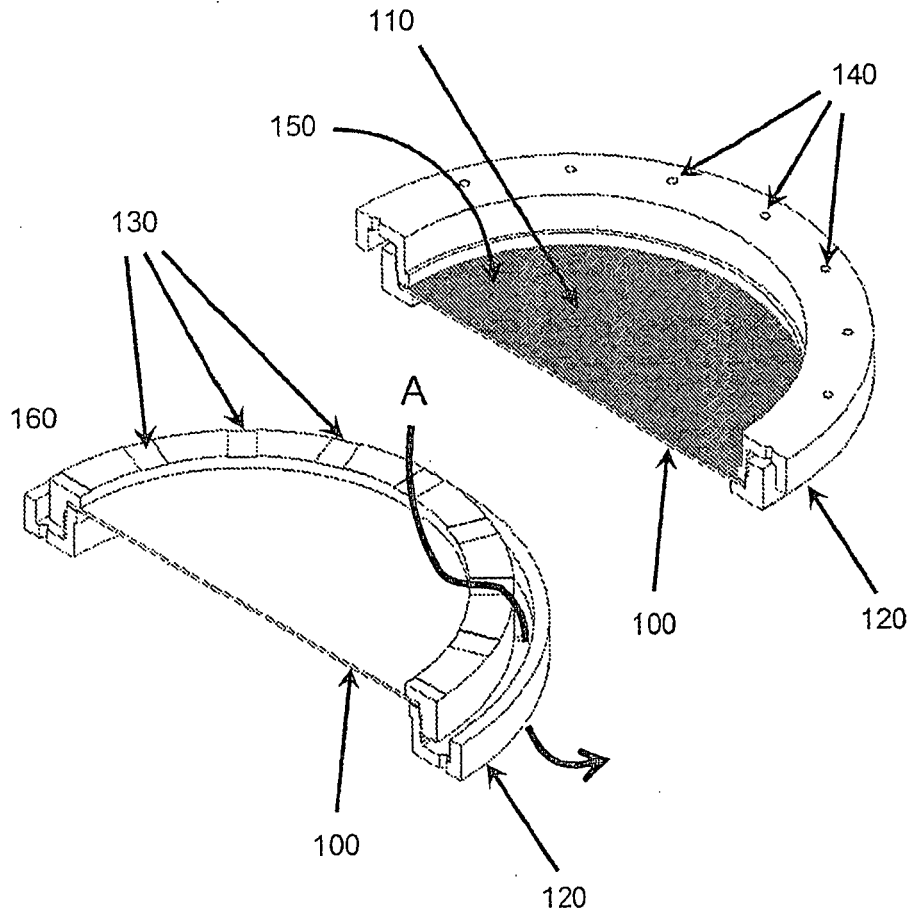


FIG 1b

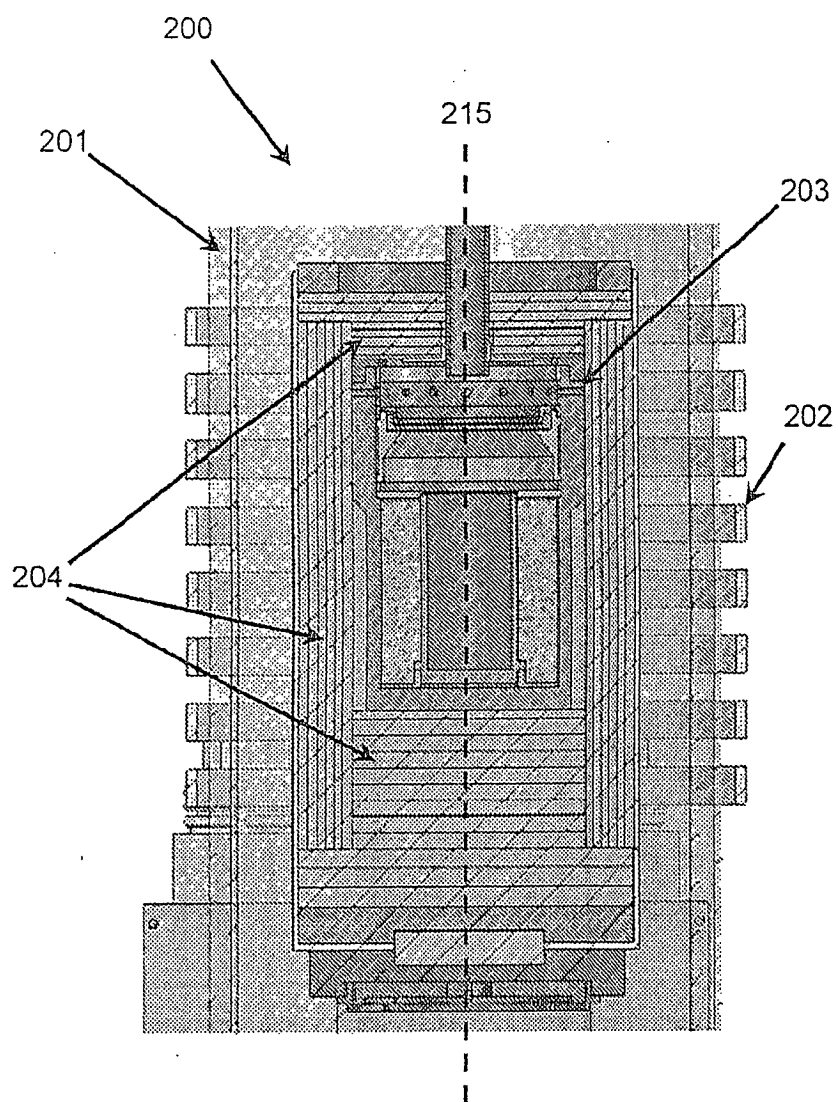


