

302399

公告本

申請日期	82. 3. 30
案 號	82102361
類 別	C30B 25/04, 25/18, 25/02

302399

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

Int. Cl⁶

發明 專利 說明 書

		製造大單晶的方法
一、發明名稱	中文	
	英文	Method for the Manufacture of Large Single Crystals
二、發明人	姓名	1) 米洛斯拉夫·維其 2) 大衛·沙穆·胡佛
	籍貫 (國籍)	1) 2) 美國
	住、居所	1) 美國賓州伊茅斯市沙林道4246號 2) 美國賓州新崔坡里市美斯路BOX 1368 R.D. #1
三、申請人	姓名 (名稱)	氣體產品及化學品股份公司
	籍貫 (國籍)	美國
	住、居所 (事務所)	美國·賓州·艾倫鎮·漢彌爾頓大道7201號
	代表人 姓名	威廉·F·馬許

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

發明領域

本發明關於鑽石、立體硼氮化物、矽碳化物及類似晶體的大單晶之製備，此等晶體很難被製成大的尺寸。尤其，本發明關於一用於製造大單晶、電子級鑽石晶圓的化學蒸氣沈積法(CVD)，該大單晶比目前能獲得的單晶鑽石晶圓還要大，即面積大於約 1cm^2 。

發明背景

電子工業可得到的單晶鑽石晶圓，大小約 1cm^2 ，價錢亦不吸引人。電子工業對鑽石半導體具有一種需要，因為它們的性質比矽及其它目前使用的半導體材料更優良。大至 1cm^2 的單晶鑽石晶圓因為商業上可獲得的，且在一高溫、高壓下製程而生產；參見標題為"Synthetic Diamond-Sumicrystal-Heat Sink for Laser Microwave Diode"販賣手冊，Sumitomo Electric Industries, Ltd.由於放大該晶體成長反應器遭遇到嚴重技術困難而限制了此鑽石晶圓的大小。

單晶鑽石晶面從未以其它嘗試方法被製得，例如化學蒸氣沈積(CVD)。然而，存在有反應性CVD技術，其等已在先前技藝中被描述於嘗試單晶鑽石晶圓的獲得。

其中一個技術描述了一被報導為大面積錦紋(mosaic)鑽石膜的生產，該鑽石膜由對一矽基材晶圓軸無序地非定向一些角度的約100微米單鑽石晶體所組成。此等錦紋鑽石膜被稱為具有接近單鑽石晶體的性質；參見N. W. Geis

五、發明說明 ()

及H. I. Smith, Proceedings of the Second International Symposium on diamond Materials, 179th Meeting of the Electrochemical Society in Washington, D. C., May 5-10, 1991, 605-507頁。於此技術中，商業上可獲得(111)-刻面鑽石種源、具75至100微米直徑被沈積於(100)-定向Si基材，該基材預先被刻圖案並使用標準光版方法蝕刻而於(111)-平面的100微米中間刻面上形成90微米平方的蝕刻坑。同質晶膜鑽石於鑽石種源上生長而形成一由複數個大約定向小晶體所組成的連續性鑽石膜。

此一技術與本發明方法比較所具有的缺點為所獲得膜因為在某些蝕刻坑內無種源晶體而產生坑洞，及在個別單晶粒間產生一輕微非定向。所以，此先前技術並未生產大單晶。

於矽微電子學上，曾使用選擇性面積矽生長程序而製造複雜三維元件；參見R. P. Zingg, J. A. Friedrich, G. W. Neudeck, B. Hofflinger, IEEE Trans. Electron Devices 37, 1452 (1990)及P. J. Schubert, G. W. Neudeck, IEEE Electron Device Lett. 11, 181 (1990)。於鎵砷化物微電子學上，曾發現選擇性面積生長被用於將基材缺點局限在位於單層之原始種源洞上的晶膜生長面積。數個缺點被觀察到蔓延長到該晶膜側向過度生長；參見D. Pribat, M. Dupuy, P. Legagneux, C. Collect, Appl. Phys. Lett. 57, 375 (1990)。

五、發明說明 ()

於鑽石生長技術中，R. A Rudder等人發現類似結果，其等成功地在一光版定義大的電子元件面積上沉積鑽石並觀察到在垂直方向及水平方向上以約同樣速率等向過度生長；參見R. A. Rudder, J. B. Posthill, G. C. Hudson, D. Malta, R. E. Thomas, R. J. Markunas, T. P. Humphreys, R. J. Nemanich, Proceedings of the Second International Conference New Diamond Science and Technology, Washington, D. C., September 23-27, 1990, 425頁。元件上單層之洞的上方同質晶膜生長出鑽石的品質被宣稱優於下層鑽石基材的品質；參見J. B. Posthill, R. A. Rudder, G. C. Hudson, D. P. Malta, G. C. Fountain, R. E. Thomas, R. J. Markunas, T. P. Humphreys, R. J. Nemanich, Proceedings of the Second International Symposium on Diamond Materials, Proceedings Volume 91-8 of the Electrochemical Society, May 5-10, 1991, Washington, D. C., page 274; G. S. Gildenblat, S. A. Grot and A. R. Badzian, The Electrical Properties and Device Applications of Homoepitaxial and Polycrystalline Diamond Films, IEEE (1991); J. L. Davidson, C. Ellis, and R. Ramesham, J. Electron. Mat., Vol. 18, page 711 (1989); S. A. Grot, C. W. Hatfield, G. S. Gildenblat, A. R. Badzian and T. Badzian, The

五、發明說明 ()

Electrical Properties of Selectively Grown Homoepitaxial Diamond Films, Appl. Phys. Lett., Vol. 58, page 1542-1544 (1991); and R. Ramesham, T. Roppel, B. F. Hajek, C. Rllis, B. H. Loo, "Selective Growth of Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin Films", Proceed. Second Int. Conf. on New Diamond Science and Technology, Washington D. C. Sept 23-27, 1990.

一側向生長晶膜層的較優品質被相信是肇因於通稱為"頸效果"，其經常用於Bridgman或Czochralski晶體成長。成長晶體被頸縮會限制了從種源晶體之無方向生長，而只向直線方向生長，而不側向生長。於以上提及文獻中，R. A. Rudder 及 J. B. Postchill已經示範了側向生長之相同效果(其已成功地用在矽及鎵砷化物微電子上以製造三微積體電路)可允許在鑽石微電子技術上製造三維積體電路。此等文獻並未建議使用此技術來成長大的單結晶性鑽石板。

另外一技術稱之為SENTAXY，被H. Yagyu等人加予應用，該技術原始用於矽技術。此技術被用來產生鑽石複合晶體成長，由相對於矽表面呈無序或較佳地呈晶圍定向的相對大鑽石單晶(10微米)的一規則行列所組成。鑽石的一複合晶體行列藉微波輔助之化學蒸氣沉積技術而被成長；參見H. Yagyu, J. S. Ma, H. Kawarada, T. Yonehara, A. Hiraki, Proceedings of the Second International

五、發明說明 ()

Symposium on Diamond Materials, Proceedings Volume 91-8 of the Electrochemical Society, May 5-10, 1991, Washington, D. C., 274頁。此技術可以用來闡明鑽石的成核及晶體成長，因為此技術可以生長分離晶體並人工控制成核位置，因而使得於基材上的鑽石成核位置的研究為可行。此技術亦可以用來研究CVD鑽石ex-situ之原始成長，藉由重覆連續生長而增加相同粒子的大小及經由一掃描式電子顯微鏡(SEM)進行觀察即可研究。然而，此文獻並無建議大鑽石單晶的製造。

