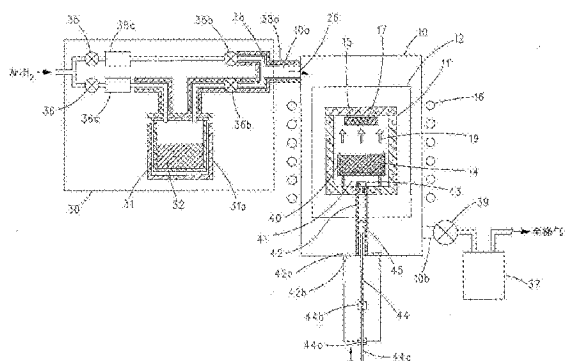




(45)授权公告日 2017.09.05



1. 一种晶体生长方法, 包括:

(a) 在布置在炉室内的生长坩埚内, 以间隔的关系提供SiC单晶晶种和多晶SiC源材料, 布置在炉室内的所述生长坩埚限定生长环境; 以及

(b) 经由升华的SiC源材料在SiC晶种上的沉积在所述SiC晶种上升华生长SiC单晶;

(c) 使得在所述生长环境中形成反应性气氛, 所述反应性气氛与存在于所述生长环境中的背景氮和背景硼反应形成具有所述背景氮的固体氮化物化合物和具有所述背景硼的气态卤化硼化合物。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述反应性气氛包含气态金属卤化物以及一种或多种气体。

3. 根据权利要求2所述的方法, 其中:

所述气态金属卤化物由 (1) 氟或氯, 以及 (2) 钽或铌组成; 并且

所述一种或多种气体包含氩、氢或氩+氢的混合物。

4. 根据权利要求2所述的方法, 进一步包括:

(d) 接着步骤 (c), 将所述生长环境中的气氛改变成非反应性气氛; 以及

(e) 接着步骤 (d), 将钒掺杂剂引入至所述生长环境中, 引起步骤 (d) 之后在所述SiC晶种上升华生长的所述SiC单晶的部分是全补偿的和半绝缘的。

5. 根据权利要求4所述的方法, 其中, 步骤 (e) 进一步包括将硼或氮的掺杂剂引入至所述生长环境中。

6. 根据权利要求4所述的方法, 其中, 在步骤 (e) 中, 经由受控的流出将钒掺杂剂引入至所述生长环境中。

7. 根据权利要求4所述的方法, 其中, 在步骤 (e) 中将所述钒掺杂剂引入至所述生长环境中包括, 将所述钒掺杂剂从所述生长坩埚的外部位置移动至所述生长坩埚的内部位置, 在所述生长坩埚的外部位置所述钒掺杂剂是固体, 在所述生长坩埚的内部位置, 所述钒掺杂剂在所述SiC单晶的升华生长期间产生钒蒸气。

8. 根据权利要求4所述的方法, 其中, 在所述SiC单晶的升华生长期间, 所述生长坩埚内的压力在1和100托之间。

9. 一种SiC单晶升华生长装置, 包括:

由炉室内的生长坩埚构成的生长环境, 其中, 所述生长坩埚的内部被构造为以间隔的关系装有SiC单晶晶种和SiC源材料;

装有至少一种掺杂剂的掺杂胶囊;

用于将所述装有至少一种掺杂剂的掺杂胶囊从所述生长坩埚的外部位置引入至所述生长坩埚的内部位置的装置, 在所述生长坩埚的外部位置所述至少一种掺杂剂是固体形式, 在所述生长坩埚的内部位置, 在升华生长条件下所述至少一种掺杂剂将掺杂剂蒸气释放至所述生长坩埚中; 以及

气体分布系统, 操作其用于:

(1) 在经由所述SiC源材料的升华在所述SiC单晶晶种上升华生长SiC单晶期间, 在将所述掺杂胶囊引入至所述生长坩埚之前, 将第一气体供应至所述生长环境中, 所述第一气体包含化学结合并除去来自所述生长环境的施主和/或受主背景杂质的反应性成分; 并且

(2) 在经由所述SiC源材料的升华在所述SiC单晶晶种上升华生长SiC单晶期间, 在将所

述掺杂胶囊引入至所述生长坩埚之后,将由至少一种惰性气体组成的第二气体供应至所述生长环境中,其中:

所述第一气体的反应性成分是气态金属卤化物;并且

所述第二气体包含氢或氮,但不包含所述反应性成分。

10. 根据权利要求9所述的生长装置,其中,用于引入所述掺杂胶囊的设备包括,经由塞子与所述生长坩埚连通的管,所述塞子密封与所述生长坩埚连通的所述管的末端;以及推杆,用于使所述掺杂胶囊移动通过所述管来移开所述塞子,因此所述掺杂胶囊能够经由与所述生长坩埚连通的所述管的末端移动至所述生长坩埚中。

11. 根据权利要求9所述的生长装置,其中,所述掺杂胶囊包括用于掺杂剂蒸气从所述掺杂胶囊的内部流动至所述生长坩埚中的至少一个校准毛细管。

12. 根据权利要求9所述的生长装置,其中,所述至少一种掺杂剂包括以下各项的至少一种:钒、或者钒和硼。

13. 根据权利要求9所述的生长装置,其中:所述生长坩埚、所述掺杂胶囊、或它们两者由石墨制成。

14. 根据权利要求9所述的生长装置,其中,所述SiC源材料布置在源坩埚中,所述源坩埚与所述生长坩埚内部的底部和侧部间隔开。

15. 一种晶体生长方法,包括:

(a) 将多晶源材料和晶种引入至由在炉室内布置的生长坩埚构成的生长环境中;

(b) 在所述生长环境中在第一升华生长压力存在下,在包含反应性成分的第一气体流存在下,经由升华的源材料在所述晶种上的沉积在所述晶种上升华生长单晶,所述反应性成分与所述生长环境中的气态氮反应形成固体氮化物化合物、与所述生长环境中的硼反应形成气态卤化硼化合物,或者与两者都反应;以及

(c) 接着步骤(b)并且在所述生长环境中在第二升华生长压力存在下,在包含掺杂剂蒸气但不包含所述反应性成分的第二气体流存在下,经由升华的源材料在所述晶种上的沉积在所述晶种上升华生长所述单晶,其中:

所述第一气体的所述反应性成分是气态金属卤化物;

所述第二气体的所述掺杂剂蒸气包含气态钒;以及

所述第二气体进一步包含氢、氮或氢+氮。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中:

各升华生长压力在1和100托之间;并且

所述第一升华生长压力和所述第二升华生长压力能够相同或不同。

17. 根据权利要求15所述的方法,进一步包括在步骤(b)和(c)之间将所述掺杂剂蒸气源引入至所述生长坩埚中。

18. 根据权利要求15所述的方法,其中,实施步骤(b)和(c),而在所述步骤之间不将所述生长环境暴露于室内环境气氛。

19. 一种SiC晶体生长方法,包括:

(a) 在布置在炉室内的生长坩埚内,以间隔的关系提供SiC单晶晶种和多晶SiC源材料,其中布置在所述炉室内的所述坩埚限定生长环境;

(b) 在所述生长环境中,开始SiC单晶在所述SiC单晶晶种上的升华生长;

(c) 接着步骤(b), 在所述生长环境中在所述SiC单晶在所述SiC单晶晶种上的升华生长过程中, 基本上除去来自所述生长环境中的背景杂质氮和硼; 以及

(d) 接着步骤(c), 在所述生长环境中在所述SiC单晶在所述SiC单晶晶种上的升华生长过程中, 将钒和硼掺杂剂引入到所述生长环境中, 从而在所述SiC晶种上升华生长PI型SiC单晶, 其中所生长的PI型SiC单晶是半绝缘的, 具有至少 10^{10}ohm-cm 的室温电阻率, 以及在室温和 400°C 之间的温度范围内 0.9 和 1.5eV 之间范围内的电阻率的活化能。

20. 根据权利要求19所述的SiC晶体生长方法, 其中所述PI型SiC单晶进一步包含:

以比浅施主更大的浓度存在的浅受主; 以及

以足以实现全补偿的浓度存在的钒。

21. 根据权利要求19所述的SiC晶体生长方法, 其中所述PI型SiC单晶进一步包含:

在 4×10^{15} 和 7×10^{15} 个原子/ cm^3 之间的浓度的有意降低的背景氮; 以及

分别在 9×10^{15} 和 2×10^{16} 个原子/ cm^3 之间, 以及 9×10^{16} 和 2×10^{17} 个原子/ cm^3 之间的浓度的有意引入的硼和钒掺杂剂。

22. 根据权利要求19所述的SiC晶体生长方法, 其中所述PI型SiC单晶进一步包括4H多型或6H多型。

23. 一种SiC晶体生长方法, 包括:

(a) 在布置在炉室内的生长坩埚内, 以间隔的关系提供SiC单晶晶种和多晶SiC源材料, 其中布置在所述炉室内的所述坩埚限定生长环境;

(b) 在所述生长环境中, 开始SiC单晶在所述SiC单晶晶种上的升华生长;

(c) 接着步骤(b), 在所述生长环境中在所述SiC单晶在所述SiC单晶晶种上的升华生长过程中, 基本上除去来自所述生长环境中的背景杂质氮和硼; 以及

(d) 接着步骤(c), 在所述生长环境中在所述SiC单晶在所述SiC单晶晶种上的升华生长过程中, 将钒和氮掺杂剂引入到所述生长环境中, 从而在所述SiC晶种上升华生长NU型SiC单晶, 其中所生长的NU型SiC单晶是半绝缘的, 具有至少 10^{10}ohm-cm 的室温电阻率, 以及在室温和 400°C 之间的温度范围内 0.78 和 0.82eV 之间的电阻率的活化能。

24. 根据权利要求23所述的SiC晶体生长方法, 所述NU型SiC单晶进一步包括:

以比浅受主更大的浓度存在的浅施主; 以及

以足以实现全补偿的浓度存在的钒。

25. 根据权利要求23所述的SiC晶体生长方法, 所述NU型SiC单晶, 进一步包括:

