

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C04B 35/565

H01L 21/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99814270.0

[43]公开日 2002年1月2日

[11]公开号 CN 1329583A

[22]申请日 1999.11.9 [21]申请号 99814270.0

[30]优先权

[32]1998.12.11 [33]US [31]09/210,635

[86]国际申请 PCT/US99/26568 1999.11.9

[87]国际公布 WO00/34203 英 2000.6.15

[85]进入国家阶段日期 2001.6.8

[71]申请人 圣戈本陶瓷及塑料股份有限公司

地址 美国马萨诸塞州

[72]发明人 D·多布特

A·赫尔勒

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 朱黎明

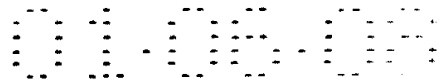
权利要求书3页 说明书11页 附图页数4页

[54]发明名称 耐热冲击性高的高纯硅化碳化硅

[57]摘要

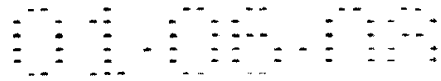
本发明是一种高强度、耐热冲击、高纯度硅化的碳化硅材料,它是由至少含71体积%碳化硅的转化石墨碳化硅体硅化而成的。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种硅化的碳化硅基复合材料，包括至少约 71 体积%转化石墨碳化硅并具有开口孔隙的基质，所述基质的开口孔隙基本上填满硅。
- 5 2. 如权利要求 1 所述的复合材料，其特征在于它包含至少 75 体积%碳化硅。
3. 如权利要求 2 所述的复合材料，其特征在于它包含 75-95 体积%碳化硅。
4. 如权利要求 1 所述的复合材料，其特征在于它的密度至少为理论密度的 96%。
- 10 5. 如权利要求 1 所述的复合材料，其特征在于所述碳化硅基质至少含 90 重量% β -碳化硅。
6. 如权利要求 1 所述的复合材料，其特征在于粒径大于 30 微米的碳化硅颗粒在碳化硅基质中的量小于 10 重量%。
7. 如权利要求 1 所述的复合材料，其特征在于金属杂质总含量不超过 15 10ppm。
8. 如权利要求 1 所述的复合材料，其特征在于所述硅以硅凹囊的形式存在，并且至少 60%的硅凹囊其最大长度小于 10 微米。
9. 如权利要求 1 所述的复合材料，其特征在于所述硅以硅凹囊的形式存在，并且至少 50%的硅凹囊其面积小于 20 微米²。
- 20 10. 一种半导体晶片制造用的部件，它包含权利要求 1 所述的复合材料。
11. 如权利要求 10 所述的半导体晶片制造用的部件，它选自水平的晶片舟、垂直的支架、处理炉管和操作用的叶板。
12. 如权利要求 10 所述的半导体晶片制造用的部件，它选自钟罩室和晶片接受器。
- 25 13. 一种半导体制造用的窑具部件的使用方法，它包括下列步骤：
 - a) 提供窑具部件，所述部件包含权利要求 1 所述的复合材料；
 - b) 在峰值温度为 800-1400℃的环境中将该部件置于制造半导体中所用的活性气体中。
14. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于该部件的室温弯曲强度至少为 30 230MPa。
15. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于所述峰值温度约为 1200-1400



°C。

16. 如权利要求 15 所述的方法，其特征在于所述部件在 1300°C 的弯曲强度至少为 200MPa。

17. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于所述环境是快速升温的加热炉，所述放置步骤包括以 40-约 100°C/分钟的速率提高环境温度的步骤。

18. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于所述窑具部件是钟罩室，所述放置步骤包括以至少约 150°C/分钟的速率提高环境温度的步骤。

19. 如权利要求 18 所述的方法，其特征在于所述部件的 500°C 耐热冲击性至少为 230MPa。

20. 如权利要求 18 所述的方法，它包括放置步骤，该步骤包括以至少约 150°C/分钟的速率降低环境温度的步骤。

21. 一种高强度、耐热冲击、高纯度硅化碳化硅材料的制造方法，包括下列步骤：

a) 提供含至少 71 体积%碳化硅的多孔转化石墨碳化硅体；

b) 将该多孔转化石墨碳化硅体硅化至基本完全密实，制得硅化的碳化硅复合材料。

22. 如权利要求 21 所述的方法，其特征在于步骤 a) 的多孔转化石墨体是如下得到的：将多孔石墨体以足以形成至少含 71 体积%碳化硅的多孔转化石墨碳化硅体的方式与一种反应物进行接触。

23. 如权利要求 21 所述的方法，其特征在于所述多孔石墨体的金属杂质总含量不超过 10ppm。

24. 如权利要求 21 所述的方法，其特征在于所述转化石墨碳化硅包含至少 90 重量%β-碳化硅，并且硅化步骤是在温度低得足以防止转化的石墨β-碳化硅明显发生转化的条件下进行的，所述复合材料至少含 90 体积%β-碳化硅。

25. 如权利要求 21 所述的方法，其特征在于所述硅化步骤制得密度至少为理论密度 96%的复合材料。

26. 如权利要求 21 所述的方法，其特征在于所述多孔转化石墨碳化硅体包括 75-95 体积%碳化硅。

27. 如权利要求 21 所述的方法，其特征在于转化石墨碳化硅体的碳化硅基质中大于 30 微米的碳化硅颗粒含量小于 10 重量%。

28. 如权利要求 21 所述的方法，其特征在于硅化是至少在 1600°C 的温度

下进行的。

29. 如权利要求 21 所述的方法，其特征在于硅化是至少在 1700°C 的温度下进行的。

30. 如权利要求 21 所述的方法，它还包括步骤 c) 在硅化步骤 b) 之前至少在 1600°C 的温度下对多孔碳化硅体进行重结晶。

说明书

耐热冲击性高的高纯硅化碳化硅

5 制造半导体器件(如集成电路)通常包括在约 250℃至超过 1200℃的温度在活性气体的存在条件下对硅晶片进行热处理的步骤。必须仔细控制这些晶片的温度和接触的气体浓度,因为最终器件常包括尺寸小于 1 微米的电路元件,而这样细的电路元件对处理晶片环境的微小变化十分灵敏。

