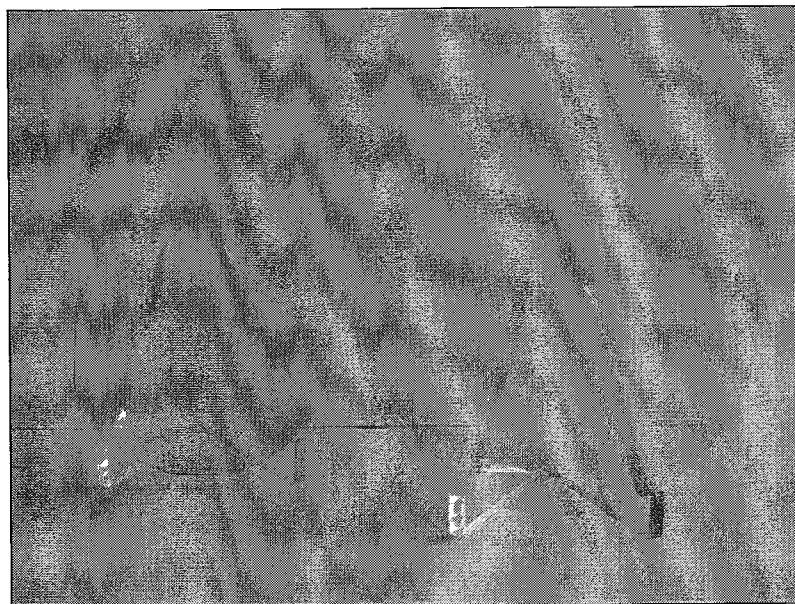
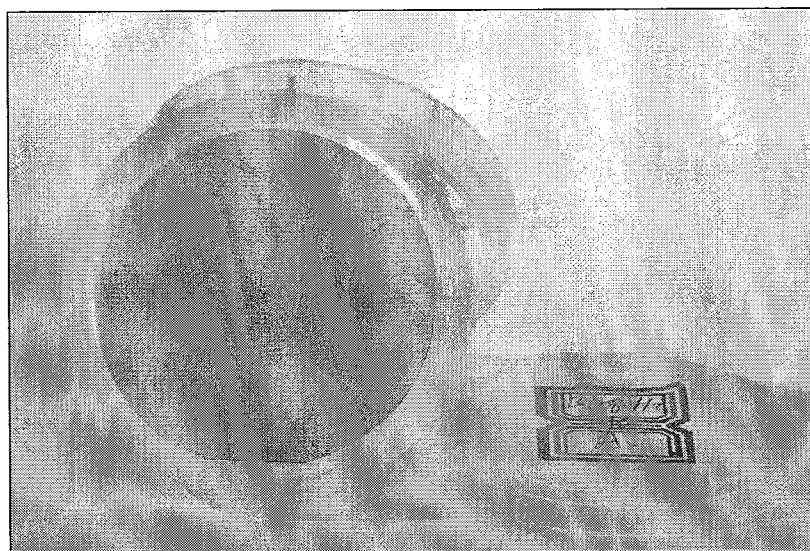




(a)



(b)

图 3.15 (a) 加工后的 2 英寸和 3 英寸 4H-SiC 晶片；(b)加工后的 2 英寸 6H-SiC 晶片。

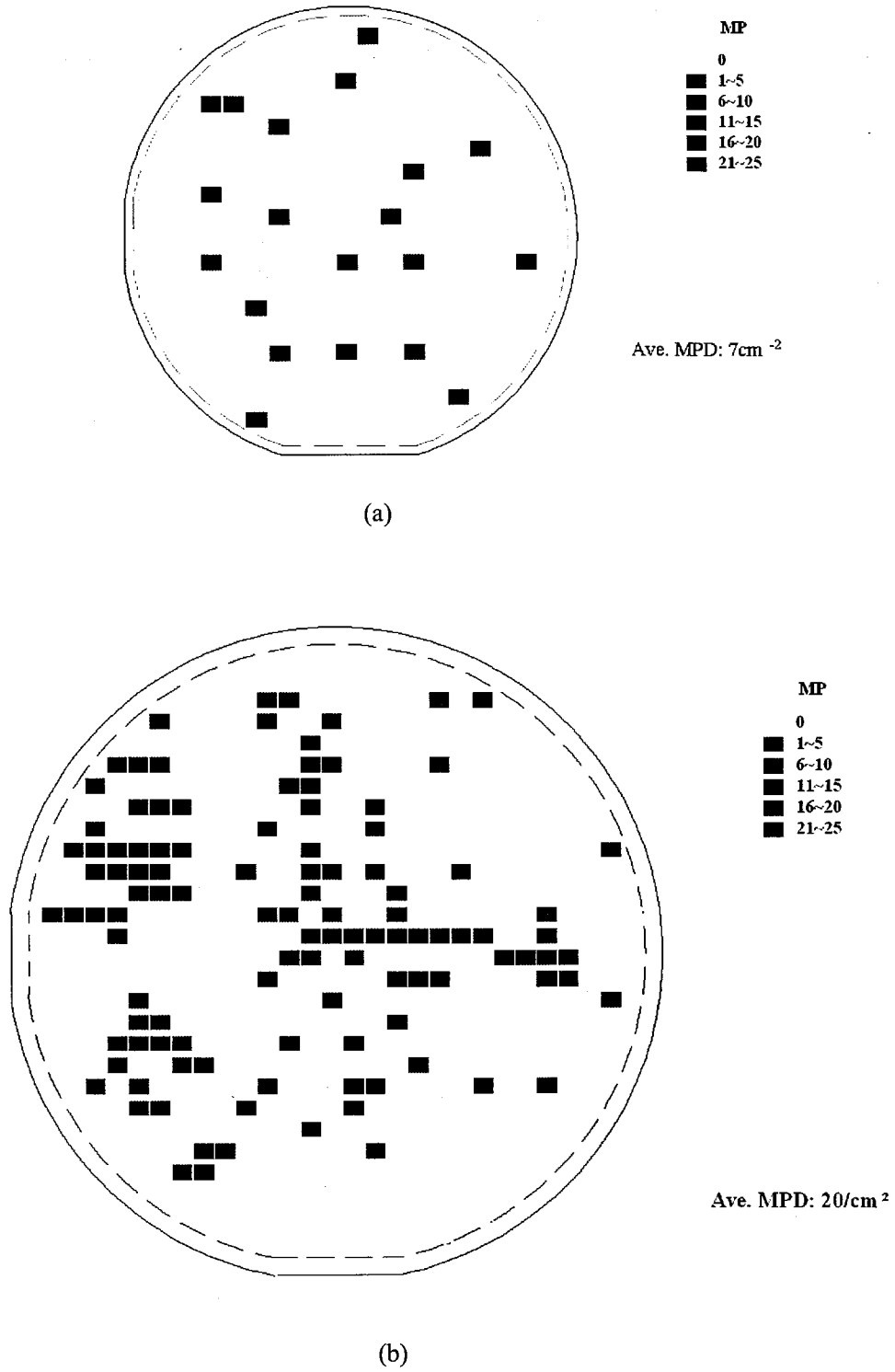


图 3.16 (a) 2 英寸 4H-SiC 晶片的微管密度分布图, 平均微管密度为 7 个/cm^2 ; (b) 3 英寸 4H-SiC 晶片的微管密度分布图, 平均微管密度为 20 个/cm^2

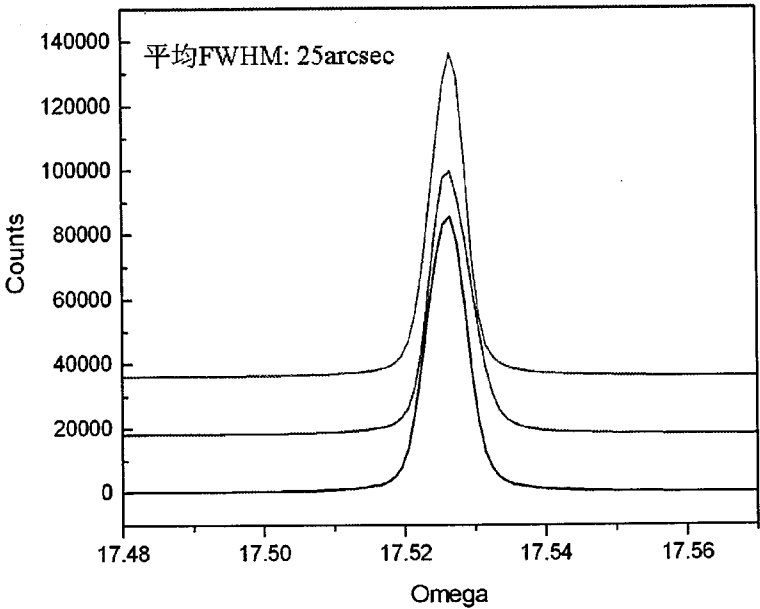


图 3.17 3 英寸 4H-SiC 晶片 3 个不同位置的 X 射线摇摆曲线测试结果，摇摆曲线半高宽平均值约 25 arcsec。

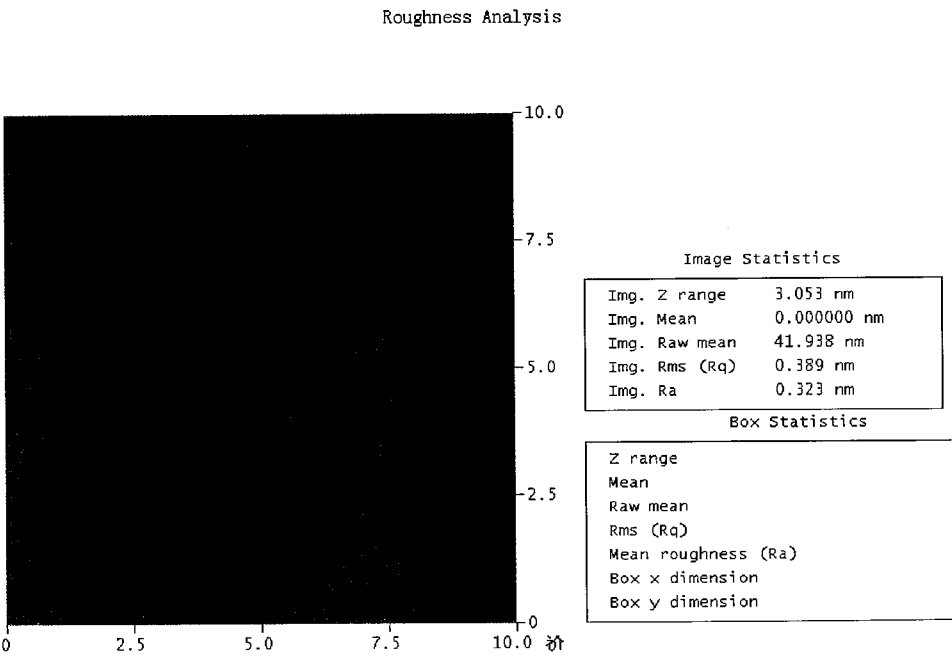


图 3.18 3 英寸 4H-SiC 晶片表面化学机械抛光(CMP)后的粗糙度测试结果，Ra 大小为 0.323nm。

3.9 本章小结

在本章中，我们对 SiC 晶体生长过程中的一些关键问题进行了研究，主要包括：(1) 对原料石墨化行为进行了分析，指出原料石墨化的根本原因是 SiC 原料自身高温蒸发特性造成的，即体系所要求的气相分压组合所造成的，因此要想彻底消除原料石墨化现象是不可能的。从工艺角度考虑提出了减缓原料石墨化的方法：一是在生长室四周装相对较粗的原料，而在生长室中心装相对较细的原料；二是采用相对较低温生长；三是在生长过程中采用升坩埚法。(2) 对 SiC 晶体生长机制进行了研究，结果发现晶体生长模式主要有螺旋生长模式和二维层状生长模式。当生长过饱和度较小时，生长模式以螺旋生长模式为主；当过饱和度较大时，生长模式以二维层状生长模式为主。(3) 对晶体生长过程中晶型的控制进行了研究，结果表明对晶型影响较大的因素主要有三个：一是籽晶极性；二是生长界面温度；三是气相中的 Si 与 C 原子数之比。(4) 对晶体生长过程中微管密度的控制进行了研究。要减少晶体中的微管密度，除了选用高质量的籽晶，抑制多型相变的发生以及抑制晶体中包裹物的产生外，还要控制好生长室内的过饱和度，过饱和度过大或过小均会增加微管密度。(5) 对晶体生长的稳定性和可重复性进行了研究，较好地获得了生长室内的温场随着生长次数的进行而变化的规律。与此同时，也获得了在更换生长室和保温材料后快速恢复上次的最优生长条件的规律及一套生长室和保温材料的有效生长次数的规律。(6) 对高纯 SiC 原料合成进行了研究，获得了高纯 3C-SiC 和 6H-SiC 原料。在此基础上，通过优化工艺参数，获得了高质量 2 英寸 4H 和 6H-SiC 晶体以及 3 英寸 4H-SiC 晶体。晶体平均微管密度达到 $25 \text{ 个}/\text{cm}^2$ ，最佳质量晶片微管密度小于 $5 \text{ 个}/\text{cm}^2$ ；平均 X 射线摇摆曲线半高宽为 35arcsec ，最佳值达 20arcsec 。

参考文献

- [1] J. Drowart, G. D. Maria and M. G. Inghram, Thermodynamic study of SiC utilizing a mass spectrometer, *J. Chem. Phys.*, 29(1958): 1015-1021.
- [2] H. Q. Li, X. L. Chen, D. Q. Ni and X. Wu, Factors affecting the graphitization behavior of the powder source during seeded sublimation growth of SiC bulk crystal, *J. Cryst. Growth*, 258(2003): 100-105.
- [3] H. Q. Li, X. L. Chen, D. Q. Ni and X. Wu, An analysis of seed graphitization for sublimation growth of SiC bulk crystal, *Diam. Relat. Mater.*, 13(2004): 151-156.
- [4] P. J. Wellmann, Z. Herro, S. A. Sakwe, P. Masri, M. Bogdanov, S. Karpov, A. Kulik, M. Ramm and Y. Makarov, Analysis of graphitization during physical vapor transport growth of silicon carbide, *Mater. Sci. Forum*, 457-460(2004): 55-58.
- [5] T. H. Peng, H. Yang, J. K. Jian, W. J. Wang, W. Y. Wang, X. L. Chen, Factors affecting the formation of misoriented domains in 6H-SiC single crystals grown by PVT method, *Cryst. Res. Technol.*, 44(2009): 357-362.
- [6] S. Yu. Karpov, Yu. N. Makarov and M. S. Ramm, Simulation of sublimation growth of SiC single crystals, *Phys. Stat. Sol. B*, 202(1997): 201.
- [7] D. Hofmann, E. Schmitt, M. Bickermann, M. Kölbl, P. J. Wellmann and A. Winnacker, Analysis on defect generation during the SiC bulk growth process, *Mater. Sci. Eng. B*, 61-62(1999): 48.
- [8] L. Ottaviani, P. Hidalgo, H. Idrissi, M. Lancin, S. Martinuzzi and B. Pichaud, Structural characterization of 6H- and 4H-SiC polytypes by means of cathodoluminescence and X-ray topography, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16(2004): S107-S114.
- [9] S. Ha, M. Skowronski, W. M. Vetter and M. Dudley, Basal plane slip and formation of mixed-tilt boundaries in sublimation grown hexagonal polytype silicon carbide single crystals, *J. Appl. Phys.*, 92(2002): 778-785.