FIG 2

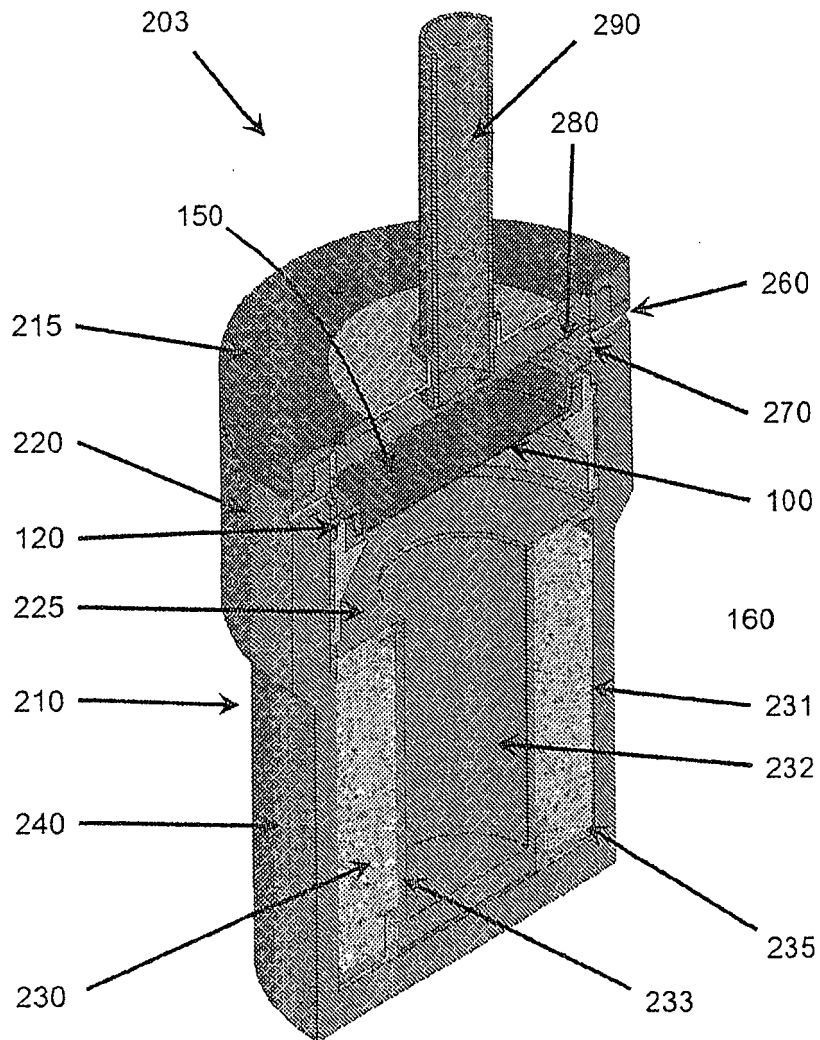


FIG 3a