在 2×10^{15} 和 8×10^{15} 个原子/ cm^3 之间的浓度的有意降低的背景硼; 以及

分别在 8×10^{15} 和 2×10^{16} 个原子/ cm^3 之间, 以及 9×10^{16} 和 2×10^{17} 个原子/ cm^3 之间的浓度的有意引入的氮和钒掺杂剂。

26. 根据权利要求23所述的SiC晶体生长方法, 所述NU型SiC单晶进一步包括4H多型或6H多型。

钒补偿的NU型和PI型SiC单晶及其晶体生长方法

技术领域

[0001] 本发明涉及碳化硅单晶,尤其是预期用于半导体、电子和光电器件的4H和6H多型的钒补偿的半绝缘的(此后'SI)SiC单晶。

背景技术

[0002] 定义:将在本文中使用以下定义。

[0003] 施主。能够将电子提供(donate)至导带(此后'CB)或带隙的其他能级(level)的半导体中的杂质叫做施主。

[0004] 受主。能够从价带(此后'VB)或带隙的其他能级捕获电子的半导体中的杂质叫做受主。

[0005] 浅施主。在室温大量电离的施主叫做浅施主。氮(N)是具有5个价电子的元素周期表的第V族元素。在SiC晶格中,N取代C,并且给出四个电子以与四个相邻的硅形成离子共价键,因此呈现出具有一个额外电子(多余电子,extra electron)的基态。这个额外电子的结合能是约0.08eV;相应地,在SiC带隙中N的能级是在CB以下约0.08eV。由于低的结合能,N通过向CB提供一个电子而轻易地电离。例如,在以 1×10^{16} 和 1×10^{17} 个N原子/ cm^3 之间的浓度包含N的6H SiC晶体中,在室温下在CB中约60至90%的N施主电离,产生大约 9×10^{15} 和 $6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 之间的电子。由于自由电子具有导电性的半导体称为n型。

[0006] 浅受主。在室温大量电离的受主叫做浅受主。硼(B)是具有3个价电子的元素周期表的第III族元素。在SiC晶格中,B取代Si,并且给出这三个电子以与相邻碳形成键。它缺乏一个电子以完成四面体共价构型,因此容易接受在轨道上的一个电子,即,充当受主。缺乏一个电子相当于在外层轨道上具有一个空穴,而接受来自VB的一个电子相当于在VB中产生一个自游空穴。在基态中,B键合的空穴的结合能在0.2至0.3eV之间;相应地,在SiC带隙中的B能级是在VB以上0.2-0.3eV。注意硼和氮可以在SiC晶格中占据几个位点,并且在SiC带隙中产生多种能级。例如,在以 1×10^{16} 和 1×10^{17} 个B原子/ cm^3 之间的浓度包含B的6H SiC晶体中,在VB中,将具有在室温下电离的3%至10%之间的B受主,因此产生大约 1×10^{15} 至 $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 之间的空穴。由于自游空穴具有导电性的半导体称为P型。

[0007] 深施主和深受主分别是对于电子和空穴具有更高的结合能的施主和受主,并且因此在室温下未被大量电离。与浅施主和浅受主相比,在带隙中,更深定位深施主和深受主的能级。钒(V)在SiC带隙中产生两个深能级—一个比VB高1.5eV处的深施主和一个比CB低0.8eV处的深受主。深受主可以捕获电子,而深施主可以捕获空穴。

[0008] 补偿半导体。在包括施主和受主的半导体中,通过受主可以捕获来自施主的电子。这个现象叫做补偿。这样的补偿的结果将是自由电荷载体的减小的密度。与具有占优势的施主或占优势的受主的半导体相比,补偿半导体的电阻率更高。

[0009] 全补偿半导体。当除去浅施主或浅受主通过热发射产生的所有自由电荷载体,并且电阻率接近由深能级至带边缘的跃迁确定的理论极限时,考虑全补偿半导体。应用于钒掺杂的SiC的全补偿现象将在下文中更详细地讨论。

[0010] 带有浅能级的补偿。通过浅施主(或受主)的引入可以补偿包括浅受主(或施主)的晶体。当 $N_D = N_A$ 时,其中, N_D 和 N_A 分别是浅施主和浅受主的浓度,实现全补偿和最大的电阻率。这样的补偿需要精确和相等数量的施主和受主,其是实际上不可以实现的。在SiC中,氮浅施主和硼浅受主都是背景杂质,并且难以控制它们的浓度。

[0011] 带有深能级的补偿。实现补偿的更可靠的方式是通过深能级的引入。例如,可以用深受主(或施主)补偿包括浅施主(或受主)的晶体。这类型的补偿不需要浓度的精确匹配。相反,深能级必须是占优势的,也就是说,以比浅能级更高的浓度存在。

[0012] NU型半导体。在用深受主补偿包括浅施主的晶体的情况中,当深受主浓度(N_{DA})超过浅施主(N_D): $N_{DA} > N_D$ 时,实现全补偿和最大的电阻率。当加热这样的全补偿半导体时,由深受主所捕获的电子返回CB,导致率具有与由导带(CB)计算的与深受主能级相等的活化能的n型电导率。这种全补偿半导体类型叫做NU型,NU代表希腊字母 ν 。

[0013] PI型半导体。在用深施主补偿包括浅受主的晶体的情况中,当深施主浓度(N_{DD})超过浅受主(N_A)的浓度: $N_{DD} > N_A$ 时,实现全补偿和最大的电阻率。当加热该全补偿半导体时,由深施主所捕获的空穴返回VB,导致具有与由价带(VB)计算的与深施主的能级相等的活化能的p型电导率。这种全补偿半导体类型叫做PI型,PI代表希腊字母 π 。

[0014] 更一般地,当晶体包括浅施主(N_D)和浅受主(N_A)时,当深能级的密度超过可以表示为 $|N_D - N_A|$ 的净的浅杂质浓度时,实现其全补偿。

[0015] 用钒补偿的SiC晶体的电性能

[0016] 氮(浅施主)和硼(浅受主)是主要的背景杂质,这些杂质总是以可测的浓度存在于升华生长的SiC晶体中。在4H和6H SiC中,氮施主具有比CB低约0.08eV的它们的能级,而硼受主具有比VB高0.2-0.3eV的它们的能级。

[0017] 用钒的SiC电子补偿是众所周知的。关于用钒的SiC电子补偿的背景,可以在US 5,611,955;US 7,018,597;US 6,507,046;US 5,856,231;以及Bickermann等人“Preparation of SI SiC by Vanadium Doping during PVT Bulk Crystal Growth”,J.Mat.Sci.Forum (V.433-436) pp.51-54中找到。中性的V原子的电子构型是 $3d^3 4s^2$ 。在SiC晶格中,钒取代Si原子,并且失去两个s和两个d电子,以与四个周围相邻C形成离子共价键。这在3d壳上给 V^{4+} 离子留下一个电子。通过SiC晶体场将钒的3d壳分裂成位于SiC带隙内的 $3d^1$ 和 $3d^2$ 轨道: $3d^1$ 轨道位于VB上 ~ 1.5 eV,而 $3d^2$ 轨道位于CB下 ~ 0.8 eV。在缺乏浅杂质时, $3d^1$ 轨道被填充,而 $3d^2$ 轨道为空。

[0018] 由于这种电子构型,在SiC中的钒可以补偿浅施主或者浅受主,取决于在浅杂质背景中占优势的元素。当浅施主占优势时,即 $N_D > N_A$,钒从浅施主捕获电子至其空的 $3d^2$ 轨道($V^{4+} + e^- \rightarrow V^{3+}$)上,从而充当深受主。在全补偿的情况下,费米能级与低于CB约0.8eV的钒深受主的能级相符。当加热时,将释放自由电子回到具有 ~ 0.8 eV活化能的CB中。这种类型的全补偿SiC是NU型的半导体。NU型6H SiC和4H SiC的电阻率的理论极限在室温下是 2×10^{11} 和 4×10^{11} Ohm-cm之间的范围。

[0019] 当浅受主占优势时,即 $N_A > N_D$,钒从浅受主捕获空穴至其 $3d^1$ 轨道VB($V^{4+} + h^+ \rightarrow V^{5+}$)上,从而充当深施主。在全补偿的情况下,费米能级与高于VB ~ 1.5 eV的钒深施主的能级相符。当加热时,释放空穴回到具有 ~ 1.5 eV活化能的VB。这种类型的全补偿SiC是PI型的半导体。PI型6H SiC和4H SiC的电阻率的理论极限在室温高达 10^{20} - 10^{21} Ohm-cm。

[0020] 在很少的情况下,当用钒补偿SiC晶体时,而浅受主大致平衡浅施主时,费米能级位置和晶体的电性能由与空位有关的自然的点缺陷决定,所述缺陷在带隙(gap)的中间部分具有它们的能级,并且以相当于 10^{15} – 10^{16} cm⁻³数量级的浓度存在于升华生长的SiC晶体中。在这样的晶体中,在导带(CB)的0.9至1.5eV处常常发现费米能级。当加热时,取决于深层点缺陷的本质,补偿的晶体可以表现为n或p型电导率,而活化能范围从0.9至1.5eV。由于费米能级位置接近中间带隙(mid-gap),这样的晶体的电阻率高于n型晶体,如 10^{12} Ohm-cm或更高。有条件地,人们也能将这样的晶体指定为PI型。

[0021] 通常,钒取代SiC晶格的硅。然而,钒和其它杂质也可以在晶格中占据“反常”位点。例如,钒可以取代碳,或可以占据缺陷相关的位点,如位错和亚晶粒边界,或形成具有空位的聚簇。在晶体晶格中占据“反常”位点的杂质,可以显示出电“反常”行为或是电惰性。

[0022] 二次离子质谱学(SIMS)的技术常常用来测定SiC中的杂质浓度。这种技术给出处于电活性和电惰性两个状态下的总杂质浓度。因此,由SIMS测定的杂质浓度总是比电活性杂质浓度高。

[0023] 当钒浓度(N_V)等于或稍高于 $|N_D - N_A|$ 时,其中, N_V 、 N_D 和 N_A 由SIMS测定,由于并不是所有的杂质都处于电活性状态的事实,SiC晶体仍然可以具有自由电荷载体。因此,只有当 N_V 比 $|N_D - N_A|$ 高至少3–4倍时,才可以可靠地实现全补偿。