與自然鑽石晶體比較具有非常小表面積的單晶鑽石膜已經被生長於一天然及高溫/高壓下鑽石基材；參見A. R. Badzian, T. Badzian 及 L. Pullione, "Superhard Materials and Superhard Coatings", Int. J. Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 9, 92-95頁 (1990)。在生長此等晶體所遭遇到未能解決問題已被提出；參見先前提到之G. S. Gildenblat等人的文獻。於此論文中特別提到一個問題為經由CVD在非鑽石基材上沉積鑽石以生產較大異質晶膜層，據報導其對電子應用具有很重要影響。本發明方向克服了在此論文所提到的整體問題，因為申請人之方法可以生產大單晶鑽石，亦即面積大於 1cm^2 者，此物質對電子工業係非常重要的。

發明之總結

相對於先前技藝中所描述的技术，本發明方法解決了

五、發明說明 ()

(1996年12月修正)

生產大單晶且具有高結晶性的完美程度的問題，而可應用於電子、光學、機械及其它用途。

依本方法的起始步驟，複數個基材表面或種源晶圓被定向排列而形成一種源板，並於該種源板上形成一分佈有複數個孔的一單層而具圖形。此具圖形種源板被置入一晶體成長反應器中並且晶膜晶體在該等種源孔中生長，接著超過該單層而形成一覆蓋該單層整個表面之單結晶性物質的連續層，於一段時間後達到一範圍介於約1微米至3,000微米的厚度。於製造一自立晶圓的情形下，一介於約100微米至2,000微米範圍的厚度為較優的。

所獲得完全生長晶膜晶體藉物理、機械或化學方式被從該種源板上分離。例如，該單層被蝕刻或燒掉，接著介於該種源板及該晶膜生長晶體間的柱狀物藉機械、物理、切割或化學方式被劈開或去除。此方法所獲得之單晶具有大於組成該種源板之複數個種源晶圓中任何一個的面積。

在本方法的起始步驟被進行後，所獲得單晶可以取代本方法起始步驟中所使用的複數個較小晶源而用作為該種源板，並且重覆進行後續的晶體成長、分離及取得等步驟。

圖示之簡單說明

本發明方法之進一步內容及優點從以下圖示所示範的本發明較佳具體實施例中可以更清楚地被了解。

圖1-6為製造一鑽石單晶之一系列步驟的示意圖(未依尺寸表示)。

圖2A為圖2中鑽石晶體成長起始時該單層之一孔的放大圖。

圖3A為圖3中的具單層種源板1之一角的頂面視圖

85.12.31 修正
年 月 日
補充

A7
B7

五、發明說明()

(1996年12月修正)

，顯示了在晶體融合成一單晶前具有八角形截面的正常鑽石晶體成長。

圖 3 B 為形成於圖 3 中的單層之孔的上方的一單獨鑽石核的斜繪圖。

圖 7 - 8 為依本發明方法製造一大單鑽石晶體中兩個基本步驟的示意圖(未依尺寸表示)。

- 圖號說明：
- 1... 基材
 - 2, 30... 單層
 - 3... 孔
 - 22... 柱
 - 5, 10, 11, 12, 14... 晶膜鑽石層
 - 20, 26, 27, 28... 單鑽石晶體
 - 23... 上突狀物
 - 24... 下突狀物
 - 29... 種源板
 - 34... 複合物
 - 32... 大晶膜鑽石晶體

發明之詳細說明

如圖 1 所示，基材 1 具有一單層 2，該單層 2 被以標準光版步驟形成有複數個平均分配的孔 3。合適單層材料可包括任何與該基材是化學相容性的材料，例如金屬，玻璃狀物質，聚合物，陶瓷及熱解過有機化合物。此等物質的特別例子包括(但不限定於此)：矽、鎢、鉬、鎳、金、銅、軟碳、碳煤煙、類鑽石碳、氫化類鑽石碳、石墨、 SiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 MgO 、 CaO 、聚碳酸酯、聚丙烯、及光阻化合物。

該具圓型基材被置入一合適晶體成長反應器。在該成長的大約第一小時內，一晶膜鑽石層的起初階段 5 在孔 3 內被達成。依該孔的特別幾何形狀，位於孔 3 內的晶膜鑽石層在 30 分鐘至一小時的成長過程中，從階段 5 成長經過階

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

段10而至階段12(如圖2A所示)。當該成長過程繼續進行時，該晶膜鑽石層14垂直且側向地長出孔3，並開始擴張該單層2的表面，如圖3，3A及3B所示一般。尤其，當在(100)鑽石基材上的一含 SiO_2 單層2的孔3內成長鑽石時，一單獨鑽石晶體被示於圖3B，其中每一個刻面被註明。圖3B顯示了該單獨鑽石晶體在起初的幾個成長小時內，為高完美程度之晶圓面(100)及(111)所限制。

在小鑽石核經由孔3成長而結合成一單晶鑽石層20及該鑽石層到達應用上的想要厚度(2微米或1mm，或更厚)後，如圖4所示，該成長程序被停止且單晶鑽石層20被從該鑽石種源板1上分離成一自立鑽石晶圓，該分離係藉機械的、化學的或其它的方式達成，例如，藉蝕刻、雷射切割、劈開、熱梯度造成之熱震、單層與鑽石不同熱脹所導致之機械力及其它類似方式而達成分離。於一 SiO_2 單層的情形下，如圖4所示之整個複合構造被浸漬於一蝕刻浴例如氫氟酸而留下原佔據孔3之鑽石晶體柱22。柱22被蝕刻穿過而形成含有上突狀物23之晶體20及含有下突狀物24之原始種源板1。在蝕刻柱22後留下的上及下突狀物23及24，藉機械或化學的方式被移除。例如，晶體20及種源板1可於一空氣氣氛中在 750°C 下加熱而蝕刻掉該上及下突狀物。

原始鑽石種源板將可以在製造另一鑽石單結晶性自立晶圓的一相同方法之新循環中重覆使用。藉精確地排列數個此等小晶圓性定向鑽石種源晶圓而形成較大種源板及

五、發明說明()

後續在單層中孔成長鑽石直到想要尺寸之鑽石自立晶圓被達成，可以生產出大的鑽石種源晶圓。如何達成精確地排列該等種源晶圓的方法為技藝中已知的。圖7示範了四個此等單鑽石晶體，20，26，27及28，組合而成的正方形板29。雖然如此，但是被佈置形成該包含複數個種源晶圓之種源板的個別種源晶源確實數目並不是很具關鍵性，而是依最終晶體產品的特別尺寸而定。如圖8所示位於種源板29上的單層是藉相同於單獨種源晶圓的方式而被形成具圓型單層，且含有該具圓型單層30之種源板29被置入一晶體成長反應器中而於該種源板29上成長大晶膜鑽石晶體32而形成複合物34。晶體32可以長到足夠自立之厚度或只長到一薄晶體晶膜層，薄晶體晶膜層可以被安裝於一支持包裝或架上或形成一複合材料的一層。用於該薄晶體的一包裝或架可以為任何合適金屬、陶瓷或塑膠。為了方便薄晶體層32與該種源板29之分離，可以在該薄層32的表面上沉積一銅或其它合適材料的膜。

於一實施例中，該單層包含軟碳、煤煙、熱解過聚合物及類似碳的材料，該晶膜成長晶體層是藉在一範圍介於約250至約600℃的溫度及一含氧的氣氛下蝕刻該單層，再將溫度升高至約600至900℃的範圍及於一氧化氣氛下蝕刻掉該鑽石柱而從該種源板上被分離。

本發明之商業上重點為在該大的晶膜成長晶體層從該種源板上被分離後，所獲得大晶體被用來生產附加的單晶

五、發明說明 ()

。一旦一面積介於約2至約20 cm^2 的不同長度及寬度的種源板被製造完成時，此大面積種源板上被形成有一具圓型單層並直接置入該晶體成長反應器，而複製出具有實質上相同尺寸的單晶。

