

第一章 绪论

1.1 引言

在信息技术迅猛发展的今天，半导体技术的革新扮演着越来越重要的角色。以碳化硅（SiC）、氮化镓（GaN）为代表的宽禁带半导体材料，是继硅（Si）、砷化镓（GaAs）之后的第三代宽禁带半导体。与 Si 和 GaAs 为代表的传统半导体材料相比，SiC 在工作温度、抗辐射、耐击穿电压等性能方面具有很大优势[1]。作为目前发展最成熟的宽带隙半导体材料，SiC 具有高热导率、高击穿场强、高饱和电子漂移速率和高键合能等优点，其优异性能可以满足现代电子技术对高温、高频、高功率以及抗辐射的新要求，因而被看作是半导体材料领域最有前景的材料之一[2—5]。此外，由于六方 SiC 与 GaN、AlN 相近的晶格常数及热膨胀系数，因此也成为制造高亮度发光二极管(HB-LED)和紫外探测器(Ultraviolet Explorer)的理想衬底材料。SiC 与其它半导体材料的特性对比见表 1.1 所示。图 1.1 显示了 SiC 晶体的具体应用。

正因为 SiC 所具备的优良特性和 SiC 器件所展示的巨大应用前景，SiC 单晶生长和器件研究一直是国际上的前沿研究热点。美国在 97 年制订的“国防与科学计划”中就明确规定了宽带隙半导体的发展目标。近几年日本成立了一个新能源及工业技术发展组织，制定了一系列关于 SiC 材料与器件的国家计划，如“国家硬电子计划”，主要发展高能、高速、高功率的开关器件，用于空间、原子能、存储及信息通讯。我国在“十一五”重大专项“核高基”中也提出与国际同步开展宽禁带半导体功率器件研究，其中最关键的是 SiC 技术突破。SiC 高温微电子学的迅猛发展始于九十年代初，包括 SiC 单晶制备[9, 10]、外延材料生长[11]和各种高温、高频、大功率器件的研发[12]。SiC 器件在航空、航天探测、核能开发、卫星、石油和地热钻井勘探、汽车发动机等高温（350~500℃）和抗辐射领域具有重要应用；高频、高功率的 SiC 器件在雷达、通信和广播电视领域具有重要的应用前景[13—17]。

表 1.1 室温下几种半导体材料的特性对比[6-8]

参数	Si	GaAs	SiC		
			4H-SiC	6H-SiC	3C-SiC
带隙 E_g [eV]	1.12	1.42	3.26	3.02	2.36
能带类型	间接	直接	间接	间接	间接
临界击穿电场 E_{cr} [MV/cm]	0.3	0.6	2.2	2.5	2.12
电子迁移率 μ_e [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	1200	6500	800	400	750
空穴迁移率 μ_h [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	420	320	115	90	40
饱和电子漂移速率 $V_s \times 10^7$ [cm/s]	1.0	1.2	2.0	2.0	2.5
介电常数 ϵ	11.9	13.1	9.6	9.66	9.72
熔点 T_m [K]	1690	1510	3100	3100	3100
德拜温度 T_D [K]	645	400	1200	1200	1430
工作温度 T_w [K]	410	570	—	1200	840
热导率 K [W/cm·K]	1.5	0.46	3—5	3—5	3—5

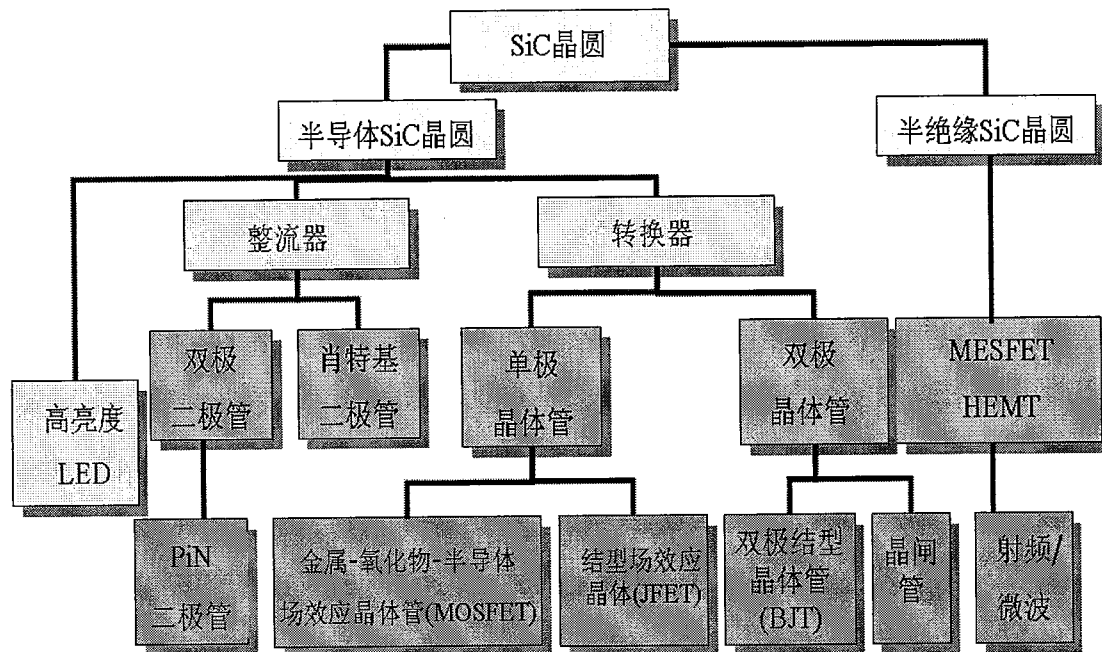


图 1.1 SiC 晶体的具体应用

1.2 碳化硅晶体的结构特征

SiC 的基本结构单元是 Si—C 四面体, 如图 1.2 所示, 属于密堆积结构。SiC 的四面体结构中 Si—C 键能很强, 原子间通过四面体 SP^3 杂化结合在一起[18], 并且有一定程度的极化。但是层与层之间的键能相对较弱, 这就导致了 SiC 具有较多种类的晶型。我们可以把这些多型体看作是由六方密堆积的 Si-C 双原子层组成, 在密排面上 Si—C 双原子层有三种不同的堆垛位置, 即 A、B 和 C, 如图 1.3 所示。由于 Si—C 双原子层的堆垛顺序不同, 就分别形成了立方闪锌矿(β)和六方纤锌矿结构(α)的 SiC 晶体。

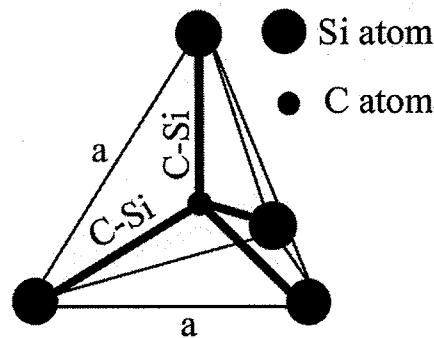
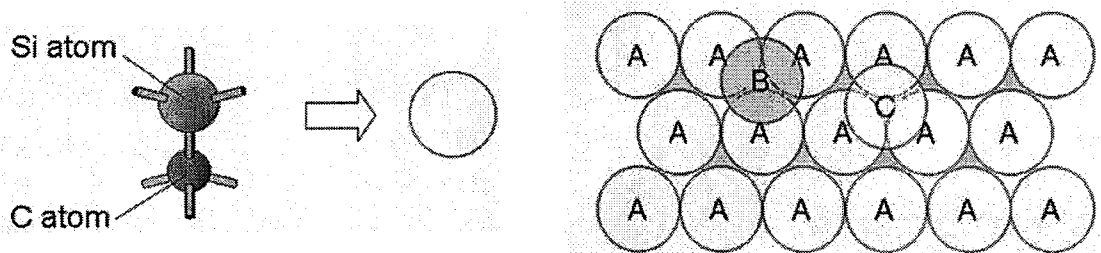


图 1.2 SiC 的硅/碳四面体结构示意图



(a) 将硅原子和相邻碳原子看作一个单元; (b) 硅/碳原子单元沿[001]方向的堆垛方式

图 1.3 SiC 晶体在密排面上的堆垛位置示意图

目前已经发现的 SiC 晶型超过了 200 种, 这些晶型属于三种基本的结晶学类型: 立方 (C)、六方 (H) 和菱形 (R)。除 2H—SiC 和 3C—SiC 这两种晶型外, 其它晶型均为闪锌矿和纤锌矿结构的混合体[19]。常见的晶型有 4H—SiC、

6H-SiC 和 15R-SiC, 其中数字代表堆垛周期中的 Si-C 双原子层数, 而 H、R 分别表示六方和菱形结构。它们沿着晶体学 c 轴方向的堆垛顺序如图 1.4 所示, 由图可知, 6H-SiC 晶体中 Si-C 双原子层沿着 c 轴的堆垛顺序为 ACBABC……, 4H-SiC 中 Si-C 双原子层沿着 c 轴的堆垛顺序为 ABAC……, 15R-SiC 中 Si-C 双原子层沿着 c 轴的堆垛顺序 ABACBCACBABCBCACBAC……。几种常见 SiC 晶型的单胞参数和空间群如表 1.2 所示[20]。尽管这些多型 SiC 具有相同的化学成分, 但是它们的物理性质, 特别是带隙、载流子迁移率等半导体特性有很大的差别[21]。此外, 这些多型 SiC 晶体在扩散、氧化等器件制备过程中也表现出各自的固有特性[22]。

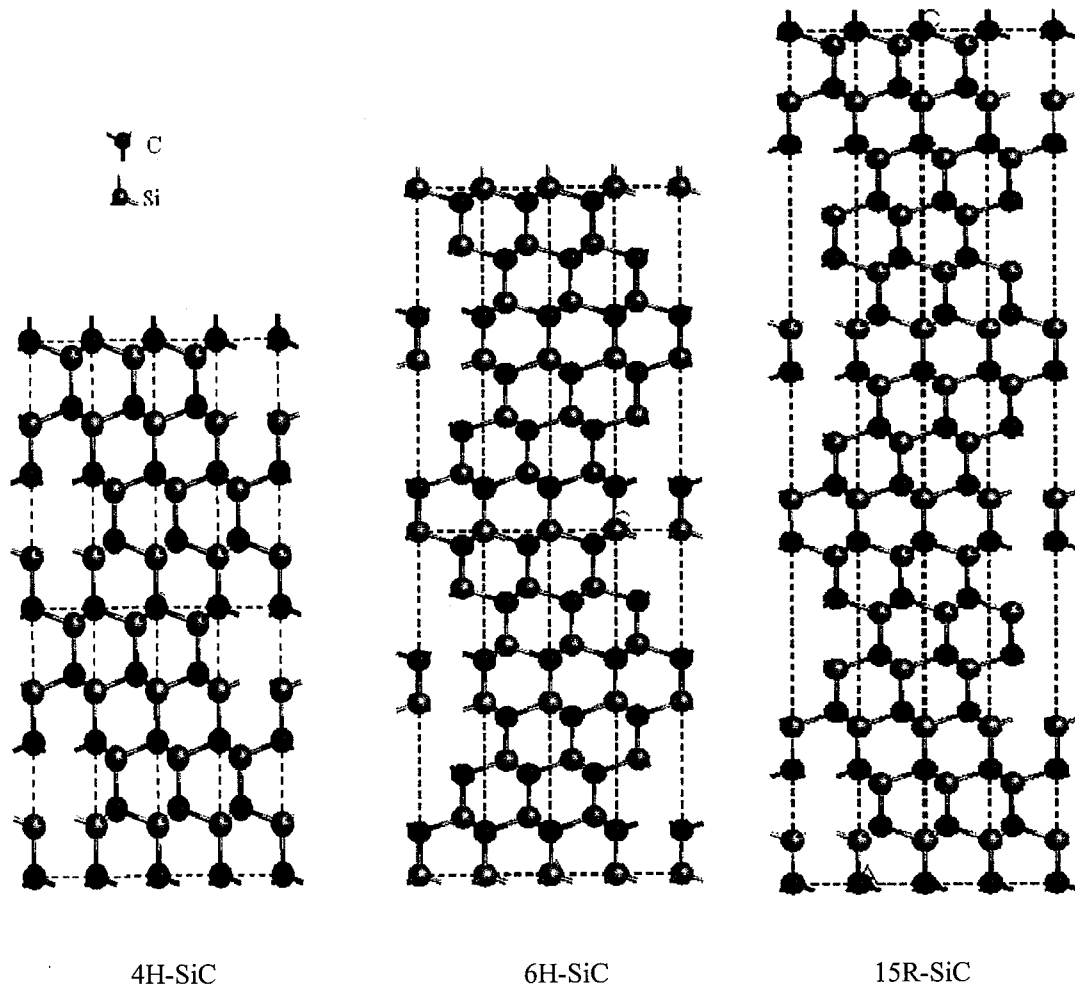


图 1.4 4H、6H 和 15R-SiC $[11\bar{2}0]$ 方向投影沿 $[0001]$ 方向的堆垛方式示意图

表 1.2 几种常见 SiC 晶型的单胞参数和空间群表[20]

晶型	a[Å]	b[Å]	c[Å]	α	β	γ	空间群
3C	4.349	4.349	4.349	90°	90°	90°	F $\bar{4}3m$
4H	3.073	3.073	10.053	90°	90°	120°	P6 ₃ mc
6H	3.073	3.073	15.08	90°	90°	120°	P6 ₃ mc
15R	3.073	3.073	37.70	90°	90°	120°	R3m

1.3 碳化硅的物理和化学性质

高纯 SiC 晶体因带隙较宽而呈无色，常见的 6H-SiC 因掺 N 呈绿色，15R-SiC 掺 N 呈黄色，4H-SiC 掺 N 呈棕黄色[23, 24]。SiC 具有很高的德拜温度[25]，达到 1200-1430K，这决定了该材料对于各种外界作用下的稳定性，在力学、化学方面有优越的性能特性，主要表现在：