- [10] M. Syväjärvi, R. Yakimova, P. -A. Glans, A. Henry, M. F. MacMillan, L. I. Johansson and E. Janzén, Morphology and polytype disturbances in sublimation growth of SiC epitaxial layers, *J. Cryst. Growth*, 198/199(1999): 1019-1023.
- [11] J. Takahashi, N. Ohtani and M. Kanaya, Influence of the seed face polarity on the sublimation growth of α -SiC, *Jpn. J. Appl. Phys*, 34(1995): 4694-4698.
- [12] V. D. Heydemann, N. Schulze, D. L. Barrett and G. Pensl, Growth of 6H and 4H silicon carbide single crystals by the modified Lely process utilizing a dual-seed crystal method, *Appl. Phys. Lett*, 69(1996): 3728-3730.
- [13] S. Wang, E. Sanchez, A. Kopec, M. Zhang and O. Hernandez, Study of polytype switching vs. micropipes in PVT grown SiC single crystals, *Mater. Sci. Forum*, 457-460(2004): 51-54.
- [14] D. I. Cherednichenko, Y. I. Khlebnikov, I. I. Khlebnikov, R. V. Drachev and T. S. Sudarshan, Dislocations as a source of micropipe development in the growth of silicon carbide, *J. Appl. Phys*, 89(2001): 4139-4141.
- [15] H. -J. Rost, J. Dolle, J. Doerschel, D. Siche, D. Schulz and J. Wollweber, Growth related distribution of secondary phase inclusions in 6H-SiC single crystals, *J. Cryst. Growth*, 225(2001): 317-321.
- [16] A. Powell, S. Wang and G. Brandes, Growth of low micropipes density SiC wafers, *Mater. Sci. Forum*, 338-342(2000): 437-440.
- [17] J. W. Mitchell, Equilibration of lattice defects in real crystals, *J. Appl. Phys.*, 33 (1962): 406-413.
- [18] N. Schulze, D. L. Barrett and G. Pensl, Near-equilibrium growth of micropipe-free 6H-SiC single crystals by physical vapor transport, *Appl. Phys. Lett*, 72(1998): 1632-1634.
- [19] J. L. Liu, J. Q. Gao, J. K. Cheng, J. F. Yang and G. J. Qiao, Model for micropipe formation in 6H-SiC single crystal by sublimation method, *Mater. Lett*, 59(2003): 2374-2377.
- [20] T. Kato, H. Ohsato, A. Okamoto, N. Sugiyama and T. Okuda, The photoelastic

- constant and internal stress around micropipe defects of 6H-SiC, Mater. Sci. Eng. B, 57(1999): 147-149.
- [21] X. R. Huang, M. Dudley, W. M. Vetter, W. Huang and S. Wang, Direct evidence of micropipe-related pure superscrew dislocations in SiC, Appl. Phys. Lett, 74 (1999): 353-355.
- [22] D. Nakamura, I. Gunjishima, S. Yamaguchi, T. Ito, A. Okamoto, H. Kondo, S. Onda and K. Takatori, Ultrahigh-quality silicon carbide single crystals, Nature, 430(2004): 1009-1012.
- [23] R. Madar, Silicon carbide in contention, Nature, 430(2004): 974-975.
- [24] 朱丽娜, 中国科学院研究生院博士学位论文, 2006。

第四章 碳化硅晶体中的缺陷

4.1 引言

目前,物理气相传输法(PVT法)作为最成熟、最有效、最成功的生长方法被普遍用于生长碳化硅晶体。但是,物理气相传输法是一个极其复杂的生长过程,有许多工艺参数影响最终的晶体质量,如生长温度[1-4]、温度梯度[4-7]、原料和籽晶间距离[2,3]、生长压力[1-4]、籽晶极性[8,9]以及籽晶方向[10-13]等等。而且,随着晶体生长的进行,一些工艺参数在不断发生变化,如原料和生长界面间距离、原料石墨化程度等等。这些工艺参数的变化容易导致在晶体中形成各种缺陷,如杂晶[14-18]、平面六方空洞[14,19,20]、包裹物[21],微管[21-26]、多型性[9,27-31]以及小角晶界[32-34]等等。缺陷的形成将急剧降低晶体质量及产率。对各种缺陷的分布规律、形成机理进行研究,可为碳化硅晶体质量的提高提供可靠的依据。由于碳化硅晶体质量的好坏在很大程度上决定了碳化硅器件的性能和工作稳定性,因此晶体中缺陷的相关研究和有效控制对于提高碳化硅器件的性能和稳定性是非常重要的。本章对碳化硅晶体中的三种主要缺陷:杂晶、平面六方空洞和包裹物的典型形貌特征、分布规律以及形成机理进行了系统深入的表征和研究,并提出了抑制该三种缺陷产生的有效措施。

4.2 碳化硅晶体中的杂晶

在6H-SiC晶体生长过程中,杂晶是比较常见的晶体缺陷之一。杂晶一般出现在晶坯中心,与SiC单晶基底具有不同的晶向和晶型。当生长的晶体尺寸越大时,杂晶越容易出现。杂晶的尺寸一般在几毫米到十几毫米之间。晶体生长过程中一旦出现杂晶缺陷,晶片产率将急剧降低。

尽管一些研究小组对杂晶的形成原因进行了报道,但其形成机理仍然处于争论中。一方面,Tuominen等人[14]认为杂晶可能起源于大的微管或生长螺旋中心聚集的缺陷;Rost等人[15]指出晶体生长过程中C包裹物密度的变化可能导致杂晶产生;Fujimoto等人[16]认为杂晶可能起源于类似沉积物的几十微米直

径大小的 SiC 包裹物；Ciechonski 等人[17]则认为杂晶的产生主要是由于 SiC 原料的石墨化；另一方面，Seo 等人[18]认为杂晶的形成主要是由于沿 c 轴生长方向温度的起伏造成的。为了研究杂晶的形成机理，我们进行了多次晶体生长实验，对生长实验的统计结果进行了分析。实验发现杂晶的形成与过大的轴向和径向温度梯度密切相关。该实验结果可用生长界面中心过冷情况下的自发成核解释。

4.2.1 实验过程

大量 2 英寸 6H-SiC 晶体生长实验采用物理气相传输法在中频感应加热炉上进行。原料采用平均颗粒尺寸约 200 μm 的 SiC 粉末（晶型主要为 6H）。课题组自己生长的(0001)面 2 英寸 6H-SiC 晶片被用作籽晶。为了排除籽晶质量对杂晶形成的影响，实验所用的每一片籽晶均经过显微镜偏振光模式检查，确保籽晶自身没有杂晶。所有生长实验均采用籽晶 Si 面生长，原料和籽晶间间距为 30mm。生长前，石墨坩埚经过高温焙烧以减少杂质污染；SiC 原料经过烧结、纯化以减少在生长初期杂质对生长界面的污染。真空室内流动的 Ar 气压力保持在 2500-1500 $^{\circ}\text{C}$ 范围，生长温度通过精确控制中频电源功率进行控制。为了研究生长条件对杂晶形成的影响，一些生长参数，包括生长温度、温度梯度以及最高温相对生长界面位置在每次实验中被逐渐改变。

在所获得的 2 英寸 SiC 晶坯中，一些含有杂晶的晶坯沿着<0001> 方向纵切，纵切片厚度约 1 mm，然后将获得的纵切片利用 40-1 μm 的金刚石研磨液进行双面机械抛光，以便实验观察表征。

4.2.2 结果与讨论

图 4.1(a) 显示的是一个 2 英寸 6H-SiC 晶坯的顶部视图。由图可见在晶坯中心有一个很大的杂晶，其边界不规则，有着不同于(0001)面的晶体方向。图 4.1(b) 显示的是含有杂晶的纵切片的透射光学显微镜图片。由图可见一个清晰地区分单晶基底和杂晶的“V”形边界。杂晶起源于 SiC 籽晶上部大约 5mm 处，在随后的生长过程中向四周迅速外扩。更多的纵切片结果显示杂晶总在生长的中后期形成，并且总位于生长面中心，沿着 c 轴生长方向有一个清晰的“V”形边

界。有时一个大的杂晶可能由几个小的杂晶组成。

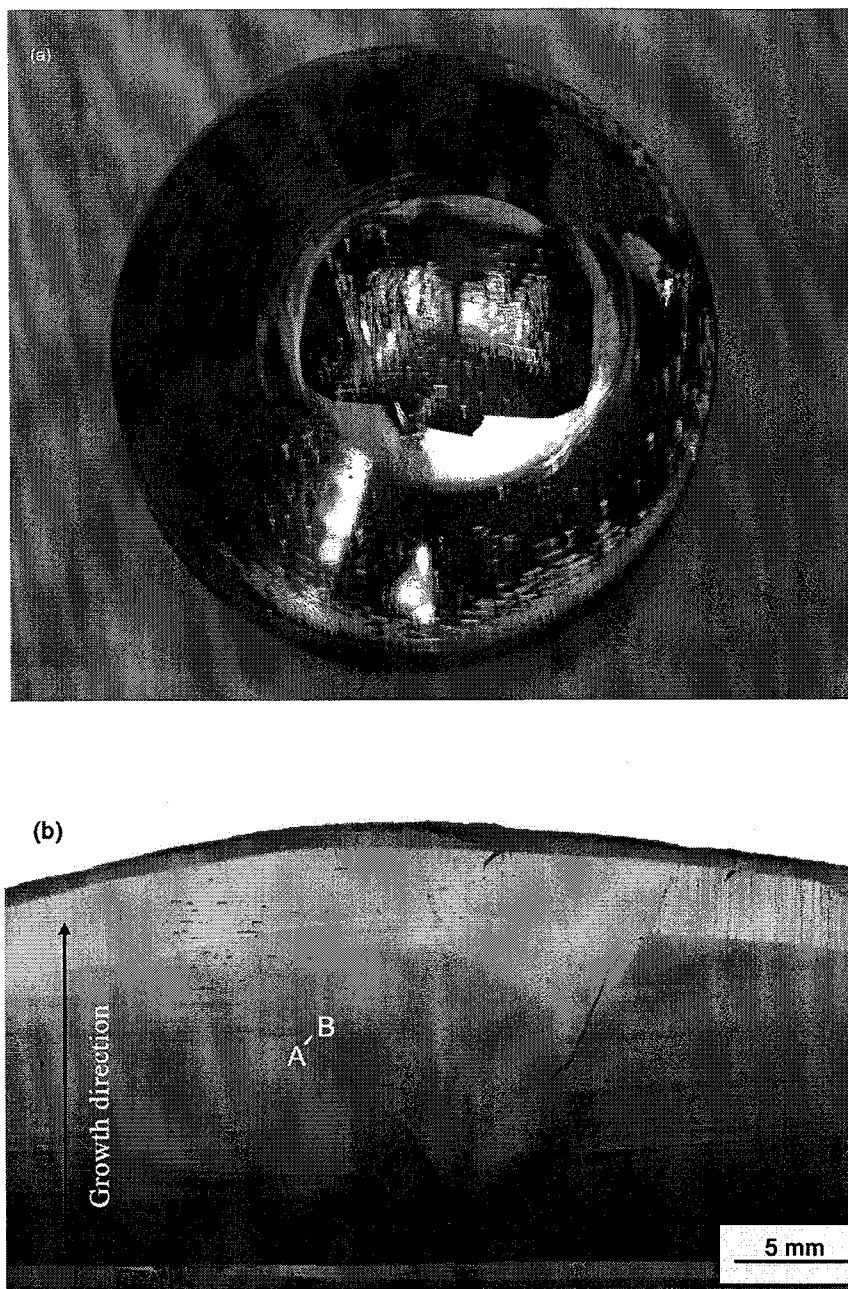


图 4.1 (a) 含有杂晶的 2 英寸 6H-SiC 晶坯的顶部视图；(b) 含有杂晶的纵切片的透射光学显微镜图片

我们利用微区 Raman 图谱表征了单晶基底与杂晶边界的晶型。Raman 光谱的测试方向沿着点“A”到点“B”方向（如图 4.1(b)所示），每个测试点之间的距

离为 $10\mu\text{m}$ 。从图 4.2(a) 可见, 当 Raman 图谱测试点沿着 AB 方向移动时, Raman 峰 148cm^{-1} 和 240cm^{-1} 逐渐变弱, 而 204cm^{-1} 峰逐渐变强。根据文献[35], 148cm^{-1} 和 240cm^{-1} 峰属于 6H-SiC 的折叠横声学模, 而 204cm^{-1} 峰属于 4H-SiC 的折叠横声学模。这表明杂晶的晶型为 4H-SiC。需要指出的是, 6H-SiC 晶型的杂晶在晶

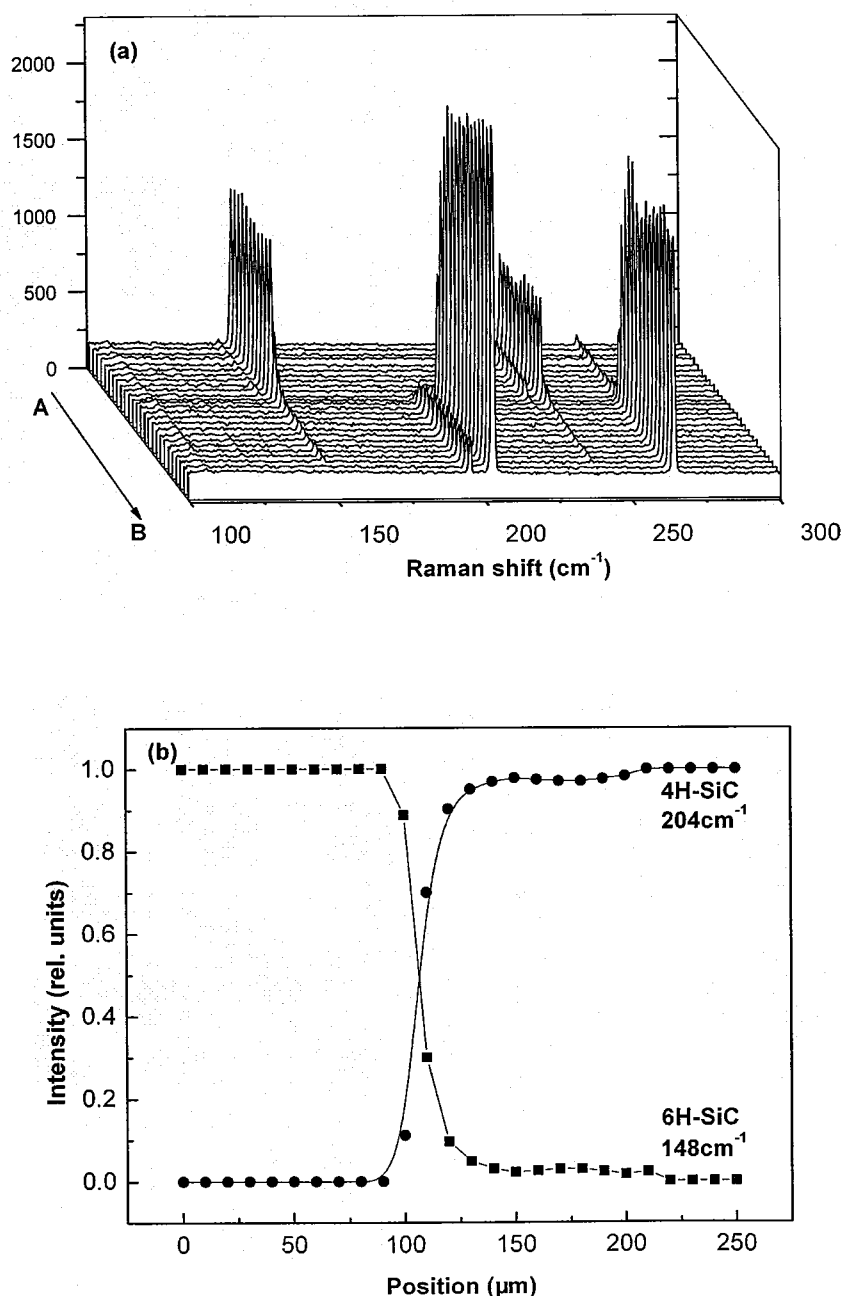


图 4.2 (a) 从单晶基底到杂晶的边界区的微区 Raman 图谱; (b) 4H-SiC 的折叠横声学模 (204cm^{-1}) 和 6H-SiC 的折叠横声学模 (148cm^{-1}) 的相对强度与不同测量位置间的关系。

坯中心也观察到过，但 4H 晶型的杂晶出现的几率更频繁。相似的由 6H-SiC 变到 4H-SiC 晶型的现象也被其它研究小组观察到过[16, 17]。图 4.2(b) 显示的是观察到的 4H-SiC 的折叠横声学模(204cm^{-1})和 6H-SiC 的折叠横声学模(148cm^{-1})的相对强度与不同测量位置间的关系。由图 4.2(b) 可见，从 6H-SiC 单晶基底变到 4H-SiC 杂晶间的过渡区宽度大约 $20\mu\text{m}$ 。图 4.3 显示了从 6H-SiC 单晶基底到 4H-SiC 杂晶间的过渡区的透射光学显微镜图像。由图可见，微管终止于杂晶与单晶基底的边界，而且杂晶处有许多堆垛层错。这些特征均表明杂晶的生长方向大大偏离于单晶基底生长的 $\langle 0001 \rangle$ 方向。

