

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 31/36 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810016665.6

[43] 公开日 2008年11月12日

[11] 公开号 CN 101302011A

[22] 申请日 2008.6.4
[21] 申请号 200810016665.6
[71] 申请人 山东大学
地址 250061 山东省济南市历下区经十路73号
[72] 发明人 胡小波 宁丽娜 李娟 王英民 徐现刚

[74] 专利代理机构 济南圣达专利商标事务所有限公司
代理人 王书刚

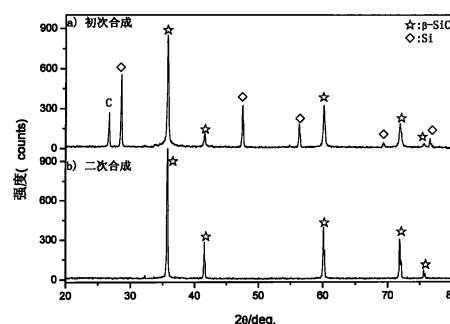
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

[54] 发明名称

用于半导体单晶生长的高纯碳化硅粉的人工合成方法

[57] 摘要

本发明提供了一种用于半导体单晶生长的高纯碳化硅粉的人工合成方法，包括以下步骤：(1)按摩尔比1:1的比例取Si粉和C粉；(2)将所取Si粉和C粉混合均匀后放入坩埚中，将坩埚置于中频感应加热炉中，对生长室抽真空，将温度升高至1000℃；向生长室中充入高纯氩气、氮气或者氩气和氢气的混合物，加热至合成温度1500℃，保持一定的反应时间后降至室温；(3)将一次合成中所得产物粉末混合均匀，在1600℃到2000℃二次合成温度，合成时间2小时-10小时，降至室温即可得到适于半导体SiC单晶生长的高纯SiC粉料。本发明采用二次合成法，不仅可以使初次合成时剩余的Si和C单质完全反应，且有效去除Si粉和C粉中携带的大部分杂质元素。



1. 一种用于半导体单晶生长的高纯碳化硅粉的人工合成方法，其特征在于，包括以下步骤：
 - (1) 按摩尔比 1: 1 的比例取 Si 粉和 C 粉，两者的纯度均大于 99.998%，粒度均小于 500 μm ；
 - (2) 初次合成：将所取 Si 粉和 C 粉混合均匀后放入坩埚中，然后将坩埚置于中频感应加热炉中，对加热炉的生长室抽真空，除去生长室中的氧气和氮气，同时将温度升高至 1000 $^{\circ}\text{C}$ ；然后向生长室中充入高纯氩气、氦气或氩气和氢气的混合气体，氩气、氦气、氢气的纯度均大于 99.999%，加热至合成温度 1500 $^{\circ}\text{C}$ ，保持反应时间 15 分钟，而后降至室温，将反应后的产物中大于 1 厘米的团聚物研成小于 1mm 的粉末；
 - (3) 二次合成：将一次合成中所得产物粉末混合均匀，重新放入坩埚中，将坩埚置于中频感应加热炉中，对加热炉的生长室抽真空，同时将温度升高至 1000 $^{\circ}\text{C}$ ；然后向生长室充入纯度均大于 99.999% 的高纯氩气、氢气或两者的混合气体，加热至合成温度 1600 $^{\circ}\text{C}$ 到 2000 $^{\circ}\text{C}$ ，合成时间为 2 小时-10 小时，而后降至室温，即可得到适于半导体 SiC 单晶生长的高纯 SiC 粉料。
2. 根据权利要求 1 所述的用于半导体单晶生长的高纯碳化硅粉的人工合成方法，其特征在于，所述步骤 (2) 或 (3) 中向中频感应加热炉生长室中充入氩气和氢气的混合气体时，氩气与氢气的体积比为 90: 10。