(1)力学性质：SiC 的硬度非常高，莫氏（Mohs）硬度为 9.2~9.3，仅次于金刚石。克氏硬度在 2900~3100 kg/mm² 范围内，可以切割红宝石。它还具有高耐磨性，仅次于金刚石[26]。

(2)热学性质：SiC 的热稳定性较高，在常压下不可能熔化。在高温下，SiC 升华并分解为含 C 和 Si 的蒸气。SiC 的热导率甚至超过了金属铜，是 Si 的 3 倍，GaAs 的 8-10 倍，从而由器件产生的热量可以被迅速驱散，这对于大功率器件非常重要。

(3)化学性质：SiC 的化学性质非常稳定，耐腐蚀性非常强，常温下不与任何已知的酸性蚀刻剂发生反应 [27]。SiC 表面易氧化生成 SiO₂ 薄层，能防止其进一步氧化，在高于 1700℃时，这层 SiO₂ 熔化并迅速发生氧化反应。SiC 能溶于熔融的氧化剂物质，如熔融的 Na₂O₂ 或 Na₂CO₃~KNO₃ 混合物。在 300℃下可溶于熔融的 NaOH 和 KOH。

(4)电学性质：4H-SiC 和 6H-SiC 的带隙高达 3eV，约是 Si 的 3 倍，GaAs 的 2 倍，所以 SiC 器件的漏电流较小；4H-SiC 的带隙比 6H-SiC 更宽，电子迁移率也优于 6H-SiC，其击穿电场强度比 Si 高一个数量级，饱和电子漂移速度是 Si

的 2 倍, 而且各向异性弱, 被认为是在大功率应用方面最有前途的 SiC 晶型。

(5)SiC 的掺杂: SiC 的掺杂物有 N(n 型)和 Al、B、Be、Ga、O、Sc(p 型)等。通常 N 是最常用的 n 型掺杂物, Al 是最常用的 p 型掺杂物。施主激活能的变化范围较大, 与测量技术、材料质量、多型结构和掺杂浓度都有关系[28]。

1.4 碳化硅单晶生长历史

SiC 是最早发现的半导体材料之一。早在 1824 年就在陨石中发现了这种物质, 但直到 1885 年 Acheson 才首次使用焦炭与硅石混合在电熔炉中高温加热获得 SiC 单晶[29]。1892 年, Acheson 将石英砂、焦炭、少量木屑以及 NaCl 的混合物放在电弧炉中加热到 2700°C , 最终获得了鳞片状 SiC 单晶[30]。这种 SiC 晶体的生长方法被称为 Acheson 法。采用 Acheson 法时, 由于原料中含有的杂质多, 导致获得的单晶杂质浓度较高, 结晶完整性较差, 因此不能用于制造电子器件, 主要用于研磨和切割材料。

1955 年, 飞利浦实验室的 Lely 提出了一种生长高质量 SiC 单晶的方法, 迈出了 SiC 单晶生长史上的重要一步[31]。该方法是将 SiC 粉料置于石墨坩埚内, 在 2500°C 下 Ar 或 H_2 气氛中加热, 料升华产生的气相由多孔性石墨空心衬套进入内腔生长室, 在内腔壁低温处结晶生成薄板状单晶。使用 Lely 法生长 SiC 晶体, 可以有控制的进行掺杂。单晶杂质浓度可以达到 $10^{18}-10^{19}$ 个原子/ cm^3 , 缺陷密度很低, Lely 法生长示意图及生长的晶体分别如图 1.5(a)、(b)所示[32, 33]。与 Acheson 法相同, Lely 法也无法做到有效控制单晶的生长, 生长的单晶尺寸是随机的、有限的, 而且不能控制特定单一晶型的晶体生长。

SiC 单晶生长技术的突破发生在 1978 年, 在这一年, 前苏联科学家 Tairov 和 Tsvetkov 开创性的提出采用籽晶升华法 (seeded sublimation method) 来生长 SiC 单晶[34], 即所谓的“改进 Lely 法”(modified Lely method)和物理气相传输法 (physical vapor transport method, PVT 法)。PVT 法的最大创新是在生长室内引入籽晶, 从根本上实现了 SiC 晶体尺寸和特定晶型的可控生长。所谓 PVT 法就是将 SiC 粉料加热到 $2200-2400^{\circ}\text{C}$, 使其升华传输到冷端籽晶上结晶成块状晶体。Ziegler 等、Augustine 等[33]先后对 Tairov 和 Tsvetkov 提出的方法作了改进, 使之更适合生长大尺寸、高质量晶体, 如图 1.6 所示。物理气相传输法成为 SiC

单晶生长历史的里程碑，从此大尺寸、高质量 SiC 单晶的生长及其性能研究成为全世界材料科学家的一个研究热点。

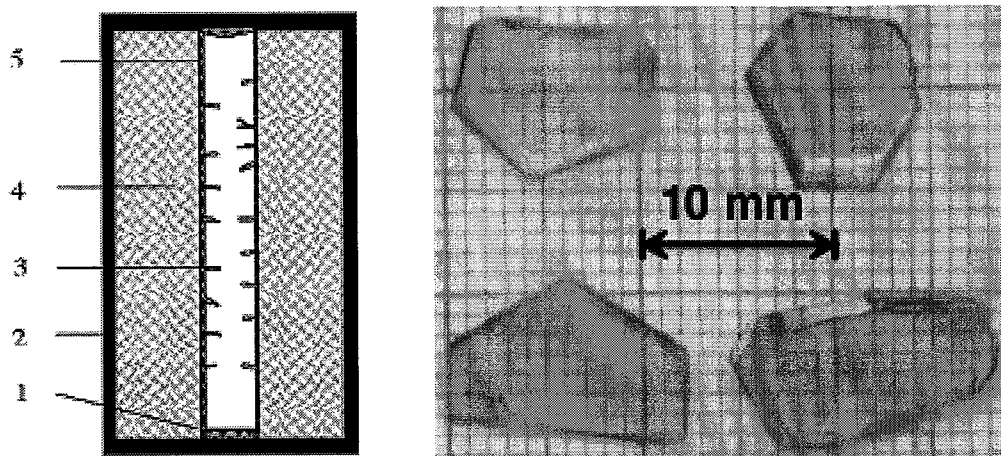


图 1.5 (a) Lely 法生长示意图，其中 1. 沉积的 SiC，2. 石墨坩埚，3. 小片 SiC 晶体，4. SiC 原料，5. 多孔性石墨空心衬套；(b) Lely 法生长的晶体。

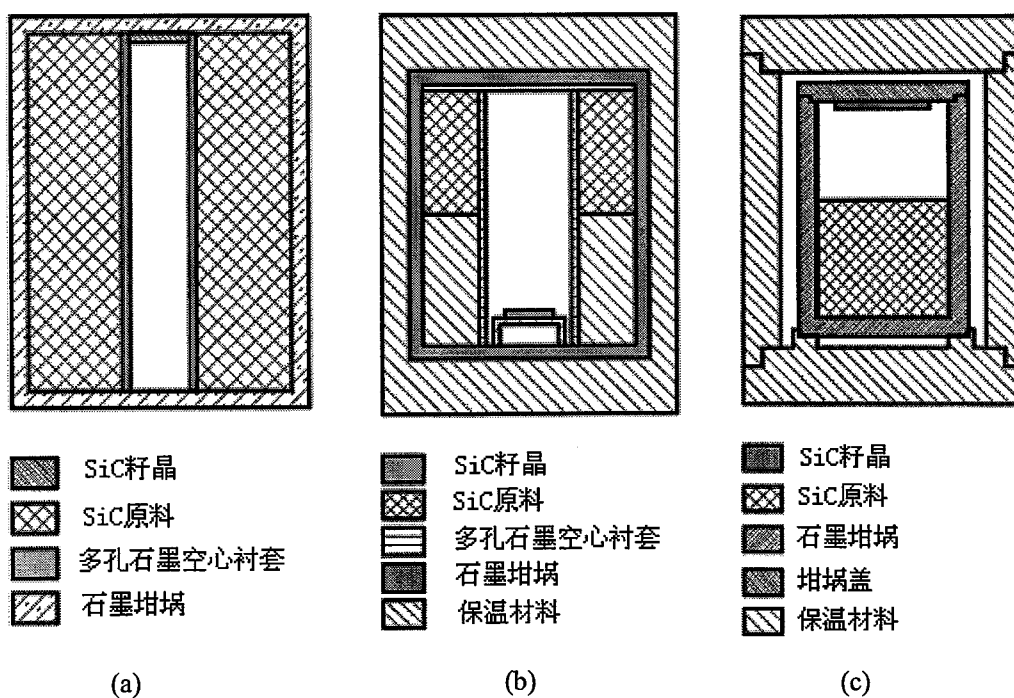


图 1.6 (a) Tairov 和 Tsvetkov 提出的 PVT 法生长室结构示意图；(b) Ziegler 等对生长室作出改进后的结构示意图；(c) Augustine 等改进后的结构示意图。

1.5 碳化硅单晶生长方法

传统半导体材料如硅、锗、砷化镓、磷化铟等，都采用各种熔体法生长，如常见的直拉法、液封直拉法、梯度冷凝法、布里奇曼法等。然而上述这些方法不适合用来生长 SiC 晶体。理论计算结果显示：化学计量比的 SiC 只有在压力达到 10^5 atm ，温度达到 3200°C 才能熔融[35]。如此苛刻的生长条件是极其不易达到的。目前生长 SiC 晶体的方法主要有物理气相传输法、高温化学气相沉积法、液相等。其中物理气相传输法是发展最成熟的，这种方法被世界上绝大多数研究机构和公司所采用。

1.5.1 物理气相传输法

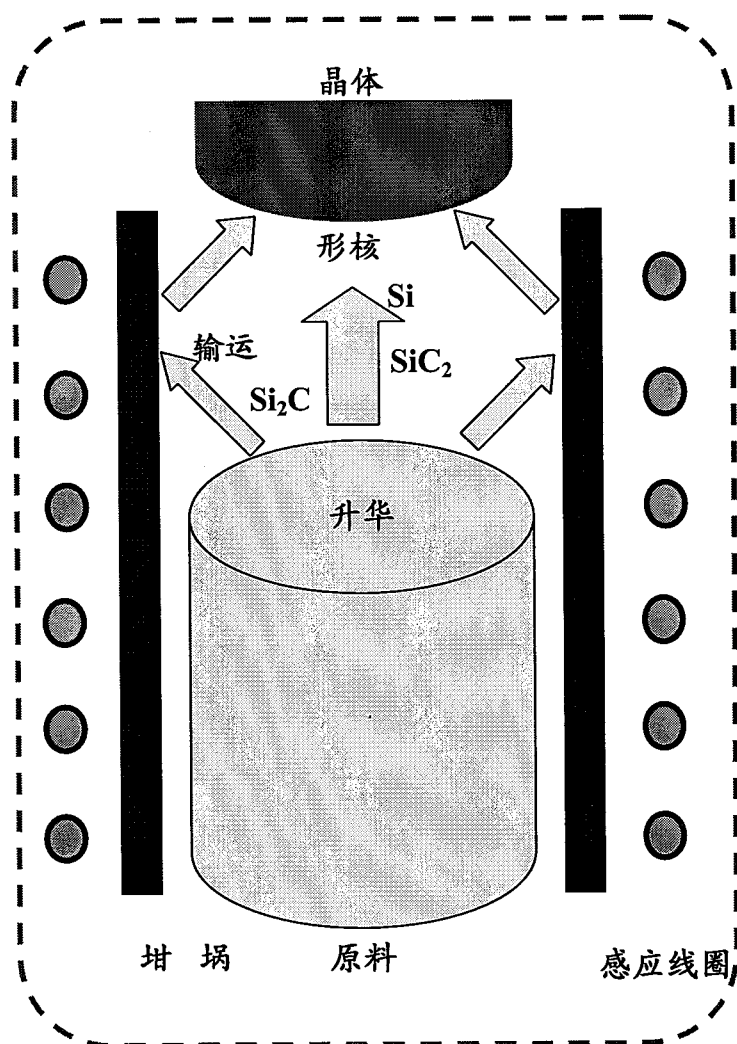


图 1.7 物理气相传输法的原理

物理气相传输法的原理如图 1.7 所示。采用中频感应加热，高密度石墨材料作为发热体。SiC 原料放置在石墨坩埚底部，SiC 籽晶处于石墨坩埚顶部。通常采用 c 面作为生长面进行 SiC 晶体生长。通过调节保温，使得 SiC 原料处温度较高，而籽晶处温度较低。处于高温处的 SiC 原料升华分解成气相物质（主要为 Si, Si₂C, SiC₂），这些气相物质输运到温度较低的籽晶处，结晶生成 SiC 晶体。在物理气相传输法中需要控制的主要工艺参数包括生长温度、温度梯度、生长面与料面间距以及惰性气体压力等。一般地，生长温度控制在 2100—2500°C 之间，惰性气体压力 < 20 Torr，温度梯度控制在 15—35°C/cm 之间，生长面与料面间距可以在几毫米到数十毫米之间变化，典型的生长速率为 0.2—2 mm/小时 [36-39]。

基于 SiC 外延生长的 SSM 法（Sublimation Sandwich Method）而进行的 SiC 单晶生长，是物理气相传输法生长 SiC 单晶的另一分支。该方法在近平衡状态下进行 SiC 的外延生长，如图 1.8 所示。由于该方法生长速度较高，可生长