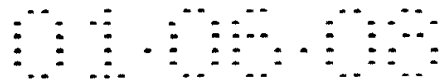
10 半导体制造工业通常使用碳化硅或硅化的碳化硅制成的水平或垂直载体作为晶片的窑具,这些载体设计成可承载大约 50 片晶片。当使用这种常规载体时,半导体制造的工艺步骤一般包括约 10-30℃/分钟的相当慢的升温速度。

但是,由于对晶片的性能和效率要求日趋严格,半导体制造工业一直在考虑采用快速热处理(RTP)晶片的技术。根据美国专利 4,978,567(Miller)报道,在 RTP 时,要在秒数量级的时间内将晶片处理环境的温度由室温升至高达约 15 1400℃。RTP 的升温速度通常为 600-6000℃/分钟的数量级。在这种极端迅速的升温条件下,材料在这种环境中的耐热冲击性是非常重要的。

Miller 公开了由未经硅化的 CVD 碳化硅制成的 RTP 晶片载体和由涂覆 CVD 碳化硅的石墨制成的载体。但是,未经硅化的 CVD 碳化硅通常成本很高,而涂覆 CVD 碳化硅的石墨制成的载体,在热膨胀系数(CTE)上明显失配,所以这种 20 复合材料耐热冲击性差。

硅化的碳化硅已被视为 RTP 系统中作为窑具的候选材料。具体地说,美国专利 5,514,439(Sibley)公开了一种 RTP 窑具,它选用硅化的碳化硅作为原料。但是,在一个采用常规晶片处理中作为窑具的市售硅化的碳化硅(Si-SiC)材料的试验中,发现在骤冷试验(此时材料周围环境的温度几乎瞬间地由 500 25 ℃下降至 0℃)后,该 Si-SiC 材料损失了 40%弯曲强度(由 261MPa 下降至 158MPa)。

发现上述硅化的碳化硅在 RTP 环境中没有优异的耐热冲击性,这并不令人惊奇。Torti 等人在“用于热发动机用途的高性能陶瓷”,ASME 84-GT-62 中描述了用活性结合法制得的另一种硅化的碳化硅材料(NC-430),据报道它具有很 30 很高的耐热冲击性。但是,Torti 等人还描述了这种 NC-430 材料的 Tc 值仅为 275℃,意味着当该材料瞬时经受仅为 275℃的温度差时,就会发生明显的强度



下降现象。Weaver 等人在“用于严酷环境的高强度碳化硅”(1973)中报道了含 95-99%的热压碳化硅材料，其耐热冲击性不好。

因此非常需要一种硅化的碳化硅材料，其耐热冲击性能使其适用于作为 RTP 用途的窑具。

5 除了更严格的耐热冲击性要求以外，半导体制造工业的另一趋势是要降低处理晶片时的金属污染程度。因此目前半导体制造工业要求采用更高纯度的材料制造窑具。

已知“转化石墨”型碳化硅具有很低的金属污染程度，所以已经在考虑从转化石墨材料制造 SiC 窑具。这种转化石墨材料的制造方法是在仔细控制的条件下将多孔石墨体置于 SiO 气体中，使石墨体中 50%的碳原子被硅原子所取代，最终制得化学计量的 β -碳化硅体。特开平 1-264969(1989, Tanso)报道了将一种由转化石墨材料制成的 30%孔隙度的 SiC 材料进行硅化至基本上完全密实，使用这种硅化的材料作为半导体晶片处理用的晶片载体。Tanso 还报道了用其方法制得的基本无孔隙的硅化产品的密度为 2.9-3.2g/cc。由于硅和碳化硅的密度各自为 2.33g/cc 和 3.21g/cc，因此 Tanso 报道的硅化的碳化硅产品看来含有 64-99 体积%碳化硅。但是，Tanso 所述的实际可行的技术似乎仅限于较低碳化硅含量的物体。具体地说，Tanso 报道了其能成功地将石墨转化成化学计量的碳化硅的原因，在于他将石墨原料体的密度限制在不超过 1.50g/cc，从而在石墨体中具有足够的孔隙通道使 SiO 气体得以充分渗透。由于遵循这个建议看来会将转化碳化硅体的密度限制在仅约 2.25g/cc，显然 Tanso 未说明怎样制造密度超过 2.25g/cc(即碳化硅含量为 70.09 体积%)的转化石墨碳化硅体，从而未进一步描述碳化硅超过 70.09 体积%的硅化碳化硅体。

一家知名的用于半导体晶片处理的转化石墨材料制造厂家提供了由转化石墨构成的密度为 2.55g/cc(即约含 80 体积%碳化硅)的多孔 β -碳化硅材料。但是，这种材料报导的室温弯曲强度(25ksi 或约 175MPa)相对较低。通常工业上适用的碳化硅扩散部件的室温弯曲强度较好至少约为 230MPa。另外，尽管已知对多孔碳化硅体进行硅化一般会提高其强度，但是上述厂家提供的说明书不主张对这种碳化硅含量为 80 体积%的多孔转化石墨材料进行硅化，因为担心会发生热膨胀失配。具体地说，根据该厂家的说明书，硅($CTE=2.5-4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$)和碳化硅($CTE=4.8 \times 10^{-6}/^{\circ}C$)之间的热膨胀系数相差太大，以致硅化后冷却时碳化硅收缩得比硅更厉害，所以在硅化后的冷却过程中以及在随后的使用热循

环过程中，在碳化硅中会产生晶粒之间结合部位的应力。因此，显然该说明书特别不主张对碳化硅含量超过 71 体积%的多孔转化石墨材料进行硅化，以免在所得的复合材料中产生使强度下降的裂缝。因此，还需要一种碳化硅含量超过 71 体积%(较好超过 75 体积%，最好至少 80 体积%)的硅化碳化硅材料，它同时
5 要具有较高的纯度和满足常规晶片载体用途需要的适当的强度，并较好具有满足将来 RTP 用途的高耐热冲击性。