[0024] SiC升华生长-现有技术

[0025] 常被称为物理的气相传输(PVT)的升华的常规技术,已经广泛地用于商业尺寸的SiC单晶的生长。现有技术PVT生长单元8的简图在图1中显示。在包括室10的PVT生长单元8实施这个方法,室10通常是由水冷却的并且由熔融的硅石制成,室10包括生长坩埚11和围绕在室10内部的坩埚的热绝缘12。生长坩埚11通常由密集细粒,均衡模制的石墨制成,而热绝缘12由轻量纤维的石墨制成。

[0026] 坩埚11用石墨盖11a密封,并且包括SiC升华源14和SiC晶种15。一般来说,SiC源14是在坩埚11的底部布置的多晶SiC晶粒。SiC晶种15是在坩埚顶部布置的SiC晶片。生长单元的其它石墨部件(未显示)可以包括隔热层、生长导板、间隔区等等。感应和/或电阻类型的加热可以用于SiC晶体生长;作为非限制性的例证,图1示出了RF线圈16作为加热器。

[0027] 典型的SiC升华生长温度介于2000°C和2400°C之间。在这些温度下,SiC源14汽化,并且用包含Si₂C、SiC₂和Si挥发性的分子的SiC蒸气(蒸气,vapor)19填充坩埚。在生长期间,维持SiC源14的温度比SiC晶种15的温度高10°C–200°C;这促使SiC蒸气19在SiC晶种15上迁移和沉积,引起SiC单晶17在SiC晶种15上生长。气相传输在图1中用箭头19符号表示。为了控制SiC单晶17的生长速率并且确保高的晶体质量,在惰性气体的低压力下,在几至100托之间实施SiC升华生长。

[0028] 根据现有技术通过升华生长的所有SiC晶体,包含作为无意的背景杂质的氮(N)和硼(B)的实质性浓度。石墨是在SiC晶体中背景氮的主要源。当暴露于空气时,形成PVT生长单元8的石墨容易从空气中吸附H₂O、O₂和N₂。当加热时,石墨释放这些气体至生长坩埚11的内部。在SiC升华生长的高温下,氧和水蒸汽与碳反应形成CO、CO₂和H₂,而氮引起单晶17的污染。

[0029] 形成PVT生长单元8的石墨也是背景硼的主要源。在石墨晶格内,硼与相邻的碳原子形成强化学键(下文“结合碳的硼”)。在含有Si的蒸气19攻击并且侵蚀石墨生长坩埚的壁

时,它们与硼反应并且把它传输至生长的SiC晶体。

[0030] 根据现有技术的SiC升华生长采用针对减少硼和氮污染的常规措施。在SiC生长中将卤素纯化的石墨用于部件是惯例。然而,商购的纯化石墨仍然可以包含0.1-0.2重量ppm水平的硼。这转变为在晶体中以 10^{16}cm^{-3} 的数量级水平存在的背景B。具有更低的硼水平的石墨无法常规地从商业厂商获得。

[0031] 为了减少氮的存在,在SiC生长期间普遍采用,PVT生长单元8的预生长真空排气和在高纯度惰性气体的连续流动下SiC晶体17的生长。然而,这些普通的措施仅仅是部分有效的,并且带有氮的生长的SiC晶体17的污染仍然是一个问题。

[0032] 由于从生长环境中不足以除去 N_2 ,根据现有技术的生长的SiC晶体17的背景氮的浓度,特别是,在晶体的首先生长部分(first-to-grow portion)中,可以高达 $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。

发明内容

[0033] 在本文中公开的是SiC升华晶体生长方法,旨在产生高质量的钒补偿的NU型和PI型的SI SiC单晶。术语NU型是指全补偿半导体的特定类型,其中,浅杂质背景受施主支配。术语PI型是指全补偿半导体的特定类型,其中,浅杂质背景受受主支配。

[0034] 在本文中也公开了用于高质量的钒补偿的NU型和PI型的SI 4H-SiC和SI 6H-SiC单晶的SiC晶体生长装置。

[0035] 在本文中也公开了高质量的钒补偿的PI型的SI 4H-SiC和SI 6H-SiC单晶。

[0036] 在本文中也公开了高质量的钒补偿的NU型的SI 4H-SiC和SI 6H-SiC单晶。

[0037] 在本文中公开的高质量的钒补偿的SI SiC单晶可以用于超快的光电导的半导体开关(PCSS),并且在外延的基于SiC和GaN的半导体器件中,作为晶格相配的高导热率的绝缘衬底。关于在PCSS中使用SI SiC单晶的背景在Nunnally等人,“SiC Photo-Conductive Switch Results Using Commercially Available Material”,In Power Modulator and High Voltage Conference (IPMHVC),2010IEEE International,23-27May 2010,pp.170-173中可以找到。关于基于GaN的器件中使用SI SiC基板的背景可以在Sheppard等人,“High-Power Microwave GaN/AlGaN HEMTs on Semi-Insulating Silicon Carbide Substrates”in Published in Electron Device Letters,IEEE Vol.20,Issue 4,pp.161-163中找到。

[0038] SI SiC晶体的需求取决于器件的类型。在一个实施例中,NU型SiC是对于RF器件时选择的材料,在RF器件中,需要在带隙的上半部具有费米能级的SI SiC基板。在另外的实施例中,PI型SiC是对于如下器件选择的材料,在该器件中,在带隙的中间部分具有费米能级的SI SiC基板是优选的。在另一个实施例中,PI型SiC是对于如下器件选择的材料,在该器件中,需要具有超过 $2 \times 10^{11}\Omega\text{cm}$ 的极高电阻率的SI SiC基板。在另一个实施例中,对于由1064nm光(Nd:YAG激光)引发的PCSS开关的优选材料是钒补偿的NU型SI SiC晶体。

[0039] 本文中公开了一种晶体生长方法,包括:(a)在布置在炉室内的生长坩埚内,以间隔的关系提供SiC单晶晶种和多晶SiC源材料,布置在炉室内的生长坩埚限定生长环境;以及(b)在从生长环境除去施主和/或受主背景杂质的生长环境中,在反应性气氛存在下,经由升华的SiC源材料在SiC晶种上的沉积在SiC晶种上升华生长SiC单晶。

[0040] 反应性气氛可以包含卤化物蒸气化合物以及一种或多种气体。卤化物蒸气化合物

可以由(1)氟或氯,以及(2)钽或铌组成。一种或多种气体包含氩、氢或氩+氢的混合物。

[0041] 方法可以进一步包括:(c),接着步骤(b),将生长环境中的气氛改变成非反应性气氛;以及(d),接着步骤(c),将钒掺杂剂引入至生长环境中,引起步骤(c)之后在SiC晶种上升华生长的SiC单晶的部分是全补偿的和半绝缘的。

[0042] 步骤(d)可以进一步包括将硼或氮的掺杂剂引入至生长环境中。

[0043] 在步骤(d)中,经由受控的流出将钒掺杂剂引入至生长环境中。

[0044] 在步骤(d)中将钒掺杂剂引入至生长环境中可以包括,将钒掺杂剂从生长坩埚的外部位置移动至生长坩埚的内部位置,在生长坩埚的外部位置钒掺杂剂是固体,在生长坩埚的内部位置,钒掺杂剂在SiC单晶的升华生长期间产生钒蒸气。

[0045] 在SiC单晶的升华生长期间,生长坩埚内的压力在1和200托之间。

[0046] 还公开了一种SiC单晶升华生长装置,包括:由炉室内的生长坩埚构成的生长环境,其中,生长坩埚的内部被构造为以间隔的关系装有SiC单晶晶种和SiC源材料;装有至少一种掺杂剂的掺杂胶囊;用于将装有至少一种掺杂剂的掺杂胶囊从生长坩埚的外部位置引入至生长坩埚的内部位置的设备(装置,工具,means),在生长坩埚的外部位置至少一种掺杂剂是固体形式,在生长坩埚的内部位置,至少一种掺杂剂将掺杂剂蒸气释放至生长坩埚中;以及气体分布系统,操作其用于:(1)在经由SiC源材料的升华在SiC单晶晶种上升华生长SiC单晶期间,在将掺杂胶囊引入至生长坩埚之前,将第一气体供应至生长环境中,第一气体包含化学结合并除去来自生长环境的施主和/或受主背景杂质的反应性成分;并且(2)在经由SiC源材料的升华在SiC单晶晶种上升华生长SiC单晶期间,在将掺杂胶囊引入至生长坩埚之后,将由至少一种惰性气体组成的第二气体供应至生长环境中。

[0047] 用于引入掺杂胶囊的设备可以包括,经由塞子与生长坩埚连通的管,塞子密封与生长坩埚连通的管的末端;以及推杆,用于使掺杂胶囊移动通过管来移开塞子,因此掺杂胶囊能够经由与生长坩埚连通的管的末端移动至生长坩埚中。

[0048] 掺杂胶囊可以包括从掺杂胶囊的内部至生长坩埚用于掺杂剂气体流动的至少一种校准毛细管。

[0049] 至少一种掺杂剂可以包含以下各项的至少一种:钒、或者钒和硼。

[0050] 第一气体的反应性成分可以是气态金属卤化物。第二气体可以包含氢或氮,但不包含反应性成分

[0051] 生长坩埚,掺杂胶囊,或两者可以由石墨制成。

[0052] SiC源材料布置在源坩埚中,源坩埚与生长坩埚内部的底部和侧部间隔开。

[0053] 此外在本文中公开了一种晶体生长方法,包括:(a)将多晶源材料和晶种引入至由在炉室内布置的生长坩埚构成的PVT生长环境中;(b)在生长环境中在第一升华生长压力存在下,在包含反应性成分的第一气体流存在下,经由升华的源材料在晶种上的沉积在晶种上升华生长单晶,反应性成分在所述升华生长期间与来自生长环境的施主和/或受主背景杂质反应并将其除去;以及(c)接着步骤(b)并且在生长环境中在第二升华生长压力存在下,在包含掺杂剂蒸气但不包含反应性成分的第二气体流存在下,经由升华的源材料在晶种上的沉积在晶种上升华生长单晶。