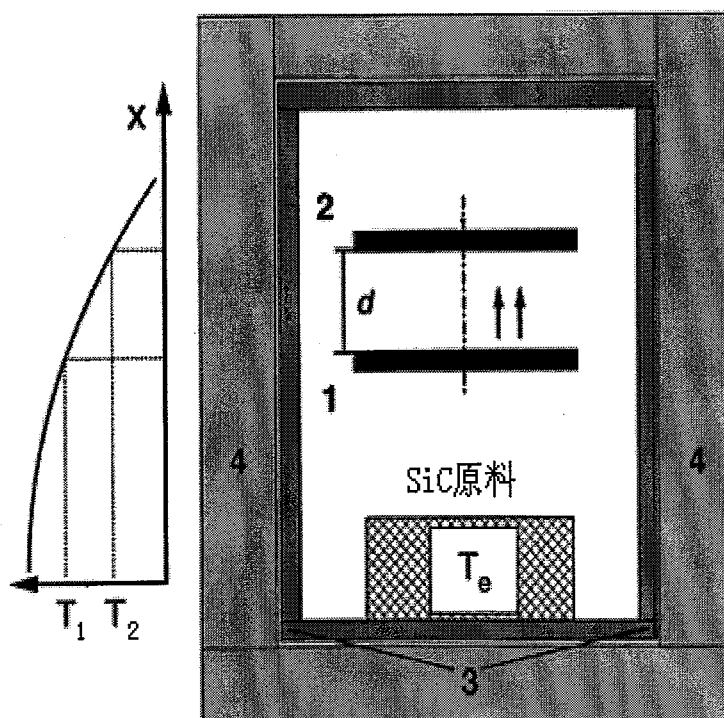


图 1.8 SSM 法示意图[41]，其中 1. SiC 晶圆（作蒸发源），2. SiC 晶圆（作籽晶），3. 石墨坩埚，4. 保温材料；左侧是生长室内轴向温度分布。

几毫米厚的外延层，因此可以被改进用于生长 SiC 体单晶，生长速度可达 0.5-1.5mm/h[40,41]。与 PVT 法相比，SSM 法更易于抑制微管和多型等缺陷的形成。对 SSM 法生长过程中出现的第二相包裹物缺陷的研究，也加深了对 PVT 法生长过程中相关问题的认识。但是 SSM 法的生长稳定性较低，对于生长较厚的 SiC 单晶，还需要进一步的深入研究以获得更加稳定的生长条件。

1.5.2 高温化学气相沉积法

在一般的化学气相沉积（CVD）过程中，可以方便地对气相组成加以控制从而获得高质量的生长层。但传统 CVD 法的温度低，生长速率慢，不适合用来生长体材料。针对这一情况，瑞典 Linköping 大学 Kordina 等人于 1995 年提出了高温化学气相沉积法（HTCVD）来生长 SiC 单晶，如图 1.9 所示[42]。石墨坩埚

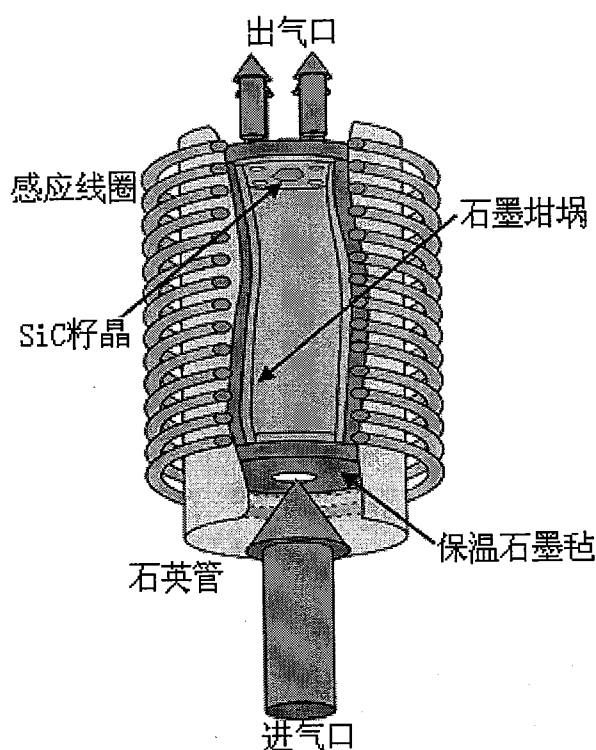


图 1.9 高温化学气相沉积法示意图 [42]。

与感应线圈耦合产生 1800°C-2300°C 的高温，以 $\text{SiH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 或 $\text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ 作为

Si、C 源，以 He 或 H_2 作为载气，SiC 晶体生长速度可以达到 0.3-0.6mm/h。由于提高了生长温度，需要对热流和气流的安全性、气相与坩埚反应以及自坩埚的逸失进行很好地控制。HTCVD 法的最大优势是可以轻易对气相成分进行控制，同时可保证原料供应的充分性。目前 HTCVD 法生长仍处于研究之中，有望成为一种生长大尺寸、高质量 SiC 单晶的重要方法。

1.5.3 液相法

如前文所述，SiC 采用熔体法生长十分困难，因为 SiC 仅在温度高于 3200°C 以及压力超过 10^5atm 条件下才有可能获得化学计量比的 SiC 熔体。但由 SiC 的二元相图及 C 在熔融 Si 中的溶解度数据显示：在 $1412\text{-}2830^{\circ}\text{C}$ 温度范围内，C 在 Si 熔体中的溶解度为 0.01-19%。通过在 Si 熔体中添加过渡族金属或稀土金属可使得 C 在 Si 熔体中的溶解度高于 50%，因此原理上可在非化学计量比的 Si:C 液相中生长 SiC 晶体[35]。图 1.10 是德国 Erlangen-Nürnberg 大学顶部加籽晶液相法生长 SiC 晶体示意图[43]。采用电阻加热器，以石墨毡作保温材料，坩埚材料采用经过预先特殊处理的具有一定孔隙率的碳基材料，既可避免遭受 Si 熔体

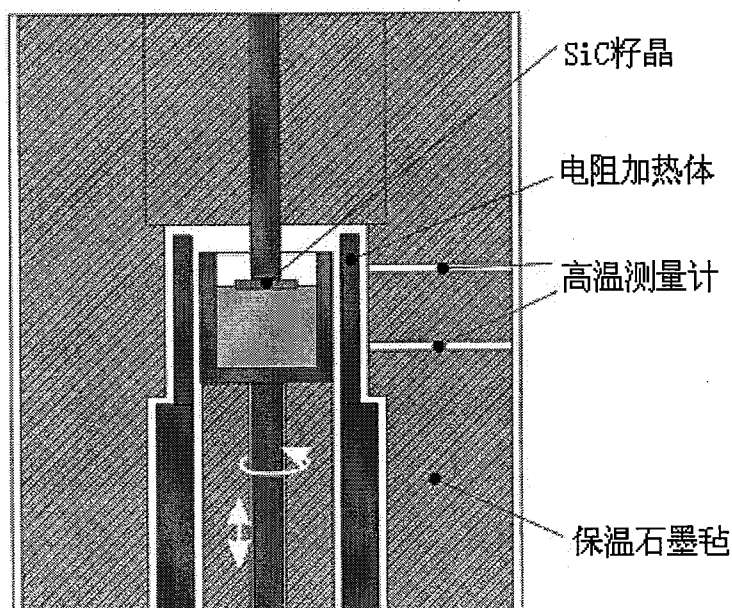


图 1.10 液相法生长 SiC 晶体示意图[43]

的侵蚀,又可为生长提供 C 源。生长温度约 2300°C ,生长室内压力维持在 200mbar 左右,籽晶和坩埚的转速小于 300 rpm,晶体生长速度可以达到 0.1-1mm/h。液相法生长能获得无微管的高质量 SiC 晶体。但液相法面临一些重要问题需要解决,包括助溶剂选择,液相 Si 在高温下的升华以及坩埚材料的选择等。最近,日本 sumitomo 公司采用 Ti 作助溶剂生长出 2 英寸 6H-SiC 单晶,厚度达 5mm,如图 1.11 所示[44]。

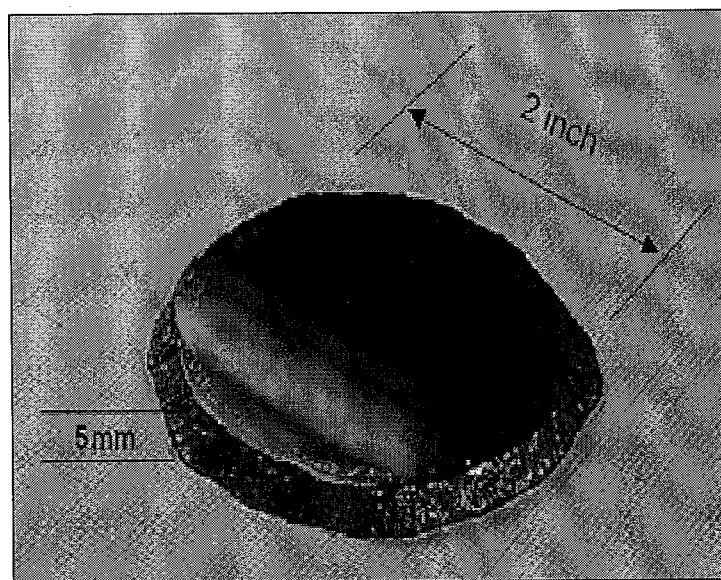


图 1.11 日本 sumitomo 公司液相法生长的 2 英寸 6H-SiC 单晶[44]

1.6 碳化硅晶体缺陷

SiC 晶体的缺陷主要有微管[45-51]、多型性[52-57]、包裹物[46,58]、平面六方空洞[59-61]、小角度晶界[62-65]、位错[66]和层错[67]等。微管是 SiC 晶体中特有的一种缺陷,它是具有较大柏格斯矢量的中空螺位错[68],因其直径方向的尺寸为微米量级,故称之为微管。由于 SiC 晶体的堆垛层错能较低,不同晶型的 SiC 形成自由能相近,所以在晶体生长过程中不同的晶型易于相互转化,从而出现多种晶型的 SiC 晶体同时存在的现象,即多型性。在 SiC 晶体生长过程中,由于一种缺陷的存在往往会诱发其它缺陷的产生,所以对这些缺陷进行研究并在晶体生长过程中进行有效的控制,对于提高 SiC 晶体质量是非常重要的。

1.7 碳化硅单晶生长研究现状

近二十年来 SiC 单晶生长技术取得了很大突破, SiC 晶片的质量和尺寸在过去的几年里稳步提高[69-71]。目前, 以美国 Cree 公司为代表的晶片制造商, 已经实现了 4 英寸 SiC 晶片的商业化, 并致力于进一步降低晶片微管密度, 获得无微管的大尺寸 SiC 晶片[72,73]。国际上已经实现 SiC 单晶生长产业化的公司还有北美的 II-VI 公司、欧洲的 SiCrystal 和 Norstel 公司、亚洲的天科合达蓝光半导体有限公司和 Nippon Steel 公司等。在 SiC 单晶生长技术方面, 物理气相传输法 (PVT 法) 仍是目前 SiC 单晶生长主要采用的方法, 使用该法已经成功制备出 6H、4H、3C 和 15R 的 SiC 单晶。SiC 基器件的性能很大程度上取决于 SiC 衬底的质量。目前 SiC 晶片仍然存在较多结构缺陷, 如微管、包裹物、位错以及层错等[45-51, 58, 66, 67], 距离大规模器件应用, 尤其是微电子器件应用还存在一定的差距。

尽管我国对 SiC 单晶生长的研究起步较晚, 但国内几家科研力量很强的单位在 SiC 单晶材料制备研究已具有一定的基础, 并取得了较大的突破。国内开展 SiC 晶体生长研究的单位有中国科学院物理研究所、上海硅酸盐研究所、山东大学、中电集团 46 所、西安理工大学等。其中, 山东大学和中电集团 46 所采用进口 SiC 单晶炉和切磨抛等晶体加工设备, 侧重于生长研发以光电子应用为主的 6H-SiC 晶型晶体。本研究组自 1999 年至今, 一直致力于 SiC 晶体生长研发工作, 在该研究领域已有近十年的积累, 处于国内领先水平。利用自主研发的晶体生长炉, 生长出高质量的 2 英寸导电 4H-SiC、6H-SiC 以及 3 英寸导电 4H-SiC, 晶体平均微管缺陷密度达 $25 \text{ 个}/\text{cm}^2$, 最佳质量晶片微管密度可小于 $5 \text{ 个}/\text{cm}^2$ 。在此基础上, 本研究组又瞄准国际前沿, 在国内率先开展了半绝缘 SiC 晶体生长研究, 目前 2 英寸 6H-SiC 晶片电阻率已达到 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 量级, 最佳水平已达到 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。2006 年 8 月, 物理所与北京天科合达蓝光半导体有限公司 (TanKeBlue Semiconductor Co. Ltd.) 合作, 在国内首次建立了一条完整的从生长、切割、研磨到化学机械抛光 (CMP) 的碳化硅晶片生产线, 建成了 100 级超净室, 开发出碳化硅晶片表面处理、清洗封装工艺技术, 获得的碳化硅晶片达到即开即用 (Epi-ready) SiC 晶片商品水平。

随着 SiC 晶体生长技术和外延及器件制造技术的进一步完善,今后几年内各种 SiC 电力电子器件都会在成品率、可靠性和价格方面获得较大改善,从而进入全面推广应用的阶段。这极有可能引发电力电子技术的一场新的革命。