本发明人不受上述说明书的束缚，成功地对碳化硅含量约为 80 体积%的多孔转化石墨碳化硅材料进行了硅化。发现如此制得的硅化碳化硅体基本上完全密实，并且室温弯曲强度(266MPa)与半导体制造工业中常作为窑具的市售 Si-
10 SiC 材料基本相等。因此，这种新的含转化石墨的硅化碳化硅体在纯度高和强度可接受这两方面满足了目前半导体制造厂家的要求。另外，鉴于多孔转化石墨碳化硅材料制造厂家说明书的前述警示，这种材料却具有工业上合适的室温强度，这是令人惊奇的。

本发明人还对该新的硅化材料进行了测定，发现在严酷的热冲击试验中它
15 基本不受影响。具体地说，在几乎瞬间使材料所处的环境温度由 500℃降至 0℃的骤冷试验后，该材料后来的 MOR 强度下降小于 10%。因此，这种含转化石墨的新的硅化的碳化硅体在高纯度和高耐热冲击性这两方面能满足将来半导体制造厂家在 RTP 用途中的要求。此外，这种材料的优良的耐冲击性是令人惊奇的，因为：

20 a) 多孔转化石墨碳化硅材料制造厂家的说明书提出了警示，具体是关于硅化的产生的热应力的警示；

b) 常规的 Si-SiC 产品不能通过 500℃热冲击试验；

c) 市售的 Si-SiC 产品与该新材料具有十分相似的室温强度和 300℃热冲击试验性能。

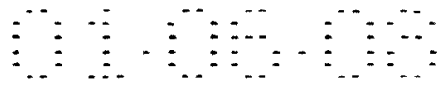
25 还发现本发明材料的高温(1300℃)弯曲强度优于市售的硅化碳化硅材料。

因此，本发明提供一种高强度、耐热冲击、高纯度硅化的碳化硅材料的制备方法，它包括下列步骤：

a) 提供碳化硅含量至少为 71 体积%的多孔转化石墨碳化硅体；

30 b) 将该多孔转化石墨碳化硅体硅化至基本上完全密实。

较好的是，步骤 a) 是如下实施的：1) 提供多孔石墨体，和 ii) 将该多孔石



墨体以这样的方式与一反应物接触，使得形成至少含 71 体积%转化石墨碳化硅的多孔转化石墨碳化硅体。

本发明还提供一种高强度、耐热冲击、高纯度硅化的碳化硅复合材料，该材料至少含有约 71 体积%具有开口孔隙的转化石墨碳化硅基质，而所述碳化硅基质的开口孔隙中填有硅。

本发明还提供一种半导体制造用的窑具部件，较好是适用于 RTP 用途形式的部件，所述部件包括上述高强度、耐热冲击、高纯度硅化的碳化硅材料。

本发明还提供一种半导体晶片制造用的窑具部件，较好是适用于 KTP 用途形式的部件，的使用方法，其中所述部件包括上述高强度、耐热冲击、高纯度硅化的碳化硅材料，所述使用方法包括：

a) 提供一种所述高强度、耐热冲击、高纯度新的硅化的碳化硅材料的窑具部件，较好是适用于 KTP 用途形式的部件；

b) 在峰值温度约为 800-1400°C (在某些实施方案中约为 1200-1400°C) 的环境中，将上述部件与用于制造半导体的活性气体接触。

在某些 RTP 实施方案中，环境温度至少以 100°C/分钟的速率(较好至少以 600°C/分钟的速率)由室温升至该峰值温度。

图 1 是现有技术的未硅化的多孔转化石墨碳化硅体的显微结构照片；

图 2 是现有技术的含有细的和粗的 α -SiC 颗粒的硅化碳化硅体的显微结构照片；

图 3 是本发明硅化的转化石墨碳化硅体的显微结构照片；

图 4 是本发明材料中和竞争性现有材料中硅凹囊的最大长度的比较图；

图 5 是本发明材料中和竞争性现有材料中硅凹囊的相对面积的比较图。

在本发明的一个制造实例中，对碳化硅含量至少为 71 体积%的市售多孔转化石墨型材料进行硅化。一种合适的市售多孔转化石墨型 SiC 材料是购自 Poco Graphite, Inc. of Decatur, TX 的 SUPERSiC[®]。这种材料是由约含 80 体积% β -SiC 的转化石墨制成的多孔 SiC。转化石墨体的 SiC 显微结构保留着石墨显微结构的一般外观，因此在种种 SiC 显微结构中它是独特的，并且是本领域技术人员很熟悉。这种材料的显微照片如图 1 所示。其显微结构的特征在于基本不存在离散的颗粒。它还比 SiC 粉末的双峰混合物制成的常规多孔碳化硅体具有更为显著的颈缩(necking)部分。与双峰碳化硅体相比，其硅凹囊的大面积区域较少。一般来说，不存在碳化硅粗颗粒、颈缩度较高、大的硅凹囊较少，

使得转化石墨体的结构比重结晶的双峰碳化硅体更均匀。较好的是，该多孔石墨原料的金属杂质总量小于 10ppm。

据信还可使用具有可接受量的连续孔隙以便硅适当渗透的任何转化石墨材料作为硅化的原料。要求转化石墨材料的孔隙度为 5-29 体积%。当材料的孔隙度小于 5 体积%时，可认为其孔隙都是闭口的，基本上难以发生硅的渗入。较好的是，材料的孔隙度为 5-25 体积%，含有 75-95 体积%的碳化硅。在该范围内，该孔隙度能容易地使硅基本上完全填充孔隙，并且碳化硅的体积含量足够大，能够形成牢固的复合材料。更好的是，材料的孔隙度为 15-25 体积%。转化石墨材料的金属杂质总量通常小于 10ppm，铁杂质的量小于 0.1ppm。