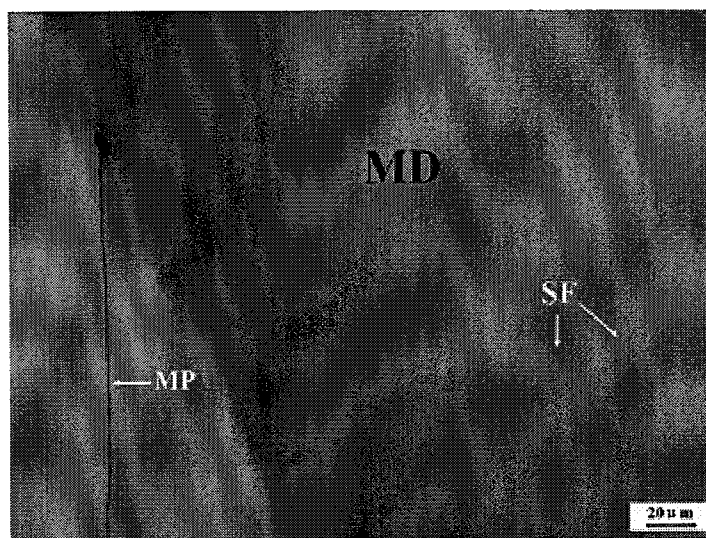


图 4.3 从 6H-SiC 单晶基底到 4H-SiC 杂晶间的过渡区的透射光学显微镜图像

为了研究生长速度对杂晶形成的影响，在每次生长实验中，晶体的生长速度通过改变生长温度和温度梯度而改变。在 26 次生长实验中，晶体生长速度的分布从 0.26 mm/h 到 0.92 mm/h 。实验结果显示杂晶的形成与生长速度密切相关。图 4.4 显示了杂晶的形成与生长速度之间的关系。在没有产生杂晶的晶坯中，晶体的生长速度从 0.26 mm/h 到 0.69 mm/h ；而在含有杂晶的晶坯中，晶体的生长速度从 0.52 mm/h 到 0.92 mm/h 。当生长速度越大时，在晶坯中产生杂晶的几率更高。当晶体生长速度大于 0.65 mm/h 时，晶坯中产生杂晶的几率急剧上升至 91%。

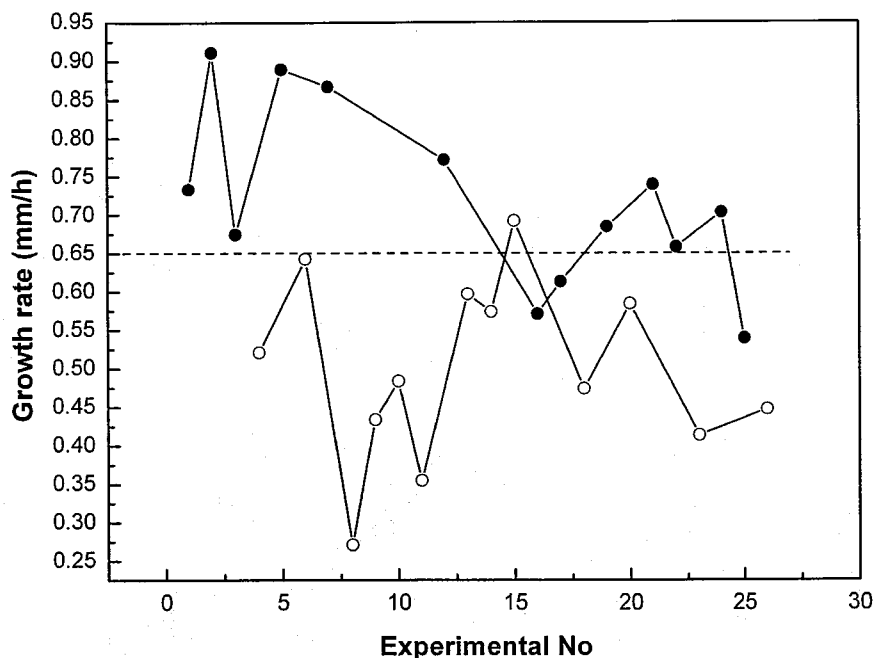


图 4.4 杂晶的产生与晶体生长速度间的关系,图中实心圈表示生长的晶坯中心有杂晶,空心圈表示生长的晶坯中心没有杂晶。

除了研究生长速度对杂晶的影响,我们也研究了最高温相对初始生长界面位置对杂晶的影响。通过改变生长室相对感应线圈的位置,使得最高温相对初始生长界面位置从 74mm 逐渐变到 87mm。从图 4.5 可见 (0001) 面上杂晶的尺寸(即杂晶的近似直径)与最高温相对初始生长界面的位置密切相关。当最高温越接近生长界面时,产生的杂晶的尺寸越大。为了获得可靠的实验结果,我们将最高温相对生长界面的距离维持在 79mm 处重复进行了三次生长实验,在 (0001) 面上的杂晶的尺寸非常接近(如图 4.5 所示)。因此生长条件是可重复的、稳定的。

根据上述实验结果,我们认为杂晶的形成以及由 6H-SiC 变到 4H-SiC 晶型的现象是由于过大的轴向和径向温度梯度造成的。为了解释这个结论,生长室内简化的温场分布如图 4.6 所示,温度沿着轴向从最高温到生长界面逐渐降低。同样地,温度沿着径向从边缘到中心逐渐降低。这里 T_3 是最高温, T_2 大于 T_1 , T_0 是整个生长室内最低的温度。如此设计生长室内的温场的优势是可以扩大单

晶区尺寸[36]。然而，这样设计的温场也导致了生长界面温度分布不均匀，四周温度相对较高，中心温度相对较低，从而导致了生长界面中心的生长速度比四周更快。当通过提高生长温度和轴向温度梯度来增加生长速度时，径向温度梯度也随之增大，这将导致生长界面中心过冷，从而引起自发成核。一旦杂晶形成，它将迅速向四周扩大。此外，改变最高温相对生长界面位置对径向温度梯度也有较大影响。据文献报道[36]，最高温越接近生长界面，生长界面径向温度梯度越大，这将导致杂晶的形成。根据参考文献[1]，生长界面温度对晶型有较大影响，6H 晶型在界面温度相对较高时比较稳定，而 4H 晶型在界面温度较低时比较稳定。在我们的实验中，由于中心温度比四周温度低，这将导致生长面中心产生由 6H-SiC 单晶基底变到 4H-SiC 晶型的杂晶。

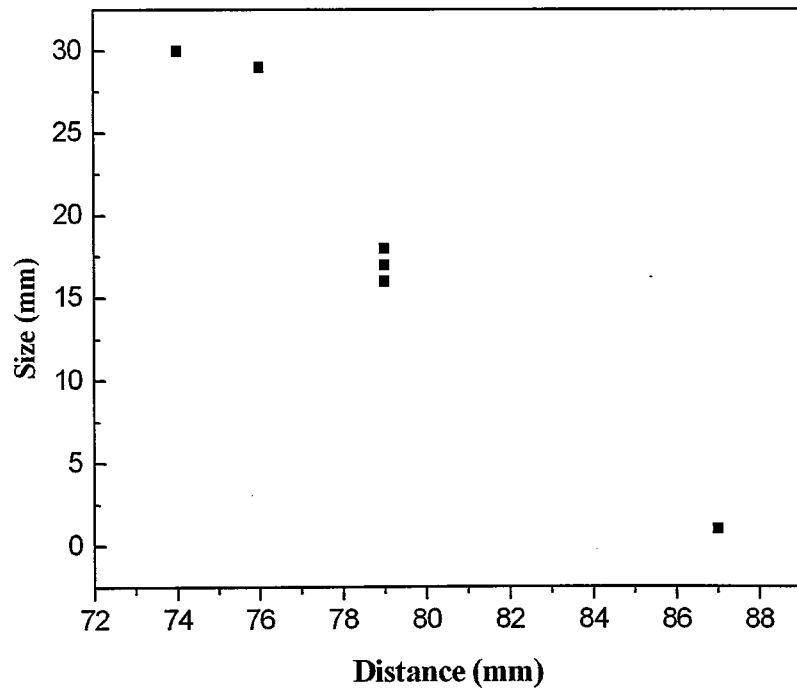


图 4.5 最高温相对生长界面位置对杂晶形成的影响，图中横坐标表示最高温相对初始生长界面的距离，纵坐标表示(0001)面上杂晶的大小（杂晶的近似直径）。

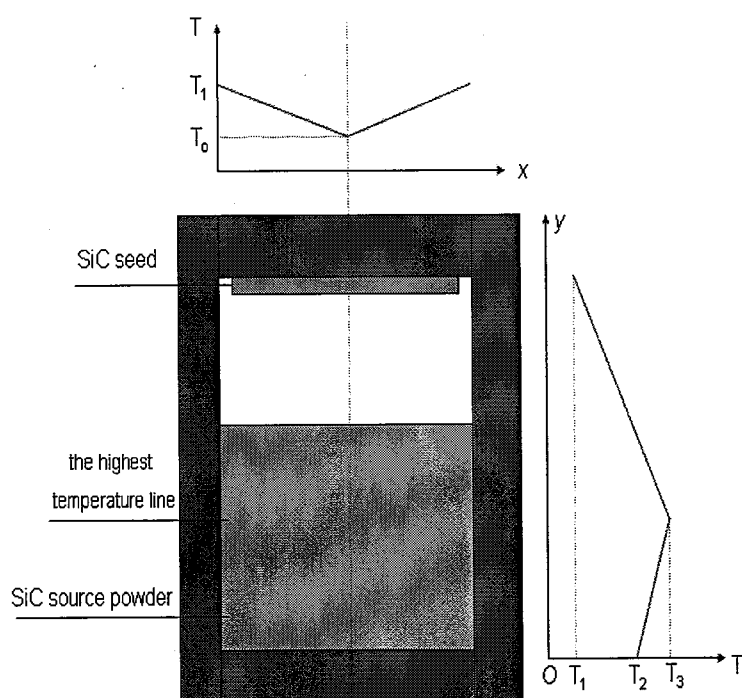


图 4.6 生长室内简化的温场分布示意图

4.3 碳化硅晶体中的平面六方空洞

平面六方空洞(hexagonal voids)是 SiC 晶体中另一种较常见的缺陷,在 4H 或 6H-SiC 晶体生长过程中均有可能发生。图 4.7 显示的是平面六方空洞在(001)面上的典型形貌[37],其中图(a)是具有六方规则形状的平面六方空洞的典型形貌,尺寸约 $20\mu\text{m}$,图(b)是多个具有六方规则形状的平面空洞连在一起形成的不规则形状的形貌,其尺寸超过 $50\mu\text{m}$ 。值得注意的是,无论是单个的平面六方空洞还是多个平面六方空洞的连接体,它们相邻各边之间的夹角均为 120° ,表明这些结构均与晶体本身结构的六方对称性相关。在平面六方空洞的内部,可以观察到类似于晶体生长的台阶及其扩展。图 4.8 是平面六方空洞表面的 SEM 图像,由图可见,平面六方空洞边缘区域有两个明显的微管。为了进一步观察平面六方空洞,我们对其纵截面进行了 SEM 观察,如图 4.9 所示。由图可见,

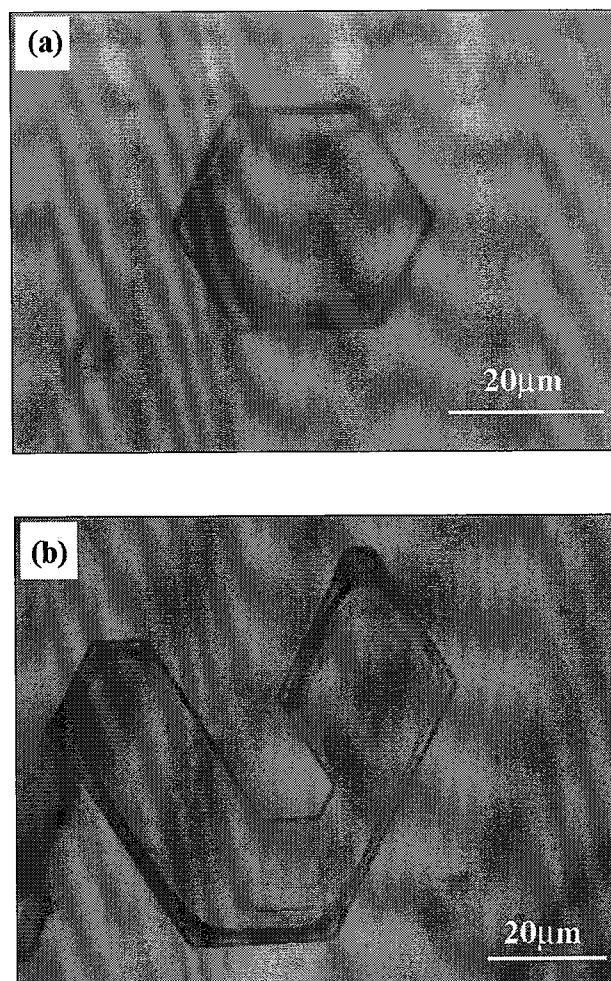


图 4.7 平面六方空洞在 (001) 面上的典型形貌[37]

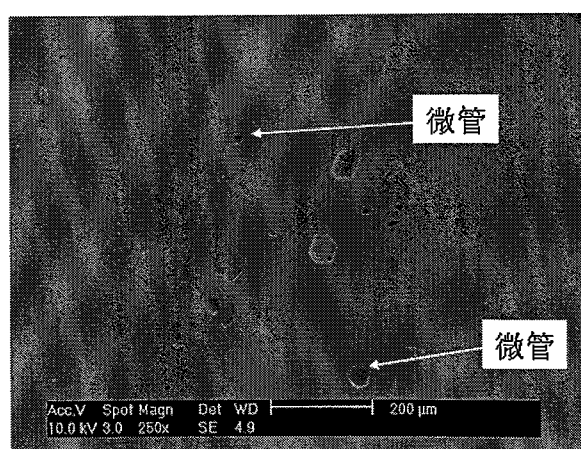


图 4.8 平面六方空洞表面的 SEM 图像

平面六方空洞内部完全是空的，空洞中间的厚度约 $1\mu\text{m}$ ，而边缘的厚度约 $20\mu\text{m}$ 左右。图 4.10 是利用光学显微镜的透射光模式，沿晶体生长方向观察，得到的平面六方空洞的形貌。由图可见，沿晶体生长方向观察，平面六方空洞的纵截面呈规则的扁平形状，在平面六方空洞的一侧有一微管与之相连。

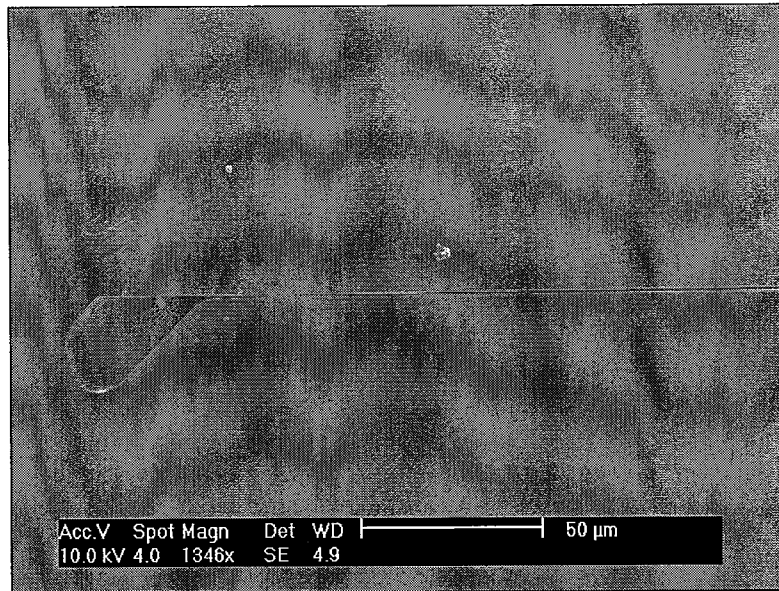


图 4.9 平面六方空洞纵截面的 SEM 图

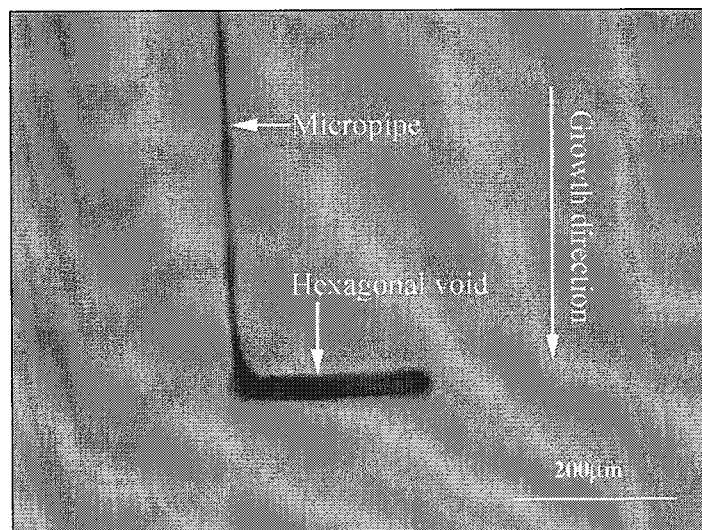


图 4.10 平面六方空洞沿生长方向的典型形貌

为了研究平面六方空洞的形成机理,我们进行了大量实验观察分析,结果表明平面六方空洞的形成主要是由于 SiC 气相物质的背向传输造成的,而造成气相物质背向传输的主要原因是籽晶背面温场不均匀,背向过大的轴向温度梯度以及石墨籽晶托的多孔性造成的。