[0054] 各升华生长压力可以在1至200托之间。第一和第二升华生长压力可以相同或不同。

[0055] 方法可以进一步包括在步骤(b)和(c)之间将掺杂剂蒸气源引入至生长坩埚中。

[0056] 希望地实施步骤(b)和(c),而在所述步骤之间不将生长环境暴露于环境(室内)气氛。

[0057] 第一气体的反应性成分可以是气态金属卤化物。第二气体的掺杂剂蒸气可以包含气态钒。第二气体进一步包含氢、氮或氢+氮。

[0058] 此外公开的是一种形成高纯度单晶的方法,包括:(a)提供SiC生长环境,其包括生长坩埚和包含(具有,hold)生长坩埚的炉室,所述生长坩埚以间隔的关系装有SiC源和SiC晶种;(b)在生长环境中提供反应性气氛,所述气氛包含的气体物质能够与存在于生长环境中的施主和/或受主背景杂质化学结合,并且通过化学结合从所述生长环境中除去所述杂质;(c)在反应性气氛存在下,加热并且升华源材料,把升华的源材料传输至晶种,并且在所述晶种上沉积升华的源材料引起高纯度SiC单晶的生长的;以及(d)形成包含施主和/或受主背景杂质的高纯度SiC单晶,其中,通过所述杂质与反应性气氛的气态物质的化学结合的方式有意地降低它们的浓度。

[0059] 反应性气氛可以包含能够在升高的温度下与气态氮化学结合并且通过形成固体金属氮化物从生长环境中除去它的至少一种反应性气态成分。反应性气态成分可以是气态金属卤化物。反应性气氛可以包含气态金属卤化物和氢。

[0060] 反应性气氛可以包含能够在升高的温度下与硼(包括结合碳的硼)化学结合,并且通过将所述硼化学结合至含硼的挥发性分子伴侣(molecular associates),从生长环境中除去它的至少一种反应性气态成分。反应性气态成分可以是气态金属卤化物。第一反应性气氛可以包含气态金属卤化物和氢。

[0061] 反应性气氛可以包含能够在升高的温度下在自身之间反应以产生气态卤化氢的气态成分。反应性气氛可以包含选自由TaCl₅、TaF₅、NbCl₅和NbF₅所组成的组的气态金属卤化物。反应性气氛理想地包含气态五氯化钽,TaCl₅。

[0062] 高纯度SiC单晶可以包含作为背景杂质的氮,其中,通过SIMS所测量的,所述背景氮的浓度有意地降低至 4×10^{15} 和 7×10^{15} 个原子/cm³之间的浓度。此外或可替代的,高纯度SiC单晶可以包含作为背景杂质的硼,其中,通过SIMS所测量的,所述背景硼的浓度有意地降低至 2×10^{15} 和 8×10^{15} 个原子/cm³之间的浓度。

[0063] 高纯度SiC单晶可以具有选自由碳化硅的4H和6H多型组成的组的多型。

[0064] 此外公开的是一种用于高纯度SiC单晶的升华生长的装置,包括:炉室,具有以间隔的关系装有SiC源材料和SiC晶种的生长坩埚;气体分布系统,以将气体混物流供应至炉室,所述气体混合物在炉室内形成反应性气氛,该反应性气氛能够在包括炉室和生长坩埚的SiC生长环境中在升高的温度下与施主和/或受主背景杂质化学结合,导致通过化学结合从所述生长环境中除去施主和/或受主背景杂质;以及包含SiC源材料的晶体生长坩埚,通过在反应性气氛下在SiC晶种上通过升华生长以便因此在SiC晶种上形成高纯度SiC晶锭(crystal boule)。

[0065] 气体混合物可以包含能够在升高的温度下与气态氮化学结合并且通过以固体氮化物的形式沉淀它而从生长环境除去它的至少一种反应性气态成分。

[0066] 反应性气态成分可以是气态金属卤化物。气体混合物可以是气态金属卤化物和氢。

[0067] 气体混合物可以包含能够与硼(包含结合碳的硼)化学结合,并且通过所述硼至支承硼的挥发性的分子伴侣的化学结合从生长环境中除去它的至少一种反应性气态成分。

[0068] 反应性气态成分可以是气态金属卤化物。气体混合物可以包含气态金属卤化物和氢。

[0069] 气体混合物可以包含能够在升高的温度下在自身之间反应以产生气态卤化氢的反应性气态成分。气体混合物可以包含选自由TaCl₅、TaF₅、NbCl₅和NbF₅所组成的组的气态金属卤化物。气体混合物理想地包含气态五氯化钽,TaCl₅。

[0070] 此外公开的是包含作为背景杂质的氮的升华生长的高纯度SiC单晶,其中,依靠化学结合通过从生长环境中除去剩余的氮降低所述氮的浓度。如通过SIMS所测量的,背景氮的浓度可以降低至 4×10^{15} 和 7×10^{15} 个原子/cm³之间的水平。生长的晶体可以具有选自由碳化硅的4H和6H多型组成的组的多型。

[0071] 此外公开的是包含作为背景杂质的硼的升华生长的高纯度SiC单晶,其中,依靠化学结合通过从生长环境中除去剩余的硼降低所述硼的浓度。如通过SIMS所测量的,背景硼的浓度可以降低至 20×10^{15} 和 8×10^{15} 个原子/cm³之间。生长的晶体可以具有选自由碳化硅的4H和6H多型组成的组的多型。

[0072] 此外公开的是一种形成全补偿PI型半绝缘SiC单晶的方法,包括:(a)提供SiC生长环境,其包括生长坩埚和具有生长坩埚的炉室,该生长坩埚以间隔的关系装有SiC源材料和SiC晶种;(b)在生长环境中提供包含气态物质的反应性气氛,该气态物质能够化学结合存在于生长环境中的施主和/或受主背景杂质并且依靠化学结合从所述生长环境中除去所述杂质;(c)升华SiC源材料,以及把升华的SiC源材料传输至SiC晶种,并且在SiC晶种上沉积升华的SiC源材料引起在SiC晶种上的SiC单晶生长,同时依靠化学结合从生长环境中除去施主和/或受主背景杂质;(d)接着步骤(c),将钒和硼掺杂剂引入至生长环境中从而形成用钒和硼共掺杂的全补偿PI型半绝缘SiC单晶。

[0073] 用钒和硼共掺杂的PI型半绝缘SiC单晶包括以下各项的一个或多个:有意地降低水平的背景施主和受主;在步骤(d)中,以超过剩余施主的大略(summary)浓度的浓度有意引入的浅受主;在步骤(d)中,以足以实现全面补偿的浓度有意引入的钒;和/或在室温下至少 10^{11} Ohm-cm的电阻率和在室温至400°C之间的温度范围内约0.9-1.5eV的电阻率的活化能。

[0074] 经由在步骤(c)后引入至生长环境的惰性材料制成的胶囊,可以将钒和硼掺杂剂引入至生长环境中。胶囊可以由石墨制成。胶囊可以包括充当用于至少一种掺杂剂的蒸气逸出路径的至少一个校准毛细管。

[0075] 在步骤(d)之前,具有掺杂剂的胶囊可以在相对低的温度下储存于生长坩埚的外部。在步骤(d)中,将具有掺杂剂的胶囊移至生长坩埚中。

[0076] 掺杂剂可以是元素钒和硼或硼化合物,如,没有限制,二硼化钒,VB₂。

[0077] 此外公开的是,一种用于全补偿PI型半绝缘SiC单晶的升华生长的装置,包括:(a)炉室,具有以间隔的关系装有SiC源材料和SiC晶种的生长坩埚;(b)气体分布系统,将气体混物流供应至炉室,所述气体混合物形成能够在炉室中在升高的温度下与在包括炉室和生长坩埚的SiC生长环境中的施主和/或受主背景杂质化学结合的反应性气氛,依靠化学结合导致从所述生长环境中除去施主和/或受主背景杂质;(c)掺杂胶囊,包括胶囊里的掺杂

剂;以及(d)在除去背景杂质期间在相对较低的温度下在所述生长坩埚外部的的位置与在PI型SiC晶体的生长期间在生长坩埚内部的位置之间的用于移动具有掺杂剂的胶囊的设备(装置,means)。

[0078] 掺杂胶囊可以由惰性材料,如石墨制成。掺杂胶囊可以包括至少一种作为掺杂剂蒸气逸出路径的校准毛细管。

[0079] 掺杂剂可以是元素钒和硼,或钒化合物和硼化合物。掺杂剂可以是元素钒和二硼化钒,VB₂。

[0080] 此外公开的是用钒全补偿的PI型半绝缘SiC单晶,具有至少 10^{11} Ohm-cm的室温电阻率以及在室温和400℃之间的温度范围内大约0.9至1.5eV之间范围内的电阻率的活化能。

[0081] PI型SiC单晶可以包括:浅受主、浅施主以及钒,所述浅受主以比浅施主更大的浓度存在,并且所述钒以足以实现全补偿的浓度存在,以及至少 10^{11} Ohm-cm的室温电阻率,以及在室温和400℃之间的温度范围内约0.9-1.5eV的电阻率的活化能。

[0082] PI型SiC单晶可以包括:在 4×10^{15} 和 7×10^{15} 个原子/cm³之间的浓度的背景氮杂质,以及分别在 9×10^{15} 至 2×10^{16} 个原子/cm³和 9×10^{16} 至 2×10^{17} 个原子/cm³之间的浓度的有意引入的钒掺杂剂。

[0083] PI型SiC单晶可以包括:有意引入的硼和钒掺杂剂,并且具有至少 1×10^{10} Ohm-cm的室温电阻率并且,更希望地,在室温和400℃之间的温度范围内约0.9-1.5eV的电阻率的活化能。