本發明方法利用小的晶體起始物質，即該種源板，而製造出大的晶體。該種源板例如為商業上可獲得之面積可到 1cm^2 的天然及高壓/高溫合成鑽石晶體。本發明方法亦可以利用在其它技術性重要及僅能以小面積被獲得的晶體，此等小表面積晶體可以作為本發明方法之種源晶體。此等物質包括矽碳化合物及立體硼氮化物及其它很難被製成大尺寸的類似晶體。

本發明之鑽石成長可以藉能成長鑽石晶膜層的任何技術而加予達成，此技術不會對該單層產生危害。用來成長大晶體的確實晶體成長技術對本發明並不具關鍵性。以下所列的技術僅為示範而非全部：熱纖維CVD(HFCVD)，微波輔助CVD，無線電頻率電漿CVD(RFCVD)，DC電漿輔助CVD，電子輔助CVD，電子迴旋加速器共振(ECR)電漿CVD，DC或AC電弧電漿噴射，及燃燒焰鑽石成長沉積。以下參考資料為此等技術之目前水平的示範例：美國專利第4,767,608號；4,740,263號；4,734,339號及4,707,384號。

一種最常用於鑽石成長之化合物為甲烷(0.1-7%體積)，其餘為氫氣。甲烷可以多種其他含碳、氫、鹵及有時含氧的化合物加予取代。以下的烴化合物曾被成地地使用過：甲烷、乙烷、丙烷、乙炔、乙烯及苯。使用如甲醇、乙

五、發明說明 ()

醇、丙酮及乙酸等有機化合物典型地會產生較快的鑽石成長速率。鹵素或鹵碳化物為基礎的化合物與煙或醇及少量氧的混合物可允許在較低溫度下進行鑽石成長。與氫混合之一氧化碳(例如佔15%體積)的一混合物已知可產生良好品質的鑽石。氧及水有時被加入含碳混合物中而修飾晶體成長的特性。惰性氣體有時亦被加入反應混合物。

氣體的純度對鑽石成長所包入之雜質具有很關鍵地位，此等雜質為電反應性或可於成長中被包入。此等不想要雜質的一個例子為氮。另一方面，電反應性雜質有時係故意地被加入以促使鑽石晶體為導電性。此等被加入的雜質之例子有二硼氫化物(diborane)或其它硼化合物，使鑽石成為一P-type導體。

成長過程中鑽石基材的溫度可選擇在350至1100°C之間。對HFCVD及1%甲烷與99%氫的較佳溫度為600-1050°C、反應器壓力30 torr。氣體混合物之壓力依不同技術而定。對HFCVD技術而言為20-40 torr壓力。氣體壓力可從低壓，例如RFCVD有時使用0.5 torr低壓，至1 atm，例如DC電弧噴射技術。氣體混合物之流速依所使用之特別晶體成長技術及晶體成長反應器之大小而定。對於一5公分直徑HFCVD反應器而言，氣體混物流速從 $1\text{cm}^3/\text{分}$ 至 $100\text{cm}^3/\text{分}$ ，較佳地介於 $5-15\text{cm}^3/\text{分}$ 。

單層可藉半導體工業習用之多種技術而沉積於鑽石種源上，例如蒸發、噴鍍、CVD及類似方法。被選擇用來作為單層之物質必須與鑽石及在晶體成長溫度下與晶體成長

五、發明說明 ()

方法相容。較佳地，選擇之單層物質在沉積完畢後為平滑或非晶的，因為平滑或非晶表面可減慢其上之寄生鑽石核。此允許寄生鑽石核在單層表面形成一顯著厚度之前，鑽石核即在刻出的孔內成長至結合成一連續單晶鑽石晶膜層。小且無序排列之臨時產生的寄生鑽石核被捲入該成長中鑽石晶膜層之下並且不會影響該晶膜鑽石層本身。

單層之圖型的形成可以藉半導體工業中元件製造習用的標準光版技術而達成。一光版單層被設計成可在一光阻劑上印上一圖案，該光阻劑係旋轉地塗佈該位於鑽石種源上之單層上。該圖案由圓形或方形或其它幾何形狀而組成，其大小為0.1-4微米，且在長方形、六角形或其它形格子內形成，彼此距離為0.5-20.0微米。在沖洗被曝光過的光阻劑後，在該單層上進行孔之蝕刻。該單層之厚度決定了被蝕刻孔之深度。該單層之厚度可介於0.01至5微米，以介於0.1至2微米為較佳。該單層之表面亦可藉離子撞擊，例如氬離子，而成為非晶的。此處理可進一步抑制不想要的同時產生之鑽石結核在該單層表面上形成。

於本發明之較佳具體實施例中，HFCVD及微波電漿輔助CVD反應器曾被用來製造大單晶鑽石晶體。HFCVD反應器之型態及HFCVD沉積鑽石晶體之合適操作條件已在申請號578,637之美國專利申請案中描述，該案為本案申請人在1990年9月6日提出，相關的內容被作為本案參考資料。微波電漿輔助CVD反應器之型態及其沉積鑽石晶體之合適操作條件被描述於A. R. Badziam, T. Badziam, R. Roy,

五、發明說明()

R. Messier, K. E. Spear 等人之論文，
"Crystallization of Diamond Crystals and Films By
Microwave-ASSISTED CVD [II]", Mat. Res.
Bulletin, 第23冊, 531-548頁(1988), 相關內容在此作
為本案參考資料。

以下實施例示範了本發明方法及該方法所製造之大單
晶鑽石晶圓。

實施例1:

一大小為1mm x 1mm x 0.25mm及(100)定向的天然
II. A型鑽石單晶方形基材被用作為一晶體成長的種源板。
該鑽石種源板以有機溶劑加予清洗，於三氯乙烷中潤濕
2分鐘，於丙酮中2分鐘，於乙醇中2分鐘，及於去離子水
中5分鐘，再用氮氣吹乾。接著，該晶圓被置於一離子束
噴鍍機中，為了在其光亮表面上沉積0.5微米二氧化矽，
在抽真空至 5×10^{-6} torr的壓力下，該鑽石以一氬離子
束預先清潔，該氬離子束係從11公分直徑Kaufman來源，
500eV及137 mA進行一分鐘。

預先清潔之後，從二氧化矽的一來源以一氬離子束進
行撞擊而沉積0.5微米二氧化矽，該氬離子束係在1000eV
及100mA及 1×10^{-4} torr壓力下從一5公分直徑Kaufman來
源而產生。二氧化矽沉積速率為100埃/分。此0.5微米二
氧化矽層被用作為一單層，藉以下光圖步驟於其上之4微
米大小長方形格子中心形成2微米直徑孔：於5000 rpm下

五、發明說明 ()

旋轉塗佈一正型光阻劑層20秒及90℃烘烤，位於該基材上的光阻劑層以適當光罩在光罩對準器中曝光20秒及於沖洗器中沖洗40秒。此步驟在光阻劑上開孔。該二氧化矽單層的孔以緩衝氫氟酸蝕刻直到該鑽石表面被觸及。光阻劑去除劑在70℃下被使用10分鐘而去除殘餘的光阻劑，接著重覆丙酮、甲醇及去離子水潤濕三次。