1.8 本论文研究意义及研究内容

与 Si 和 GaAs 等传统半导体材料相比, SiC 材料具有明显的特性与优势,如高热导率、高击穿场强、高饱和电子漂移速率、高键合能、高化学稳定性、抗辐射以及与 GaN、AlN 相近的晶格常数及热膨胀系数,这些优异性能决定了 SiC 不仅可以用作高亮度发光二极管和紫外探测器的理想衬底材料,而且是制作高温、高频、高功率以及抗辐射电子器件的理想材料之一,是当前全球半导体产业的前沿和制高点。SiC 晶体的相关研究在基础科学研究领域和技术应用领域都具有极其重要的意义。高质量晶体是半导体和信息产业发展的基石,它的制备水平制约了微电子和光电子器件的性能。国外在 SiC 器件研究方面取得的重大进展,均是在获得高质量 SiC 单晶的基础上进行的。SiC 单晶包括导电和半绝缘晶体。导电 SiC 晶体主要用于制作光电器件和大功率电力电子器件,而半绝缘 SiC 单晶主要用于制作射频微波器件。在 X-波段(8—12GHz)工作的高频大功率 SiC 基器件已经应用到军用雷达和卫星通讯上, S-波段(1.55—5.2GHz)工作的高频大功率器件已经成功应用到了高清晰电视图像的发送和传播领域, SiC 高温探测器在航天发动机上已经获得了应用。由于半绝缘 SiC 晶片在军事科技方面的潜在应用,长期以来国外一直对我国实行半绝缘 SiC 晶片禁运。为了打破西方国家对我国实行的高科技特别是军事高科技封锁,我国深入开展 SiC 晶体生长和性能研究具有很强的紧迫性和必要性。

尽管近几年物理气相传输法生长 SiC 晶体取得了长足进步,但其中仍有许多问题需要进一步研究。本论文工作从本课题组在 SiC 晶体生长过程中所面临的一些实际问题出发,选择既具有一定的科学意义,又具有实际应用价值的几个方面进行了研究,主要内容如下:

1. 对 SiC 晶体生长过程中的一些关键问题进行了研究,主要包括原料石墨化行为分析,晶体生长机制研究,晶体生长过程中晶型和微管密度的控制,晶体生长的稳定性和可重复性研究,以及高纯 SiC 原料的合成。

2. 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研究，在此基础上，提出了抑制该三种缺陷产生的有效措施。
3. 对导电和半绝缘 SiC 晶体生长进行了系统深入的研究。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，获得了符合导电晶片要求的电阻率。对半绝缘 SiC 晶体生长，重点对掺 V 生长半绝缘晶体所面临的问题进行分析。

参考文献

- [1] S. M. Sze, Semiconductor devices: Physics and Technology, John Wiley and Sons, 1985, p.30.
- [2] J. B. Casady and R. W. Johnson, Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: a review, Solid State Electronics, 39 (1996): 1409-1422.
- [3] J. J. Sumakeris, J. R. Jenny and A. R. Powell, Bulk crystal growth, epitaxy, and defect reduction in silicon carbide materials for microwave and power devices, Mrs Bulletin, 30(2005): 280-286.
- [4] J. C. Zolper and M. Skowronski, Advances in silicon carbide electronics, Mrs Bulletin, 30(2005): 273-275.
- [5] 李嘉席, 孙军生, 陈洪建, 张怀恩, 第三代半导体材料生长与器件应用的研究, 河北工业大学学报, 31(2002): 42-51.
- [6] V. E. Chelnokov and A. L. Syrkin, High temperature electronics using SiC: actual situation and unsolved problems, Mater. Sci. Eng. B, 46(1997): 248-253.
- [7] A. A. Lebedev and V. E. Chelnokov, Wide-gap semiconductors for high-power electronics, Semiconductor, 33(1999): 999-1001.
- [8] 郝跃, 彭军, 杨银堂著, 碳化硅宽禁带半导体技术, 科学出版社, 2000, 160.
- [9] 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.
- [10] R.C. Glass, D. Henshall, V. F. Tsvetkov and C. H. J. Carter, SiC seeded crystal growth, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 202 (1997): 149-162.
- [11] P. G. Neudeck, J. A. Powell, G. M. Beheim, E. L. Benavage and P. B. Abel, Enlargement of step-free SiC surfaces by homoepitaxial web growth of thin SiC cantilevers, *J. Appl. Phys.*, 92 (2002): 2391-2400.
- [12] S. G. Müller, R. C. Glass, H. M. Hobgood, V. F. Tsvetkov, M. Brady, D. Henshall, D. Malta, R. Singh, J. Palmour and C. H. J. Carter, , Progress in the industrial production of SiC substrates for semiconductor devices, *Mater. Sci. Eng. B*, 80 (2001): 327-331.
- [13] R. Yakimova and E. Janzén, Current status and advances in the growth of SiC, *Diam. Relat. Mater.*, 9(2000): 432-438.
- [14] C. Li, J. S. Duster and K. T. Kornegay, A nonvolatile semiconductor memory device in 6H-SiC for harsh environment applications, *IEEE Trans. Electron Devices*, 24(2003): 72-74.
- [15] X.Y. Peng, P. Kruger and J. Pollmann, Metallization of the 3C-SiC (001)-(3×2) surface induced by hydrogen adsorption: a first-principles investigation, *Phys. Rev. B*, 72(2005): 245320-(1-12).
- [16] J. F. Seely, B. Kjornrattanawanich, G. E. Holland and R. Korde, Response of a SiC photodiode to extreme ultraviolet through visible radiation, *Opt. Lett.*, 30(2005): 3120-3122.
- [17] N. G. Wright, A. B. Horsfall and K. Vassilevski, Prospects for SiC electronics and sensors, *Mater. Today*, 11(2008): 16-21.
- [18] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI znse-based semiconductor-device technologies, *J. Appl. Phys.*, 76(1994): 1363-1398.
- [19] T. L. Daulton, T. J. Bernatowicz, R. S. Lewis, S. Messenger, F. J. Stadermann and

- S. Amari, Polytype distribution of circumstellar silicon carbide: microstructural characterization by transmission electron microscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(2003): 4743-4767.
- [20] P. T. B. Shaffer, A review of the structure of silicon carbide, *Acta Cryst*, B25(1969): 477-488.
- [21] H. Markoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov and M. Burns, Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies, *J. Appl. Phys*, 76(1994): 1363-1398.
- [22] J. A. Powell, J. B. Petit, J. H. Edgar, I. G. Jenkins, L. G. Matus, W. J. Choyke, L. Clemen, M. Yoganathan, J. W. Yang and P. Pirouz, Application of oxidation to the structural characterization of SiC epitaxial films, *Appl. Phys. Lett*, 59(1991): 183-185.
- [23] J. A. Cooper, A. K. Agarwal, K. Hara, J. W. Palmour and D. Stephani, Special issue on silicon carbide electronic devices-Forward, *IEEE Trans. Electron Devices* 46 (1999): 442-443.
- [24] S. T. Allen, J. W. Palmour, V. F. Tsvetkov, S. J. Macko, C. H. Carter and K. E. Moore, Frequency and power performance of microwave SiC FET's, *Silicon Carbide and Related Materials*, 142 (1996): 761-764.
- [25] G. Pensl and W. J. Choyke, Electrical and optical characterization of SiC, *Physica B*, 185 (1993): 264-283.
- [26] P. T. B. Shaffer, Effect of crystal orientation on hardness of beta silicon carbide, *J. Am. Ceram. Soc*, 48 (1965): 601-602.
- [27] C. Haberstroh, R. Helbig, R. A. Stein, Some new features of the photoluminescence of SiC(6H), SiC(4H), and SiC (15R), *J. Appl. Phys*, 76 (1994): 509-5131.
- [28] Y. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, General principles of growing larged-size single crystals of various silicon carbide polytypes, *J. Cryst. Growth*, 52 (1981): 146-150.
- [29] W. F. Knippenberg, Growth phenomena in silicon carbide, *Phillips Res. Repts*,

- 18 (1963): 161-274.
- [30] 朱丽娜, 中国科学院研究生院博士学位论文, 2006。
- [31] R. Yakimova, M. Syväjärvi, M. Tuominen, T. Iakimov, R. Råback, A. Vehanen and E. Janzén, Seeded sublimation growth of 6H and 4H-SiC crystals, *Mater. Sci. Eng. B*, 61-62(1999): 54-57.
- [32] K. Byrappa and T. Ohachi, *Crystal Growth Technology*, William Andrew, 2003, p.188.
- [33] K. Semmelroth, N. Schulze and G. Pensl, Growth of SiC polytypes by the physical vapour transport technique, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16 (2004): S1597-S1610.
- [34] Y. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, *Proc. 1st European conference of crystal growth*, Zurich, 1976, 188.
- [35] C. H. Carter, Jr, V. F. Tsvetkov, R. C. Glass, D. Henshall, M. Brady, St. G. Müller, O. Kordina, K. Irvine, J. A. Edmond, H. -S. Kong, R. Singh, S. T. Allen and J. W. Palmour, Progress in SiC: from material growth to commercial device development, *Mater. Sci. Eng. B*, 61-62(1999): 1-8.
- [36] D. L. Barrett, J. P. Mchugh, H. M. Hobgood, R. H. Hopkins, P. G. McMullin, R. C. Charke and W. J. Choyke, Growth of large SiC single crystals, *J. Cryst. Growth*, 128(1993): 358-362.
- [37] N. Ohtani, T. Fujimoto, M. Katsuno, T. Aigo and H. Yashiro, Growth of large high-quality SiC single crystals, *J. Cryst. Growth*, 237-239(2002): 1180-1186.
- [38] H. Q. Li, X. L. Chen, D. Q. Ni, X. Wu, An analysis of seed graphitization for sublimation growth of SiC bulk crystal, *Diamond. Relat. Mater*, 13(2004): 151-156.
- [39] H. Q. Li, X. L. Chen, D. Q. Ni, 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.
- [40] E. N. Mokhov, M. G. Ramm, A. D. Roenkov, Yu. A. Vodakov, Growth of silicon

- carbide bulk crystals by the sublimation sandwich method, Mater. Sci. Eng. B, 46(1997): 317-323.
- [41] S. Yu. Karpov, Y. N. Makarov and M. S. Ramm, Simulation of sublimation growth of SiC single crystals, Phys. Stat. Sol. (b), 202(1997): 201-220.
- [42] O. Kordina, C. Hallin, A. Ellison, A. S. Bakin, I. G. Ivanov, A. Henry, R. Yakimova, M. Touminen, A. Vehanen and E. Janzén, High temperature chemical vapor deposition of SiC, Appl. Phys. Lett., 1996 (69): 1456-1458.
- [43] D. H. Hofmann and M. H. Müller, Prospects of the use of liquid phase techniques for the growth of bulk silicon carbide crystals, Mater. Sci. Eng. B, 61-62(1999): 29-39.
- [44] K. Kamei, K. Kusunoki, N. Yashiro, N. Okada, T. Tanaka and A. Yauchi, Solution growth of single crystalline 6H, 4H-SiC using Si-Ti-C melt, J. Cryst. Growth 311(2009): 855-858.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] A. Powell, S. Wang and G. Brandes, Growth of low micropipes density SiC wafers, Mater. Sci. Forum, 338-342(2000): 437-440.
- [48] J. W. Mitchell, Equilibration of lattice defects in real crystals, J. Appl. Phys., 33 (1962): 406-413.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] 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.
- [56] 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.
- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] 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.
- [66] N. Sugiyama, A. Okamoto, K. Okumura, T. Tani and N. Kamiya, Step structures and dislocations of SiC single crystals grown by modified Lely method, *J. Cryst. Growth*, 191(1998): 84-91.
- [67] H. P. Iwata, U. Lindefelt, S. Öberg and P. R. Briddon, Stacking faults in silicon carbide, *Physica B*, 340-342(2003): 165-170.
- [68] 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.*, 1999 (74): 353-355.
- [69] M. Kanaya, J. Takahashi, Y. Fujiwara, A. Moritani, Controlled sublimation growth of single crystalline 4H-SiC and 6H-SiC and identification of polytypes by X-ray-diffraction, *Appl. Phys. Lett.*, 58 (1991): 56-58.
- [70] K. Furukawa, Y. Tajima, H. Saito, Y. Fujii, A. Suzuki, S. Nakajima, Bulk growth of single-crystal cubic silicon-carbide by vacuum sublimation method, *Jpn. J.*

- Appl. Phys, 32 (1993): L645-L647.
- [71] K. Nishino, T. Kimoto, H. Matsunami, Photoluminescence of homoepitaxial 3C-SiC on sublimation-growth 3C-SiC substrates, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995): L1110-L1113.
- [72] S. G. Müller, R. C. Glass, H. M. Hobgood, V. F. Tsvetkov, M. F. Brady, D. Henshall, J. R. Jenny, D. P. Malta, C. H. Carter Jr, The status of SiC bulk growth from an industrial point of view, J. Cryst. Growth, 211 (2000) 325-332.
- [73] 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.