[0084] PI型SiC单晶可以是4H多型或6H多型。

[0085] 此外公开的是一种形成全补偿NU型半绝缘SiC单晶的方法,包括:(a)提供SiC生长环境,其包括生长坩埚和具有生长坩埚的炉室,所述生长坩埚以间隔的关系装有SiC源和SiC晶种;(b)在生长环境中提供反应性气氛,所述反应性气氛包含能够与存在于生长环境中的施主和/或受主背景杂质化学结合并且依靠化学结合从所述生长环境中除去所述杂质的气态物质;(c)在所述反应性气氛存在下,升华源材料,因此升华的SiC源材料传输至并且沉积在SiC晶种上引起SiC单晶在SiC晶种上的生长,而同时所述反应性气氛依靠化学结合从生长环境中除去施主和/或受主背景杂质;以及(d)接着步骤(c),将钒和硼掺杂剂引入至生长环境中并且形成用钒和氮共掺杂的全补偿NU型半绝缘SiC单晶,其具有以下各项的一个或多个:有意地降低水平的背景施主和受主;在步骤(d)中,以超过剩余受主的大概浓度有意引入的浅施主;在步骤(d)中,以足以实现全补偿的浓度有意引入的钒;和/或在室温下至少 10^{10} Ohm-cm的电阻率以及在室温至400℃之间的温度范围内约0.78-0.82eV的电阻率的活化能。

[0086] 钒掺杂剂可以包含在由惰性材料(如石墨)制成的胶囊内。胶囊可以包括充当掺杂剂的蒸气逸出路径的至少一个校准毛细管。

[0087] 在步骤(d)之前,在相对低温下,具有钒掺杂剂的胶囊可以储存于生长坩埚的外部。在步骤(d)中,可以将胶囊带入生长坩埚中。

[0088] 掺杂剂可以是元素钒和氮,或钒化合物和氮。

[0089] 此外公开的是,一种用于全补偿NU型半绝缘SiC单晶的升华生长的装置,包括:(a)炉室,具有以间隔的关系装有SiC源材料和SiC晶种的生长坩埚;(b)气体分布系统,将气体混合物流供应至炉室,所述气体混合物形成在炉室中在升高的温度下能够化学结合至在

SiC生长环境中的施主和/或受主背景杂质的反应性气氛,依靠化学结合导致从所述生长环境中除去所述杂质;(c)掺杂胶囊,包括胶囊里的掺杂剂;以及(d)在除去背景杂质期间在相对较低的温度下在所述生长坩埚外部的的位置与在NU型SiC晶体的生长期间在生长坩埚内部位置之间的用于移动具有掺杂剂的胶囊的设备。

[0090] 掺杂胶囊可以由惰性材料,如石墨制成。掺杂胶囊可以包括至少一种作为钒掺杂剂蒸气逸出路径的校准毛细管。

[0091] 胶囊可以包含元素钒或钒化合物。

[0092] 此外公开的是全补偿的NU型半绝缘SiC单晶,具有至少 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 的室温电阻率并且在室温和 400°C 之间的温度范围具有大约0.78至0.82eV之间范围内的电阻率的活化能。

[0093] NU型SiC单晶可以包括:浅受主、浅施主以及钒,所述浅施主以比浅受主更大的浓度存在,并且所述钒存在足够的浓度以实现至少 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 的室温电阻率,以及在室温和 400°C 之间的温度范围内约0.78-0.82eV的电阻率的活化能。

[0094] NU型SiC单晶可以包括:在 2×10^{15} - 8×10^{15} 个原子/ cm^{-3} 之间的浓度的背景硼,以及分别在 8×10^{15} - 2×10^{16} 个原子/ cm^{-3} 浓度和 9×10^{16} - 2×10^{17} 个原子/ cm^{-3} 之间的浓度的有意引入的氮和钒。

[0095] NU型SiC单晶可以包括:有意引入的氮和钒,并且具有至少 $1\times 10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$,并且更希望地,至少 $1\times 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 的室温电阻率,以及在室温和 400°C 之间的温度范围内约0.78-0.82eV的电阻率的活化能。

[0096] NU型SiC单晶可以是4H多型或6H多型。

附图说明

[0097] 图1是现有技术物理气相传输(PVT)生长单元的简图;

[0098] 图2是包括室的SiC升华生长单元的简图,该室具有气体入口和气体出口,并且其具有环绕着高温热绝缘层的坩埚,其中,显示出在坩埚内布置的SiC源材料和在SiC晶种上生长的SiC晶体;

[0099] 图3是用于生长高纯度SiC晶体的一种实施方式的SiC晶体生长装置的简图图解;

[0100] 图4是用于生长PI型SiC晶体的另外的实施方式的SiC晶体生长装置的简图图解;

[0101] 图5A和图5B是显示掺杂剂胶囊从生长坩埚的外部位置至生长坩埚的内部位置的移动的图4和图7的生长坩埚的分离的简图;

[0102] 图6A和图6B是对于掺杂剂的分别包括单个隔室和多个分开的隔室的掺杂胶囊的不同实施方式,其中,每个掺杂胶囊可以分别与在图4和图7中显示的SiC晶体生长装置使用;并且

[0103] 图7是用于生长NU型SiC晶体的另外的实施方式的SiC晶体生长装置的简图图解。

具体实施方式

[0104] 在下文中描述的SiC生长方法包含现有技术的常规要素,如卤素纯化的石墨的使用、预生长的真空排气以及在使用高纯度惰性气体的连续净化下生长。此外,在下文中描述的SiC生长方法包括以下新的要素:

[0105] 1.在反应性气氛下生长,导致通过化学结合从生长环境中除去剩余的背景氮和

硼。

[0106] 2.用于PI型SiC晶体的生长的两阶段方法,包括在阶段(a)中从生长环境中除去背景氮(N)和背景硼(B),随后在阶段(b)中,使用用钒(V)和B对生长的晶体的受控共掺杂来生长。

[0107] 3.用于NU型SiC晶体的生长的两阶段方法,包括在阶段(a)中从生长环境中除去N和B,随后在阶段(b)中,使用用V和N对生长的晶体的受控共掺杂来生长。

[0108] 高纯度SiC晶体的生长

[0109] 在反应性气氛下SiC升华生长的概念在US 8,361,227(在下文中“227专利”)中公开,其通过引用结合于此。这个专利公开了通过将包含卤硅烷气体的气体混合物供应至SiC生长环境中,原位纯化石墨生长单元以除去硼。

[0110] 在下文中描述的SiC生长方法改进了227专利中公开的原位纯化法。特别地,在本文中公开的SiC生长方法包括:在包含能够与气态氮和结合碳的硼结合的分子物质的反应性气氛存在下,经由SiC升华生长,从生长环境中除去硼和氮。这种反应性气氛包含气态金属卤化物和氢(H₂)的挥发性的反应性物质。气态金属卤化物选自TaCl₅、TaF₅、NbCl₅和NbF₅的组。所希望地,气态金属卤化物是五氯化钽,TaCl₅。

[0111] 惰性气体的流动,如氩(Ar),把气态金属卤化物和H₂带入SiC生长单元,其中,它们参加化学反应,包括自身之间的反应,以及与气态氮杂质和结合碳的硼杂质的反应。

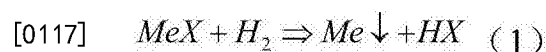
[0112] 图2示出了包括室20的SiC升华生长单元的简图,具有气体入口20a和出口20b,具有环绕着热绝缘层22的石墨坩埚21。显示出在SiC晶种24a上生长的SiC源23和SiC晶体24布置在典型用于SiC升华生长的空间的关系中的坩埚21内。

[0113] 通过入口20a进入的气体混合物26包括惰性气体,所希望地与H₂混合的Ar,以及指定为MeX的挥发性的卤素化合物的蒸气。元素X是选自氟,F,和氯,Cl的组的卤素。Me是选自钽,Ta,和铌,Nb的组的金属。所希望地,挥发性金属卤化物是五氯化钽,TaCl₅。当进入室20时,气体混合物26在室20内产生反应性气氛。

[0114] 热绝缘层22由轻量纤维石墨制成,其对于气体是完全可渗透的。在进入室20之后,气体混合物26渗透热绝缘层22的整体(bulk),正如箭头25在图2中所示意显示的。

[0115] 热绝缘层22内部的温度是空间不均匀的。在靠近室20的水冷壁的外表面上,温度可以低至200-300℃。在SiC生长期间,热绝缘层的外层22a的温度大约在300至500℃之间,是在图2中示意显示的。在坩埚21附近的热绝缘层的内层22c的内部表面上,温度接近SiC升华温度(2000-2400℃)。热绝缘层的内层22c,其温度大约高于900℃,在图2中显示。热绝缘层22的中间层22b,其温度大约在500和900℃之间,在图2中显示。

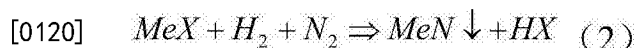
[0116] 实施的热力学计算显示,反应性气氛(MeX,H₂)、氮(N₂)和硼的气态物质之间的化学反应通过几个步骤进行。在第一步中,当气体混合物26渗透热绝缘层的外层22a,所述外层22a处于大约300至500℃之间的温度,根据以下的反应(1),气态金属卤化物(MeX)与H₂反应(在没有计量系数的情况下写出反应(1)):



[0118] 本质上,反应(1)是金属Me的CVD沉积,并且它以固体沉淀的形式,Me↓,产生元素的金属。这个反应是部分的并且不消耗存在于反应性气氛中的气态金属卤化物的总量。

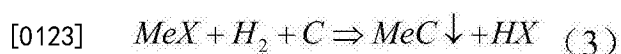
[0119] 在第二步骤中,其紧接着第一步骤并且发生在携带剩余的金属卤化物蒸气的气体

混合物26渗透热绝缘层的中间层22b时,所述中间层22b处于大约300至900℃之间的温度,根据以下的反应(2),气态金属卤化物与氢和氮反应(在没有计量系数的情况下写出反应(2)):



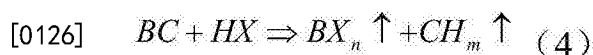
[0121] 其中,MeN↓是固体金属氮化物MeN的沉淀物。通过结合氮至固体金属氮化物MeN中,这个反应导致从气氛中除去剩余的N₂。本质上,反应(2)是金属氮化物MeN的CVD沉积。反应(2)中剩余的氮来自从石墨部件(如石墨坩埚21和热绝缘层22)释放至炉室20的N₂。