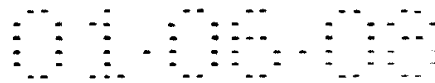
在本发明另一个制备实例中，先制得多孔的石墨体。在这个实施方案中，随后将该多孔石墨体转化成碳化硅含量至少为 71 体积%的化学计量的多孔碳化硅体。此时可以采取制造转化石墨的一些常规方法。一种制造转化石墨的已知方法描述在美国专利 4,900,531 中，该文献的说明书参考结合于此。

当转化石墨体是在低温下制得的时，可能需要在硅化前至少在 1600℃ 的温度下对该多孔石墨体进行重结晶，以便该石墨体有更多颈缩。

可按照经重结晶的多孔碳化硅体的典型硅化方法对转化石墨材料进行硅化。一些常规的方法描述在美国专利 3,951,587 中，该文献的说明书在此引为参考。例如，在一种情况下，在加热炉中靠近多孔转化石墨体的地方放置大块实心半导体级的硅，将加热炉的温度升至超过硅的熔点。此时熔融的硅通过灯芯效应渗入多孔碳化硅体而完全硅化之。在其它一些实例中，使用美国专利 4,795,673 (Frechette) 所述的硅化方法。

虽然不愿受一种理论束缚，但可以假定当在高于约 1600℃ 的温度下进行硅化时，在硅化过程中，转化石墨碳化硅显微结构会发生某种程度的重结晶，从而增强碳化硅颗粒间的结合(即颈缩)程度，形成更为牢固的材料。因此，在较好的一些实例中，将转化石墨与熔融硅接触是在至少 1600℃ (较好至少 1700℃，更好至少 1800℃) 的温度下进行，以促进缩颈的生成。

较好的是，本发明制得的硅化的碳化硅复合材料中包括转化石墨的碳化硅基质，而其孔隙基本上被硅所填充，该复合材料中至少 71 体积%为 SiC。较好的是，该复合材料中至少 75 体积%，更好至少 80 体积%为碳化硅。由于多孔转化石墨原料还必须具有足够的孔隙度以便其完全硅化，因此在较好的实例中，该复合材料包括 75-95 体积%碳化硅和 5-25 体积%硅。一个更好的实例约含 80



体积%转化石墨碳化硅。通常，硅基本上填满转化石墨碳化硅基质的孔隙，从而使复合材料的孔隙度较好不超过 4 体积%，更好小于 2 体积%，最好小于 1 体积%。换句话说，复合材料的密度至少为理论密度的 96%，较好至少为理论密度的 98%。更好至少为理论密度的 99%。

5 复合材料的碳化硅显微结构保持着多孔转化石墨碳化硅原料的一般外观，因此在碳化硅种种显微结构中它是独特的，是本领域技术人员熟知的。硅化的转化石墨结构的显微照片如图 3 所示。由于典型的石墨转化过程主要产生 β -碳化硅，因此在这种复合材料中几乎所有(即至少 90%)碳化硅通常为 β -碳化硅。已知 β -碳化硅是一种立方晶相材料，立方晶相材料一般会产生各向同性的
10 响应。相反， α -碳化硅是一种六方晶相材料，它产生的响应是较为各向异性的。由于已知硅和碳化硅之间热膨胀失配，本发明材料对这种失配的各向同性响应会减弱其中产生的应力，从而形成较高的强度。因此在较好的一些实例中，至少 90 体积%的碳化硅为 β -碳化硅。因此，在某些实例中，转化石墨碳化硅至少包含 90 重量% β -碳化硅，并且硅化步骤是在足够低的温度下进行，以防止转化
15 石墨 β -碳化硅发生明显的晶型转变，并且复合材料至少包含 90 体积%的 β -碳化硅。

 然而，预期可使用较高温度的石墨转化或硅化方法，从而将部分或全部 β -SiC 转化成 α -SiC。

 较好的是，少于 10 重量%(更好少于 5 重量%)的碳化硅是粒径大于 30 微米
20 的碳化硅颗粒。虽然不愿受理论的束缚，可以认为这种新材料优良的耐热冲击性的原因在于它基本上没有粗大的碳化硅颗粒。具体说，尽管上述 NC-430 的和市售的 Si-SiC 材料中的碳化硅中，粒径为 10-150 微米的碳化硅颗粒都约占 50 重量%，但是本发明新材料中基本上没有粒径超过 30 微米的碳化硅颗粒。可以认为，这些现有技术材料中硅和碳化硅颗粒之间热膨胀系数的明显差异使得
25 在硅化后的复合材料冷却过程中在碳化硅颗粒周围产生应力集中。但是，还可以认为粗大碳化硅颗粒产生的应力的作用范围超过细小碳化硅颗粒产生的应力作用范围。简单地说，在热应力情况下较大的碳化硅颗粒产生的应力更大。从硅化材料中消除较大的和潜在更有害的碳化硅颗粒可降低冷却产生的应力集中的最大作用范围(从而提高硅化材料的机械性能)，这一点对本发明是很关
30 键的。

 如果说消除大的碳化硅颗粒是新材料的耐热冲击性有了改善的原因，则考

考虑到市售的硅化的碳化硅材料和所述新材料之间具有基本相同的室温强度，并且常规材料在 300℃ 热冲击试验中具有明显的耐热冲击性，这个发现是令人惊奇的。具体地说，如果粗大碳化硅颗粒对室温 MOR 和热冲击特性具有很大的作用，则硅化后通过冷却产生的硅化体中还应存在明显的不均匀应力，并且这种应力会反映在室温以及 300℃ 热冲击试验的不一致结果中。仅在 500℃ 热冲击试验中出现的这些材料之间显著的性能差异就是这种效应非常细微的证明。

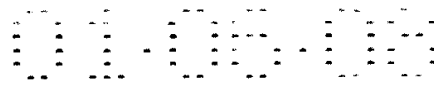
同样，如果说消除粗大碳化硅颗粒是新材料耐热冲击性有了改善的原因，则考虑到粗大颗粒常起裂缝导向器的作用能够提高陶瓷体的韧性这一人们熟的事实，这一发现是令人惊奇的。由于已知提高材料的韧性可增强其耐热冲击性，因此曾经认为消除粗大颗粒会降低材料的韧性从而降低耐热冲击性。