第二章 实验原理及方法

本章简要介绍论文中涉及的晶体生长设备及其工作原理、晶体生长方法及样品表征方法和原理。表征手段主要包括 X 射线粉末衍射、X 射线双晶衍射、光学显微镜、扫描电镜、拉曼光谱、电学性能测试等。

2.1 碳化硅晶体生长

2.1.1 碳化硅晶体生长设备

论文中 SiC 晶体生长采用物理气相传输法 (PVT 法), 生长设备采用本课题组自主研发设计的中频感应加热晶体生长装置, 如图 2.1 所示。



图 2.1 中频感应加热晶体生长装置

该晶体生长装置主要由真空系统、加热控温系统、控压系统、提拉系统四大部分组成, 下面分别简要介绍:

(1) 真空系统: 真空腔体是一个大的双层不锈钢腔体, 层间通水冷却, 内置感应线圈、绝热材料、石墨生长室等。真空机组由机械泵和分子泵构成, 系统

的真空度可以达到 10^{-5}Pa 。当在特定气氛下生长时，可通过针阀回充所需气体，如 He、 N_2 、Ar 等。

(2) 加热控温系统：生长装置采用中频感应加热技术，整个加热电路由感应线圈、中频电源和谐振电容构成。控温系统由可编程温度控制器、互感器和中频电源等组成，具体控制细节见文献[1-4]。

(3) 控压系统：此装置主要由压力传感器、PID 调节器、变频器、机械泵组成。为维持生长室内所需的生长压力，在一定的进气量下，根据实际测定压力和程序设定压力之间的失配情况，PID 调节器输出信号调节变频器的频率，真空泵的抽气速度随之改变，从而使得实际测定压力值向程序设定压力值靠近，控压系统工作原理如图 2.2 所示。

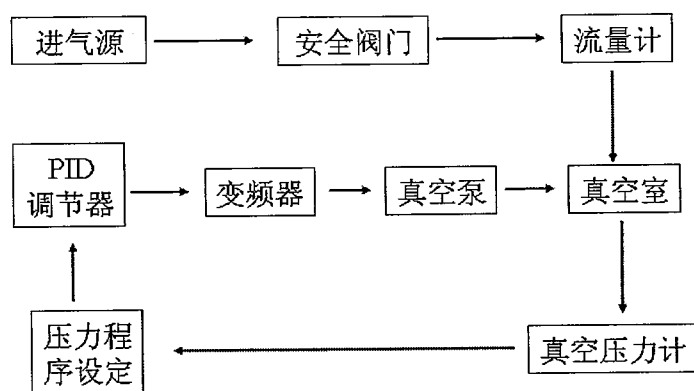


图 2.2 控压系统工作原理

(4) 提拉系统：籽晶杆在步进电机和伺服电机的带动下可上下移动，分快慢两档，拉速连续可调。在提拉的同时，籽晶杆还可以旋转。

图 2.3 是中频感应加热晶体生长装置真空室内部结构示意图。该真空室内包括感应线圈、石墨生长室以及绝热材料。石墨生长室外部包覆有适当厚度的绝热材料，感应线圈设置在绝热材料外部，石墨生长室连同其外部的绝热材料及感应线圈一起固定在真空生长室内，真空室上带有能够开启的密封盖，其上还设置有供与真空泵相连的抽气口。将石墨生长室及其绝热材料层和感应线圈一同设置在由不锈钢制成的真空室后，消除了真空室壁夹在感应线圈和晶体生

长室之间所带来的缺陷，可以方便地通过调整保温材料的厚度，改变石墨生长室的尺寸来达到改变生长晶体尺寸的目的；同时由于感应线圈和石墨生长室之间没有双层石英管，从而无需进行大的设备改造，即可生长大尺寸碳化硅晶体。该设备与国内外同类生长炉相比有关键的创新改进，较好的解决了生长过程中感应线圈的放电问题，实现了对炉内气压进行准确实时的动态调控，完全满足了生长高质量 SiC 晶体的要求。

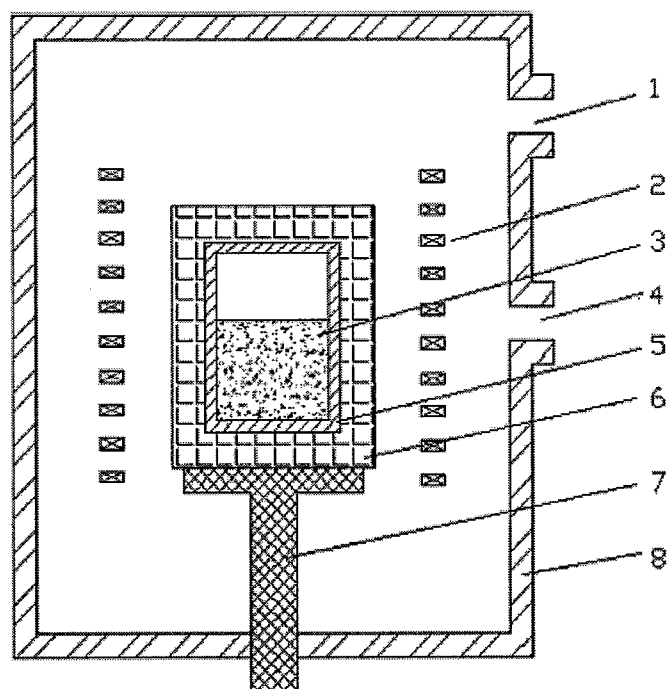


图 2.3 中频感应加热晶体生长装置真空室内部结构示意图，1. 观察窗 1，2. 感应线圈，3. SiC 原料，4. 观察窗 2，5. 石墨坩埚，6. 石墨发热体及保温毡，7. 坩埚杆，8. 真空室。

2.1.2 碳化硅晶体生长过程

物理气相传输法生长 SiC 晶体通常采用 c 面作为生长面，具体生长过程如下：首先将 SiC 籽晶通过粘结剂粘结在石墨盖上，并加热固化使之牢固，将 SiC 粉末作为原料放置在石墨坩埚底部，盖上石墨盖，保证籽晶和原料间距离维持在

5mm—40mm。将密封好的石墨坩埚装入炉内，并调整好其相对感应线圈的位置以及绝热材料的散热开口形状，已确保生长时原料处的温度较高，而籽晶处的温度较低，原料升华形成的气相朝冷端籽晶方向传输，在生长室内建立合适的温度梯度。然后关闭炉盖，将炉内抽真空至 10^{-5}Pa 左右，停止抽真空，并充入高纯氩气至 0.7atm 作为保护气氛，将炉内温度升至预定的生长温度（温度范围为 2100°C — 2500°C ），并保持 1-4 小时待生长室内温场稳定后，将炉内压力缓慢降低至 500—5000Pa，开始晶体生长。当晶体生长结束时，需充氩气压力至 0.7atm 并控制炉内降温速率。

2.2 晶体表征手段

2.2.1 X 射线粉末衍射分析[5, 6]

1895 年德国物理学家 Röntgen 发现了 X 射线。1912 年 Laue 发现 X 射线的波长和许多金属的原子间距属同一数量级，并且通过实验证实，X 射线通过晶体时，可以发生衍射现象。而衍射现象又和晶体点阵的空间排列密切相关，从而奠定了 X 射线衍射结构分析的实验和理论基础，为 X 射线开创了一个重要的应用领域。在 Laue 发现 X 射线衍射后不久，Bragg 父子(W. H. Bragg, W. L. Bragg)通过实验提出了著名的 Bragg 定律，得到了精确的 X 射线波长 λ 、晶体面间距 d_{hkl} 和衍射角 θ_{hkl} 之间的关系： $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}=n\lambda$ (式中下标 hkl 为衍射指标， $n=1, 2, 3\ldots$ 为衍射级数)，为 X 射线晶体学在物理、化学和材料科学等领域的广泛应用奠定了坚实的理论和实验基础。

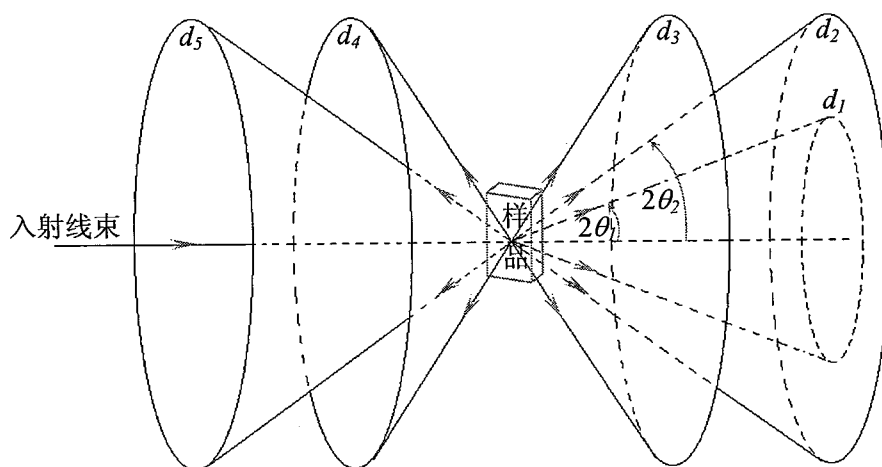


图 2.4 粉末样品对 X 射线的衍射

多晶粉末衍射的基本原理是：一束单色 X 射线入射到取向完全任意的数目很大的小晶体 ($1\sim 10\ \mu\text{m}$) 上时。为减少择优取向，通常多晶样品是转动的。如图 2.4 所示，假设晶体中有一点阵平面(hkl)满足 Bragg 反射条件，入射线与(hkl)点阵平面构成 θ 角，其反射线与入射线的夹角则为 2θ 。由于小晶体的取向是任意的，每一组(hkl)点阵平面的衍射线都形成相应的以入射线为轴，顶角为 4θ 的圆锥面。凡是晶面间距大于 $\lambda/2$ (即 $\sin\theta_{hkl}<1$ 的情况)且满足 Bragg 反射条件的点阵平面都可以获得相应的衍射线锥面。

X 射线粉末衍射分析是进行物相分析的一种强有力手段。每一种结晶物质都有其特定的结构参数，包括点阵类型、晶胞大小、晶胞中原子的种类及数目与位置等。这些参数在 X 射线衍射图谱上均有所反映。单晶物质粉末衍射线的位置和强度是该物质的特有标志。尽管物质的种类很多，但很少能找到衍射图谱完全相同的两种物相。由多相物质组成的样品，所得衍射图谱是所含单相物质衍射图谱的简单叠加。根据这一原理，可以从一个多相物质粉末衍射图谱中将各物相鉴别出来。

本论文中 X 射线粉末衍射数据由 Mac Science M18AHF 转靶 X 射线衍射仪，Panalytical 的 X' Pert 衍射仪测得。使用铜靶 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5405\ \text{\AA}$) 作为辐射源，采用石墨单色器。在本工作中，将实验测得的样品的衍射数据与 PDF 卡片中的标准数据进行比较分析，即可判断出样品的物相。

2.2.2 X 射线双晶衍射[7]

X 射线双晶衍射仪的工作原理基于布拉格定律，即：

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

当 X 射线的波长不变时，对上式进行微分，就可以得到：

$$\Delta d \sin \theta + d \Delta \theta \cos \theta = 0 \quad (2.2)$$

$$\Delta \theta = -\frac{\Delta d}{d} \tan \theta \quad (2.3)$$

由式 2.3 可见，当晶体中某一区域反射面的面间距 d 发生了 Δd 的变化时，布拉格角 θ 也相应发生 $\Delta \theta$ 的变化。因此当晶体中存在宏观的弹性应变或者晶体缺陷时，X 射线衍射角度也在一定大小范围内发生变化，以至除了引起 X 射线摇摆

曲线的半高宽增加外, 还使布拉格角的入射线的反射本领降低, 从而降低衍射峰的强度。

本工作使用的双晶衍射仪为Panalytical的X'pert-MRD材料衍射研究系统, 样品台如图2.5所示。它是基于五晶衍射理论设计并工作的, 样品台在步进马达的驱动下可在 X 、 Y 、 Z 、 Θ 和 Ψ 五个方向进行调整和优化, 如图2.6所示。此衍射系统的测角精度可达 0.0001° , 重复精度为 0.001° , 位移精度为 $1\mu\text{m}$ 。经过调整优化之后, 样品位置处于最佳观测位置, 进行衍射扫描就可得到晶体的摇摆曲线。

X射线五晶衍射示意图如图2.7所示, Panalytical公司的四晶单色器由两块U形高规整的锗单晶组成, 每一块都有双晶衍射的效果。当X射线入射到晶体1时, 波长符合布拉格公式的X射线被反射, 这部分波长的X射线再被晶体2反射, 成为晶体3的入射光线。X射线在经过了晶体2和3之后, 一般只有很小范围(在几十弧秒到十几弧秒内)的反射宽度, 再经过晶体4的反射, 改变方向后, 照射到待测样品上。由此可知, 经过四晶单色器后, 一束白色X射线变成了波长为 λ 、宽度为 $\Delta\lambda$ 的单色X射线, 再用这束X射线进行双晶衍射分析, 即得到单色、准直的X射线。