在物理气相传输法生长 SiC 晶体过程中,典型的生长室结构如图 4.11 所示。坩埚由上部的盖和下部的锅组成,上部的盖用于粘籽晶,通常称之为籽晶托,下部的锅用于装 SiC 原料。生长 SiC 晶体所用的坩埚材料主要为三高石墨(即高强度、高密度和高纯度)。由于石墨材料高温稳定、导热性好、加工方便、价格适宜,在生长 SiC 晶体中被广泛使用。在生长 SiC 晶体过程中, SiC 籽晶通过粘合剂粘到籽晶托上。在粘籽晶的过程中,由于籽晶托表面机械加工精度较差,粘合剂粘结不均匀以及粘合剂在固化过程中的放气等因素,使得籽晶背面与籽晶托间存在一些气孔。气孔与高温碳化后的粘合剂之间导热性的差异将导致籽晶背面温度分布不均匀。晶体生长时,通过改变石墨坩埚上部保温材料散热孔的大小和形状,使得生长室内形成一定大小的温度梯度, SiC 原料处于高温区,籽晶处于低温区(参见图 4.11)。将坩埚内的温度升至 $2100\sim 2500^{\circ}\text{C}$,使得 SiC 原料升华,升华所产生的气相 Si_2C 、 SiC_2 和 Si 在温度梯度的作用下从原料表面传输到低温籽晶处,结晶生成块状晶体。然而,整个生长过程中温度梯度不仅只在原料和籽晶间形成,生长的晶体中以及晶体背面与籽晶托之间同样存在一定的温度梯度。晶体背面与籽晶托之间存在的温度梯度对晶体生长是不利的。由于晶体背面与籽晶托之间存在温度梯度,晶体背面将会热蒸发。晶体背面热蒸发和晶体生长是一个逆过程。背面蒸发优先在温度较高区域或缺陷较密集区域发生。由于籽晶背面气孔区域的温度相对碳化粘合剂区域较高,因此背面蒸发容易在气孔区域发生。蒸发所产生的气相首先聚积在气孔区域。晶体生长过程中,尽管采用的石墨坩埚为三高石墨,但其孔隙率仍然高达 10%以上。石墨盖中存在的孔隙将导致籽晶背面气孔区域所聚积的气相物质逸出(参见图 4.12)。气相物质的逸出在整个生长过程中是一个持续的过程。晶体背面局部区域不断地蒸发,蒸发所产生的气相物质不断地从石墨盖孔隙中逸出,从而导致在生长的晶体中产生平面六角缺陷(如图 4.7)。

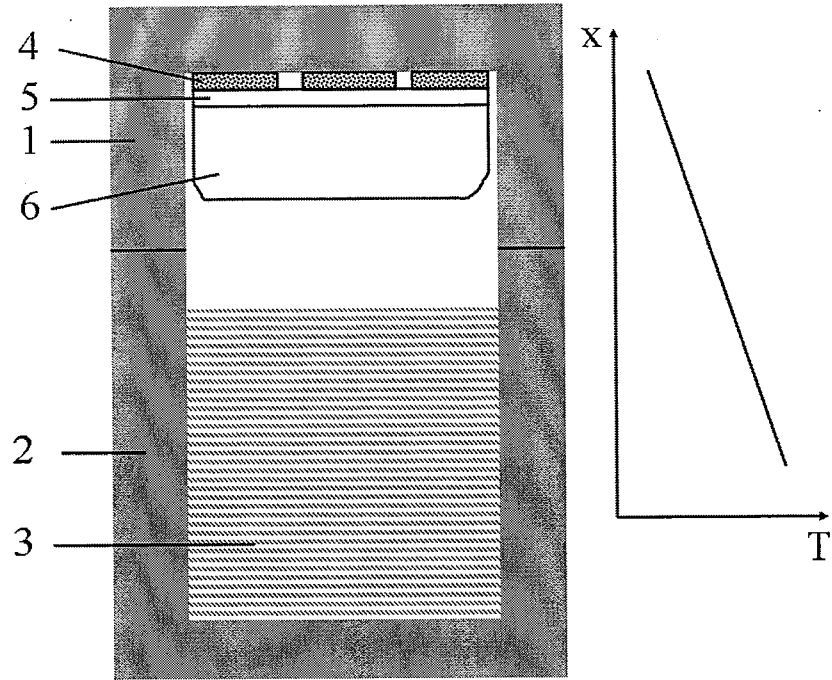


图 4.11 物理气相传输法生长 SiC 晶体的生长室结构示意图；其中：1. 石墨盖，2. 石墨坩，3. SiC 原料，4. 粘合剂，5. 籽晶，6. 生长的晶体。

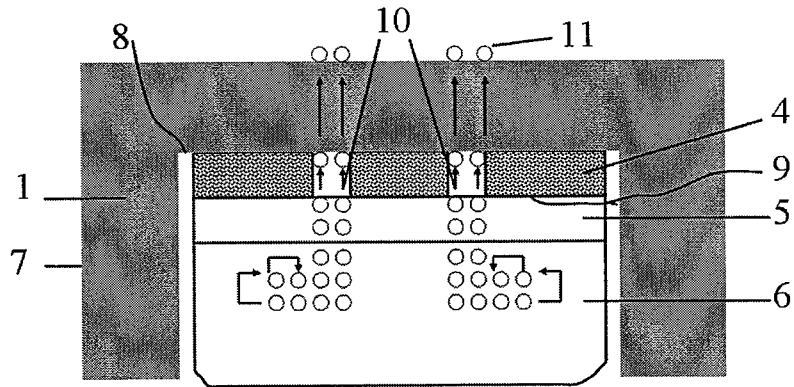


图 4.12 生长 SiC 晶体普遍使用的石墨籽晶托结构示意图，其中：1. 石墨盖，4. 粘合剂，5. 籽晶，6. 生长的晶体，7. 石墨盖外表面，8. 石墨盖内表面，9. 籽晶背面（晶体背面），10. 气孔区域，11. 背面蒸发逸出的气相物质。

为了消除 SiC 晶体中的平面六方缺陷，我们改进了石墨籽晶托，在石墨籽晶托表面镀一层耐高温的致密 TaC 膜层(如图 4.13 所示)。该致密膜层能消除石墨材料的多孔性所带来的缺陷。由于膜层的高温稳定性和致密性，抑制了晶体背面蒸发所产生的蒸气从石墨基底孔隙中逸出，使得蒸发所产生的蒸气聚积在晶体背面，蒸气聚积产生的蒸气压能有效地抑制背面蒸发的进一步发生，从而消除了晶体生长过程中由背面蒸发导致的平面六角缺陷，极大地提高了碳化硅晶体质量及产率。图 4.14(a)和(b)分别为石墨籽晶托和镀 TaC 膜层后的籽晶托生长的 4H-SiC 晶体的背面形貌。由图可见，采用镀 TaC 膜层后的籽晶托后，背面腐蚀能减少 90%以上。

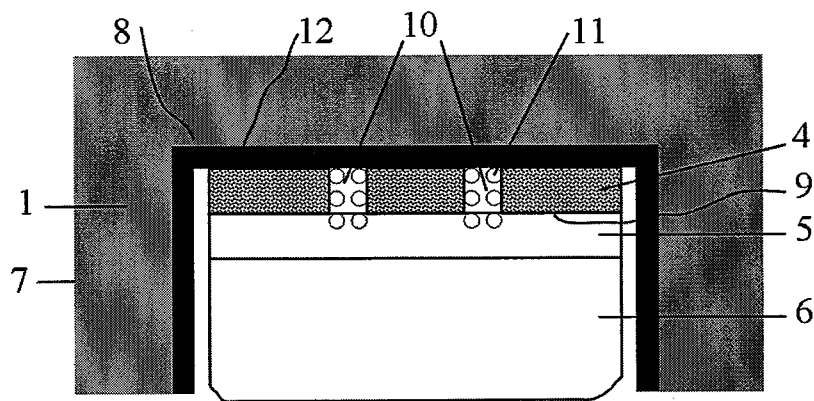


图 4.13 镀 TaC 膜层后的籽晶托结构示意图；其中：1. 石墨盖，4. 粘合剂，5. 籽晶，6. 生长的晶体，7. 石墨盖外表面，8. 石墨盖内表面，9. 籽晶背面（晶体背面），10. 气孔区域，11. 背面蒸发的气相物质，12. 致密膜层。

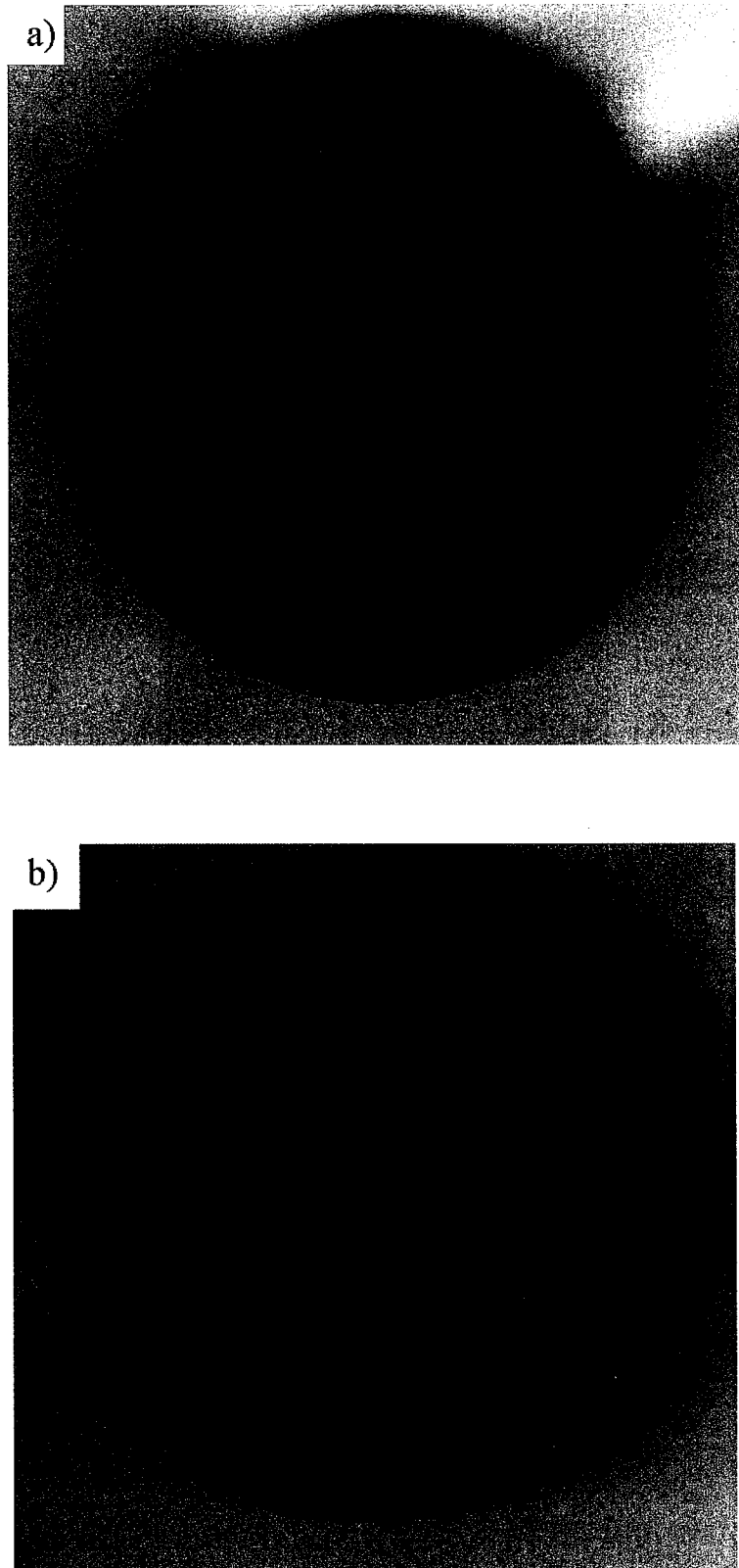


图 4. 14 (a)和(b)分别为石墨籽晶托和镀 TaC 膜后的籽晶托生长的 4H-SiC 晶体的背面形貌。

4.4 碳化硅晶体中的包裹物

在 SiC 晶体生长中,包裹物是一种比较常见的缺陷。晶体中包裹物在(0001)面的分布情况如图 4.15 所示。由图可见,包裹物在(0001)面的分布具有局部聚集现象,聚集在一起的包裹物整体呈现条纹状分布,条纹宽度大约 $100\mu\text{m}$,长度可达毫米量级。图 4.16 是包裹物的放大图,由图可见包裹物尺寸大小约几微米至几十微米大小,包裹物没有规则的外形,分布在不同的层面上。结合 SiC 晶体的纵切片中包裹物分布情况发现晶体中包裹物的分布具有下列规律:(1)在晶体生长初期几乎没有包裹物,包裹物开始于生长后的某个时刻;(2)包裹物初始分布在晶面中心,随着生长的进行,包裹物分布区域逐渐向四周扩大,呈现辐射状分布;(3)在生长结束前的某个时刻包裹物消失。

为了辨别晶体中包裹物的物相,利用 Raman 光谱对包裹物进行了物相测试。为了参考对照,我们对 Si 晶片也作了 Raman 光谱测试。晶体中被测试的 3 个包裹物形貌如图 4.17 所示。Raman 光谱测试结果如图 4.18(a)和(b)所示。由图可知,3 个包裹物的 Raman 谱图一样,除了 6H-SiC 的特征峰以外,均有 1582cm^{-1} 较强峰,而没有 Si 晶片的任何特征峰。由于峰 1582cm^{-1} 属于石墨的特征峰,因此 Raman 测试结果表明 SiC 晶体中的包裹物主要是细小石墨。