所獲得具圖型單層之鑽石基材於一烤箱內以120℃烘烤15分鐘，接著被置放於一HFCVD反應器內的一晶圓持器以進行鑽石晶膜成長。使用於本實施例之HFCVD反應器被描述於以上所指之美國專利申請案578,734號。在該具圖形鑽石種源板與碳化鉬纖維的距離被調整在約10 mm後，該HFCVD反應器被抽真空三次並以氬充填。接著氬(99.999%純度)以20 sccm/分的流速被導入該反應器，壓力被調整至30 torr。該具圖型鑽石基材的溫度以100℃/分鐘的速率被提昇到850℃。分子氬的一部分被該熱纖維所分解成原子氬，其蝕刻該鑽石表面。此使得該鑽石基材表面任何磨亮損傷被消除，並且提供該鑽石表面之氬終止。於一氬氣氛中退火20分鐘，於該鑽石基材之鑽石晶膜成長於850℃及使用一30 torr壓力之1%甲烷與99%氬及20 sccm/分鐘流速下被開始進行。在該氬退火及鑽石成長過程中該熱纖維被維持在2300℃溫度。鑽石的晶膜成長被進行48小時，鑽石成長速率約0.83微米/分鐘。於成長循環終止後，氬以30 torr及10 sccm/分鐘的流速被導入該HFCVD反應器。所產生之鑽石晶體形成於該鑽石基材的複合

五、發明說明 ()

物以 100°C /分鐘的速率被冷卻至室溫。該具圓型鑽石基材的厚度增加被測量為40微米，此乃因在該二氧化矽具圓型單層上新成長了鑽石晶膜層。

在終止了該晶體成長循環後，該複合物被浸漬於緩衝氫氟酸一足夠長時間而且在超音波攪拌的幫助下溶解該二氧化矽單層。該新成長40微米厚鑽石晶膜層接著藉於一氧化環境下進行蝕刻而從該鑽石基材上分離。特別的，該複合物被置於 750°C 之空氣中一足夠長時間至該2微米鑽石柱被蝕刻掉且分離發生，該鑽石柱連接了該新成長單晶鑽石層與該原始鑽石基材。

實施例2:

一大小為 $1\text{mm} \times 1\text{mm} \times 0.25\text{mm}$ 及(100)定向的天然II. A型鑽石單晶方形基材被用作為一晶體成長的種源板。該鑽石種源板以有機溶劑加予清洗，於三氯乙烷中潤濕2分鐘，於丙酮中2分鐘，於乙醇中2分鐘，及於去離子水中5分鐘，再用氮氣吹乾。接著，該晶圓被置於一離子束噴鍍機中，為了在其光亮表面上沉積0.5微米二氧化氮，在抽真空至 5×10^{-6} torr的壓力下，該鑽石以一氫離子束預先清潔，該氫離子束係從11公分直徑Kaufman來源，500eV及137 mA進行一分鐘。

預先清潔之後，從二氧化矽的一來源以一氫離子束進行撞擊而沉積0.5微米二氧化矽，該氫離子束係在1000eV及100mA及 1×10^{-4} torr壓力下從一5公分直徑Kaufman來

五、發明說明 ()

源而產生。二氧化矽沉積速率為100埃/分。此0.5微米二氧化矽層被用作為一單層，藉以下光圖步驟於其上之4微米大小長方形格子中心形成2微米直徑孔：於5000 rpm下旋轉塗佈一正型光阻劑層20秒及90°C烘烤，位於該基材上的光阻劑層以適當光罩在光罩對準器中曝光20秒及於沖洗器中沖洗40秒。此步驟在光阻劑上開孔。該二氧化矽單層的孔以緩衝氫氟酸蝕刻直到該鑽石表面被觸及。光阻劑去除劑在70°C下被使用10分鐘而去除殘餘的光阻劑，接著重覆丙酮、甲醇及去離子水潤濕三次。

所獲得具圖型單層之鑽石基材於一烤箱內以120°C烘烤15分鐘，接著被置放於一微波電漿輔助化學蒸氣沉積反應器中以進行鑽石晶膜成長，如A. R. Badzian, T. Badzian, R. Roy, R. Messier, K. E. Spear於Materials Research Bulletin, 第23冊, 231-548頁, 1988年所發表之論文所描述者。在該微波電漿輔助化學蒸氣沉積反應器被抽真空後, 30 torr之99.999%純度氫以一100 sccm/分鐘的速率被導入。且該鑽石基材的溫度於10分鐘內被昇至880°C。此氫處理將該鑽石基材表面清潔、蝕刻及調理至適於後續晶膜成長, 該晶膜成長係於2體積%甲烷與98體積%氫、100 sccm/分鐘的流速及30 torr壓力下進行30分鐘。在起初結核及成長階段, 一100 sccm/分鐘的流速及30 torr壓力下甲烷的濃度降低到1體積%(99體積%為氫)。溫度被維持880°C 12小時。在此12小時過後, 該晶膜成長之鑽石基材在相同氣體環境下於20分鐘時間冷卻

五、發明說明 ()

至室溫。該反應器被再度抽氣然後空氣被導入該反應器。該樣品經測後，觀察到12微米的厚度增加，大約等於每小時1微米的鑽石晶膜成長速率。

在結束了該晶體成長循環後，該二氧化矽單層在超音波攪拌的幫助下被溶解於一緩衝氫氟酸。該新成長的12微米厚鑽石晶膜層藉於750°C之空氣中蝕刻連結該新成長單晶鑽石層與該原始鑽石基材的2微米鑽石柱，而被從該金剛石基材上分離。

實施例3:

依實施例1的方法在四個1 cm²的(100)定向單晶鑽石種源板上藉噴鍍法而沉積一0.5微米厚的二氧化矽層。接著，於2微米長方形格子的中央藉一光版技術配合一合適光罩而開設深到該鑽石基材表面的0.5微米孔。四個1 cm²具圓型的(100)定向鑽石單晶晶圓藉技藝中已知的方法被準確地放置於該反應器的晶圓持器上而形成而圖7及8所示範的種源板29。相同於實施例1的HFCVD技術被用於成長該晶膜層。此鑽石晶膜成長被進行到該單層上形成一500微米厚度新鑽石層被獲得。結束該晶體成長循環後，該二氧化矽單層在超音波攪拌的幫助下被溶於氫氟酸。此新成長500微米厚晶膜層藉實施例1所描述的方式被從該種源板上分離。此晶膜層在蝕刻結束後成爲一自立單石單晶鑽石晶圓(20 mm x 20mm x 0.5mm)，四倍大於本方法開始時被合併的四個1 cm²鑽石種源板。原始的鑽石種源可

五、發明說明 ()

以被再次清洗並藉相同CVD晶膜方法(不需要一形成單層步驟)而再成長至其等原來厚度，並重覆用於下一個成長循環。

在生產了四個20mm x 20mm x 0.5mm單晶鑽石晶圓後，以此新生產的四鑽石種源依以上描述的方法重覆晶膜成長方法。此步驟可獲得晶圓面積增為原來四倍至40 mm x 40mm x 0.5mm的大小。此步驟可以再次被重覆直到具有最終想要面積的自立鑽石晶圓被獲得。後續晶膜鑽石板即可使用該大面積鑽石晶圓以相同方法被生長。

實施例4:

於四個1 cm²的(111)定向單晶鑽石種源板上藉蒸氣法沉積一0.5微米厚的金屬。接著，藉一光版技術及一合適單層在該金屬上的2微米方形格子中央開設0.5微米圓孔，溶到該鑽石表面被觸及。四個1cm²具圖型的(111)定向金石單晶板被準確地放置於該反應器的晶圓持器上而形成如圖7及8所示範的情形。前述熱纖維CVD技術被用來成長晶膜層。該種源晶體的溫度於30 torr氬環境下被升高到900°C。該分子氬的一部分為一熱纖維所分解成原子氬。一氬環境被用於清潔、蝕刻及調理該鑽石種源板20分鐘，接著於1%甲烷及99%氬的一混合物中，及900°C與30 torr下進行鑽石晶膜成長。於操作過程中，該2300°C熱纖維被維持在離該鑽石晶圓10 mm的距離。晶膜成長鑽石直到該單層上的新鑽石層達到想要的1000微米。在終止該晶體成

五、發明說明 ()