用于半导体单晶生长的高纯碳化硅粉的人工合成方法

技术领域

本发明涉及一种用于半导体单晶生长的高纯碳化硅粉的人工合成方法，属于碳化硅粉料合成技术领域。

背景技术

碳化硅单晶因其具有禁带宽度大、击穿电场高、热导率大、电子饱和漂移速度高、介电常数小、抗辐射能力强、良好的化学稳定性等独特的特性，在显示、存储、探测等光电子器件和高温、高频、大功率电子器件领域有广阔的应用前景，在单晶衬底、同质外延半导体薄膜和器件工艺等方面发展迅速，是最理想的第三代半导体之一。半绝缘碳化硅在高频下有低的介电损耗，使得它在作为基于宽带隙半导体（例如 SiC、GaN）的高温、大功率、高频电子器件和传感器的单晶衬底上有很大的优势。SiC 粉料的纯度在升华法生长半导体 SiC 单晶时起很重要的作用，直接影响生长单晶的结晶质量和电学性质。

SiC 粉料合成的方法主要有三种：有机合成法、自蔓延法和 Acheson 法。有机合成法主要用于制备纳米级 SiC 粉，合成的原料中有多种杂质元素，虽然通过后续处理可以得到杂质含量在 1ppm 以下的高纯 SiC 粉料，但后续处理过程复杂，微粉收集困难，不适合大量生产使用。高温自蔓延方法是利用物质反应热的自传导作用，使物质之间发生化学反应，在极短时间内形成化合物的高温合成反应。由于 Si 和 C 之间的反应是弱放热反应，在使用自蔓延方法合成时为了保证反应持续进行所需的热量，要在其中加入其它的添加剂。《硅酸盐学报》在 1998 年第 26 卷第 2 期发表的《预热自蔓延合成 SiC 粉末机理的研究》中采用自蔓延方法合成了 β -SiC 粉末，利用 SiO₂ 与 Mg 之间的放热反应来弥补热量不足，但这无疑引入了金属杂质 Mg 和 O 元素，同时采用了氮气作为载气，氮作为杂质进入合成产物中，对生长晶体的电学性质有重要影响，且反应不均匀，有 Si 单质剩余。

目前工业上合成 SiC 粉料主要使用 Acheson 法，此法为 1893 年法国化学家 E. G. Acheson 发明。Acheson 法是在高温、强电场作用下，SiO₂ 被 C 还原，首先生成 β -SiC，高温下转变成 α -SiC。这种方法合成的 SiC 粉末氧化物含量达 1wt%，存在坚硬固体结块，需要粉碎、酸洗等工序，使得杂质含量较高，其纯度无法达到生长半导体单晶的水平。

发明内容

本发明针对传统 Acheson 法合成 SiC 粉料存在的不足，提供一种能够得到高产率的用于半导体单晶生长的高纯碳化硅粉的人工合成方法。

本发明的高纯碳化硅粉的人工合成方法，包括以下步骤：

(1) 按摩尔比 1:1 的比例取 Si 粉和 C 粉，两者的纯度均大于 99.998%，粒度均小于 500 μ m；

(2) 初次合成：将所取 Si 粉和 C 粉混合均匀后放入坩埚中，然后将坩埚置于中频感应加热炉中，对加热炉的生长室抽真空，除去生长室中的氧气和氮气，同时将温度升高至 1000 $^{\circ}$ C；然后向生长室中充入高纯氩气、氮气或氩气和氢气的混合气体，氩气、氮气、氢气的纯度均大于 99.999%，加热至合成温度 1500 $^{\circ}$ C，保持反应时间 15 分钟，而后降至室温，将反应后的产物中大于 1 厘米的团聚物研成小于 1mm 的粉末；

(3) 二次合成：将一次合成中所得产物粉末混合均匀，重新放入坩埚中，将坩埚置于中频感应加热炉中，对加热炉的生长室抽真空，同时将温度升高至 1000℃；然后向生长室充入纯度均大于 99.999% 的高纯氩气、氮气或氩气和氢气的混合气体，加热至合成温度 1600℃ 到 2000℃，合成时间为 2 小时-10 小时，而后降至室温，即可得到适于半导体 SiC 单晶生长的高纯 SiC 粉料。