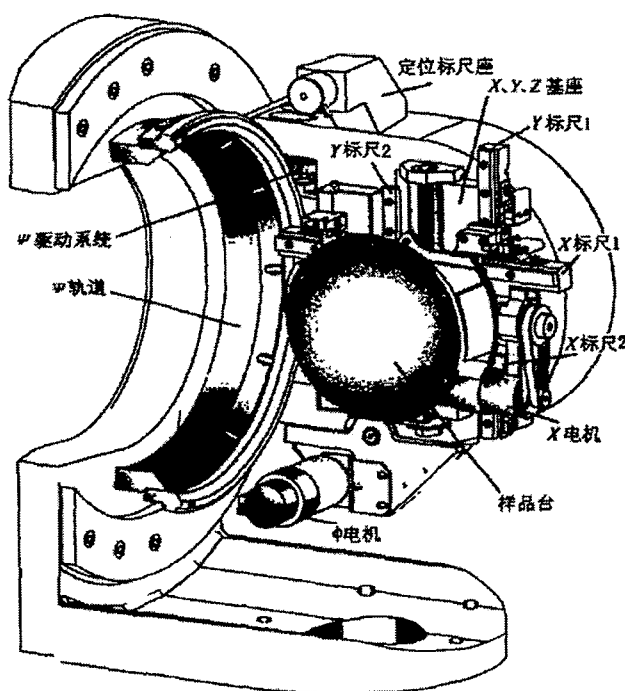


图2.5 双晶衍射仪 (X'pert-MRD) 样品台示意图

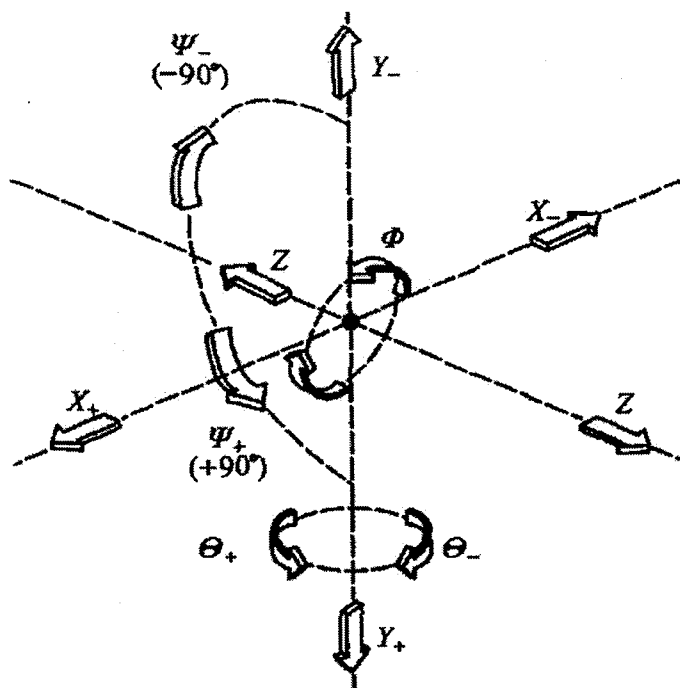


图 2.6 双晶衍射仪(X'pert-MRD)的样品台调整方式示意图

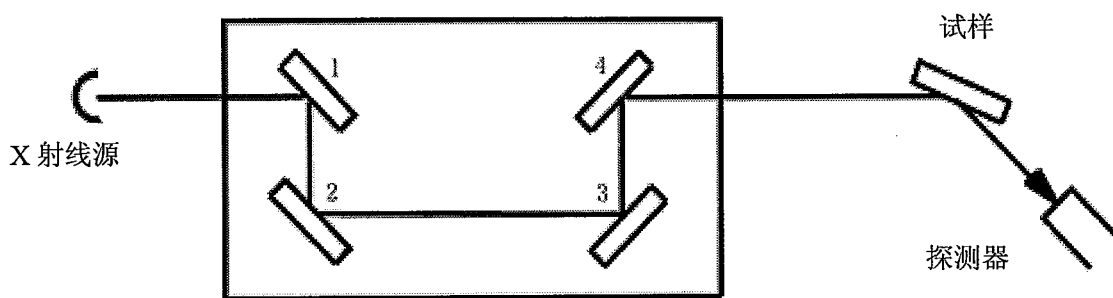


图 2.7 X 射线五晶衍射系统示意图

2.2.3 晶体光学显微镜表征

光学显微镜是利用光学原理，把人眼所不能分辨的微小物体放大成像，以供人们提取微细结构信息的光学仪器。光学显微镜一般由载物台、聚光照明系统、物镜、目镜、调焦机构及附件（如起偏镜、检偏镜、相位片等）所组成。在本论文工作中，我们用 Olympus 多功能光学显微镜来观测 SiC 晶体中的缺陷形貌及其分布规律。另外，我们通过光学显微镜观察样品在正交偏振光下的成像，来研究晶体中的微管密度及其分布特征。

2.2.4 扫描电镜和电子能谱分析[5]

由于可见光的波长较长(400-700 nm), 光的干涉现象限制了光学显微镜的分辨率。而电子被加速后的物质波波长很短, 用来做光源制成显微镜, 分辨能力和放大倍数会增大很多。扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, 简称 SEM)是研究材料微观形貌的重要手段。其二次电子成像来自于样品表面 50-500 Å 的区域, 对样品表面状态非常敏感, 能有效地显示试样表面的微观形貌。其分辨率较高, 一般可达到 50-100 Å。扫描电子显微镜一般由电子枪、聚光镜、电子束偏转线圈和信号探测系统等组成。电子束经过聚光镜聚焦到试样表面, 束斑直径可达纳米量级。电子进入试样后经过复杂的散射过程, 会产生二次电子、背散射电子、吸收电子、X 射线、俄歇电子、阴极发光等信号。一般扫描电镜利用二次电子、背散射电子和吸收电子三种信号进行成像, 成像过程与电视成像原理相似: 电子束在试样表面扫描, 显像管内电子束作同步扫描, 通过探测器接收试样产生的电子信号, 加到显像管栅极, 调制显像管上的亮度从而形成图像。

本工作应用美国 FEI 公司 XL30 S-FEG 扫描电镜对样品形貌进行观察, 并利用 SEM 上配备的 X 射线电子色散能谱仪进行样品表层微区成分的定性、半定量和定量分析。

2.2.5 拉曼光谱分析[5]

拉曼光谱得名于印度物理学家拉曼(Raman)。1928 年, 拉曼在实验中观察单色的入射光投射到物质中产生的散射时, 通过对散射光进行光谱分析, 首次发现散射光中除了含有与入射光频率相同的光外, 还包含有与入射光频率不同的光[8]。以后人们将这种散射光与入射光频率不同的散射现象称为拉曼散射, 拉曼因此获得诺贝尔物理学奖。拉曼散射是由分子振动、固体中的光学声子等元激发与激发光相互作用产生的。拉曼光谱的研究对象可以是各种固体材料: 介电晶体、半导体及其表面、金属及其吸附物、超导体、磁性材料、准低维材料和非晶态材料等[9]。拉曼散射是一种无损伤的测试手段, 测试时不需要对样品进行任何的特别处理。由于 SiC 的拉曼散射信号容易观测, 散射峰的频率、强

度及宽度能够提供大量的 SiC 结构信息，且检测过程无损伤，因此成为表征 SiC 晶体结构的强有力的研究手段[10, 11]。本论文工作中涉及的拉曼光谱是在室温下由 JY-64000 拉曼光谱仪测试的，使用激光发光源波长为 532 nm 的固体激光器，空间分辨率为 1 μm ，波数分辨率为 0.1 cm^{-1} 。

在众多的 SiC 多型体中，3C-SiC 是周期结构最简单的 SiC，它的第一布里渊区被称为 SiC 的基本布里渊区。nH-SiC（如 6H-SiC， $n=6$ ）或 3nR-SiC（如 15R-SiC， $n=5$ ）沿[001]方向传播的声子，其色散曲线接近于 3C-SiC 沿[111]方向传播的声子色散曲线在基本布里渊区内的折叠，所以它们的声子模被称为折叠模。对 nH-SiC 或 3nR-SiC 来说，其声子模被分为折叠横声学（FTA）模、折叠纵声学（FLA）模、折叠横光学（FTO）模和折叠纵光学（FLO）模。若某 SiC 多型体其简约波矢为 x 的折叠模与 3C-SiC 在基本布里渊区内波矢为 q 的声子模相对应，那么简约波矢 x 为：

$$x = (q/q_B) = (2m/n) \quad (2.4)$$

式中， m 为整数且 $m \leq \frac{n}{2}$ ； q_B 为 SiC 基本布里渊区的边界波矢。表 2.1 列出了常见 SiC 晶型的拉曼光谱频率。

表 2.1 几种常见 SiC 晶体的拉曼光谱频率[9]

晶型	简约波矢	频率 (cm^{-1})			
		折叠横声学	折叠横光学	折叠纵声学	折叠纵光学
	$x = (q/q_B)$	FTA	FTO	FLA	FLO
3C	0	—	796	—	972
2H	0	—	799	—	968
	1	264	764	—	—
4H	0	—	796	—	964

	2/4	196, 204	776	—	—
	4/4	266		610	838
6H	0	—	797	—	965
	2/6	145, 150	789	—	—
	4/6	236, 241		504, 514	889
	6/6	266	767	—	—
15R	0	—	797	—	965
	2/5	167, 173	785	331, 337	932, 938
	4/5	255, 256	769	569, 577	860

2.2.6 电学性能测试

2.2.6.1 低阻样品测量



图 2.8 美国 Leighton 公司生产的 1510-RP 型非接触非损伤电阻测量仪。

低阻样品测量采用美国 Leighton 公司生产的 1510-RP 型非接触非损伤电阻测量仪, 如图 2.8 所示。该设备采用非接触式涡流磁场测电阻法, 在半导体材料上加一个交变的电磁场, 半导体材料吸收电磁场而产生涡流, 吸收的能量大小和半导体的电导成正比, 从而测量半导体材料的方块电阻或体电阻。该设备能提供整个晶片的电阻率分布情况, 电阻率测量范围为 $0.005\text{-}200\ \Omega\cdot\text{cm}$, 测量精度优于 1%。

2.2.6.2 高阻样品测量

高阻样品主要采用范德堡方法进行电阻率测量。在样品的顶角做四个对称的欧姆接触电极, 按逆时针方向升序编号, 如图 2.9 所示。测电阻率时, 依次在一对相邻的电极间通恒定的电流, 另一对电极之间测电位差, 得到两电极间电压差 $V_{12,43}^+$, 改变电流方向得到 $V_{12,43}^-$, 在四个电极中循环此过程, 依次得到 $V_{23,14}^+$,

$$V_{23,14}^-, V_{34,21}^+, V_{34,21}^-, V_{41,23}^+, V_{41,23}^-。$$

$$\text{电阻率: } \rho = \frac{\rho_A + \rho_B}{2} \quad (2.5)$$

$$\rho_A = \frac{\pi f_A t}{\ln(2)} \left\{ \frac{V_{12,43}^+ - V_{12,43}^- + V_{23,14}^+ - V_{23,14}^-}{I_{12}^+ - I_{12}^- + I_{23}^+ - I_{23}^-} \right\} [\Omega \cdot \text{cm}] \quad (2.6)$$

$$\rho_B = \frac{\pi f_B t}{\ln(2)} \left\{ \frac{V_{34,21}^+ - V_{34,21}^- + V_{41,23}^+ - V_{41,23}^-}{I_{34}^+ - I_{34}^- + I_{41}^+ - I_{41}^-} \right\} [\Omega \cdot \text{cm}] \quad (2.7)$$

式中:

ρ —— 电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$;

t —— 样品厚度, cm ;

f_A, f_B —— 范德堡修正因子;

$V_{ij,kl}^+$ —— k 和 l 之间的电位差, k 端为正, V ;

I_{ij}^+ —— i, j 电极间通过的电流, i 端流进, j 端流出, A 。

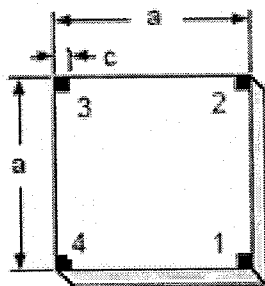


图 2.9 范德堡法电极位置

高阻样品除了采用范德堡方法进行电阻率测量外，还采用了德国 Semimap 公司生产的 COREMA-WT 型非接触非损伤高阻测量仪进行测量，如图 2.10 所示。该设备采用非接触电容技术，能提供整个晶片的电阻率分布情况，测量量程为 10^5 - $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ ，测量可重复性优于 1%，分辨率可达 1mm^2 。

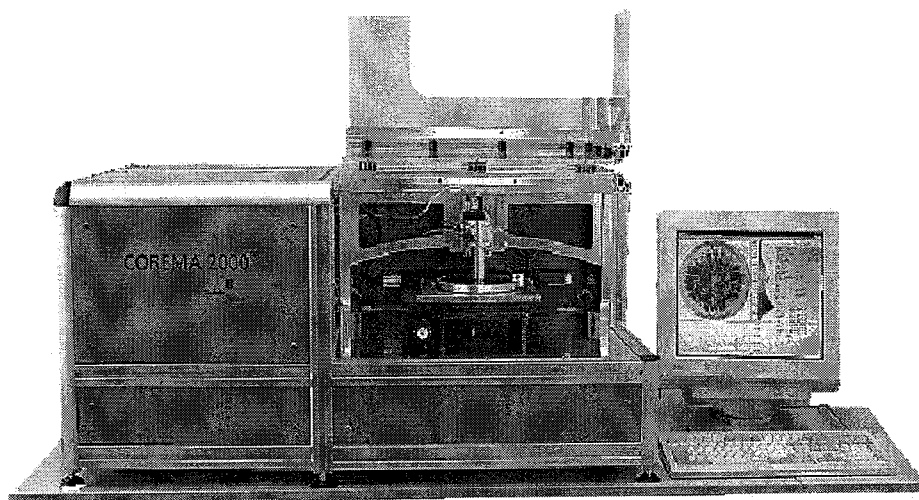


图 2.10 德国 Semimap 公司生产的 COREMA-WT 型非接触非损伤高阻测量仪。

参考文献

- [1] 鲍慧强, 中国科学院研究生院博士学位论文, 2008。
- [2] 简基康, 北航大学博士后研究工作报告, 2006。
- [3] 王文军, 中国科学院研究生院博士学位论文, 2004。
- [4] 宋有庭, 中国科学院研究生院博士学位论文, 2004。
- [5] 王华馥, 吴自勤, 固体物理实验方法, 高等教育出版社, 1990。
- [6] 梁敬魁, 相图与相结构(下册), 科学出版社, 1993。
- [7] 王浩, 廖常俊, 范广涵, X 射线双晶衍射技术的发展及应用, 大学物理, 2001 (20): 30-35。
- [8] C. V. Raman, Nature, 121(1928): 501-502。
- [9] 朱自莹, 顾仁敖, 陆天虹, 拉曼光谱在化学中的应用, 东北大学出版社, 第一版, 1998。
- [10] S. Nakashima and H. Harima, Raman investigation of SiC polytypes, Phys. Stat. Sol. (a), 162(1997): 39-64。
- [11] S. Nakashima, K. Kisoda and J. P. Gauthier, Raman determination of structures of long-period SiC polytypes, J. Appl. Phys, 75(1994): 5354-5360。

