

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0415-04

升华法生长大直径的 SiC 单晶^①

李娟, 胡小波, 王丽, 李现祥, 韩荣江, 董捷, 姜守振, 徐现刚, 王继扬, 蒋民华
(山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘要: 采用高纯 Si 粉和 C 粉在适宜的温度和压力下合成了多晶 SiC 粉末, 在此基础上采用升华法在低压高温下条件下生长了大直径 6H-SiC 单晶, 并根据热力学理论分析了 SiC 的分解。结果表明, 在 2 300 °C 附近的生长温度下, Si, Si₂C, SiC₂ 是 Si-C 热力学平衡下的主要物种, 其平衡分压比同组分的 SiC 物种高出 3 个量级, 因而是升华过程中的主要物种, 其质量传输过程直接决定 SiC 的生长。另外, 采用光学显微镜观察 SiC 单晶中的生长缺陷, 分析了缺陷成因, 提出了碳的包裹体是微管缺陷的重要来源, 而调制掺氮可以抑制部分微管在[0001]方向上的延伸, 并在此分析基础上调整生长参数, 生长出了高质量的 6H-SiC 单晶。

关键词: 升华法; SiC; 微管

Growth of large diameter SiC crystal by sublimation method

LI Juan, HU Xiao-bo, WANG li, LI Xian-xiang, HAN Rong-jiang, DONG Jie,
JIANG Shou-zhen, XU Xian-gang, WANG Ji-yang, JIANG Min-hua
(State Key Laboratory of Crystal Material, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: SiC powder was synthesized by using Si and C powder at favorable temperature and pressure. Then silicon carbide crystal was grown by the sublimation method under a low pressure and high temperature region. The decomposition reaction of SiC was simulated according to the thermodynamic theory. The result shows that the dominating species under thermodynamic equilibrium are Si, SiC₂ and Si₂C at about 2 300 °C. The equilibrium partial pressures of these three species are three magnitude degrees higher than those of the other species. Therefore, they are the main species during the sublimation process, and their mass flow determines the growth process. Furthermore, crystal defects were observed by optical microscopy. Carbon inclusions are the important origin of micropipes. It was found that the propagation of micropipes along the growth direction could be interrupted by modulation nitrogen doping. 6H-SiC of good quality is obtained after optimizing growth parameters.

Key words: sublimation method; SiC; micropipe

SiC 是一种重要的半导体材料, 常被称为第三代或高温半导体材料, 它具有优良的热学、电学、力学和化学性质, 不但可以用作基于 GaN 蓝色发光二极管的衬底材料, 同时又是制作高温、高频、大功率电子器件的最佳材料之一。早在 50 多年前, 肖特基就指出 SiC 是理想的半导体材料, 但由于当时技术的限制和 SiC 单晶生长的困难, SiC 作为半导体材料的应用进展缓慢。20 世纪 90 年代以来, 各国竞相投入大量的人力、物力进行 SiC 单晶的研究和产业化工作, 发展迅速。我国也在国家重大计

划中进行了 SiC 单晶的生长研究, 也取得一定成绩, 但是至今大直径、可重复的单晶生长一直没有得到解决。本文报道了在 SiC 单晶生长方面取得的最新进展。

1 热力学分析

气相传输法生长 SiC 单晶过程中热力学是非常关键的问题, 它对于能否建立一个实用可行的生长

① 基金项目: 国家“八六三”计划资助项目(2001AA311080); 国家自然科学基金资助项目(60025409)

作者简介: 李娟(1980-), 硕士。

通讯作者: 李娟; 电话: 13791031540

理论模型对 SiC 材料的有效生长起着重要的指导作用。热力学主要是利用反应吉布斯自由能最小原理,研究在一定温度下 Si-C 体系各物种的平衡反应。在 Si-C 体系中包含了许多气相物种,已知道的有 Si, Si₂, Si₃, C, C₂, C₃, C₄, C₅, SiC, Si₂C 和 SiC₂ 等。根据获得各物质的热力学数据和热力学公式^[1, 2],可求得体系各物质的分压,如图 1 所示^[3]。