图 4.15 包裹物在(0001)面的分布情况

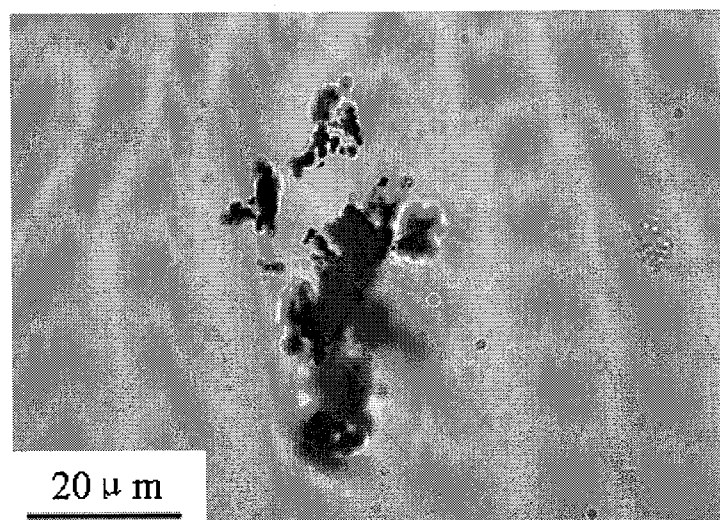


图 4.16 包裹物的放大图

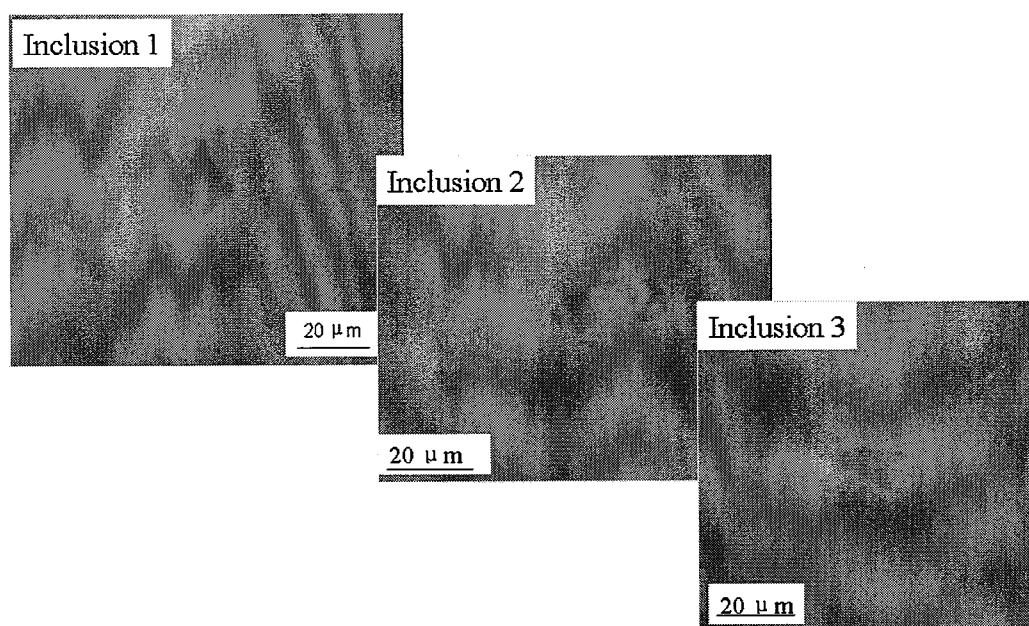
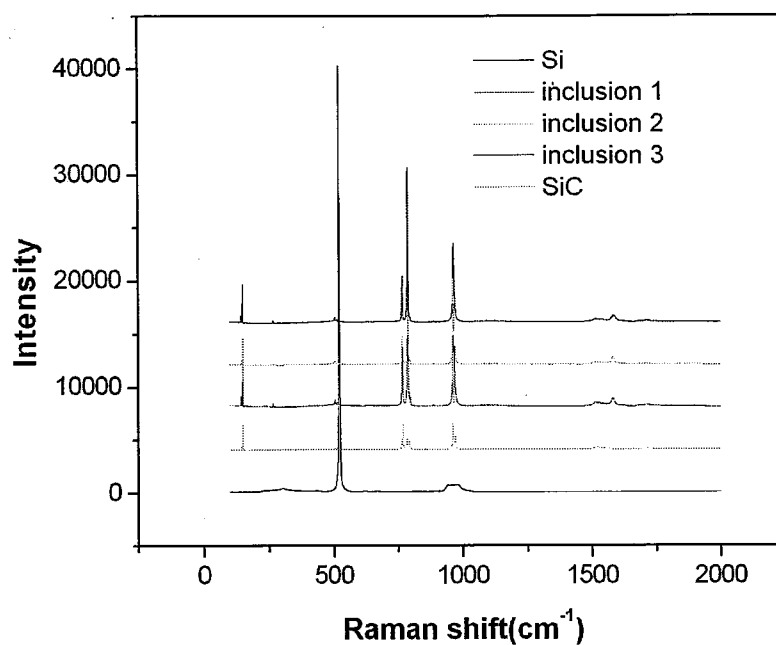
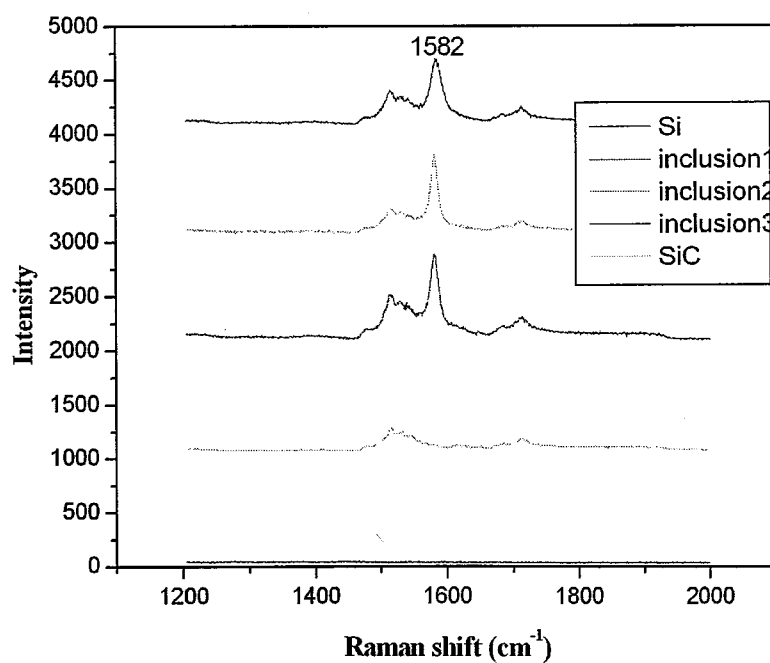


图 4.17 Raman 测试的 3 个包裹物形貌



(a)



(b)

图 4.18 包裹物的 Raman 光谱测试结果, 其中 (a)是全谱图, (b)是(a)在波数 1200cm^{-1} - 2000cm^{-1} 区间的放大图。

根据包裹物的物相成分及其分布规律，我们对包裹物的形成原因进行了分析，并在此基础上建立了石墨化通道模型（Graphitization path model, GP 模型）。在 SiC 晶体生长过程中，尽管所用的 SiC 原料平均颗粒尺寸约 200 μm ，但原料的粒度分布范围较宽，最细颗粒直径只有几微米，粗的可达几百微米甚至毫米量级。晶体生长初期，由于此时生长温度相对较低，生长室内气相蒸气压较低，因此生长速度较慢，原料石墨化还未开始。随着生长的进行，生长室内气相蒸气压逐渐增大，细颗粒的原料石墨化也逐渐开始，石墨化后的细颗粒有可能在生长室内气相蒸气的对流作用下带到生长界面，从而在晶体中开始产生包裹物。但由于此时生长刚开始不久，生长的晶体较薄，生长室的径向温度梯度较大，因此包裹物主要分布在晶体生长界面中心温度相对较低处。随着生长的进一步进行，晶体逐渐长厚，生长的晶体对生长室内产生一定的保温作用，使得生长室的径向温度梯度减小，从而使得包裹物在生长界面的分布范围扩大。随着生长的继续进行，由于此时已经过长时间的生长，生长的晶体已具有相当的厚度，生长室内的驱动力逐渐变小，SiC 原料中能被带到生长界面的细颗粒石墨开始逐渐减少，因此我们观察到在生长后期某个时刻包裹物逐渐消失。

为了减少晶体中的包裹物，首先要挑选合适粒度分布的 SiC 原料，细小颗粒的 SiC 粉末要过筛掉，以从源头上抑制包裹物的产生；其次要控制晶体生长速度，采用相对较慢的生长速度进行晶体生长，使得生长室内的气相蒸气压力较低，从而减小对流的产生；再次要控制生长室内的温度梯度，晶体生长时驱动力过大可导致包裹物产生。

4.5 本章小结

在本章中，我们对碳化硅晶体中的三种主要缺陷：杂晶、平面六方空洞和包裹物的典型形貌特征、分布规律以及形成机理进行了系统深入的表征和研究。对碳化硅晶体中杂晶的形成原因进行分析发现：在 6H-SiC 单晶基底中杂晶的晶型是 4H-SiC。通过改变生长条件发现，杂晶的形成和晶体生长速度以及最高温相对晶体生长界面位置密切相关。当晶体生长速度越快时，产生杂晶的几率越大。同样地，当最高温相对晶体生长界面越近时，产生的杂晶尺寸也越大。基

于上述实验结果, 我们提出杂晶的产生是由于生长室内过大的轴向和径向温度梯度造成的, 该观点可用生长界面中心过冷情况下的自发成核解释。对碳化硅晶体中的平面六方空洞进行研究发现: 平面六方空洞的形成主要是由于 SiC 气相物质的背向传输造成的, 而造成气相物质背向传输的主要原因是籽晶背面温场不均匀, 背向过大的轴向温度梯度以及石墨籽晶托的多孔性造成的。为了消除 SiC 晶体中的平面六方缺陷, 我们对石墨籽晶托进行了改进, 在石墨籽晶托表面镀一层耐高温的致密 TaC 膜层。改进后的籽晶托能将碳化硅晶体中的平面六方空洞减少 90% 以上。对碳化硅晶体中的包裹物进行研究发现: SiC 晶体中的包裹物主要是细小的石墨。根据包裹物的物相成分及其分布规律, 我们对包裹物的形成原因进行了分析, 并在此基础上提出了石墨化通道模型 (Graphitization path model, GP 模型), 对包裹物的形成进行解释。最后提出了减少晶体中包裹物的有效措施, 主要包括: 挑选合适粒度分布的 SiC 原料, 采用相对较慢的生长速度以及控制生长室内的温度梯度。

参考文献

- [1] M. Kanaya, J. Takahashi, Y. Fujiwara and A. Moritani, Appl. Phys. Lett, Controlled sublimation growth of single crystalline 4H-SiC and 6H-SiC and identification of polytypes by x-ray diffraction, 58(1991): 56.
- [2] R. Yakimova, M. Syväjärvi, M. Tuominen, T. Iakimov, P. Råback, A. Vehanen and E. Janzén, Seeded sublimation growth of 6H and 4H-SiC crystals, Mater. Sci. Eng. B, 61-62(1999): 54-57.
- [3] R. Yakimova, M. Syväjärvi, T. Iakimov, H. Jacobsson, R. Råback, A. Vehanen and E. Janzén, Polytype stability in seeded sublimation growth of 4H-SiC boules, J. Cryst. Growth 217(2000): 255-262.
- [4] H. Q. Li, X. L. Chen, D. Q. Ni and X. Wu, Factors affecting the graphitization behavior of the powder source during seeded sublimation growth of SiC bulk

- crystal, J. Cryst. Growth, 258 (2003): 100-105.
- [5] M. Anikin and R. Madar, Temperature gradient controlled SiC crystal growth, Mater. Sci. Eng. B, 46(1997): 278-286.
- [6] N. Schulze, D. L. Barrett, G. Pensl, S. Rohmfeld and M. Hundhausen, Near-thermal equilibrium growth of SiC by physical vapor transport, Mater. Sci. Eng. B, 61-62(1999): 44-47.
- [7] K. Semmelroth, N. Schulze and G. Pensl, Growth of SiC polytypes by the physical vapor transport technique, J. Phys.: Condens. Matter. 16(2004): S1597-S1610.
- [8] H. J. Rost, M. Schmidbauer, D. Sicke and R. Fornari, Polarity- and orientation-related defect distribution in 4H-SiC single crystals, J. Cryst. Growth 290(2006): 137-143.
- [9] V. D. Heydemann, N. Schulze, D. L. Barrett and G. Pensl, Growth of 6H and 4H silicon carbide single crystals by the modified Lely process utilizing a dual-seed crystal method, Appl. Phys. Lett, 69(1996): 3728.
- [10] J. Takahashi and N. Ohtani, Modified-Lely SiC crystals grown in [1-100] and [11-20] directions, Phys. Stat. Sol. B, 202(1997): 163-175.
- [11] Z. G. Herro, B. M. Epelbaum, M. Bickermann, C. Seitz, A. Magerl and A. Winnacker, Growth of 6H-SiC crystals along the $[0\ 1\ \bar{1}\ 5]$ direction, J. Cryst. Growth, 275(2005): 496-503.
- [12] H. Shiomi, H. Kinoshita, T. Furusho, T. Hayashi, M. Tajima and E. Higashi, Crystal growth of micropipe free 4H-SiC on 4H-SiC $[0\ 3\ \bar{3}\ 8]$ seed and high-purity semi-insulating 6H-SiC, J. Cryst. Growth 292(2006): 188-191.
- [13] D. Nakamura, I. Gunjishima, S. Yamaguchi, T. Ito, A. Okamoto, H. Kondo, S. Onda and K. Takatori, Ultrahigh-quality silicon carbide single crystals, Nature, 430(2004): 1009-1012.
- [14] M. Tuominen, R. Yakimova, A. Vehanen and E. Janzén, Defect origin and development in sublimation grown SiC boules, Mater. Sci. Eng. B, 57(1999): 228-233.

- [15] H. J. Rost, J. Dolle, J. Doerschel, D. Siche, D. Schulz and J. Wollweber, Growth related distribution of secondary phase inclusions in 6H-SiC single crystals, *J. Cryst. Growth*, 225(2001): 317-321.
- [16] T. Fujimoto, M. Katsuno, N. Ohtani, T. Aigo and H. Yashiro, 4H polytype grain formation in PVT-grown 6H-SiC ingots. *Mater. Sci. Forum* 389-393(2002): 47-50.
- [17] R. R. Ciecchonski, M. Syväjärvi, J. ul-Hassan and R. Yakimova, Structural instabilities in growth of SiC crystals, *J. Cryst. Growth* 275(2005): e461-e466.
- [18] S. H. Seo, J. S. Song, M. H. Oh and Y. Z. Wang, Evolution roots of growth-induced polytype domains in 6H-SiC single crystals, *Mater. Sci. Forum*, 483-485(2005): 43-46.
- [19] T. A. Kuhr, E. K. Sanchez, M. Skowronski, W. M. Vetter and M. Dudley, Hexagonal voids and the formation of micropipes during SiC sublimation growth, *J. Appl. Phys*, 89(2001): 4625-4630.
- [20] H. Tanaka, T. Nishiguchi, M. Sasaki and S. Nishino, Observation of planar defects in 2-inch SiC wafer, *Mater. Sci. Forum*, 389-393(2002): 79-82.
- [21] L. N. Zhu, H. Q. Li, B. Q. Hu, X. Wu and X. L. Chen, New type of defects in SiC grown by the PVT method, *J. Phys.: Condens. Matter*, 17(2005): L85-L91.
- [22] D. I. Cherednichenko, Y. I. Khlebnikov, I. I. Khlebnikov, R. V. Drachev and T. S. Sudarshan, Dislocations as a source of micropipe development in the growth of silicon carbide, *J. Appl. Phys*, 89(2001): 4139-4141.
- [23] A. Powell, S. Wang and G. Brandes, Growth of low micropipes density SiC wafers, *Mater. Sci. Forum*, 338-342(2000): 437-440.
- [24] J. W. Mitchell, Equilibration of lattice defects in real crystals, *J. Appl. Phys.*, 33 (1962): 406-413.
- [25] N. Schulze, D. L. Barrett and G. Pensl, Near-equilibrium growth of micropipe-free 6H-SiC single crystals by physical vapor transport, *Appl. Phys. Lett*, 72(1998): 1632-1634.

- [26] T. Kato, H. Ohsato, A. Okamoto, N. Sugiyama and T. Okuda, The photoelastic constant and internal stress around micropipe defects of 6H-SiC, *Mater. Sci. Eng. B*, 57(1999): 147-149.
- [27] L. Ottaviani, P. Hidalgo, H. Idrissi, M. Lancin, S. Martinuzzi and B. Pichaud, Structural characterization of 6H- and 4H-SiC polytypes by means of cathodoluminescence and X-ray topography, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16(2004): S107-S114.
- [28] S. Ha, M. Skowronski, W. M. Vetter and M. Dudley, Basal plane slip and formation of mixed-tilt boundaries in sublimation grown hexagonal polytype silicon carbide single crystals, *J. Appl. Phys*, 92(2002): 778-785.
- [29] M. Syväjärvi, R. Yakimova, P. -A. Glans, A. Henry, M. F. MacMillan, L. I. Johansson and E. Janzén, Morphology and polytype disturbances in sublimation growth of SiC epitaxial layers, *J. Cryst. Growth*, 198/199(1999): 1019-1023.
- [30] J. Takahashi, N. Ohtani and M. Kanaya, Influence of the seed face polarity on the sublimation growth of α -SiC, *Jpn. J. Appl. Phys*, 34(1995): 4694-4698.
- [31] S. Wang, E. Sanchez, A. Kopec, M. Zhang and O. Hernandez, Study of polytype switching vs. micropipes in PVT grown SiC single crystals, *Mater. Sci. Forum*, 457-460(2004): 51-54.
- [32] M. Katsuno, N. Ohtani, T. Aigo, T. Fujimoto, H. Tsuge, H. Yashiro and M. Kanaya, Structural properties of subgrain boundaries in bulk SiC crystals, *J. Cryst. Growth*, 216(2000): 256-262.
- [33] N. Ohtani, T. Fujimoto, M. Katsuno, T. Aigo and H. Yashiro, Growth and defect reduction of bulk SiC crystal, *Mater. Sci. Forum*, 389-393(2002): 29-34.
- [34] M. Tuominen, R. Yakimova, M. Syväjärvi and E. Janzén, Domain misorientation in sublimation grown 4H SiC epitaxial layers, *Mater. Sci. Eng. B*, 61-62(1999): 168-171.
- [35] Nakashima S and Harima H, Raman investigation of SiC polytypes, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1997(162): 39-64.