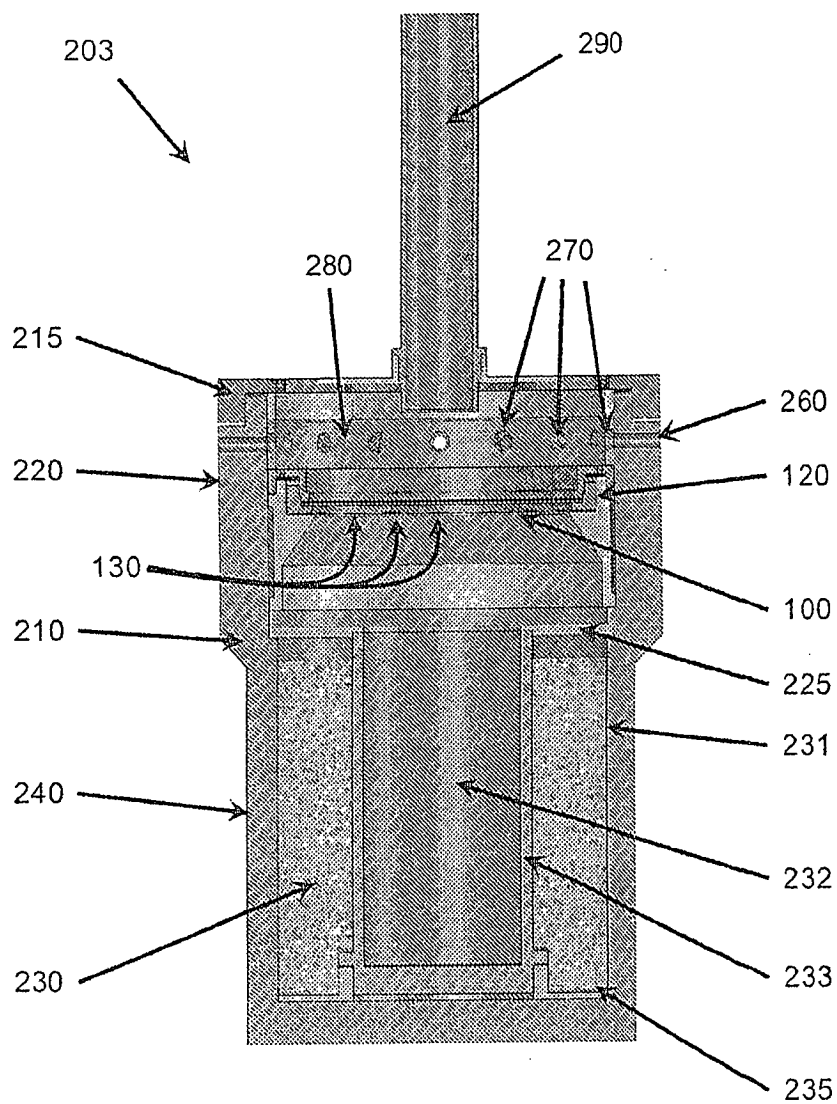


FIG 3b

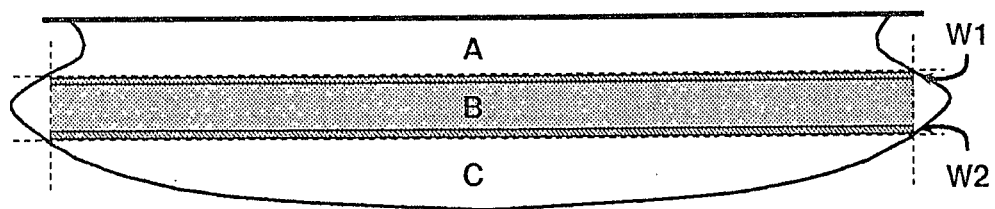


FIG 4