第三章 碳化硅晶体生长过程中关键问题研究

3.1 引言

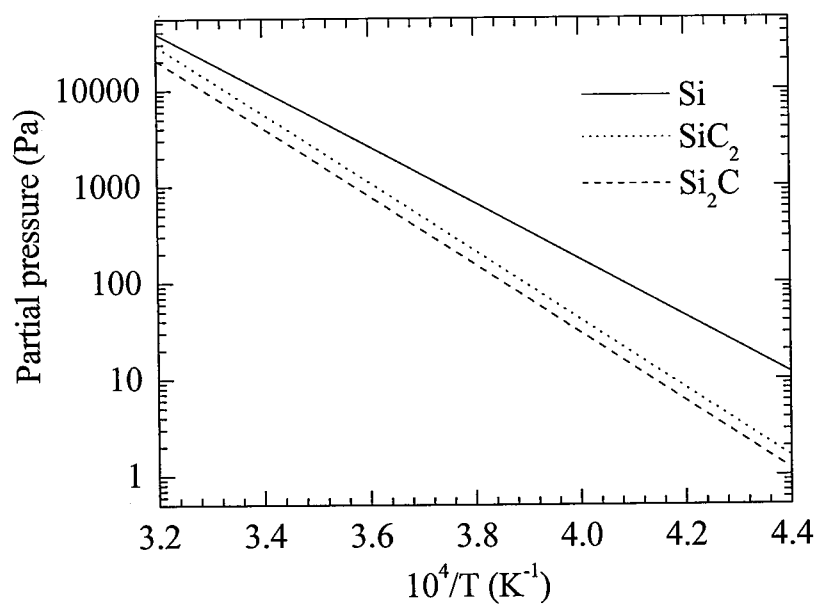
SiC 晶体是继 Si、GaAs 之后的第三代宽禁带半导体材料，因其具有宽带隙 ($>3.0\text{ eV}$)、高热导率 ($>5\text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)、高击穿场强 ($>2.5\times 10^6\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$)、高饱和电子迁移率 ($>2\times 10^7\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$)以及 GaN、AlN 相近的晶格常数及热膨胀系数，在高温器件、高频器件、高功率器件以及光电器件等方面具有广阔的应用前景。但是，长期以来 SiC 单晶生长技术被国外少数几个公司所垄断。其原因在于 PVT 法生长过程难于控制，这主要包括以下三个方面[1—5]：第一，生长过程中 SiC 原料逐渐石墨化，对气相组成以及生长过饱和度造成一定的影响；第二，单晶生长过程涉及到多个生长参数的动态控制问题，而这些工艺参数之间是相互制约的；第三，在生长界面稳定性控制问题上，迄今为止气相法生长界面稳定性理论远未成熟。尽管国外对 SiC 单晶生长方面的报道较多，但涉及到晶体生长的核心技术并没有报道。本章对 SiC 晶体生长过程中的一些关键问题进行了研究，主要包括原料石墨化行为分析，晶体生长机制研究，晶体生长过程中晶型和微管密度控制，晶体生长的稳定性和可重复性研究，最后对高纯 SiC 原料合成进行了研究。在此基础上，获得了高质量 2 英寸 4H 和 6H-SiC 晶体以及 3 英寸 4H-SiC 晶体。

3.2 碳化硅原料石墨化行为分析

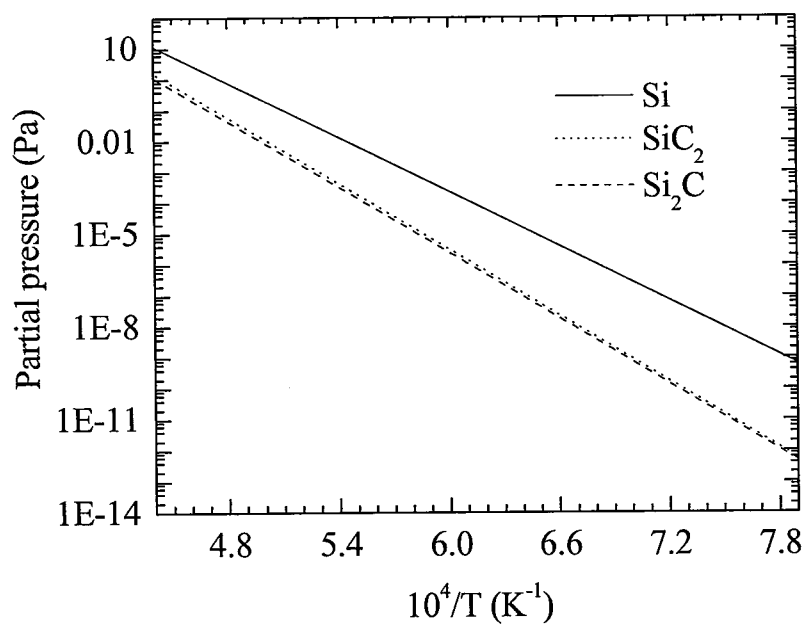
在 PVT 法生长 SiC 晶体的过程中，原料在高温下蒸发所发生的基本反应包括：



式中 s 和 g 分别表示固相和气相。由上述反应式可见生长室内形成的气相主要为 Si、Si₂C 和 SiC₂。根据 Drowart[1]等人的研究，Si、Si₂C 和 SiC₂ 三种

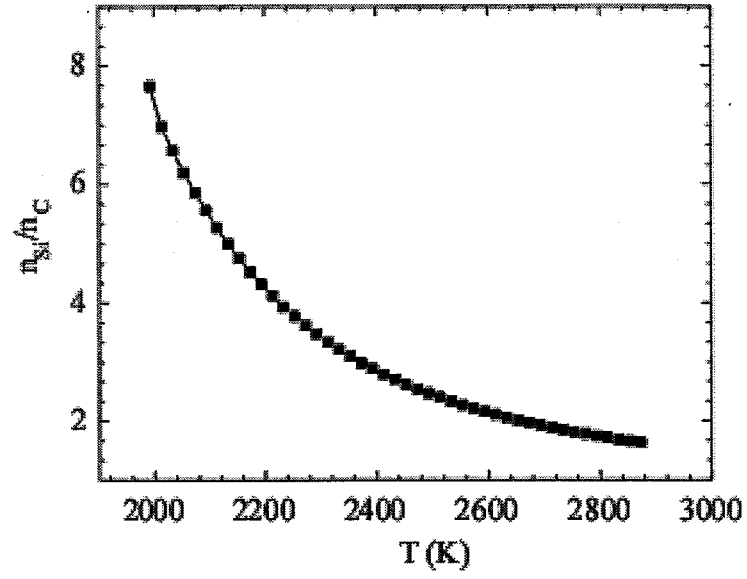


(a) $T > (10^4/4.4)$ K

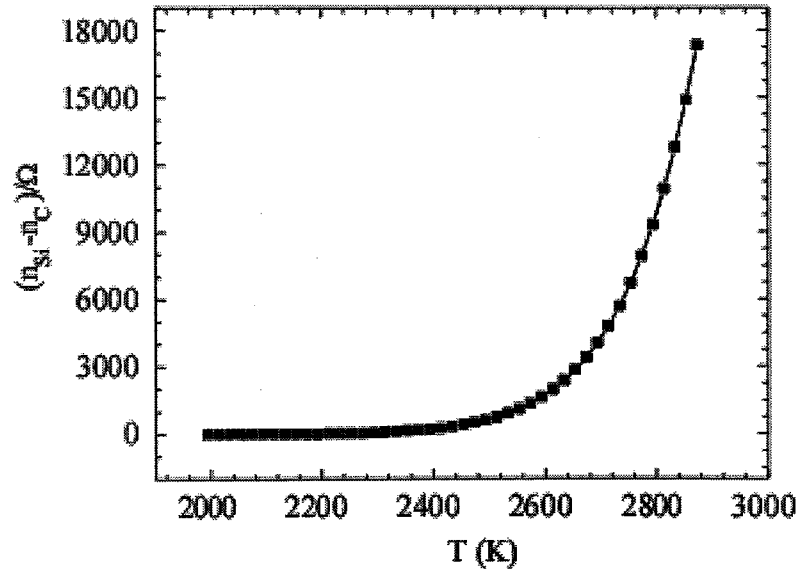


(b) $T \leq (10^4/4.4)$ K

图 3.1 SiC+C 体系中 Si、Si₂C 和 SiC₂ 气相平衡分压随温度的变化关系[1]



(a) SiC+C 体系在平衡状态下 Si 与 C 原子数之比随温度的变化关系[2]



(b) SiC+C 体系在平衡状态下 Si 与 C 原子数之差随温度的变化关系[2]

图 3.2

气相物质的分压与温度之间的关系如图 3.1 所示。由图可见，在晶体生长所需

要的 2100°C — 2500°C 温度范围内, Si 蒸气的分压比 Si_2C 和 SiC_2 蒸气的分压高出很多。李河清[2]等人对气相中 Si 与 C 原子数之比和 Si 与 C 原子数之差与生长温度之间的关系进行了研究, 所得结果如图 3.2 所示。由图可见, Si 与 C 原子数之比随着温度升高逐渐变小, 但在整个晶体生长所需要的 2100°C — 2500°C 温度范围内, Si 与 C 原子数之比始终大于 1: 1。Si 与 C 原子数之差在温度低于 2300°C 时随着温度升高逐渐增加, 当温度高于 2300°C 时, Si 与 C 原子数之差开始以指数形式急剧增加。需要指出的是, 虽然 Si 与 C 原子数之比在一定程度上可以反映原料的石墨化程度, 但 Si 与 C 原子数之差才是真实反映原料石墨化程度的指标。在晶体生长过程中, SiC 原料的蒸发总是伴随着失 Si 的过程, 蒸发剩余的固相总是富 C。因此可以认为, 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。

原料石墨化所带来的后果主要有三个方面: 一是导致气相中 Si 与 C 原子数之比发生改变, 在晶体生长过程中该气相成分的改变将可能引起多型现象的产生, 进而增加微管密度; 二是导致晶体中 C 包裹物的增加, 当原料石墨化较严重时, 细小石墨颗粒有可能在蒸气的对流作用下带到生长界面; 三是影响气相的供应速率, 导致晶体生长速率在整个生长周期中不均匀, 从而降低晶体质量。原料石墨化行为是晶体生长过程中面临的一个关键问题, 要想获得高质量的晶体, 必须妥善解决原料的石墨化问题。由上文分析知道, 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, 因此要想彻底消除原料石墨化现象是不可能的。有文献指出[6,7], 在 SiC 原料中混入一定量的 Si 有助于解决原料石墨化现象, 但根据我们的实验结果, 在原料中混入 Si 后, 容易在生长初期产生 Si 滴, 并有可能恶化后期晶体质量。下面的分析主要是从工艺角度考虑减缓原料的石墨化, 使之不会对晶体生长质量产生明显影响。

在 SiC 晶体生长过程中, 由于生长装置采用感应加热方式, 导致了生长室内边缘温度较高, 而中心温度较低。这种温场的分布导致了 SiC 原料石墨化总在四周产生, 而在中心的原料蒸发很少。针对这一现象, 我们改变了装料方式, 在生长室四周装的原料相对中心的原料粗一些。如此以来, 在原料蒸发过程中,

不但边缘的原料在蒸发,中心的原料也在蒸发,在一定程度上减缓了边缘原料的石墨化程度。边缘采用粗料不但有利于缓解边缘原料的石墨化,而且有利于减少晶体中的 C 包裹物。粗颗粒原料相对细颗粒原料而言,比表面积更小,更不易蒸发。而在原料石墨化过程中,细颗粒原料容易导致完全石墨化。在晶体生长过程中,由于生长室内的蒸气压有几百 Pa,在温度梯度的作用下生长室内将会产生一定的对流,完全石墨化的细颗粒极有可能在对流的作用下到达生长界面,从而在生长的晶体中产生 C 包裹物。而粗颗粒原料不会完全石墨化,对流对其不会产生影响。

减缓原料石墨化的另一个方法是采用相对较低温生长,所谓相对较低温生长,可以定义为虽然生长温度较低,但不会引起晶体产生多型现象,该方案的实施需要合适轴向温度梯度予以配合。由前文分析可知,当晶体生长温度高于 2300°C 时, Si 与 C 原子数之差开始急剧增加,即原料石墨化开始急剧产生。因此相对较低温生长在一定程度上也有利于减缓原料的石墨化行为。此外,相对较低温生长有利于保持晶体生长速率的均匀稳定,提高晶体质量。

原料的石墨化行为是一个累积效应。无论是上述提到的采用边缘装粗料、中间装细料的方法,还是采用相对较低温生长的方案,当原料经过长时间的消耗后,原料的石墨化程度将逐渐加深。为了解决这一问题,我们在生长过程中采用了升坩埚法。即在整個生长过程中,坩埚以一定速率不断上升。这样一来,解决了生长过程中长时间蒸发某区域原料,导致该区域原料严重石墨化的问题,并且有助于维持整个生长过程中 Si 与 C 原子数之比,保持生长速率的稳定,促进晶体质量提高。

3.3 单晶生长机制研究

实验观察发现, SiC 晶体生长机制主要有螺旋生长模式和二维层状生长模式,分别如图 3.3 和 3.4 所示。当生长过饱和度较小时,生长机制以螺旋生长模式为主,籽晶表面的螺位错和微管均有可能成为螺旋生长中心;当过饱和度较大时,生长机制以二维层状生长模式为主。从图 3.4 可见,在晶体生长过程中二维层状生长模式和螺旋生长模式同时存在。晶体生长过程中,螺旋生长中心极有可能演变成微管,因此在生长过程中应尽量减少螺旋生长中心,尤其在