[0122] 在紧接着第二步骤的第三步骤中,携带剩余的金属卤化物蒸气的气体混合物26移动至热绝缘层的内层22c,所述内层22c处于大于900℃的温度,根据以下的反应(3),剩余的金属卤化物与热绝缘层的氢和碳反应以形成金属碳化物(在没有计量系数的情况下写出反应(3)):



[0124] 其中,MeN↓是固体金属碳化物的沉淀物。本质上,反应(3)是金属碳化物,MeC的CVD沉积。

[0125] 所有三个上述反应产生气态卤化氢,HX,作为副产品。通过气体混合物26的流动驱动气态卤化氢至室20并且扩散,气态卤化氢渗透处于2000至2400℃之间温度的石墨坩埚21的整体(bulk)(壁、盖和底),其中,根据以下的反应(4),所述气态卤化氢与结合碳的硼反应,并且把它转换为挥发性的卤化硼(在没有计量系数的情况下写出反应(4)):

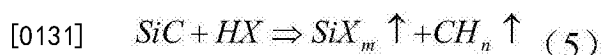


[0127] 其中,BC代表结合碳的硼,BX_n↑代表挥发性的硼卤素分子伴侣(molecular associates)并且CH_m↑代表气态烃。在盐酸,HCl的情况下,反应(4)的主要产物是BCl、BCl₂和C₂H₂。

[0128] 从晶体生长单元,然后从室中通过气体混合物26流动至室20(如在图2中通过箭头25a所代表的)除去反应(1)–(4)的挥发性产物。

[0129] 由于反应(1)–(3),热绝缘层22的整体变得涂覆有金属、金属氮化物和金属碳化物的薄沉积物。这样的涂层在某种程度上降低吸收气体的绝缘22的能力,但是它们不对所述绝缘层的热性能造成负面影响。

[0130] 在SiC升华生长(2000–2400℃)的高温处,根据以下的反应(5),气态卤化氢也与碳化硅反应,导致挥发性的硅卤素和烃分子伴侣的出现(在没有计量系数的情况下写出反应(5)):



[0132] 其中,SiX_m↑代表挥发性的卤化硅,CH_n↑代表气态烃。在盐酸,HCl的情况下,反应(5)的主要产物是SiCl₂和C₂H₂。实际上,反应(5)的产率是轻微的,并且没有显著的硅或碳损失在坩埚发生。

[0133] 图3示出了用于高纯度SiC晶体的生长的SiC晶体生长装置。在一种合乎需要的,非限制的实施方式中,用于从生长环境中除去氮和硼的金属卤化物是五氯化钽,TaCl₅。

[0134] 参考图3,在包括室10的生长单元8(例如,图1的生长单元8)中,实施生长过程,其

中室10包括生长坩埚11和热绝缘层12。生长坩埚11由密集的,细粒状的,均衡模制的石墨制成,如从UCAR Carbon Company of New York, NY获得的“ATJ”。热绝缘层12由轻量纤维的石墨制成,如从Mersen USA, St. Mary's, PA获得的Calcarb® CBCF。在SiC生长中使用之前,所有的石墨部件和组分是商业上卤素纯化的,按重量5ppm的总灰分水平。目前,这是商购的最纯的石墨。

[0135] 生长坩埚11装有在坩埚底部布置的SiC升华源14,并且SiC晶种15布置在坩埚顶部。RF线圈16向生长坩埚11提供热量。当达到2000至2400℃之间的SiC升华生长温度时,源14汽化并且用包含Si₂C、SiC₂和Si的挥发性分子的SiC蒸气19填充坩埚11的内部。由温度梯度驱动, SiC蒸气19向晶种15迁移,正如箭头19所代表的,并沉积在SiC晶种15上,引起在SiC晶种15上SiC单晶17的生长。

[0136] 图3的SiC生长装置包括气体传递系统30,其可用来产生金属卤化物的蒸气,混合蒸气和载气(Ar+H₂),通过加热的入口10a把气体混合物26带入炉室10。这种气体混合物具有以下组分:H₂(所希望地,按体积计在2至5%之间), TaCl₅蒸气(所希望地,按体积计在100至1000ppm之间), Ar(余量)。用氢预混合的氩至理想的水平可用作载气。

[0137] 气体的组分的压力和流动使用本领域已知的装置来控制,例如, US6,410,433,如上游阀35和36、质量流量控制器35a、36a、阀35b和36b,下游阀39和真空泵37。气体传递系统的其它普通的和常规的部分,如压力表、螺线管阀、过滤器、电子控制等未显示。在单晶17的生长期间,所希望地,维持室10的总压力在5至50托之间。

[0138] 在图3中,气态TaCl₅的来源是固体五氯化钽32,其包含在具有约100cm³容积的密封容器31内。容器31由耐腐蚀合金(如316型不锈钢)制成,并且通过加热器31a加热以在容器中产生空间均匀的温度分布。在单晶17的生长期间,维持容器31的温度,所希望地在75和120℃之间。在这些温度下,固体TaCl₅汽化和产生0.1至1托的TaCl₅蒸气压。

[0139] 所希望地,以20至50sccm之间的流速向容器31提供Ar+H₂混合物。在容器31内, Ar+H₂混合物与TaCl₅蒸气混合,并且携带它通过阀36b至歧管38。阀36和歧管38由弹性的带加热器38a加热至等于或高于容器31的温度,所希望地,100至200℃之间的温度。

[0140] 所希望地,以50至300sccm之间的流速通过阀35、质量流量控制器35a和阀35b向歧管38供应Ar+H₂混合物的主流。为了平衡,发生在室10的反应的气态副产物通过出口10b、阀39和真空泵37流动至涤气器(未显示)。

[0141] 在图3中显示的装置中实施的高纯度6H SiC生长进行的结果在下表1中显示。生长的单晶17中氮浓度介于 4×10^{15} 和 $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 之间,并且硼浓度介于 2×10^{15} 和 $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 之间。与现有技术相比,观察到在单晶17的背景N和B的水平下降4-10倍。

[0142] 表1

[0143]

晶体	生长类型	杂质含量, cm ⁻³						Rho @ RT, Ohm-cm		电阻率的活化能 (RT-400°C) eV
		氮		硼		钒		测量	推断	
		背景	引入的	背景	引入的	背景	引入的			
6H	现有技术	8e15-1e17		8e15-3e16			9e16-2e17	1e5-2e11		变量
6H	高纯度	4e15-7e15		2e15-8e15		<1e14		1e3-1e7		变量
6H	PI 型	4e15-7e15			8e15-2e16		9e16-2e17		1e12-1e21	0.9-1.5
4H	PI 型								1e14-1e18	1.1-1.5
6H	Nu 型		8e15-2e16	2e15-8e15				(1-2)e11		0.78-0.80
4H	Nu 型								(2-4)e11	

[0144] PI型SiC单晶的生长

[0145] 用于PI型SiC单晶的生长过程包括两个阶段,即阶段(a)和阶段(b)。阶段(a)是如以上图3的相关描述,目的在于从生长环境中除去背景N和B,在反应性气氛下的生长。生长过程的阶段(a)的持续时间是,所希望地,12至24小时之间。过程的阶段(b)是最终产品-全补偿半绝缘PI型单晶的生长,所述生长使用V(钒)和B(硼)的共掺杂实施。

[0146] 图4示出了用于PI型SiC晶体生长的SiC晶体生长装置。装置类似于在图3中所显示的,除了生长坩埚11'。在过程的阶段(a)期间在加热的生长坩埚中钒和硼掺杂剂的存在是不希望的。因此,设计生长坩埚11'以允许钒和硼掺杂剂在阶段(a)期间储存于低温中,并且随后被带入生长坩埚(阶段(b))。关于生长坩埚11'及其操作的详细信息在图5A和5B中显示。

[0147] 参考图4,5A和5B,生长坩埚11'由密集的细粒状的石墨制成,并且具有附着,即,在底部的石墨管42。所希望地,管42的外径在30至40mm之间,而内径在15至20mm之间。包括一种或多种掺杂剂的掺杂胶囊45布置在推杆44的管42内。所希望地,掺杂胶囊45和推杆44由惰性材料,如石墨制成。在US 7,608,524和US 8,216,369中公开了掺杂胶囊的现有技术用途,在此将两者通过引用结合于此。

[0148] 如图4所示,在室里通过结构42a支撑管42,结构42a具有促进排放和用过程气体回填室10的内部空间的开口42b。管42、掺杂胶囊45和推杆44包括在室10中,并且暴露于与室10相同的压力 and 气态组分流。

[0149] 在它的底部,石墨推杆44使用本领域已知的装置(如扣纹)连接至金属推杆44a。石墨推杆44和金属推杆44a之间带螺纹接头如在图4中的零件44b示意显示。金属推杆44a延伸至室10的外部并且经由形成真空密闭的线性运动通孔的密封44c而密封。密封44c可以是O型环密封、Ferrofluidic线性运动通孔(例如,从FerroTec, Inc. 33 Constitution Drive Bedford, NH, USA 03110中获得)或基于波纹管的真空通孔(例如,从Standard Bellows Company, 375 Ella T. Grasso Turnpike, Windsor Locks, CT, USA 06096中获得)。

[0150] 在SiC单晶17的生长期间,在包括管42、掺杂胶囊45和推杆44的室10里的总压力,所希望地,维持在5至50托之间。

[0151] 在过程的阶段(a)中,其中,以与图3相关的上面描述的方式在坩埚11'中实施生长,在自坩埚11'一定的距离内布置掺杂胶囊45,而管42的开口由石墨塞43密封,如图5a所示。所希望地,在阶段(a)期间生长的SiC单晶17的基本上无掺杂的部分是牺牲的部分。由于掺杂胶囊45和加热的坩埚11'之间的距离,掺杂胶囊45的温度低于坩埚11'的温度。所希望地,在过程的阶段(a)期间的掺杂胶囊45的温度不超过1000℃。