尽管不是最好，但是复合材料还可含有另外的碳化硅颗粒(例如含量为 1-33 体积%)，它可在硅化前渗入多孔β-碳化硅体中，或者在硅化的同时渗入多孔碳化硅体中。

测得复合材料的化学性能如下：复合材料的金属杂质的总含量(用任何常规的方法如 GDMS 或糊浆 ICP 测得)通常不超过 10ppm，较好不超过 5ppm，更好不超过 1ppm；复合材料的铁杂质含量(用 GDMS 或糊浆 ICP 测得)通常不超过 1ppm，较好不超过 0.5ppm，更好不超过 0.1ppm；复合材料的钛杂质含量(用 GDMS 或糊浆 ICP 测得)通常不超过 3ppm，较好不超过 1ppm。复合材料的铝杂质含量(用 GDMA 或糊浆 ICP 测得)通常不超过 5ppm，较好不超过 1ppm，更好不超过 0.5ppm。相比之下，常规的硅化碳化硅材料的金属杂质总含量都约为 80-100ppm，铁杂质约为 1ppm。

较好的是，在 400℃ 本发明复合材料的导热性至少为 85W/mK，在 800℃ 至少为 50W/mK。本发明材料优良的高温导热性由下表 II 证实，其中所列的数据比常规的硅化碳化硅材料约高 10-15%。硅化的转化石墨材料导热性较高可能是其优良的 500℃ 耐热冲击性的原因。当一种材料受到热冲击时，其经受能力部分地取决于其快速散热，从而将其内部温度梯度降至最低的能力。可能是本发明材料导热性高，能使之更快更均匀地散热，从而将通常与热冲击破裂有关的产生应力的温度梯度降至最小。

但是，还注意到尽管本发明材料的导热性高于市售的硅化材料的导热性，但是它仅高出约 10-15%。因此，估计这种导热性适度较高的实际效果是轻微的，并且仅在 10-15% 差异是关键的情况下才会呈现效果。例如，尽管这种



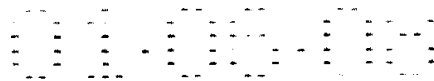
导热性 10-15%差异在 300℃热冲击试验中不呈现耐热冲击性的差异(见表 I)，但是在 500℃热冲击试验中却产生巨大的差异。由本发明材料与市售的硅化材料在 300℃热冲击试验中明显相似的性能本应预料在高温试验中结果也会相似，因此本发明材料在 500℃的较为优良的耐热冲击性是令人惊奇的。

5 如上所述，本发明材料优良的导热性由表 II 可看出，它比市售的硅化碳化硅高约 10-15%。由于碳化硅的导热性明显高于硅(高近一个数量级)，因此硅化的碳化硅体中的热传导显然主要是通过碳化硅相进行的。但是由于本发明材料和市售材料均约含 80 体积%碳化硅，因此难以仅根据碳化硅含量上的差异来说明这两种材料之间的导热性差异。倒是可以认为本发明材料优良的导热性归
10 因于其碳化硅相(与常规的碳化硅材料相比)较高的连通性。本发明材料的分析表明，在其整个显微结构中碳化硅相是相当连续的。换句话说。碳化硅相的“脉管”相对较粗并且均匀。相反，市售的硅化碳化硅材料主要特征在于其粗大的碳化硅颗粒通过较小的重结晶的碳化硅颗粒部分地相互连接，其宽度没有本发明石墨转化材料的脉管直径那么粗。换言之，市售材料的缩颈程度较低。因此，
15 热量更容易通过本发明材料传导，因为其粗细均匀的碳化硅脉管不存在市售材料中那么多热阻缩颈。

这两种材料显微结构有限的定量分析提供的信息与上述假设完全一致。在一项显微镜观察中，离散的一个个硅凹囊的每一个，其最大长度用抛光样品的显微结构 2-D 分析来表征。可以认为最大长度长表示硅凹囊连通性大，因而碳化硅相的连通性小，而碳化硅相的连通性对于热传导是重要的。本发明材料的
20 最大长度值(与硅化的市售材料相比)如图 4 所示。图 4 表示本发明 65-75%的硅凹囊其最大长度小于 10 微米。而常规材料中最大长度小于 10 微米的硅凹囊不超过 55%。因此，在本发明较好的实例中，本发明材料中至少 60%的硅凹囊其最大长度小于 10 微米。

25 复合材料的机械性能如下：复合材料的室温 4 点弯曲强度通常至少约为 230MPa，较好至少约 250MPa。在 1300℃的 4 点弯曲强度至少约 200MPa，较好至少约 220MPa。在 500℃的耐热冲击性(用冰水从约 500℃骤冷后，测量其室温强度来表示)通常至少为其骤冷试验前强度的 80%(较好至少 90%)，通常至少为约 230MPa，较好至少为 250MPa。

30 由于多孔转化石墨基质的特征在于显微结构较为均匀(即没有分散的颗粒，基本没有粗大的颗粒，大的硅凹囊也少)，因此形成的“转化石墨”型碳



化硅基质同样具有类似的均匀特征。

本发明材料具有优良的耐热冲击性，另一个原因在于其较高的均匀性。简单地说，与不均匀的材料相比，具有均匀结构的复合材料能更好地传导热量并适应应力。在这方面，发现本发明材料具有粗细均匀的脉管和小的硅凹囊。而市售的硅化材料具有细的碳化硅瓶颈和大的硅凹囊。

这两种材料进一步显微结构定量分析的结果与上述看法再次一致。在另一项显微镜观察中，测定了各个硅凹囊的面积。可以认为，较小面积的窄单峰分布是良好分散的硅相的特征。如图 5 所示，本发明材料的平均凹囊面积小于市售硅化材料的平均凹囊面积。该图显示 55-65%的本发明硅凹囊的面积小于 $20\mu\text{m}^2$ 。而市售材料中仅约 45%的硅凹囊的面积小于 $20\mu\text{m}^2$ 。因此，在本发明的较好实例中，至少 50%的硅凹囊面积小于 $20\mu\text{m}^2$ 。另外，凹囊面积的分布更窄（初始斜率更陡），表明本发明材料的均匀性更高。