由图中可以看出, Si-C 体系中,以 Si, SiC₂ 和 Si₂C 为主要物种,其平衡分压比同组分的 SiC 物种高出 3 个量级,因此它们是升华过程中的主要物种,而其质量传输直接决定 SiC 的生长。由此可以得出, SiC 的升华过程并不是简单的物理过程,还包括复杂的化学变化。

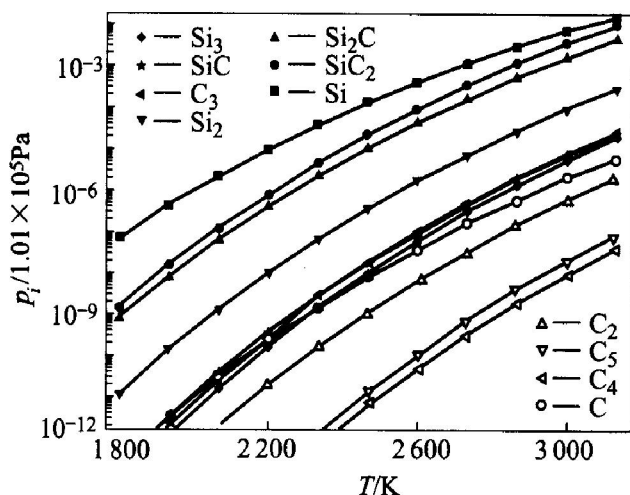


图 1 热力学理论分析 SiC 体系在高温下的平衡物种

2 SiC 粉料的合成

合成料使用的设备是德国 Linn 公司生产的高温晶体生长炉。合成 SiC 粉末的原料是高纯硅粉和超细碳粉。合成过程中温度控制在 1 600~2 000 °C 下,生长室压力控制在 $0.5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^5$ Pa 下。通过调整 Si 粉和 C 粉的摩尔比、生长温度、压力等进行试验,优化实验参数。炉次(1030)合成的 SiC 粉末为黄绿色,粒度均匀且粉料疏松。图 2 所示为 SiC 粉末的 X 射线衍射图。结构分析表明,合成的粉末为 3C-SiC,在图中进行了指标化,括号中为 3C-SiC 晶面指数,后面的 C 代表立方相 SiC。由图可见,合成的 SiC 粉结晶很好,没有 Si 和其他的杂

质峰,为生长高质量的 SiC 单晶奠定了基础。

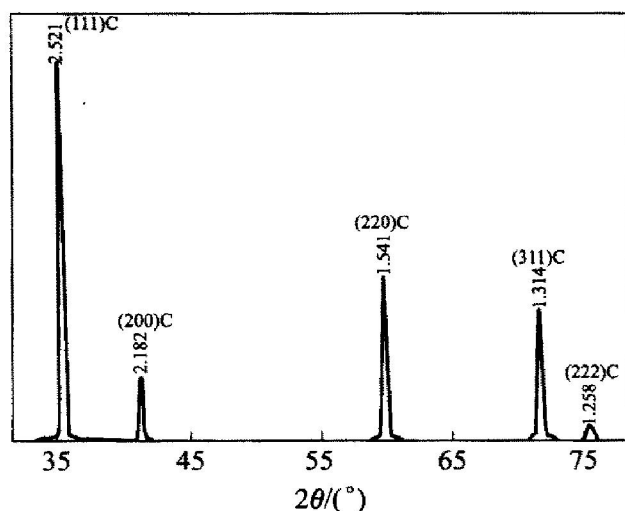


图 2 炉次(1030)合成的 SiC 粉末的 X 射线衍射谱

3 单晶的生长

SiC 单晶生长条件苛刻,且又无法实时监控,给晶体生长过程的重复性和稳定性带来很大困难。德国 Linn 公司生产的高温晶体生长炉的温度、压力可精确控制,生长过程可由计算机控制,保证了重复性,为生长高质量的晶体提供了良好的实验平台。在解决了原料合成、坩埚设计和温场分布等基本问题后,成功地生长出了可用来加工两英寸的大直径 6H-SiC 单晶。生长过程中,生长室压力控制在 $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^4$ Pa,生长温度为 2 150~2 250 °C,温度梯度控制在 30~50 °C^[4]。在 Ar 气氛中,经 100 h 的生长,可获得厚度为 15~25 mm 的 6H-SiC 单晶,原生晶体表面光亮,中心的生长面清晰可见,生长台阶平整光滑、交替有序,如图 3 所示,切割后的晶片有较高的透明度。利用光学显微镜对晶片的质量进行了初步评估,发现微管密度小于每平方米 100 个。