- [36] Z. G. Herro, B. M. Epelbaum, M. Bickermann, P. Masri and A. Winnacker, Effective increase of single-crystalline yield during PVT growth of SiC by tailoring of temperature gradient, *J. Cryst. Growth*, 262(2004): 105-112.
- [37] 朱丽娜, 中国科学院研究生院博士学位论文, 2006。

第五章 导电及半绝缘碳化硅晶体生长

5.1 引言

要发挥 SiC 基电子器件的全部潜能,对 SiC 晶体电阻率的控制是晶体生长过程中研究的一个重点。在 SiC 晶体生长过程中,由于 SiC 原料中含有 N、B 等杂质,石墨坩埚和保温材料中含有 B、Al 等杂质以及环境中残留的 N 杂质的影响,使得非故意掺杂生长的 SiC 晶体的电阻率约为 $0.1\sim 100\ \Omega\cdot\text{cm}$,导电类型为 n 型[1]。这个电阻率范围的晶体不适合拿来制造 SiC 基电子器件。目前已应用的 SiC 基器件,如 Schottky 二极管、PiN 二极管以及发光二极管(LED)等均需要导电 SiC 晶片[2-5],且要求晶片电阻率小于 $0.03\ \Omega\cdot\text{cm}$,电阻率分布不均匀性小于 15%。而另一方面, SiC 基高频大功率器件如 MESFET、HEMT 等器件,均要求晶片具有半绝缘特性[6-12],电阻率至少大于 $10^5\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。因此在 SiC 晶体生长过程中,对晶体电阻率的控制显得至关重要。晶体电阻率的大小和分布均匀性直接关系到晶体的成品率。

5.2 导电碳化硅晶体生长

本征 SiC 晶体由于禁带较宽而显现半绝缘特性。然而在 SiC 晶体生长过程中,由于 SiC 原料中含有 N、B 等杂质,石墨坩埚和保温材料中含有 B、Al 等杂质以及环境中残留的 N 杂质的影响,使得非故意掺杂生长的 SiC 晶体的电阻率约为 $0.1\sim 100\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。该电阻率范围的晶片既不能满足导电衬底的需求,也不能满足半绝缘衬底的需要。为了获得导电 SiC 衬底,必须通过掺杂进行电阻率的可控调节。我们通过掺 N_2 生长 n 型导电 SiC 晶体。研究表明,在 SiC 晶体中 N 能级位于导带下约 60meV 处[13],形成一浅施主能级,向导带提供电子, N 在 SiC 晶体中的能级如图 5.1 所示。选用 N_2 气作为掺杂源有两个优势:一是掺杂源为气态,相对固源掺杂而言,气源掺杂在掺杂均匀性方面具有很大优势;二是 N 元素在 SiC 晶体中有很大的溶解度,可达 10^{19} 个/ cm^3 [14,15]。因此在生长导电 SiC 晶体时, N_2 是一种极其理想的掺杂源。

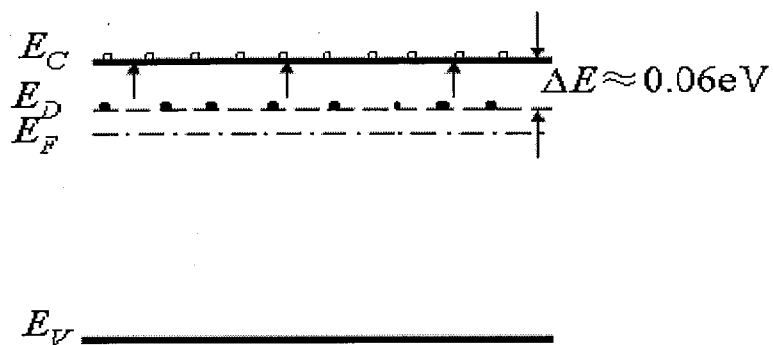


图 5.1 N 在 SiC 中的能级图

Lehightron Electronics Inc.

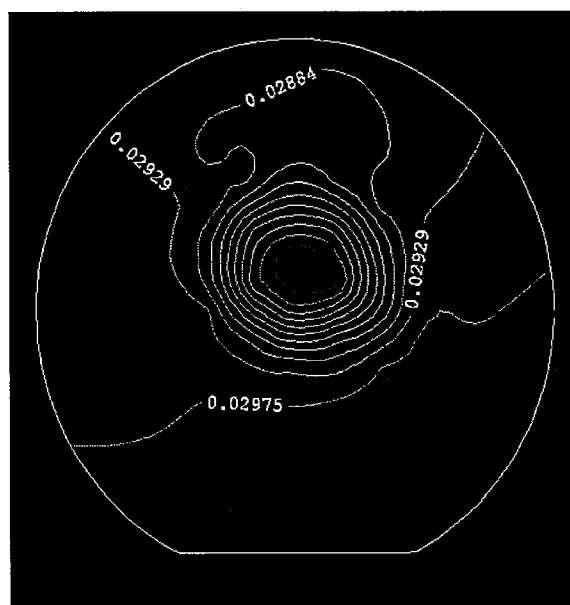
Test File: R071018-9.tst

Test Date: 11/7/07

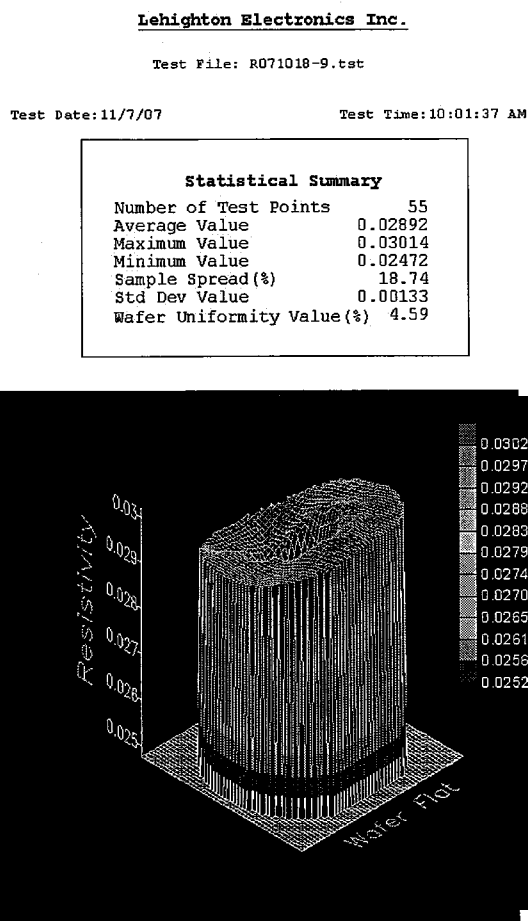
Test Time: 10:01:37 AM

Statistical Summary

Number of Test Points	55
Average Value	0.02892
Maximum Value	0.03014
Minimum Value	0.02472
Sample Spread (%)	18.74
Std Dev Value	0.00133
Wafer Uniformity Value (%)	4.59



(a)



(b)

图 5.2 导电 SiC 晶片的电阻率分布情况；(a) 平面显示，(b) 立体显示。

由于在 SiC 晶体生长过程中以流动的 Ar 气作为保护性气氛，因此导电 SiC 晶体生长工艺的研究重点是探索掺杂源 N_2 和载气 Ar 气的流量比例，从而获得满足器件需求的电阻率。通过实验探索发现，当 N_2 和 Ar 气的流量比为 1/20-1/60 时，生长的晶体电阻率符合导电衬底的要求。生长的导电 SiC 晶片的电阻率分布情况如图 5.2(a)和(b)所示 (Leighton 公司 1510-RP 型非接触非损伤电阻测量仪，美国)。由图可知，晶片平均电阻率大小为 $0.029 \Omega \cdot \text{cm}$ ，电阻率不均匀性为 4.59%。图 5.3 显示的是 2 英寸导电 4H-SiC 晶片的 X-射线摇摆曲线测试结果，摇摆曲线半高宽平均值约 22 arcsec。图 5.4 显示的是导电晶体电阻率沿生长方向的分布情况。

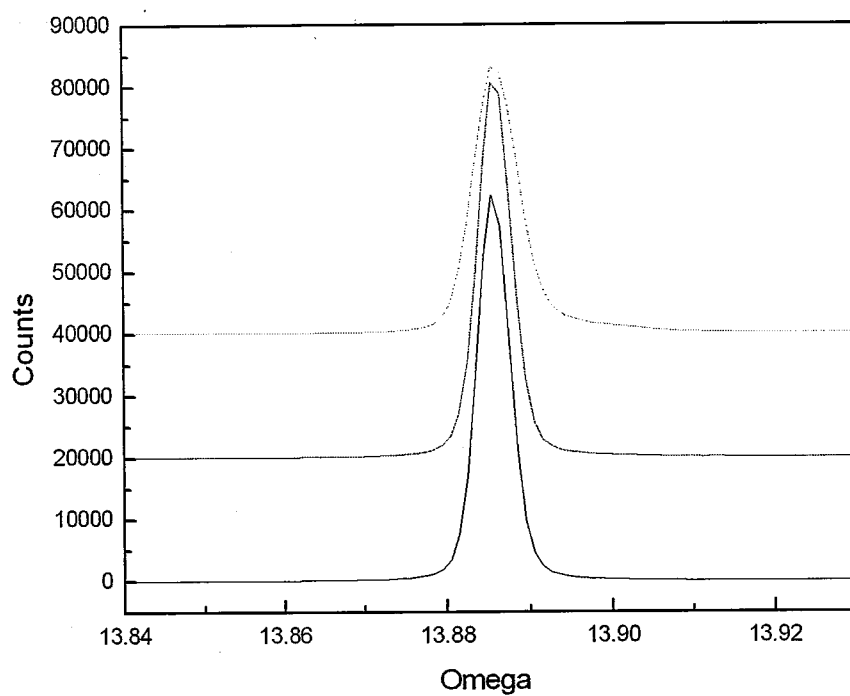


图 5.3 2 英寸导电 4H-SiC 晶片 3 个不同区域的 X 射线摇摆曲线测试结果，摇摆曲线半高宽平均值约 22 arcsec。

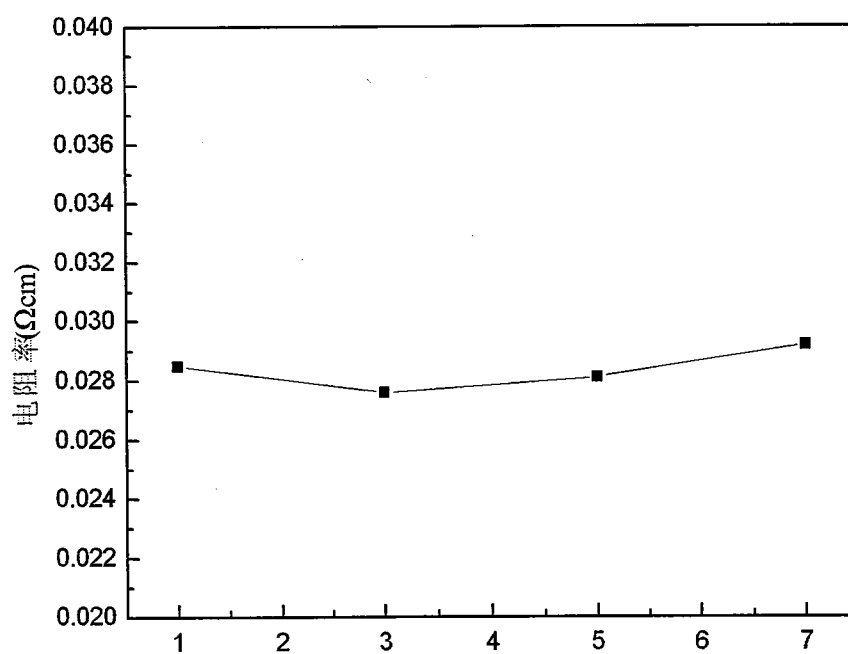


图 5.4 导电晶体电阻率沿生长方向的分布情况。

5.3 半绝缘碳化硅晶体生长

5.3.1 半绝缘晶体生长机理

半绝缘 SiC 晶体的获得主要有三种途径：一是生长高纯半绝缘晶体（即近本征 SiC 晶体），如前文所述，本征 SiC 晶体由于禁带较宽而呈现半绝缘性质。尽管通过此种方法生长的半绝缘晶体性能最优异，但该方法对 SiC 原料、晶体生长设备以及操作环境过于苛刻，一般情况下根本无法达到。另一种方法是通过引入点缺陷来生长半绝缘晶体，该方法从理论上是可行的，但在实际生长过程中有许多工艺难题尚未克服；最后一种方法是通过引入深受主能级，将 SiC 晶体中非故意掺杂的 N 补偿掉，从而获得半绝缘晶体，该方法具有实际操作可行性，我们采用该方法来进行半绝缘 SiC 晶体的生长。

为了获得半绝缘 SiC 晶体，我们重点进行了掺 V 杂质补偿的实验研究。一方面，由于 V 在 SiC 晶体及其外延层中不易扩散，有利于保持器件工作的稳定性；另一方面，由于 V 为过渡金属元素，它的核外电子排布为 $3d^34s^2$ ，在 SiC 晶体中既能形成 V^{3+} 深受主能级，又能形成 V^{5+} 深施主能级，因此它既能对 N 浅施主能级进行补偿，又能对 B 浅受主能级进行补偿，从能级角度而言 V 元素是一种非常理想的掺杂补偿元素[16,17]。图 5.5 显示的是 V 在 SiC 晶体中的能级示意图。

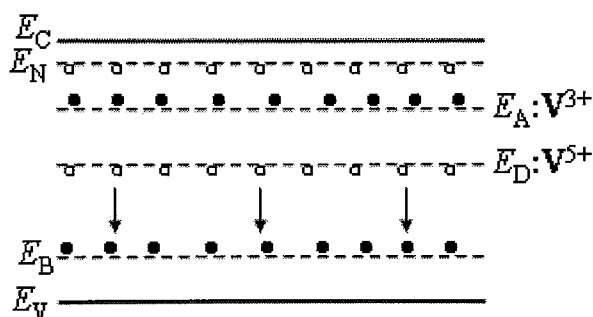
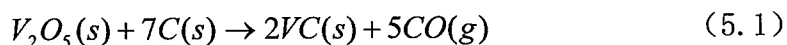


图 5.5 V 在 SiC 晶体中的能级示意图

5.3.2 VC 的合成

在半绝缘晶体生长过程中，V 元素的掺杂是以 VC 的形式掺入的。我们首先

进行了 VC 的合成。VC 的合成采用高纯石墨粉(99.9995%)和光谱纯的 V_2O_5 作反应物，按照反应方程式 5.1 进行反应物的称量。式中 s 和 g 分别表示固相和气相。



采用真空碳热反应合成 VC，合成出的产物如图 5.6 所示。利用 X 射线粉末衍射仪对合成出的产物进行了测量，如图 5.7 所示。由图可见，合成的产物除含有少量的 V_8C_7 和残余石墨的物相外，主要物相为 VC。