较好的是，本发明复合材料的热膨胀系数不超过 $5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ，较好不超过 $4.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。本发明材料的热膨胀系数明显低于市售硅化材料的热膨胀系数（参见表 II）。由于热循环过程中较低的热膨胀系数产生的应力较小，因此可以认为本发明材料较低的热膨胀系数在其明显优良的高温操作性能中产生了作用。

由于本发明复合材料具有高纯度、良好的室温强度和良好的高温强度，因此它适合作为窑具材料，用于常规的半导体晶片制造中。所用的部件形式通常包括水平晶片舟、垂直架、处理炉管和操作的叶板。由于本发明复合材料还具有优良的耐热冲击性，因此它是用于快速热处理用途的理想候选材料。在这种用途中，该复合材料可作为 RTP 处理用的部件（如钟罩室和晶片接受器）的结构材料。在一些处理效果好的 RTP 用途中，温度以至少 $150^\circ\text{C}/\text{分钟}$ ，较好至少约 $600^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率上升。在一些 RTP 用途中，温度以至少 $100^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率冷却。在一些使用快速升温加热炉的用途中，温度以 $40-100^\circ\text{C}/\text{分钟}$ ，较好 $60-100^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率上升。

实施例 1

将一部分由 20%孔隙度的“转化石墨”型碳化硅材料制成的市售晶片舟置于一个硅化的碳化硅槽中，并在该槽中填入一些电子级硅块。随后将该舟、硅和槽一起置于一个感应炉中，加热至约 1850°C 。冷却后，对硅化制品喷砂除去



过量的硅。

随后对该硅化制品进行一系列常规的机械试验，包括室温 4 点弯曲强度、1300°C 4 点弯曲强度、300°C 耐热冲击性、500°C 耐热冲击性。热冲击试验是如下进行的：在一加热炉中将制品加热至试验温度，取出制品立即在约 1 秒钟内投入一桶约 0°C 的水中骤冷之。

还测定了这些制品的其它性质，包括热扩散率、热膨胀系数。热膨胀系数是用常规膨胀计测得的。热扩散率是用激光闪烁技术测得的。还用差示扫描量热法测量了材料的比热。随后通过如此得到的热扩散率和比热值得到材料的导热率。

10 最后，将硅化材料的小片固定并抛光，制得的样品进行显微结构的定量分析。在两块样品小片上进行一系列图像分析测量。

这些试验的结果列于下表 I 和 II、图 3-5 和上文中。

比较例 1

15 取一种硅化的 CRYSTAR 试样，它是一种约含 80 体积% SiC 的硅化碳化硅材料，购自 Norton Electronics, Worcester, Massachusetts. 对该试样进行如实施例 1 相同的试验。结果以同样的方式给出。

由表 1 可见，该比较例试样具有与本发明基本相同的密度和室温强度以及 300°C 耐热冲击性，但是其 500°C 耐冲击性和 1300°C 弯曲强度很差。

20

比较例 2

取一种多孔 SUPERSIC® 试样，它是一种约含 80 体积% SiC 的转化石墨碳化硅材料，购自 Poco Graphite, Inc. of Decatur, Texas. 对该试样进行与实施例 1 相同的试验。结果列于下表 1。在几乎所有机械试验中该材料的强度都

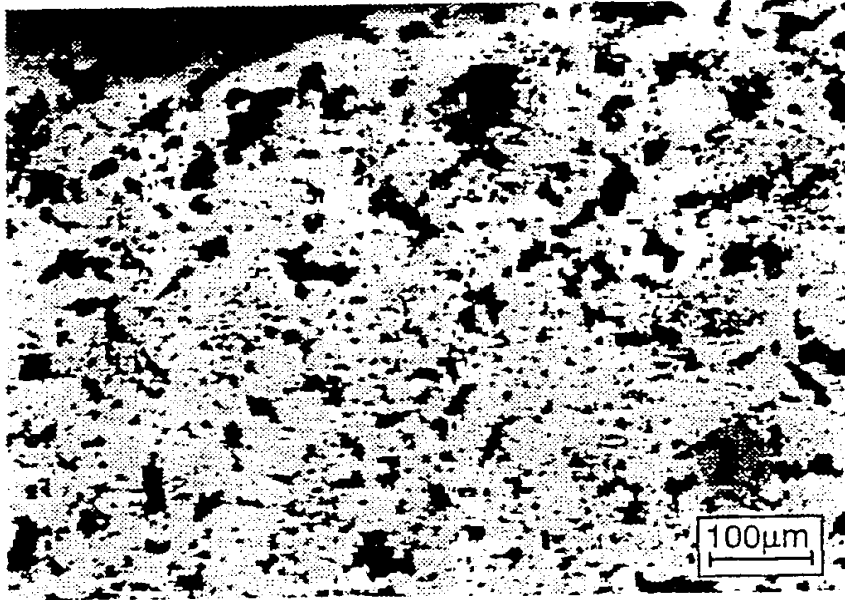
25 差。

表 I

| 材料 | 22°C的 4 点 弯曲强度 (g/cc) | 22°C的 4 点 弯曲强度 (MPa) | 1300°C的 4 点 弯曲强度 (MPa) | 300°C的 耐热冲击性 (MPa) | 500°C的 耐热冲击性 (MPa) |
|-----------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 实施例 1 (硅化的转化石墨) | 3.04 | 266 | 221 | 294 | 269 |
| 比较例 1 (市售的硅化SiC材料) | 3.02 | 261 | 194 | 260 | 158 |
| 比较例 2 (未硅化的转化石墨) | 2.63 | 208 | 180 | 195 | 77 |