4 缺陷分析

在 SiC 晶体中存在缺陷的种类有很多,如微管、六角空洞、夹杂相、位错、小角晶界等^[5, 6]。SiC 晶体作为器件用,最严重的缺陷是微管缺陷,如高压二极管的反向偏压的失效就是源于微管。将晶体平行于[0001]方向(即晶体的生长方向)切割抛

光, 在光学显微镜的透射模式下观察 SiC 晶体中的缺陷。除了籽晶的质量对 SiC 晶体的质量有很大影响外, 生长过程中的夹杂相(如碳的包裹体和硅滴等)是微管缺陷的重要来源^[7-9]。由图 4 可以看出, 微管并不起源于籽晶, 而起源于碳的包裹体, 碳的包裹体的尺寸一般在 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 之间, 通常具有不规则的形状, 而且在轴向和径向具有不均匀的分布密度, 其浓度与生长温度及籽晶与料的距离密切相关^[10]。另外, 微管在生长过程中是形成、移动、聚集、分离、复合和有时也伴随其浓度减小的过程, 这些过程更多地是由生长动力学控制, 而不是平衡热力学控制, 且微管的分离过程只出现于生长过程^[11]。通过实验, 发现生长过程中掺氮可以抑制部分微管在 $[0001]$ 方向上的延伸, 由图 5 和图 6 可见, 掺氮条纹可将部分微管挡住。通过分析缺陷成因, 调整了各个生长参数, 得到可用来加工成两英寸晶片的 n 型 6H-SiC 单晶, 如图 7 所示, 且结果可以稳定重复。

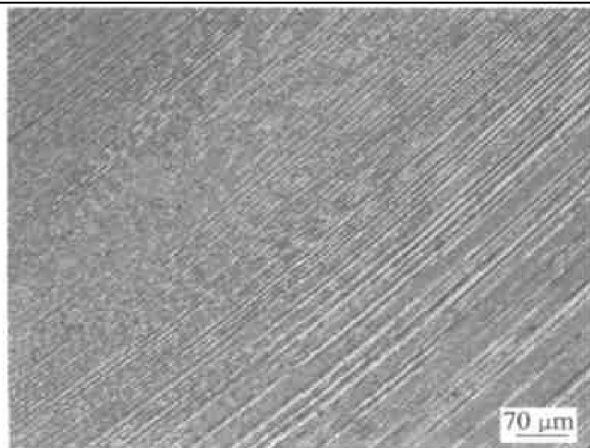


图 3 炉次(2024) 6H-SiC 单晶生长表面的台阶

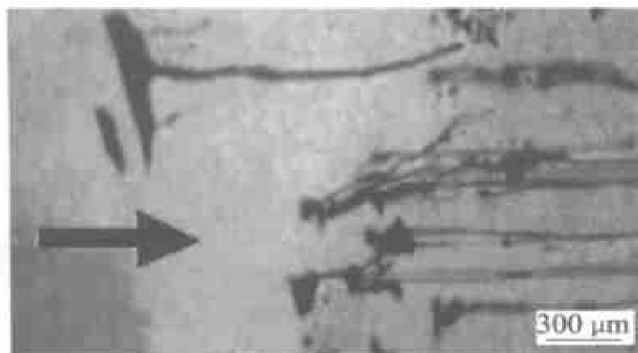


图 4 起源于碳的包裹体的微管缺陷

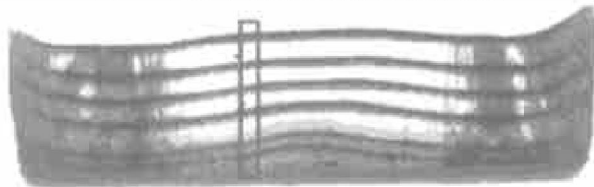


图 5 平行于 $[0001]$ 方向切割的氮掺杂的 6H-SiC 单晶片



图 6 氮掺杂抑制微管延伸
(为图 5 方框区域的光学显微照片)