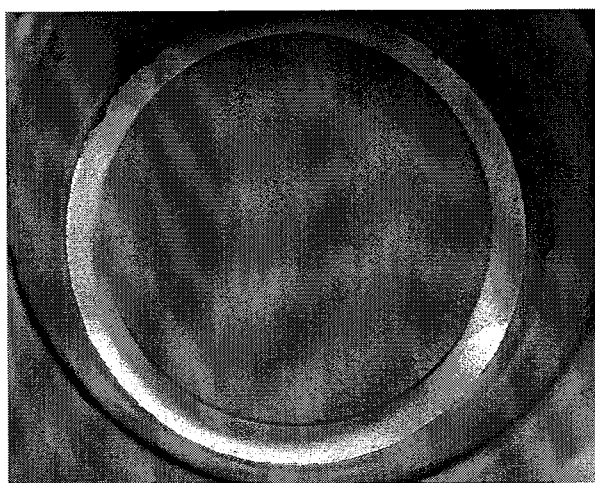


图 5.6 合成出的产物 VC

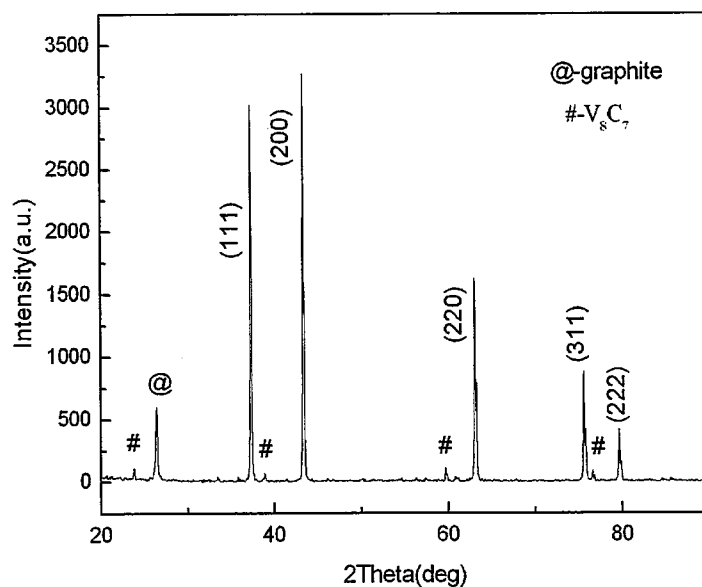
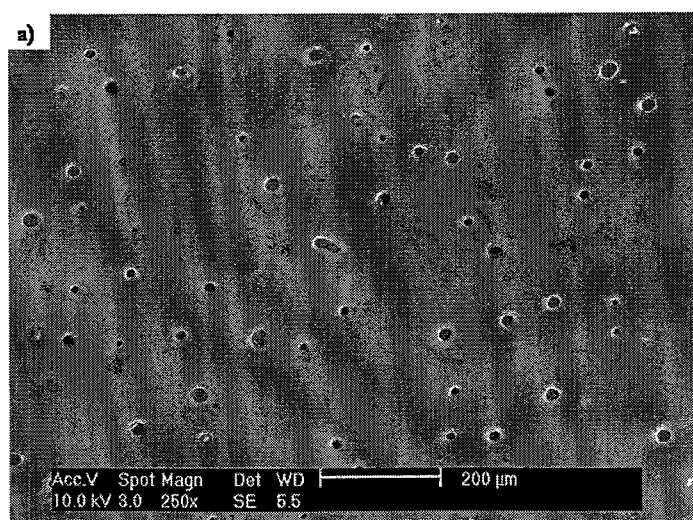


图 5.7 合成产物的 X 射线粉末衍射图谱

5.3.3 半绝缘晶体生长

将适量的 VC 掺入高纯 SiC 原料中,待混合均匀后置于石墨坩埚中生长 SiC 晶体,从而在晶体生长过程中实现原位掺杂。由于 V 在 SiC 晶体中的固溶极限约为 5×10^{17} 个/cm³ [18-20], 因此要想通过掺 V 获得半绝缘 SiC 晶体, 晶体中必须满足 $|N_A - N_D| \leq 5 \times 10^{17}$ /cm³, 最好满足 $|N_A - N_D| \leq 5 \times 10^{16}$ /cm³; 式中 N_A 表示晶体中总的受主杂质浓度, N_D 表示晶体中总的施主杂质浓度。要获得半绝缘晶体, VC 的掺入量必须控制的非常合适。若掺入的 VC 量太少, 则不能充分对 SiC 晶体中的杂质进行补偿, 从而不能得到半绝缘晶体; 反之, 如果 VC 的掺入量过多, 将会在 SiC 晶体中形成 VC 的沉积物。由于 VC 量掺入过多而在 SiC 晶体表面形成的沉积物的形貌如图 5.8 所示。一旦 VC 的沉积物在 SiC 晶体中形成, 将导致晶体中的微管密度急剧增加, 严重破坏晶体质量。如前文所述, 从能级角度而言 V 元素是一种非常理想的掺杂补偿元素。然而, 在实验过程中我们发现, VC 的蒸气压要大于 SiC 的蒸气压, 这给晶体生长过程中均匀掺杂带来很大地困难。在掺 V 生长半绝缘晶体过程中, 最常见的结果是掺的 VC 总是在生长初期就开始大量蒸发, 在生长的中后期开始明显不足。从而导致早期晶体电阻率够, 但晶体中有较多的 VC 沉积物, 而当生长的中后期晶体中没有沉积物时,



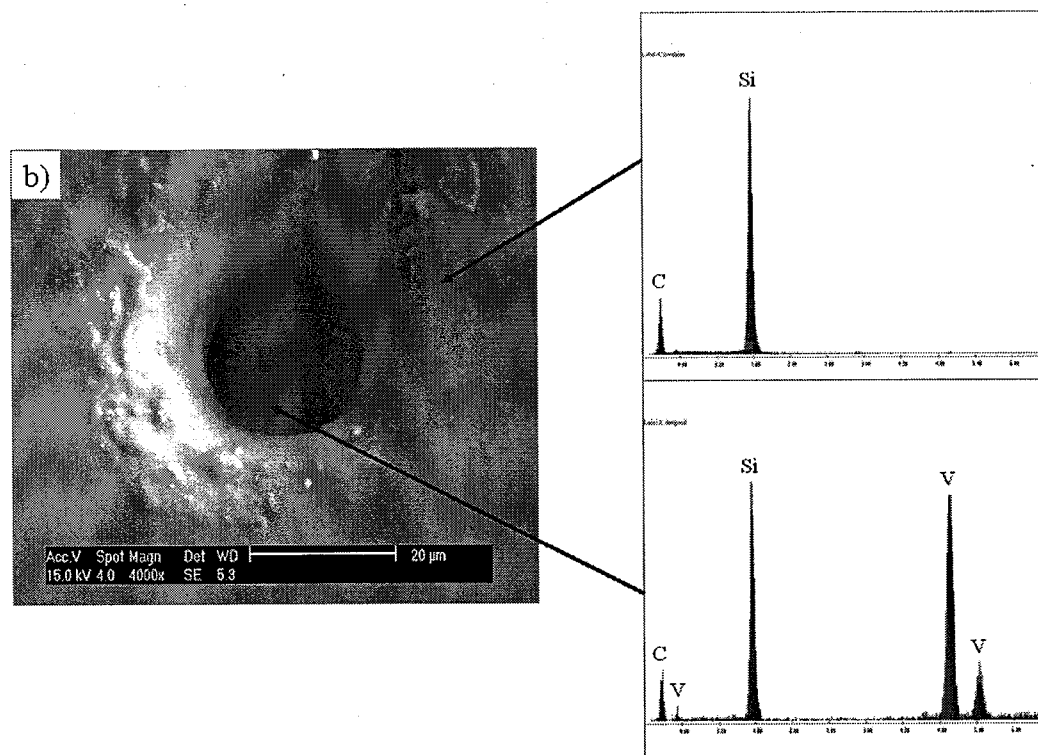


图 5.8 (a) 大量 VC 沉积物在 SiC 晶体表面的形貌；b) 单个 VC 沉积物在 SiC 晶体表面的形貌，左侧是 EDX 对 VC 沉积物的成份表征。

晶体的电阻率又不够的现象。因此要想得到较高产率的半绝缘 SiC 晶片，必须在生长初期对 VC 蒸气压进行一定程度的抑制。为了抑制早期 VC 的蒸气压，国外研究小组[19]提出了采用内置小坩埚法生长半绝缘 SiC 晶体，如图 5.9 所示。但根据我们的实验发现，采用内置小坩埚法生长半绝缘晶体，掺 V 量与内置小坩埚的许多因素有关系，如内置小坩埚在生长室内的相对位置、小坩埚的壁厚、小坩埚的密闭程度以及小坩埚所装 VC 量等，实验结果并不理想。我们对内置小坩埚法生长半绝缘 SiC 晶体进行了改进，考虑到生长室采用中频感应加热，生长室内边缘温度较高，中间温度相对较低，以及最高温相对生长界面位置等因素的影响，提出了采用在原料中非均匀掺杂生长半绝缘晶体。三种非均匀掺杂方式分别如图 5.10(a)、(b)和(c)所示。图(a)中上部原料中掺 V 浓度较低或不掺杂，下部原料掺 V 浓度较高。这样分布掺 V 浓度有两个好处：一方面，在生长初期处于最高温上部可蒸发的 VC 的量较少，从而在很大程度上抑制了 VC 的蒸发；

另一方面,从下部原料蒸发出的 VC 要经过上部 1/4 掺 V 量较少的区域,这部分原料能吸收部分 VC 的蒸气进行重结晶,从而延缓了 VC 的蒸发,但这种方法与最高温相对生长界面位置有较大关系。图(b)中边缘原料掺 V 浓度较低,中间原料掺 V 浓度较高。由于生长室边缘温度较高,通过在边缘原料中掺较低浓度 V 可以在较大程度上抑制生长初期 VC 的蒸发,而中间原料里的 V 浓度较大,可以为持续的生长提供 V 源。图(c)是图(a)和(b)的综合体。通过提高 SiC 原料纯度、生长炉的真空度、探索 VC 的最佳掺杂量(既保证晶体电阻率够,又使得掺杂量尽可能少)、并优化生长条件(包括生长速度、生长温度、温度梯度等参数),最终获得了结晶质量良好的半绝缘 SiC 晶体。

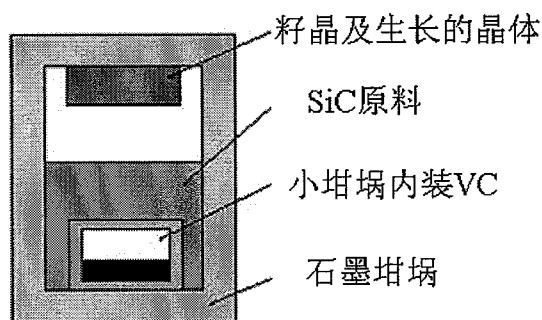


图 5.9 内置小坩埚法示意图

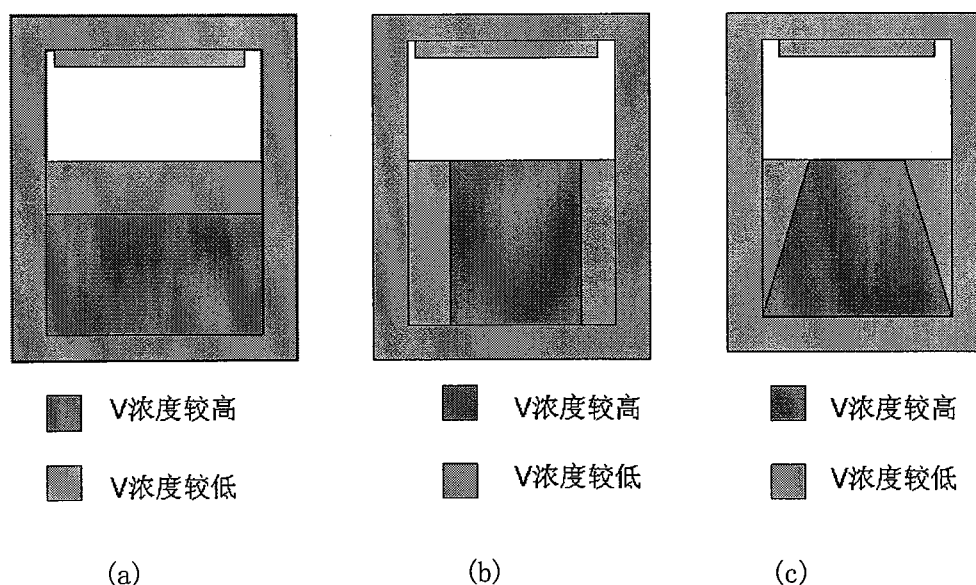
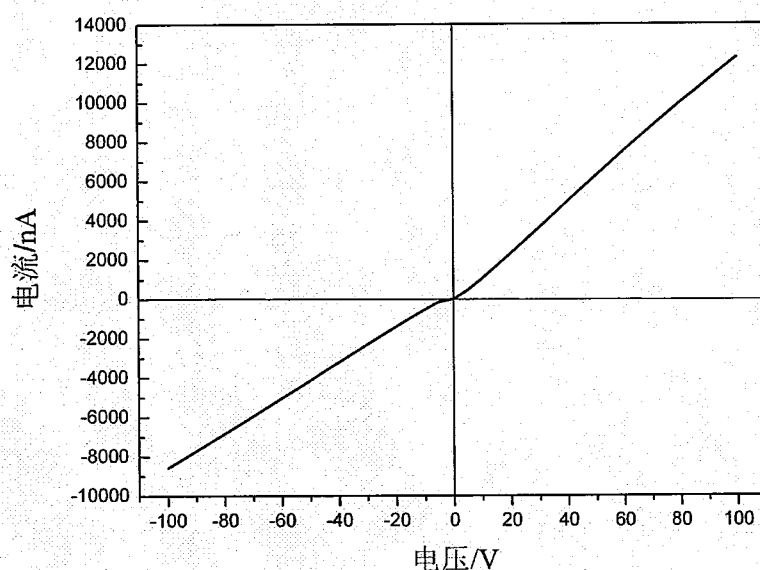


图 5.10 三种 SiC 原料非均匀掺杂方式

5.3.4 半绝缘晶体电阻率测试

为了准确测量高阻 SiC 晶片的电阻率，我们研究了金属与高阻 SiC 晶体间的欧姆接触，并利用范德堡法测量了高阻 SiC 晶体的电阻率。在金属与半导体接触中，SiC 表面玷污层起到阻碍载流子移动的作用，如同引入一个附加的势垒，当玷污层厚度约为 2nm 时，附加势垒高度约为 0.2~0.3eV。为了获得良好的欧姆接触，我们对晶片表面进行严格的清洗以除去玷污层，降低 SiC 与金属间的势垒高度。晶片表面清洗的具体步骤是：首先用超声清洗晶片，然后用 1 号和 2 号液清洗。1 号清洗液即碱性过氧化氢清洗液，由去离子水、30% 的过氧化氢和 25% 的浓氨水按比例混合而成，其体积比为 $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}=5:1:1$ 。2 号清洗液即酸性过氧化氢清洗液，由去离子水、30% 的过氧化氢和 37% 的浓盐酸按比例混合而成，体积比 $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}=6:1:1$ 。再用高纯去离子水清洗，最后用 Ar 气快速吹干。



(a) I-V 特性测试 (4H-SiC-1 样品)

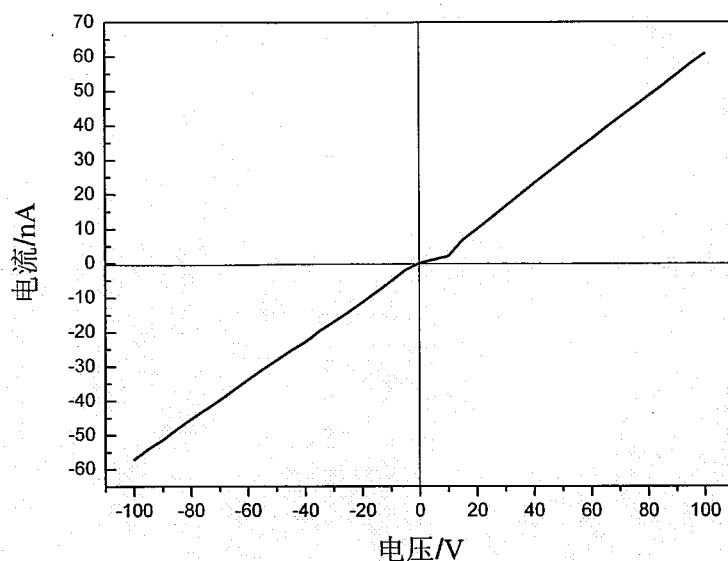


图 5.11 (b) I-V 特性测试 (4H-SiC-2 样品)

利用超高真空蒸镀技术在清洗干净的 SiC 晶片上依次沉积 Ni 和 Au 金属电极，并通过高温快速退火有效地降低电子输运的肖特基势垒高度，使得电极接触电阻值急剧降低，从而获得了 Au/Ni/高阻 SiC 欧姆接触。图 5.11(a)和(b)分别为两个高阻 SiC 晶片的 I-V 特性测试，由图可见欧姆接触良好。表 5.1 是利用范德堡法测量的两个高阻 SiC 晶体的电阻率，电阻率在 10^6 - $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

表 1: 利用范德堡法测量的高阻 SiC 晶体的电阻率

样品号	温度(K)	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	f-因子
4H-SiC-1	297	1.655E+06	0.9987
4H-SiC-2	297	1.623E+08	0.8968