長循環後，該金單層在超音波攪拌的幫助下溶解於王水。該新成長1000微米厚晶膜層藉劈開方式而從該種源晶體上被分離。此劈開步驟切斷連結該原始鑽石種源與該新成長鑽石晶膜層的0.5微米直徑鑽石柱。

在該劈開步驟後，該晶膜層成爲一自立單石單晶鑽石晶圓(20mm x 20mm x 1.0mm)，四倍大於本方法開始時被合併的四個1 cm²鑽石種源板。原始的鑽石種源可以被再次清洗並藉相同熱纖維CVD晶膜方法(不需要一形成單層步驟)而再成長至其等原來厚度，重覆用於下一個成長循環。

在生產了四個20mm x 20mm x 1.0mm單晶鑽石晶圓後，以此新生產的四鑽石種源依以上描述的方法重覆晶膜成長方法。此步驟可獲得晶圓面積增爲原來四倍至40 mm x 40mm x 1.0mm的大小。此步驟可以再次被重覆直到具有最終想要面積的自立鑽石晶圓被獲得。後續晶膜鑽石板即可使用該大面積鑽石晶圓以相同方法被生長。

實施例5:

於四個1cm²的(100)定向單晶鑽石種源板上藉旋轉塗佈法沉積一1.0微米厚的正型光阻劑。接著，藉一光版技術及一合適單層在該正型光阻劑上的2微米方形格子中央開設0.5微米圓孔，深到該鑽石表面被觸及。四個1cm²具圖型的(100)定向鑽石單晶板被準確地放置於該反應器的晶圓持器上而形成如圖7及8所示範的情形。前述熱纖維

五、發明說明 ()

CVD技術被用來成長晶膜層。光阻劑層於30 torr氫環境、450°C下熱解30分鐘。該分子氫的一部分為一熱纖維所分解成原子氫。一氫環境被用於清潔、蝕刻及調理該鑽石種源板20分鐘，接著於1%甲烷及99%氫的一混合物中，及680°C及30 torr下進行鑽石晶膜成長。於操作過程中，該2300°C熱纖維被維持在離該鑽石晶圓10 mm的距離。晶膜成長鑽石直到該單層上的新鑽石層達到想要的300微米。在終止該晶體成長循環後，該碳化光阻劑於550°C的氧中被氧化。該新成長300微米厚晶膜層藉於750°C的空氣環境下蝕刻掉該半微米鑽石而被從該種源晶體上分離。此氧化步驟消除了連結該原始鑽石種源與該新成長鑽石晶膜層的0.5微米直徑鑽石柱。

在該劈開步驟後，該晶膜層成為一自立單石單晶鑽石晶圓(20mm x 20mm x 0.3mm)，四倍大於本方法開始時被合併的四個1 cm²鑽石種源板。原始的鑽石種源可以被再次清洗並藉相同熱纖維CVD晶膜方法(不需要一形成單層步驟)而再成長至其等原來厚度，重覆用於下一個成長循環。

在生產了四個20mm x 20mm x 0.3mm單晶鑽石晶圓後，以此新生產的四鑽石種源依以上描述的方法重覆晶膜成長方法。此步驟可獲得晶圓面積增為原來四位至40 mm x 40mm x 0.5mm的大小。此步驟可以再次被重覆直到具有最終想要面積的自立鑽石晶圓被獲得。後續晶膜。鑽石板即可使用該大面積鑽石晶圓以相同方法被生長。

五、發明說明 ()

實施例6:

依實施例1的方法在四個 1 cm^2 的(111)定向單晶鑽石種源板上藉噴鍍法而沉積一0.5微米厚的二氧化矽層。接著，於2微米長方形格子的中央藉一光版技術配合一合適光罩而開設深到該鑽石基材表面的0.5微米孔。四個 1 cm^2 具圖型的(111)定向鑽石單晶晶圓被準確地放置於該反應器的晶圓持器上而形成而圖7及8所示範的種源板29。

前述熱纖維CVD技術被用來成長晶膜層。該種源晶體的溫度於30 torr氬環境下被昇高到 900°C 。該分子氬的一部分為一熱纖維所分解成原子氬。一氬環境被用於清潔、蝕刻及調理該鑽石種源板20分鐘，接著於1%甲烷及99%氬的一混合物中，及 900°C 與30 torr下進行鑽石晶膜成長。於操作過程中，該 2300°C 熱纖維被維持在離該鑽石晶圓10 mm的距離。晶膜成長鑽石直到該單層上的新鑽石層達到想要的500微米。

在終止該晶體成長循環後，該二氧化矽單層被溶解於緩衝氬氟酸。該新成長鑽石複合物被焊接於一水冷銅塊上。接著該新成長鑽石層(500微米厚)被以乙炔焰器迅速加熱到約 1000°C 。該新成長鑽石層的热膨脹導致該鑽石柱的機械應力，於是延該(111)容易切斷平回切斷了該0.5微米柱。

在該分離步驟後，該晶膜層成為一自立單石單晶鑽石晶圓(20mm x 20mm x 0.5mm)，四倍大於本方法開始時被合併的四個 1 cm^2 鑽石種源板。原始的鑽石種源可以被再

五、發明說明 ()

次清洗並藉相同CVD晶膜方法(不需要一形成單層步驟)而再成長至其等原來厚度，重覆用於下一個成長循環。

在生產了四個20mm x 20mm x 0.5mm單晶鑽石晶圓後，以此新生產的四鑽石種源依以上描述的方法重覆晶膜成長方法。此步驟可獲得晶圓面積增為原來四倍至40 mm x 40mm x 0.5mm的大小。此步驟可以再次被重覆直到具有最終想要面積的自立鑽石晶圓被獲得。後續晶膜鑽石板即可使用該大面積鑽石晶圓以相同方法被生長。

實施例7:

一大小為1mm x 1mm x 0.25mm及(100)定向的天然II.A型鑽石單晶方形基材被用作為一晶體成長的種源板。該鑽石種源板以有機溶劑加予清洗，於三氯乙烷中潤濕2分鐘，於丙酮中2分鐘，於乙醇中2分鐘，及於去離子水中5分鐘，再用氮氣吹乾。接著，該晶圓被置於一離子束噴鍍機中，為了在其光亮表面上沉積0.3微米二氧化氮，在抽真空至 5×10^{-6} torr的壓力下，該鑽石以一氫離子束預先清潔，該氫離子束係從11公分直徑Kaufman來源，500eV及137 mA進行一分鐘。

預先清潔之後，0.3微米氫化類鑽石碳從 8×10^{-5} torr甲烷及離子能量40eV及100mA電流的一11公分直徑Kaufman來源而被沈積。接著，從二氧化矽的一來源以一氫離子束進行撞擊而沉積0.1微米二氧化矽，該氫離子束係在1000eV及100mA及 1×10^{-4} torr壓力下從一5公分直

五、發明說明 ()

徑Kaufman來源而產生。二氧化矽沉積速率為100埃/分。此0.1微米二氧化矽層被用作為一單層，藉以下光圖步驟於其上之4微米大小長方形格子中心形成2微米直徑孔：於5000 rpm下旋轉塗佈一正型光阻劑層20秒及90℃烘烤，位於該基材上的光阻劑層以適當光罩在光罩對準器中曝光20秒及於沖洗器中沖洗40秒。此步驟在光阻劑上開孔。該二氧化矽單層的孔以緩衝氫氟酸蝕刻直到該氫化類鑽石表面被觸及。光阻劑去除劑在70℃下被使用10分鐘而去除殘餘的光阻劑，接著重覆丙酮、甲醇及去離子水潤濕三次。

所獲得具圓型單層之鑽石基材於一烤箱內以120℃烘烤15分鐘，並且以氧電漿蝕刻在該氫化類鑽石碳塗層上形成深到該鑽石表面的孔。

四個 1 cm^2 具圓型的(100)鑽石單晶晶圓被準確地放置於該反應器的晶圓持器上而形成而圖7及8所示範的種源板29。相同於實施例2之微波電漿輔助CVD技術被用於進行鑽石晶膜成長。

鑽石晶膜成長以每1小時1微米的速率被進行500小時。在結束了該晶體成長循環後，氫化類鑽石碳層於590℃的氧中被氧化。該新成長的500微米厚鑽石晶膜層藉於750℃之空氣中蝕刻3微米鑽石，而被從該金石基材上分離。此蝕刻消除了連接該原始鑽石晶膜層的2微米直徑鑽石柱。該二氧化矽層藉氫氟酸而被0.5mm的自立鑽石單晶晶圓。

在參照以上實施例說明了本創作內容後，其專利範圍

五、發明說明 ()

被描述於以下申請專利範圍。熟悉本項技藝人士所作不脫
離本創作精神之修飾及轉用仍應屬本創作之範圍。

.....
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....裝.....訂.....線.....