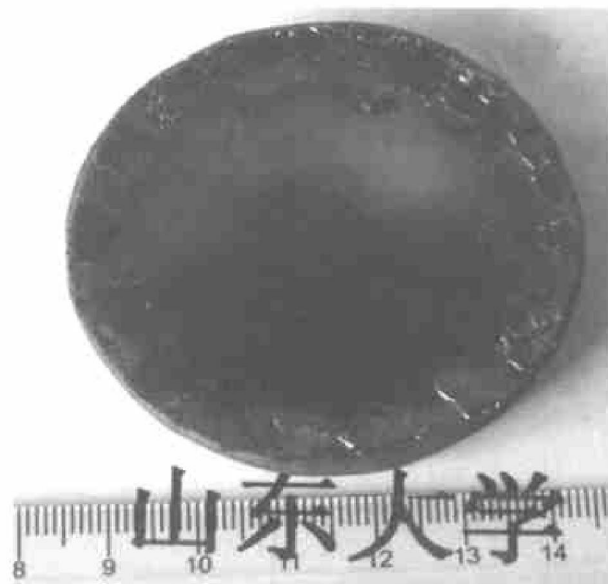


图 7 炉次(2030)生长的 n 型 6H-SiC 晶棒

5 结论

对 SiC 单晶生长过程中的热力学分析表明, 决定 SiC 生长的主要是 Si, Si_2C , SiC_2 3 种主要物种的质量传输过程。通过光学显微镜分析缺陷形成原因可知, 碳的包裹体是微管的主要来源, 交替氮掺杂可以抑制部分微管的延伸。通过优化工艺参数, 得到可用来加工成两英寸晶片的 n 型 6H-SiC 单晶, 工艺重复性好。

参考文献

- [1] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- [2] Chase M W J. NIST-JANAF Thermochemical Tables[J]. J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph, 1998, 9: 1 - 1951.
- [3] 刘 茜. SiC 单晶生长的探索[D]. 济南: 山东大学, 2003, 17.
- [4] 徐现刚, 胡小波, 王继扬, 等. 大直径 6H-SiC 单晶的生长[J]. 人工晶体学报, 2003, 32: 540.

- [5] Sasaki M, Nishio Y, Nishino S, et al. Defect Formation Mechanism of Bulk SiC [J]. Materials Science Forum, 1998, 264 - 268(1): 41 - 44.
- [6] Tuominen M, Ellison A, Tuomi T, et al. Nature and occurrence of defects in 6H-SiC Lely crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 225 (1): 23 - 33.
- [7] Tuominen M, Yakimova R, Glass R, C, et al. Defect analysis in Lely-grown 6H SiC [J]. Journal of Crystal Growth, 1996, 165(3): 233 - 244.
- [8] Roland R, Etienne P, Mikael A, et al. Defects in sublimation-grown SiC bulk crystals [J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2002, 14(18): 13 009 - 13 018.
- [9] Jun J, Noboru O, Masatoshi K. Structural defects in α -SiC single crystals grown by the modified Lely method [J]. J Cryst Growth, 1996, 167(3 - 4): 596 - 606.
- [10] Yakimova R, Syvajarvi M, Jacobson H, et al. Process induced extended defects in SiC grown via sublimation [A]. Proceedings of Materials Research Society Symposium [C]. Boston, MA: Material research society, 2002. 187 - 198.
- [11] Rost H J, Dolle J, Doerschel J, et al. Growth related distribution of secondary phase inclusions in 6H-SiC single crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 225(2 - 4): 317 - 321.
- [12] Noboru N, Masakazu K, Tatsuo F, et al. Surface step model for micropipe formation [J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 226(2 - 3): 254 - 260.

(编辑 李艳红)