[0152] 经由一个或多个支座46在自坩埚11'底部一定距离处在源坩埚40内布置SiC源材料14,支架46被构造为允许掺杂蒸气56(下文讨论)向坩埚11'的顶部迁移,从而形成间隙或自由空间41。在源坩埚40的外径和坩埚11'的内径之间,源坩埚40也形成环形间隙41a。在过程的阶段(b)期间,自由空间41和环形间隙41a充当掺杂蒸气56的导管以到达生长的单晶17。

[0153] 在图6A和6B中显示掺杂胶囊45的两种非限制的实施方式。图6A是包括用于单个掺杂剂62,例如,钽的单个隔室63的掺杂胶囊45a,而图6B是包括用于两个独立的掺杂剂62a和62b,例如,钽和硼的两个隔室63a和63b的掺杂胶囊45b。每个掺杂胶囊45a和45b具有锥形的顶端60。掺杂胶囊45a具有至少一种校准毛细管61,其与充当掺杂蒸气56的通道的隔室63连通。掺杂胶囊45b具有至少两个校准毛细管61a和61b,其与充当掺杂蒸气56a和56b的通道的隔室63a和63b连通。

[0154] 每个胶囊45a和45b的工作原理是基于流出的众所周知的现象,即,通过小孔从密封的容器中蒸气的缓慢逸出。在高温下,其空间(63、63a、或63b)内掺杂剂(62、62a、或62b)的蒸气压迫使蒸气(56、56a、或56b)经由与相应地空间连通的各毛细管(61、61a、或61b)逸出。如果每个毛细管的横截面足够小,在胶囊内掺杂蒸气的蒸气压与均衡值基本相同。

[0155] 流出的规律是众所周知的并且,对于提供的生长条件、温度、惰性气体的蒸气压、掺杂剂(62、62a、或62b)的挥发性和毛细管(61、61a、或61b)的直径和/或长度,经由相应的毛细管逸出相应胶囊的掺杂蒸气56,56a、或56b的分子流量可以容易地计算。因此,可以制定每个毛细管的尺寸以及每个空间(63、63a、和/或63b)连通的毛细管的数量,以实现从胶囊至生长的SiC晶体17的掺杂蒸气稳定的和易受控制的流量。

[0156] 回去参考图4以及继续参考图5A-图6A,在与图3有关的上面提到的过程的阶段(a)完成时,关闭了气体递送系统30的阀36和36b,从而停止金属卤化物蒸气的流动至炉室10中。

[0157] 紧接着金属卤化物蒸气流动至炉室10中的终止,掺杂胶囊45,即,掺杂胶囊45a或者掺杂胶囊45b,经由推杆44的向上移动而向上移动(图5B)。在图4中,经由推杆44a通过真空密封44c的向上移动完成推杆44的向上移动,可操作所述密封以维持在室10中空气的完整性。掺杂胶囊的外径设计尺寸是管42的内径,使得经由推杆44可以移动掺杂胶囊而无需过度的力。掺杂胶囊的锥形顶部60推动塞43至管42末端外,因此把掺杂胶囊带入坩埚内部,如图5B所示。掺杂胶囊的外径设计尺寸是管42的内径,使得经由推杆44可以移动掺杂胶囊而无需过度的力。掺杂胶囊的锥形顶部60推动塞43至管42末端外,因此把掺杂胶囊带入坩埚内部,如图5B所示。

[0158] 在生长过程的阶段(b)期间,发生用钽和硼的对生长的SiC单晶17的共掺杂。一种或多种掺杂剂选自包括但不限于限制的,元素钽、元素硼、碳化钽($\text{VC}_{0.9}$)、碳化硼(B_4C)、硼化钽和/或二硼化钽(VB_2)的组。

[0159] 在一种实施方式中,对于钒硼共掺杂,使用掺杂胶囊45a。或者,可以使用具有可以分别在空间63a和63b中的钒和硼(或反之亦然)的掺杂胶囊45b。掺杂胶囊45a包括直径1mm,长6mm的单个毛细管。掺杂胶囊45a中的单个隔室63包含作为钒来源的金属钒,以及作为硼来源的二硼化钒,VB₂。所希望地,二硼化钒与钒采用1至10%之间的重量比。

[0160] 旨在生产钒补偿的半绝缘PI型6H SiC晶体的生长运行的结果在上面的表1中显示。基于SIMS杂质分析,生长的晶体包含 4×10^{15} 和 $7 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 之间无意的背景氮。有意引入的硼和钒的水平,分别是在 9×10^{15} 至 $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 之间和 9×10^{16} 至 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 之间。

[0161] 使用COREMA,一种非接触的基于电容的仪器,在室温下测量从生长的SI SiC晶体中切下的晶片的电阻率。典型地,结果是在仪器 $1 \times 10^{12} \text{Ohm-cm}$ 的测量限度上。为了大约估计室温电阻率,使用COREMA (VT-COREMA) 的可变的温度版本在100和400°C之间在升高的温度下测量晶片。在室温中推知结果,产生 10^{12} - 10^{21}Ohm-cm 数量级的室温电阻率值和约0.9至1.5eV之间的活化能。这表明具有通过钒的全补偿硼浅受主的PI型。

[0162] NU型SI SiC单晶的生长

[0163] 类似于PI型半绝缘的SI SiC单晶的生长,用于NU型SI SiC晶体的生长过程也包括两个阶段。方法的阶段(a)是针对从生长环境中除去背景N和B,在反应性气氛下,SiC单晶基本上无掺杂的牺牲的部分的生长。按与图3相关的如上的描述,实施生长过程的阶段(a)。阶段(a)的持续时间是,所希望地,12至24小时之间。过程的阶段(b)是使用具有V(钒)和N(氮)共掺杂的NU型SiC的生长。

[0164] 图7显示出用于NU型半绝缘的SiC单晶的生长的SiC晶体生长装置。在图7中显示的装置类似于在图4中显示的装置,除了气体递送系统30。为了图解的简单性,推杆44a、真空密封44c、扣纹44b和包括开口44b的结构42a已经从图7中省去。然而,应当理解的是,这些元件或它们的相等物也将存在于图7所示的装置中。为了实现用氮的精确的共掺杂,气体递送系统30包括另外的气体管道,其包括阀74,74b和质量流量控制器74a,这不是图4的气体递送系统30所需要的。除包括阀74,74b以及质量流量控制器74a的气体管道的添加之外,在图7中显示的SiC晶体生长装置与在图4中显示的SiC晶体生长装置一样。相应地,为了避免不必要的重复,将不会在本文中进一步描述关于在图4和图7中显示的SiC晶体生长装置所共有的元件的详细信息。

[0165] 提供Ar+N₂气体混合物至阀74。在Ar+N₂气体混合物中N₂的浓度是,所希望地,按体积计50至200ppm之间。

[0166] 在一种实施方式中,金属钒用作掺杂剂。在SiC单晶17的生长期间,在图6A中显示的掺杂胶囊45a中布置钒。掺杂胶囊45a包括直径为1mm并且6mm长的单个毛细管61。

[0167] 继续参考图7,NU型钒补偿的SiC单晶17的生长过程实施如下。在过程的阶段(a)完成时,与图3有关的上面描述,关闭阀36和36b,从而停止金属卤化物蒸气流动至炉室10中。取消(recall)在过程阶段(a)期间,Ar+H₂经由阀35和35b与质量流量控制器35a流向炉室10。所希望地,在阶段(a)期间生长的SiC单晶17的部分是牺牲的部分。

[0168] 在过程的阶段(b),以及紧接着金属卤化物蒸气流动至炉室10的终止,打开阀74和74b,并且启动质量流量控制器74a,允许Ar+N₂混合物伴随Ar+H₂的流动流动至炉室10。所希望地,Ar+N₂混合物的流在Ar+H₂混合物的流的1至10%之间。

[0169] 在这之后,使用推杆44向上移动掺杂胶囊45a。掺杂胶囊45a的锥形顶部把塞子43

推出管42,从而把掺杂胶囊45a带入坩埚内部,正如图5B所显示的。

[0170] 钒补偿的NU型SI SiC晶体的生长运行的结果在上面的表1中显示。基于SIMS杂质分析,生长的SI SiC单晶包含 2×10^{15} 至 $8 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 之间的无意的背景氮。有意引入的硼和钒的水平分别在 8×10^{15} 至 $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 之间和 9×10^{16} 至 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 之间。

[0171] 使用COREMA在室温下测量来自生长的SI SiC晶体切成的晶片的电阻率。电阻率值介于 $1 \times 10^{11} \text{ohm-cm}$ 和 $4 \times 10^{11} \text{ohm-cm}$ 之间。使用VT COREMA测量的25至400°C之间的温度范围的电阻率活化能在0.78至0.82eV之间。这意味着具有通过钒的氮浅受主的全补偿的NU型。