經濟部中央標準局員工宿舍合作社印製

製造大單晶的方法

四、中文發明摘要(發明之名稱:

製造大單晶的一方法被揭示，於一實施例中，一具有厚度約100-1,000微米及實質上面積大於1cm²的電子級鑽石之單晶被製備，其具有一高結晶性的完美程度而可以應用於電子，光學，機械及其它用途。一單結晶性鑽石層首先被沈積於一主種源晶體上，且所形成鑽石層可以藉物理，機械及化學方式與該種源晶體分離。該原始主種源可以藉晶膜生長而恢復原狀而在後續操作中作為種源晶體重覆使用。大的主單晶鑽石種源可以藉側向晶膜融合及定向結合的較小種源晶體而生產。由於種源結合步驟被重覆次數沒有限制，於是製造出類似於矽晶圓的大鑽石自立晶圓。

英文發明摘要(發明之名稱:

Method for the Manufacture of Large Single Crystals

A method is disclosed for producing large single crystals. In one embodiment, a single crystal of electronic grade diamond is produced having a thickness of approximately 100-1000 microns and an area of substantially greater than 1 cm.². and having a high crystalline perfection which can be used in electronic, optical, mechanical and other applications. A single crystalline diamond layer is first deposited onto a master seed crystal and the resulting diamond layers can be separated from the seed crystal by physical, mechanical and chemical means. The original master seed can be restored by epitaxial growth for repetitive use as seed crystal in subsequent operations. Large master single crystal diamond seed can be generated by a combination of oriented smaller seed crystals by lateral epitaxial fusion. Since there is no limit to how many times seed combination step can be repeated, large diamond freestanding wafers comparable in size to silicon wafers can be manufactured.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

85.12.31 修正
年 月 日
補充

A8
B8
C8
D8
公告本

六、申請專利範圍

(八十五年十二月修正)

1. 一種以化學蒸氣沉積製造一單晶電子級鑽石的方法，包含：

- (a) 於一包含複數個定向單晶鑽石種源晶圓的一種源板上沉積一單層，該單層包括複數個間隔開的種源孔；
- (b) 將該種源板置入一化學蒸氣沉積反應器；
- (c) 由該等種源孔中成長晶膜鑽石並側向地超過該單層而在該單層上形成一連續性晶膜成長單晶鑽石層；
- (d) 將所獲得晶膜成長單晶鑽石層與該種源板分離；及
- (e) 獲得一面積大於每一個該個別種源晶圓面積的單晶鑽石。

2. 依申請專利範圍第1項所述的方法，其中步驟e)的單晶鑽石取代該複數個定向種源晶圓而作為該種源板。

3. 依申請專利範圍第2項所述的方法，其中該晶膜成長鑽石層的厚度介於1微米至3000微米的範圍。

4. 依申請專利範圍第2項所述的方法，其中該晶膜成長鑽石層的厚度介於100微米至2000微米的範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

六、申請專利範圍

5. 依申請專利範圍第1項所述的方法，其中該晶膜成長鑽石層是在一溫度介於250至1100℃間的範圍進行化學蒸氣沉積而達成。

6. 依申請專利範圍第1項所述的方法，其中該晶膜成長鑽石層是於一熱纖維化學蒸氣沉積反應器中進行化學蒸氣沉積而達成。

7. 依申請專利範圍第6項所述的方法，其中該晶膜成長鑽石層是在一溫度介於600至1050℃間的範圍進行化學蒸氣沉積而達成。

8. 依申請專利範圍第1項所述的方法，其中該晶膜成長鑽石層是於一微波輔助化學蒸氣沉積反應器中進行化學蒸氣沉積而達成。

9. 依申請專利範圍第1項所述的方法，其中該晶膜成長鑽石層是於一電漿輔助化學蒸氣沉積反應器中進行化學蒸氣沉積而達成。

10. 依申請專利範圍第1項所述的方法，其中該晶膜成長鑽石層是於一無線電頻率電漿輔助化學蒸氣沉積反應器中進行化學蒸氣沉積而達成。

六、申請專利範圍

11. 依申請專利範圍第1項所述的方法，其中該晶膜成長鑽石層是於一電子迴旋加速器共振電漿輔助化學蒸氣沉積反應器中進行化學蒸氣沉積而達成。

12. 依申請專利範圍第1項所述的方法，其中該晶膜成長鑽石層是於一直流電流電漿輔助化學蒸氣沉積反應器中進行化學蒸氣沉積而達成。

13. 依申請專利範圍第1項所述的方法，其中該晶膜成長鑽石層是於一直流電流電弧電漿噴射輔助化學蒸氣沉積反應器中進行化學蒸氣沉積而達成。

14. 依申請專利範圍第1項所述的方法，其中該晶膜成長鑽石層是於一交流電流電弧電漿噴射輔助化學蒸氣沉積反應器中進行化學蒸氣沉積而達成。

15. 依申請專利範圍第1項所述的方法，其中該晶膜成長晶體是於一電子輔助化學蒸氣沉積反應器中進行化學蒸氣沉積而達成。

16. 依申請專利範圍第1項所述的方法，其中該單層的組成包含從矽、鎢、鉬、鎳、金、銅、軟銅、碳煤煙、類鑽石碳、氫化類鑽石碳、石墨、 SiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 MgO 、 CaO 、聚碳酸酯、聚丙烯、聚乙烯、光阻化合物及其等

六、申請專利範圍

之混合物所組成之族羣中選出的一物質。

17. 依申請專利範圍第16項所述的方法，其中該單層的組成包含二氧化矽。

18. 依申請專利範圍第1項所述的方法，其中該晶膜成長鑽石層藉機械方式被從該種源板上分離。

19. 依申請專利範圍第1項所述的方法，其中該晶膜成長鑽石層藉物理方式被從該種源板上分離。

20. 依申請專利範圍第19項所述的方法，其中該晶膜成長鑽石層藉切割方式被從該種源板上分離。

21. 依申請專利範圍第20項所述的方法，其中該晶膜成長鑽石層藉化學方式被從該種源板上分離。

22. 依申請專利範圍第21項所述的方法，其中該晶膜成長鑽石層被從該種源板上分離，該分離是在250至600℃的溫度及一含氧環境下將一含碳物質的單層蝕刻掉，再於一含氧環境下將溫度升高至600到900℃。

23. 依申請專利範圍第1項所述的方法，其中一單晶電子級自立鑽石產品被製造，且該晶膜成長鑽石層具有一適於

六、申請專利範圍

電子應用的高結晶完美程度。

24. 依申請專利範圍第1項所述的方法，其中一單晶電子級自立鑽石產品被製造，且該晶膜成長鑽石層具有一(100)的晶體定向。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