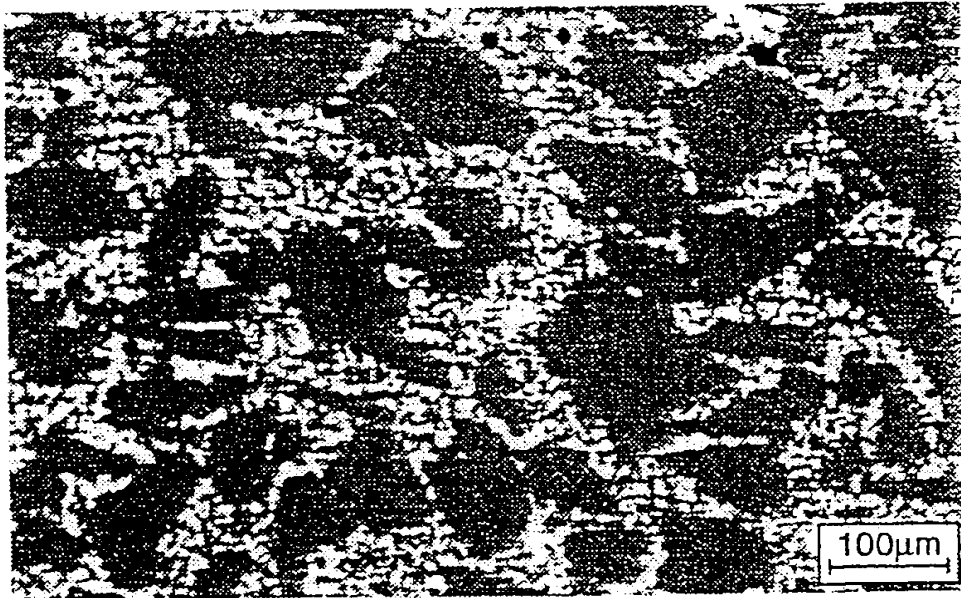
表 II

| | 热膨胀 系数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | 热导率(W/mK) | | | |
|-----------------------|--|-----------|-------|-------|--------|
| | | 22°C | 400°C | 800°C | 1300°C |
| 实施例 1 (硅化的转化石墨) | 4.6 | 223 | 88 | 53 | 36 |
| 比较例 1 (市售的硅化SiC材料) | 5.1 | 222 | 80 | 46 | 31 |
| 比较例 2 (未硅化的转化石墨) | 4.6 | 172 | 69 | 42 | 30 |