步骤 (2) 或 (3) 中向中频感应加热炉生长室中充入氩气和氢气的混合气体时，氩气与氢气的体积比为 90:10。

由于 Si 和 C 反应为弱放热反应，自身反应的热量无法维持反应的进行，因此采用了持续加热的方法使反应持续进行。

本发明采用两次合成法，克服了一次合成反应不完全、不均匀的缺点，不仅可以使初次合成时剩余的 Si 和 C 单质完全反应，且可以采用二次合成时的高温有效去除 Si 粉和 C 粉中携带的大部分杂质元素。在一次合成时大部分的 Si 和 C 都已经反应生成了 SiC，不会导致高温 Si 的损失，在保证合成产率的基础上，使合成粉料的纯度得到了提高，杂质浓度比原料中的要低。

附图说明

附图是实施例 1 中初次合成和二次合成产物的 XRD 图。

具体实施方式

实施例 1

(1) 按摩尔比 1:1 取 C 粉和 Si 粉，其中 C 粉纯度大于 99.998%，粒度小于 500 μm ，Si 粉纯度大于 99.998%，粒度小于 500 μm ；

(2) 进行初次合成，将所取 C 粉和 Si 粉混合均匀后放入坩埚中，将坩埚置于中频感应加热生长炉中；对生长室抽真空，同时将温度升高至 1000℃；然后向生长室充入纯度大于 99.999% 的高纯氩气，加热至 1500℃，保持 15 分钟，而后降至室温；将反应后的产物中大于 1 厘米的团聚物使用高纯石墨研钵研成小于 1mm 的粉末，此团聚物很疏松，不会由于研磨引入其它金属杂质；

(3) 进行二次合成，将一次合成中所得产物粉末混合均匀，重新放入坩埚中，将坩埚置于中频感应加热的生长炉中；对生长室抽真空，同时将温度升高至 1000℃；然后向生长室充入纯度大于 99.999% 的高纯氩气，合成温度加热至 1600℃，合成时间为 10 小时，而后降至室温，得到粒度小于 20 μm 的适于半导体 SiC 单晶生长的高纯 β 相 SiC 粉料。

采用粉末衍射法 (XRD) 对初次合成和二次合成产物进行物相分析，得到 XRD 图如附图所示。初次合成粉末有 Si 和 C 单质剩余，通过二次合成使反应完全。

实施例 2

本实施例与实施例 1 的不同之处在于两次合成时向中频感应加热生长炉的生长室中充入的均是氩气与氢气的混合气体，氩气与氢气的体积比为 90:10，氩气与氢气的纯度均大于 99.999%。最后得到粒度小于 20 μm 的适于半导体 SiC 单晶生长的高纯 β 相 SiC 粉料。

实施例 3

本实施例与实施例 1 的不同之处在于步骤 (3) 的二次合成中是将合成温度加热至 1800℃，合成时间为 5 小时，得到粒度小于 20 μm 的适于半导体 SiC 单晶生长的高纯 α 相 SiC 粉料。

实施例 4

本实施例与实施例 1 的不同之处在于步骤 (2) 的初次合成中向中频感应加热生长炉的生长室中充入的是纯度大于 99.999% 的高纯氢气, 步骤 (3) 的二次合成中向中频感应加热生长炉的生长室中充入的是纯度大于 99.999% 的高纯氢气, 并且将步骤 (3) 中的合成温度加热至 2000°C, 合成时间为 2 小时, 得到粒度 100 μm -200 μm 的适于半导体 SiC 单晶生长的高纯 α 相 SiC 粉料。并对合成后的产物进行了杂质分析, 下表给出了 GDMS 分析本实施例合成的 SiC 粉杂质含量:

| | 元素/质量 ppm | | | | | | |
|------|-----------|------|-------|-------|-------|-------|-----|
| | B | Al | Fe | Mg | V | Ni | S |
| 硅粉 | 0.3 | 0.5 | 3 | 0.1 | <0.05 | <0.3 | 0.9 |
| 碳粉 | 0.13 | 2.1 | 1.2 | 0.35 | 1.0 | 2.3 | 9.5 |
| 合成粉料 | 0.34 | 0.32 | <0.05 | <0.05 | 0.35 | <0.01 | 2.1 |