302329
85.12.31
年 月 日
修正
補充

公告本

圖 1

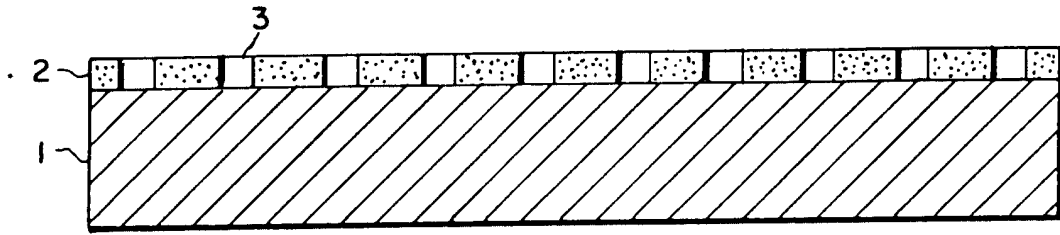


圖 2

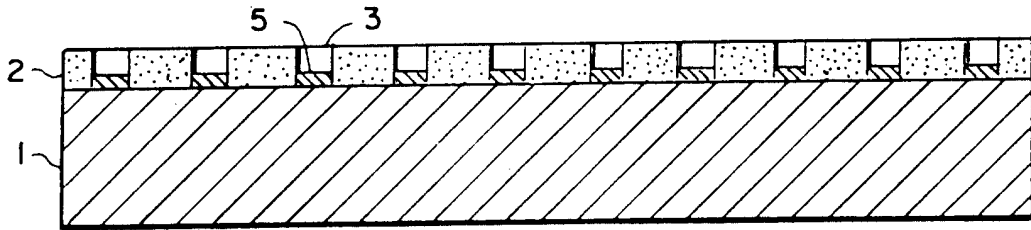


圖 3

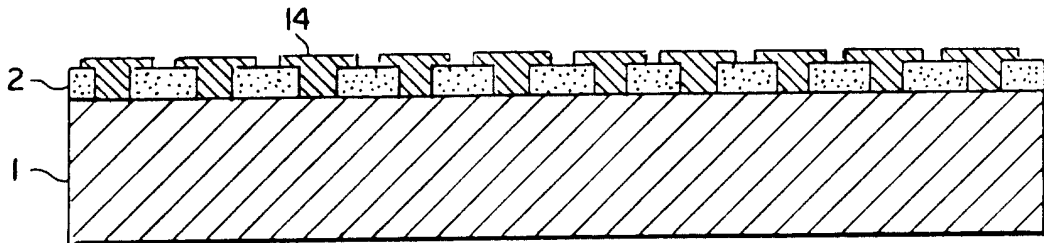
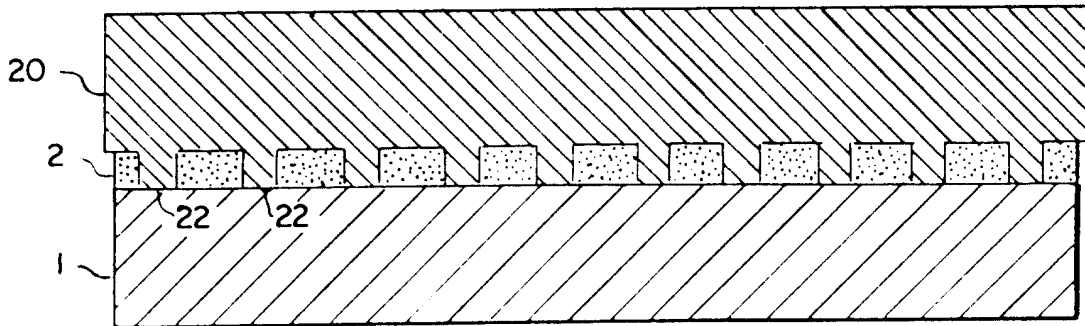