现有技术

图 1



现有技术

图 2

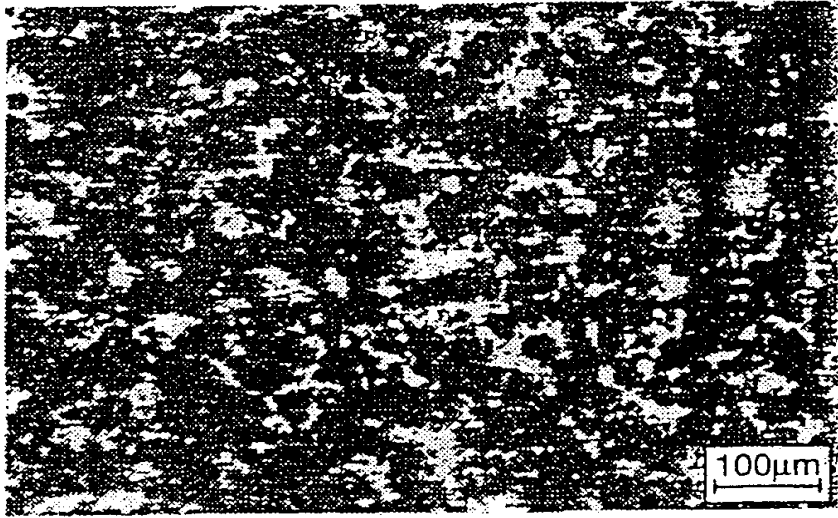


图 3

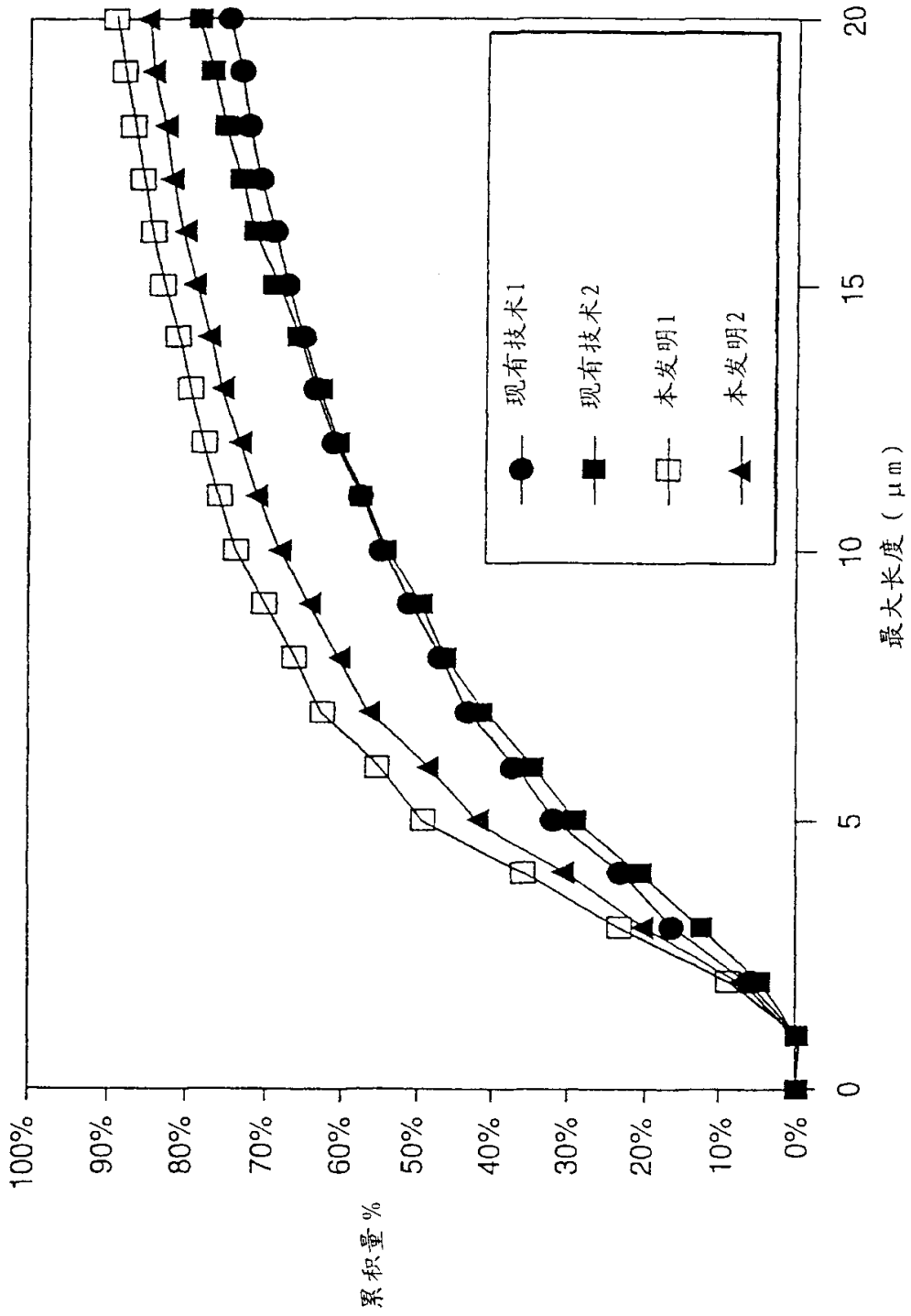


图 4

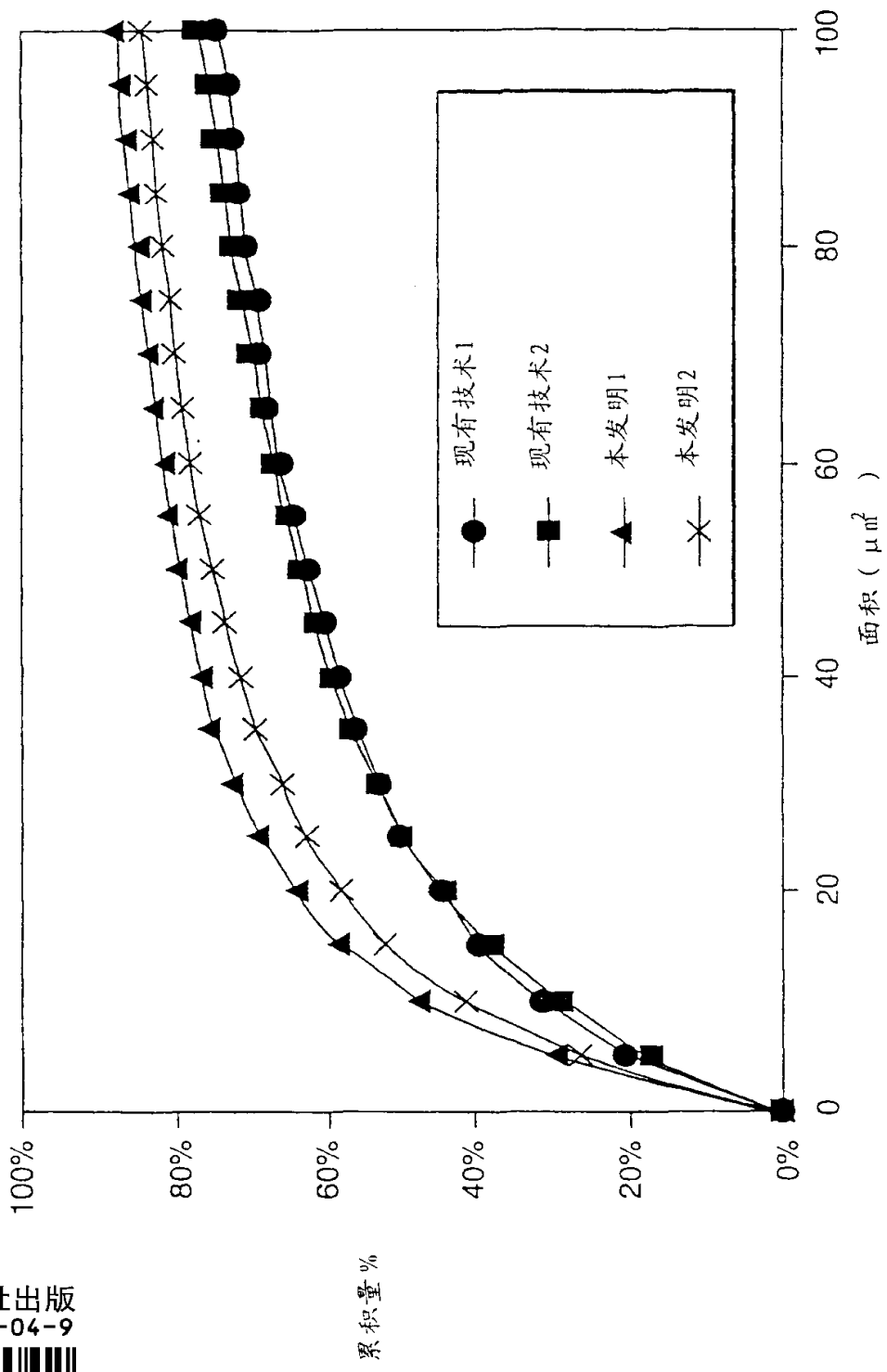
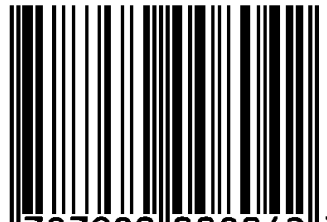


图 5

知识产权出版社出版
ISBN 7-980008-04-9



9 787980 008042 >