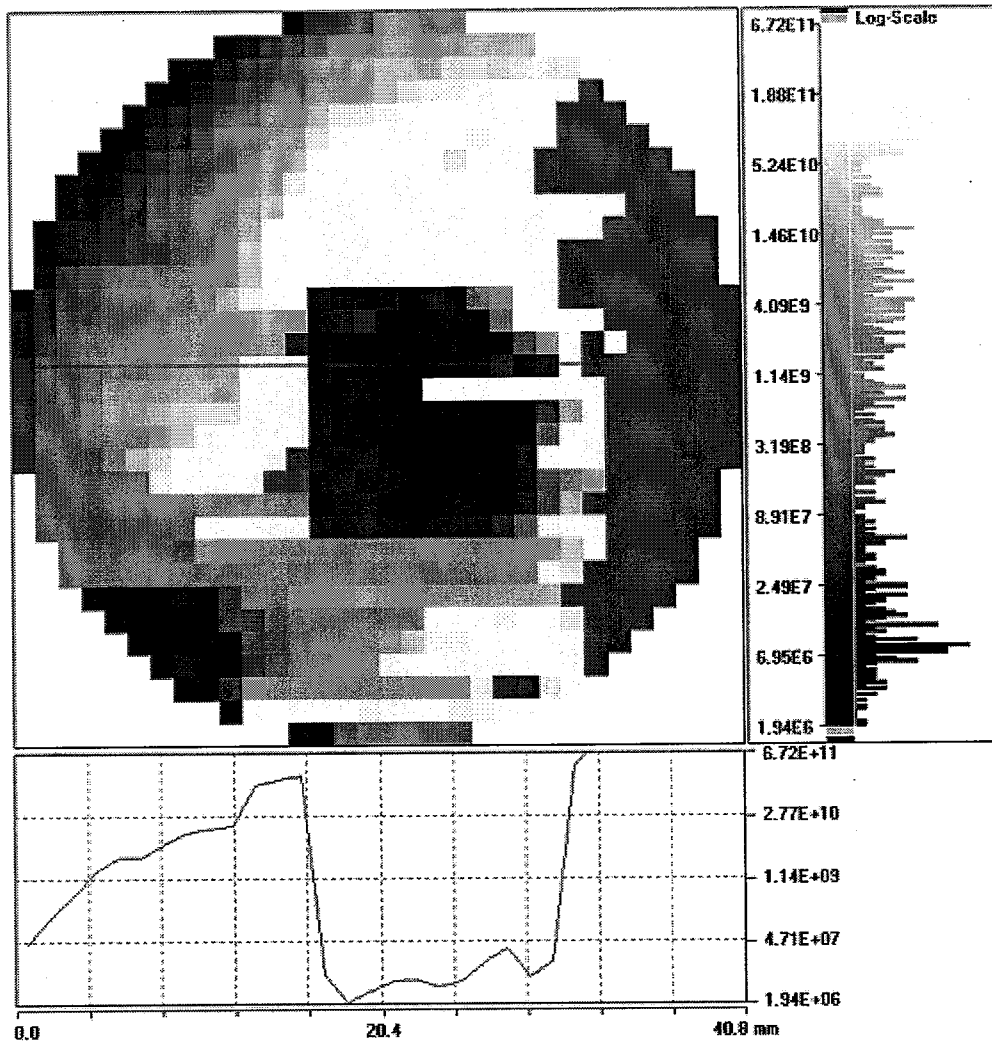


图 5.12 2 英寸半绝缘 SiC 晶片的电阻率大小及其分布

采用范德堡法测量高阻 SiC 晶体的电阻率时, 测量的样品大小为 $10 \times 10 \text{ mm}^2$, 该样品的电阻率大小不能反映整个 2 英寸半绝缘晶片的电阻率。为了全面表征 2 英寸半绝缘晶片的电阻率, 我们采用德国 Semimap 公司生产的 COREMA-WT 型非接触非损伤高阻测量仪进行 2 英寸半绝缘晶片的电阻率测试, 所得电阻率大小及其分布如图 5.12 所示。由图可知, 整个晶片电阻率均大于 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, 最大电阻率已达 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

5.4 本章小结

在本章中, 我们对导电和半绝缘 SiC 晶体生长进行了系统深入的研究, 主要包括: (1) 对导电 SiC 晶体生长, 分析了通过 N_2 掺杂生长导电晶体的电阻率

调控机理。通过探索掺杂源 N_2 和载气 Ar 气的流量比例发现, 当 N_2 和 Ar 气的流量比为 1/20-1/60 时, 生长的晶体电阻率符合导电衬底的要求。晶片平均电阻率大小为 $0.029\Omega\cdot\text{cm}$, 电阻率不均匀性为 4.59%。(2) 对半绝缘 SiC 晶体生长, 首先分析了三种半绝缘晶体生长机理, 包括生长高纯半绝缘晶体, 通过引入点缺陷来生长半绝缘晶体和通过掺杂补偿生长半绝缘晶体。然后对掺 V 进行杂质补偿生长半绝缘晶体的机理进行了分析。由于 VC 的蒸气压大于 SiC 的蒸气压, 导致在晶体生长早期有较多的 VC 沉积物, 而在晶体生长后期电阻率不够。为了在生长初期对 VC 蒸气压进行一定程度的抑制, 我们提出了在原料中非均匀掺杂生长半绝缘晶体。通过提高 SiC 原料纯度、生长炉的真空度、探索 VC 的最佳掺杂量、并优化生长条件, 获得了结晶质量良好的半绝缘 SiC 晶体。采用非接触非损伤高阻测量仪对 2 英寸半绝缘晶片进行电阻率测试发现, 整个晶片电阻率大于 $1\times 10^6\Omega\cdot\text{cm}$, 最大电阻率达 $1\times 10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

参考文献

- [1] 杨慧, 中国科学院研究生院博士学位论文, 2007。
- [2] H. M. Hobgood, M. F. Brady, M. R. Calus, J. R. Jenny, R. T. Leonard, D. P. Malta, S. G. Müller, A. R. Powell, V. F. Tsvetkov, R. C. Glass and C. H. Carter. Jr, Silicon carbide crystal and substrate technology: A survey of recent advances, Mater. Sci. Forum, 457-460(2004): 3-8.
- [3] N. G. Wright, A. B. Horsfall and K. Vassilevski, Prospects for SiC electronics and sensors, Mater. Today, 11(2008): 16-21.
- [4] A. Nishikawa, K. Kumakura and T. Makimoto, Low on-resistance of GaN *p-i-n* vertical conducting diodes grown on 4H-SiC substrates, Phys. Stat. Sol.(c) 4(2007):2662-2665.

- [5] T. Matsukawa, H. Chikaraishi, Y. Sato and R Shimada, Basic study on conductive characteristics of SiC power device for its application to AC/DC converter, IEEE Trans. Appl. Superconduct, 14(2004): 690-692.
- [6] 吕红亮, 西安电子科技大学, 博士学位论文, 2007。
- [7] S. Katakami, S. Ono, and M. Arai, RF characteristics of a fully ion-implanted MESFET with highly doped thin channel layer on a bulk semi-insulating 4H-SiC substrate, Mater. Sci. Forum, 600-603(2009): 1107-1110 .
- [8] Y. Ueda, Y. Nomura, S. Akita, Y. Nakayama and H. Naito, Characteristics of 4H-SiC Pt-gate metal-semiconductor field-effect transistor for use at high temperatures, Thin Solid Films, 517(2008): 1468-1470.
- [9] J. Zhang, J. Mazzola, C. Hoff, C. Rivas, E. Romano, J. R. B. Casady, M. Mazzola, J. B. Casady and K. Matocha, Highly uniform SiC epitaxy for MESFET fabrication, Mater. Sci. Forum, 527-529(2006): 195-198.
- [10] X. L. Wang, T. S. Chen, H. L. Xiao, J. Tang, J. X. Ran, M. L. Zhang, C. Feng, Q. F. Hou, M. Wei, L. J. Jiang, J. M. Li, Z. G. Wang, An internally-matched GaN HEMTs device with 45.2 W at 8 GHz for X-band application, Solid state electronics, 53(2009): 332-335.
- [11] P. Waltereit, W. Bronner, R. Quay, M. Dammann, S. Mueller, R. Kiefer, B. Raynor, M. Mikulla and G. Weimann, High-efficiency GaN HEMTs on 3-inch semi-insulating SiC substrates, Phys. Stat. Sol. (a), 205(2008): 1078-1080.
- [12] H. Bang, T. Mitani, H. Sazawa, S. Nakashima, K. Hirata, M. Kosaki and H. Okumura, A study on influence of micropipes in SiC substrate on overgrown AlGaIn/GaN HEMT DC characteristics, Phys. Stat. Sol. (c), 4(2007): 1662-1666.
- [13] C. Q. Chen, J. Zeman, F. Engelbrecht, C. Peppermüller, R. Helbig, Z. H. Chen and G. Martinez, Photothermal ionization spectroscopy of shallow nitrogen donor states in 4H-SiC. J. Appl. Phys, 87(2000): 3800-3805.
- [14] T. Kato, T. Miura, K. Wada, E. Hozomi, H. Taniguchi, S. I. Nishizawa, K. Defect

- and growth analysis of SiC bulk single crystals with high nitrogen doping, Mater. Sci. Forum, 556-557(2007): 239-242 .
- [15] D. Schulz, K. Irmscher, J. Dolle, W. Eiserbeck, T. Muller, H. J. Rost, D. Siche, G. Wagner, J. Wollweber, Study of nitrogen incorporation in 6H-SiC single crystals grown by PVT, Mater. Sci. Forum, 338-3(2000): 87-90.
- [16] W. C. Mitchel, W. D. Mitchell, G. Landis, H. E. Smith, W. Lee and M. E. Zvanut, Vanadium donor and acceptor levels in semi-insulating 4H- and 6H-SiC, J. Appl. Phys, 101(2007): 013707.
- [17] M. Bickermann, K. Irmscher, B. M. Epelbaum and A. Winnacker, Analysis of different vanadium charge states in vanadium doped 6H-SiC by low temperature optical absorption and electron paramagnetic resonance, Mater. Sci. Forum, 457-460(2004): 787-790 .
- [18] M. Bickermann, D. Hofmann, T. L. Straubinger, R. Weingartner and A. Winnacker, Preparation of semi-insulating silicon carbide by vanadium doping during PVT bulk crystal growth, Mater. Sci. Forum, 433-4(2002):51-54.
- [19] M. Bickermann, R. Weingartner and A. Winnacker, On the preparation of vanadium doped PVT grown SiC boules with high semi-insulating yield, J. Cryst. Growth. 254 (2003): 390-399.
- [20] M. Bickermann, B. M. Epelbaum, D. Hofmann, T. L. Straubinger, R. Weingartner and A. Winnacker, Incorporation of boron and vanadium during PVT growth of 6H-SiC crystals, J. Cryst. Growth, 233(2001): 211-218 .

第六章 结论与展望

在本论文中,我们探讨了物理气相传输法生长 SiC 晶体过程中的一系列关键技术问题;研究了 SiC 晶体中三种主要缺陷的形貌特征、分布规律及其形成机理,并提出了抑制该三种缺陷产生的有效措施;此外,对导电及半绝缘晶体生长过程中电阻率的控制进行了详细分析。所得主要结论如下:

1. 对 SiC 晶体生长过程中的一些关键问题进行研究发现:(1)原料石墨化的根本原因是 SiC 原料自身高温蒸发特性造成的,即体系所要求的气相分压组合所造成的,因此要想彻底消除原料石墨化现象是不可能的。从工艺角度考虑提出了减缓原料石墨化的方法:一是在生长室四周装相对较粗的原料,而在生长室中心装相对较细的原料;二是采用相对较低温生长;三是在生长过程中采用升坩埚法。(2)晶体生长模式主要有螺旋生长模式和二维层状生长模式。当生长过饱和度较小时,生长模式以螺旋生长模式为主;当过饱和度较大时,生长模式以二维层状生长模式为主。(3)对晶型影响较大的因素主要有三个:一是籽晶极性;二是生长界面温度;三是气相中的 Si 与 C 原子数之比。(4)要减少晶体中的微管密度,除了选用高质量的籽晶,抑制多型相变的发生以及抑制晶体中包裹物的产生外,还要控制好生长室内的过饱和度,过饱和度过大或过小均会增加微管密度。在此基础上,通过优化工艺参数,获得了高质量 2 英寸 4H 和 6H-SiC 晶体以及 3 英寸 4H-SiC 晶体。晶体平均微管密度达到 $25 \text{ 个}/\text{cm}^2$,最佳质量晶片微管密度小于 $5 \text{ 个}/\text{cm}^2$;平均 X 射线摇摆曲线半高宽为 35 arcsec ,最佳值达 20 arcsec 。

2. 对碳化硅晶体中的三种主要缺陷进行研究发现:(1)在 6H-SiC 单晶基底中杂晶的晶型是 4H-SiC。通过改变生长条件发现,杂晶的形成和晶体生长速度以及最高温相对晶体生长界面位置密切相关。当晶体生长速度越快时,产生杂晶的几率越大。同样地,当最高温相对晶体生长界面越近时,产生的杂晶尺寸也越大。基于上述实验结果,我们提出了杂晶的产生是由于生长室内过大的轴向和径向温度梯度造成的,该观点可用生长界面中心过冷情况下的自发成核解释。(2)碳化硅晶体中平面六方空洞的形成主要是由于 SiC 气相物质的背向传输造成的,而造成气相物质背向传输的主要原因是籽晶背面温场不均匀,背向过大的轴向温

度梯度以及石墨籽晶托的多孔性造成的。为了消除 SiC 晶体中的平面六方缺陷,我们对石墨籽晶托进行了改进,在石墨籽晶托表面镀一层耐高温的致密 TaC 膜层。改进后的籽晶托能将 SiC 晶体中的平面六方空洞减少 90%以上。(3) SiC 晶体中的包裹物主要是细小的石墨。根据包裹物的物相成分及其分布规律,我们对包裹物的形成原因进行了分析,并利用石墨化通道模型对包裹物的形成进行了解释。

3. 对导电和半绝缘 SiC 晶体生长进行了系统深入的研究,主要包括:(1) 对导电 SiC 晶体生长,分析了通过 N_2 气掺杂生长导电晶体的电阻率调控机理。通过探索掺杂源 N_2 和载气 Ar 气的流量比例发现,当 N_2 和 Ar 气的流量比为 1/20-1/60 时,生长的晶体电阻率符合导电衬底的要求。晶片平均电阻率大小为 $0.029\ \Omega\cdot\text{cm}$,电阻率不均匀性为 4.59%。(2) 对半绝缘 SiC 晶体生长,首先分析了三种半绝缘晶体生长机理,包括生长高纯半绝缘晶体,通过引入点缺陷来生长半绝缘晶体和通过掺杂补偿生长半绝缘晶体。然后对掺 V 进行杂质补偿生长半绝缘晶体的机理进行了分析。由于 VC 的蒸气压大于 SiC 的蒸气压,导致在晶体生长早期有较多的 VC 沉积物,而在晶体生长后期电阻率不够。为了在生长初期对 VC 蒸气压进行一定程度的抑制,我们提出了在原料中非均匀掺杂生长半绝缘晶体。通过提高 SiC 原料纯度、生长炉的真空度、探索 VC 的最佳掺杂量、并优化生长条件,获得了结晶质量良好的半绝缘 SiC 晶体。采用非接触非损伤高阻测量仪对 2 英寸半绝缘晶片进行电阻率测试发现,整个晶片电阻率大于 $1\times 10^6\ \Omega\cdot\text{cm}$,最大电阻率达 $1\times 10^{12}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。

虽然本论文对物理气相传输法生长 SiC 晶体进行了较为系统的研究,并且得到了高质量的导电和半绝缘晶体,但由于物理气相传输法本身的复杂性,在晶体生长过程中仍有许多问题有待进一步研究。如进一步降低晶体缺陷密度,提高晶体电阻率的均匀性以及生长更大尺寸的晶体等等。尽管目前 SiC 晶体的微管密度开始显著降低,但晶体中的位错、层错、小角晶界等缺陷才刚开始关注,这些缺陷的降低可能比降低微管密度更困难。此外,尽管半绝缘晶体电阻率已达到 $10^6\ \Omega\cdot\text{cm}$,高的甚至可达到 $10^{12}\ \Omega\cdot\text{cm}$,但半绝缘晶体的产率比导电晶体产率低很多,如何提高半绝缘晶片产率也是一个难点。目前限制 SiC 晶体全面推广应用的原因之一是 SiC 晶片价格太昂贵,其主要原因是 SiC 晶体生长的成品率较低以

及晶片加工较困难。因此要推进 SiC 基器件的全面应用，必须大幅提高晶体生长的成品率。这将对晶体生长设备的稳定性和晶体生长工艺的优化提出更高的要求。