圖 4



302399

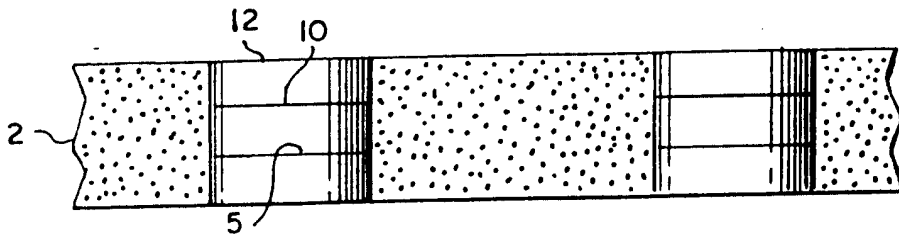


圖 2A

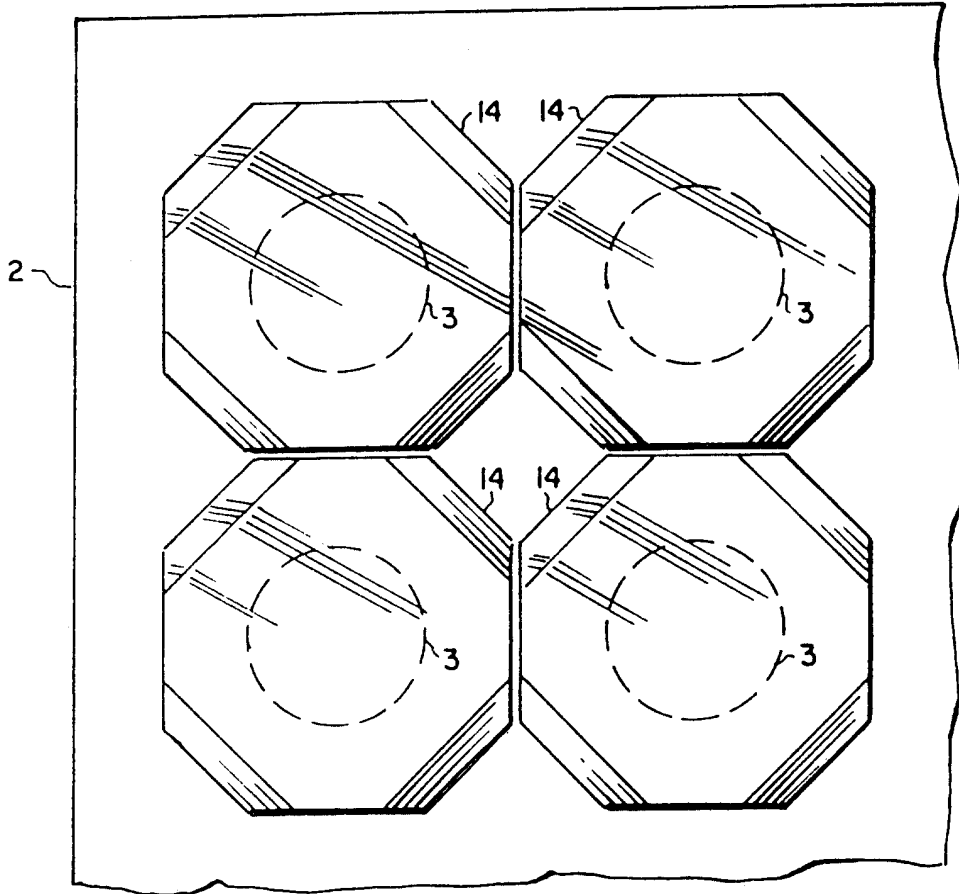


圖 3A

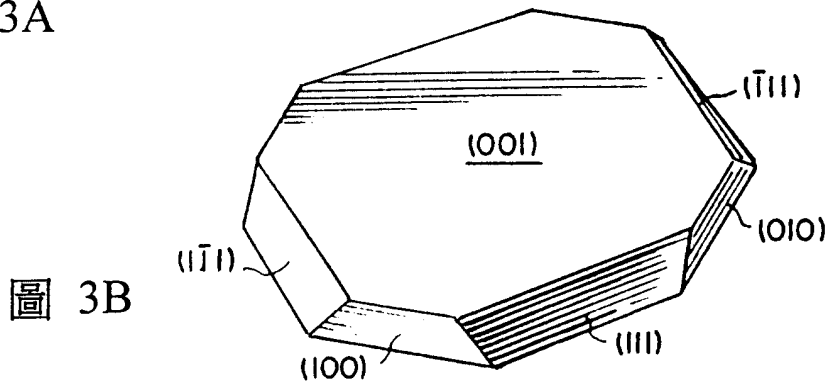


圖 3B

圖 5

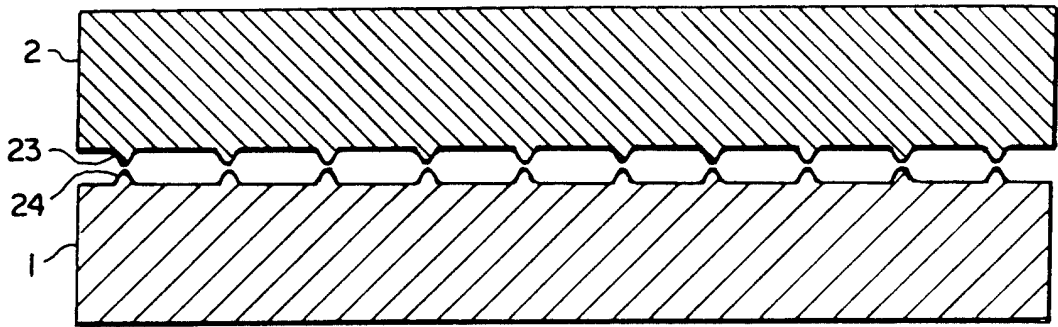
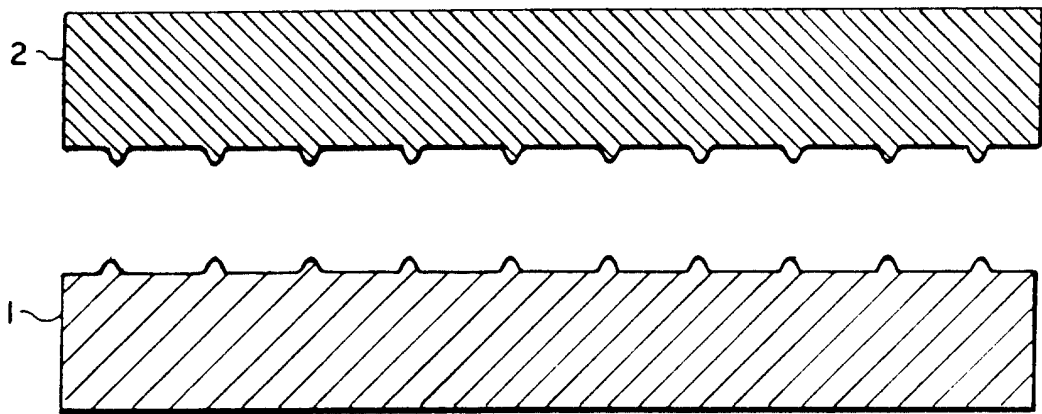


圖 6



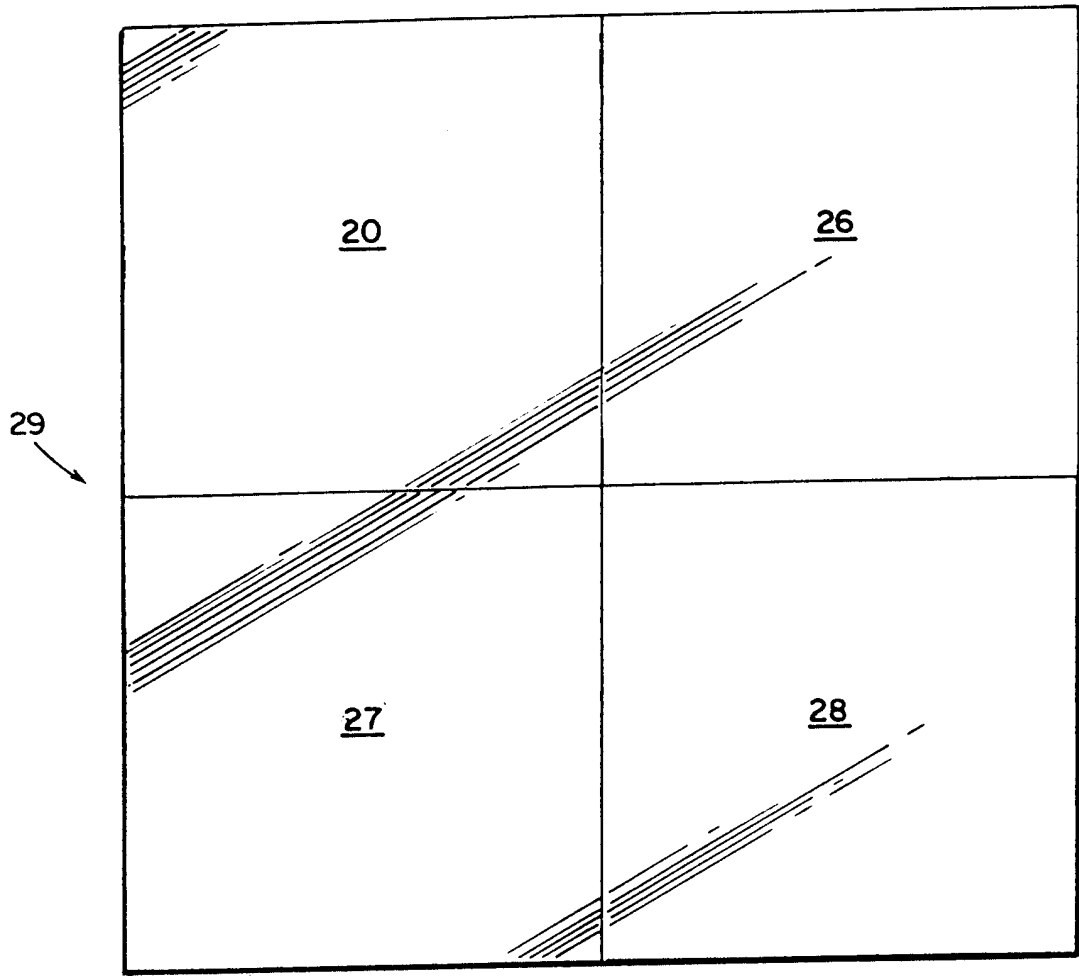


圖 7

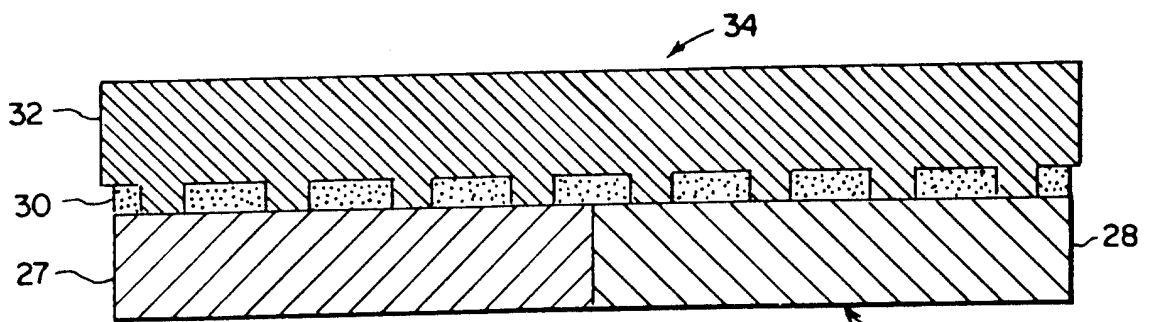


圖 8