[0172] 已经参考附图描述本发明。当阅读并理解上述的详细说明时将会想到明显的修改和改变。本发明意在包括在所附权利要求或相等物范围内的所有这样的修改和改变。

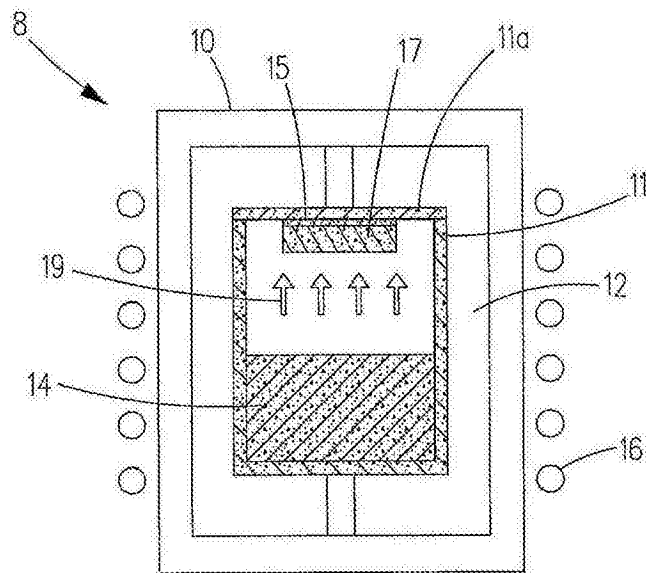


图1

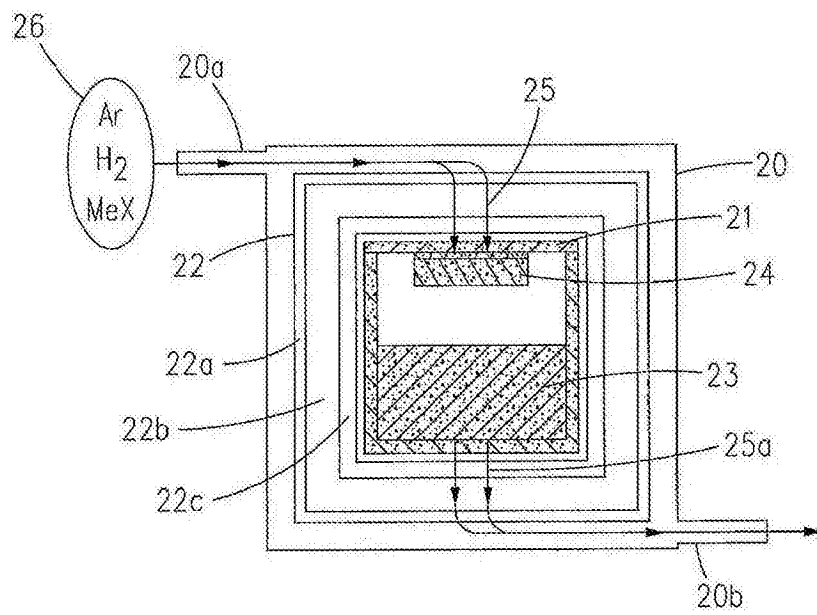


图2

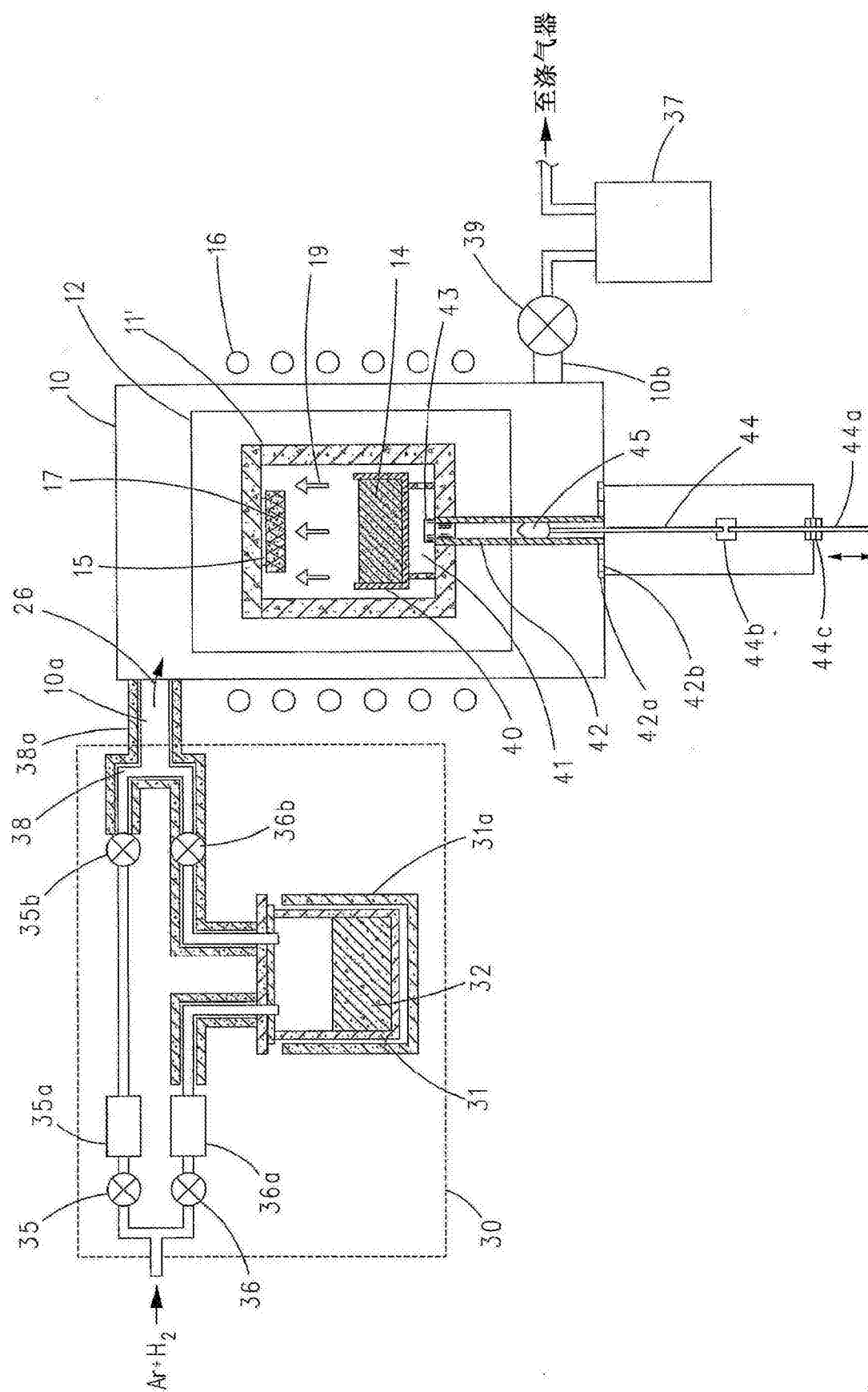


图4

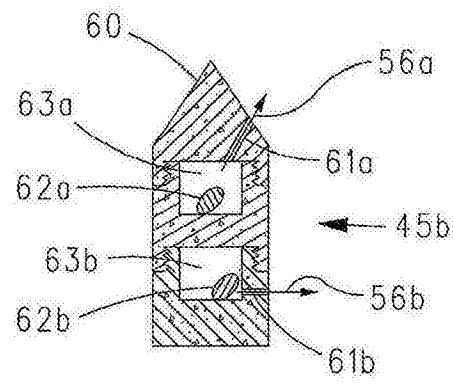


图6B

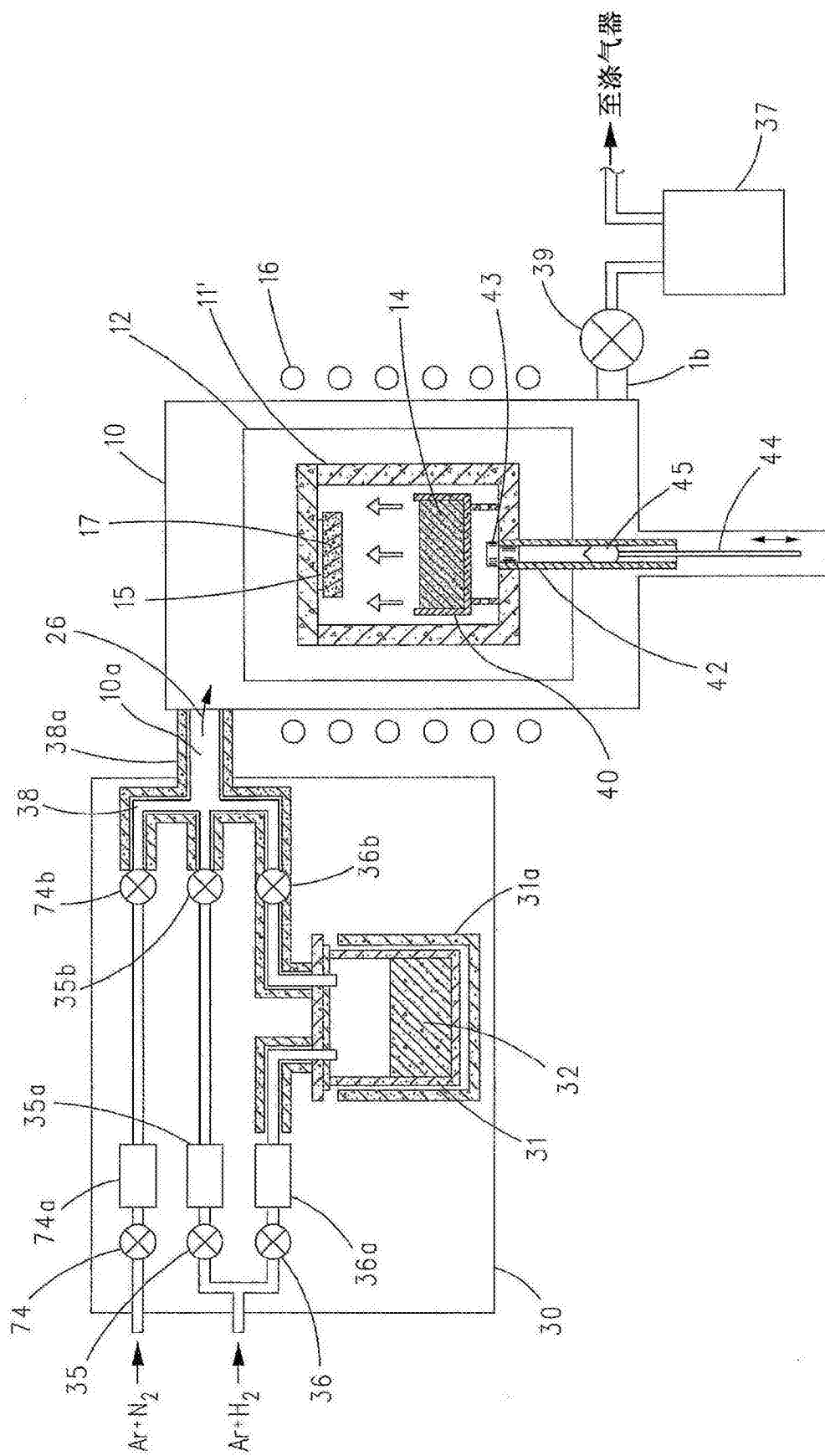


图7