生长初期。观察发现，尽管包裹物和微管对螺旋生长台阶的扩展有阻碍作用，但螺旋生长台阶可绕过包裹物和微管，如图 3.5 和 3.6 所示。

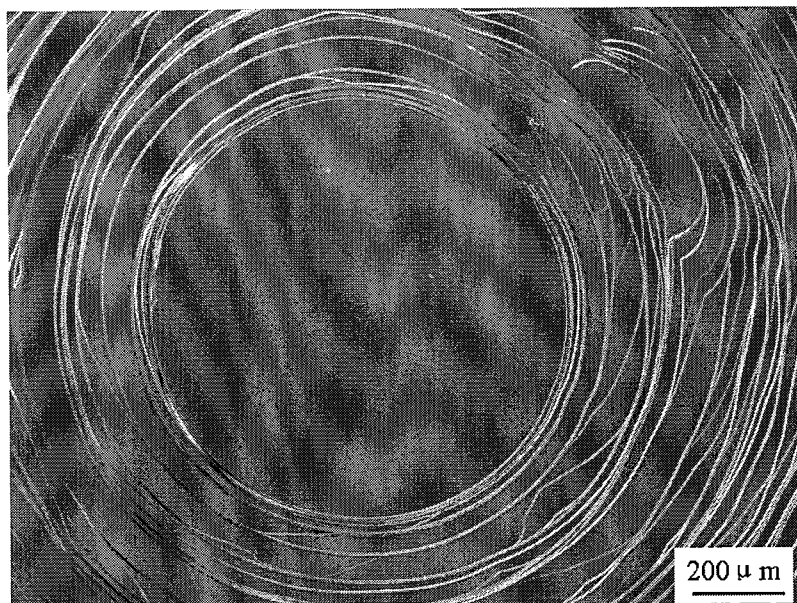


图 3.3 SiC 晶体的螺旋生长模式

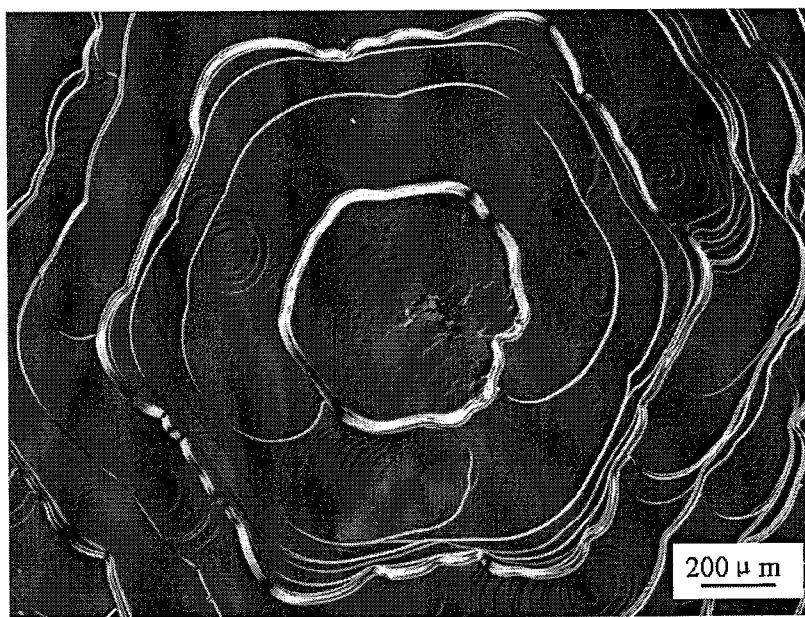


图 3.4 SiC 晶体以二维层状生长模式为主，同时伴随着螺旋生长模式

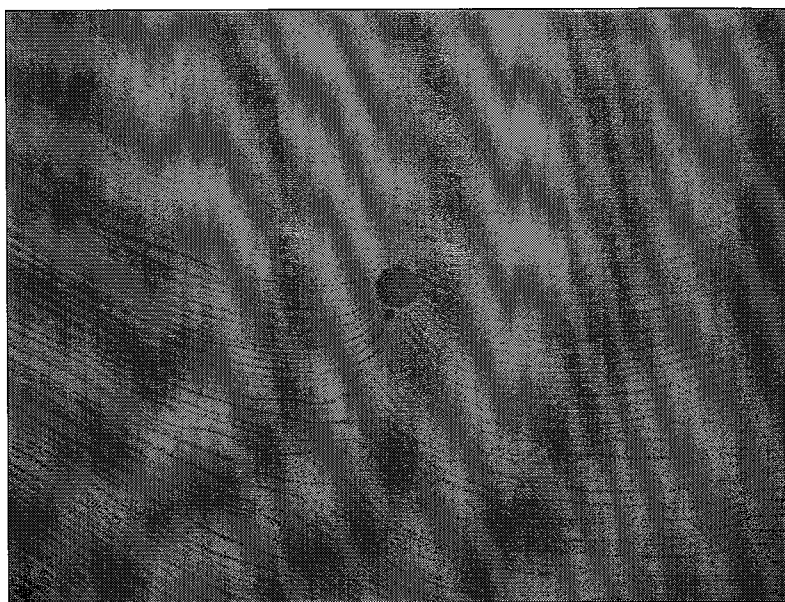


图 3.5 微管对螺旋生长台阶扩展的阻碍作用

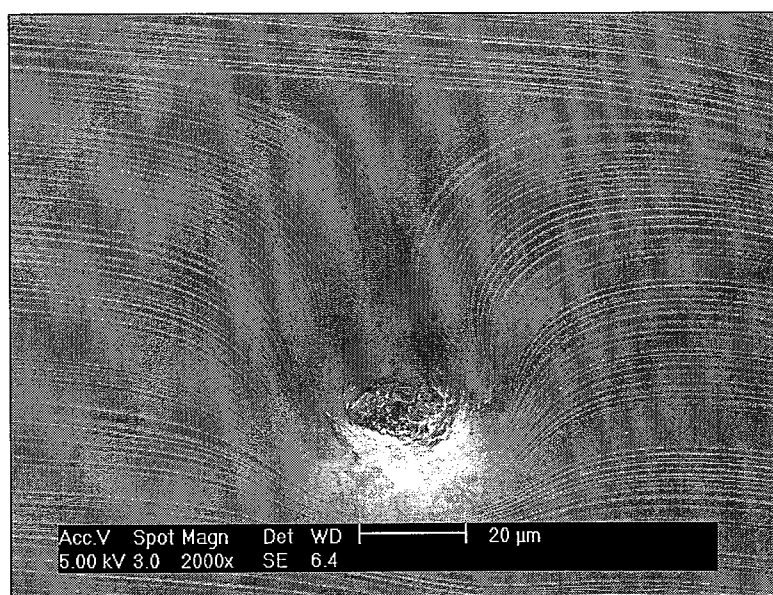


图 3.6 包裹物对螺旋生长台阶扩展的阻碍作用

3.4 晶体生长过程中晶型控制

由于 SiC 晶体的堆垛层错能低，因此多种晶型共存是一种较普遍现象 [8-13]。根据我们的实验观察发现，在 4H-SiC 单晶生长过程中，比较常见的

是 4H 相变为 15R 晶型,有时甚至会出现 4H 相变为 6H 晶型;而在生长 6H-SiC 单晶过程中,经常出现 6H 相变为 15R 晶型,但几乎不出现 6H 相变为 4H 晶型。对于这些多型晶体,可以使用拉曼光谱方便地鉴别出来。图 3.7 表示出了 4H、6H 和 15R-SiC 晶体的拉曼检测图。晶体生长过程中一旦产生多型,多型界面处的微管密度将急剧增加,多型较严重的情况下将导致多型界面处产生宏观裂纹。在生长过程中我们也观察到,尽管相变后的多型可以再次相变回来生成单一晶型,但多型界面处的微管不会消失,沿着生长方向延续下来。因此要获得高质量 SiC 晶体,在生长过程中抑制晶型相变是必须的。

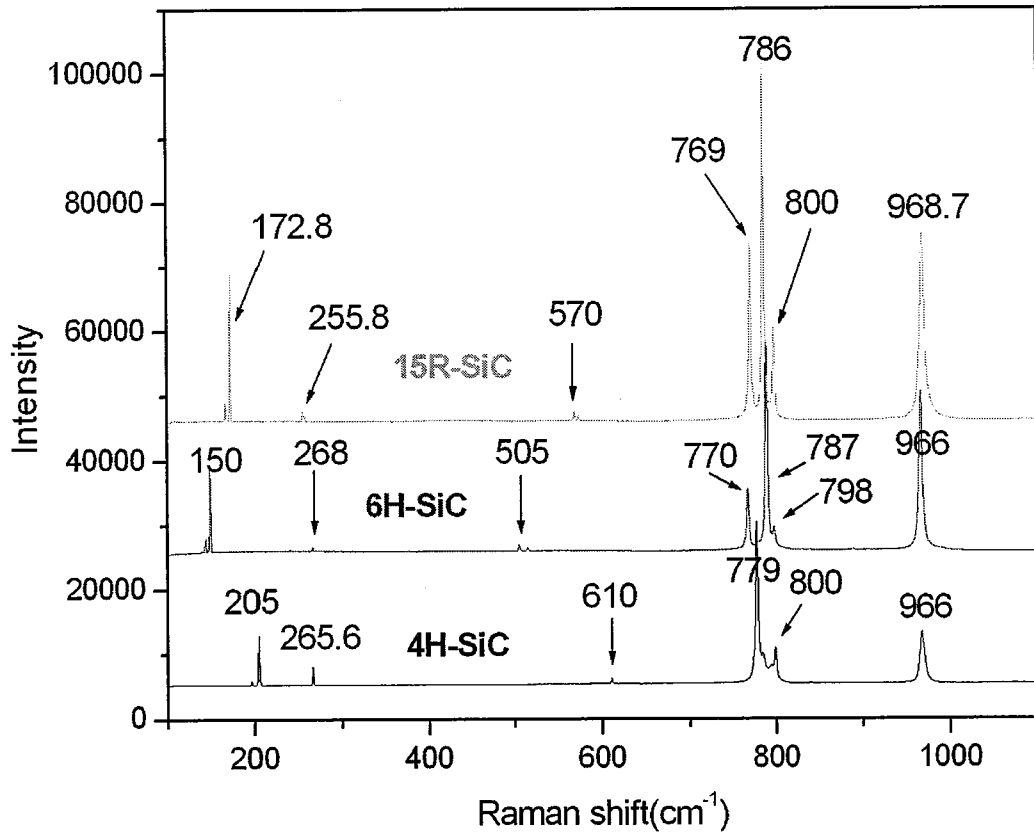


图 3.7 4H、6H 和 15R-SiC 晶体的拉曼谱图

大量实验观察发现,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。在晶体生长过程中发

现, 相对生长 6H-SiC 晶体而言, 在生长 4H-SiC 晶体过程中更容易发生相变, 4H-SiC 晶型只有用 C 面生长时才比较稳定。为了验证该结果, 我们首先使用 C 面生长, 当条件稳定可生长出完整的 4H 晶型后, 再在完全相同的生长条件下换用 Si 面生长, 结果发现晶体大面积相变为 15R 和 6H 晶型, 如图 3.8 所示。

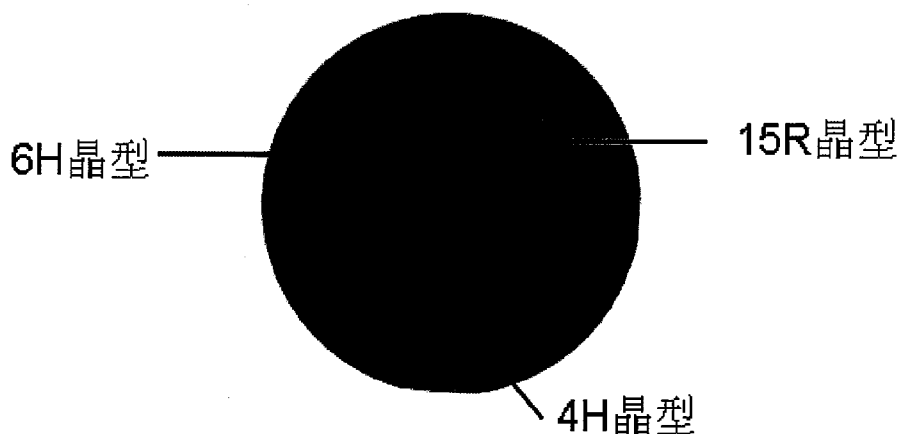


图 3.8 在完全相同的条件下使用 4H-SiC 籽晶 Si 面生长的 SiC 晶片, 晶片出现大量的 6H 和 15R 晶型相变。

籽晶极性对 6H 晶型的生长影响不大, 利用 Si 面和 C 面均可生长 6H-SiC 晶体。生长界面温度是影响晶型的另一个因素, 一般而言, 6H 所需的生长界面温度稍高, 15R 次之, 4H 的生长界面温度稍低, 但是三种晶型所需的界面温度没有明显分界, 这也是我们经常看见 4H 和 15R 共存, 6H 和 15R 共存的原因。此外, 我们发现气相中的 Si 与 C 原子数之比对晶型的稳定也有很大影响。4H 晶型需要较大的 Si 与 C 原子数之比, 15R 次之, 6H 需要较小的 Si 与 C 原子数之比。这与我们观察到的 4H 晶体在生长初期几乎从不发生相变, 但随着生长的进行, 经常发生 15R 甚至 6H 相变是吻合的。因为随着生长的进行, 原料的石墨化程度逐渐严重, 从而导致气相中的 Si 与 C 原子数之比逐渐降低。需要指出的是, 尽管我们认识到对晶型产生影响的三个主要因素是: 籽晶极性, 生长界面温度和气相中的 Si 与 C 原子数之比, 但是哪个因素占主导以及稳定晶型的具体机制是什么尚需进一步研究。

3.5 晶体微管密度控制

微管是 SiC 晶体中的“杀手型”缺陷，该缺陷的存在将严重影响 SiC 器件的性能，微管密度已成为 SiC 晶片最重要的指标参数之一[14-21]，微管在透射偏振光下的形貌如图 3.9 所示。尽管采用“重复 a 面生长法”，即“RAF 法”(Repeated a-face growth process) 可以完全抑制微管形成，生长出高质量的 SiC 晶体[22, 23]，但该方法异常复杂，并且产率很低，离产业化尚有很长一段距离。

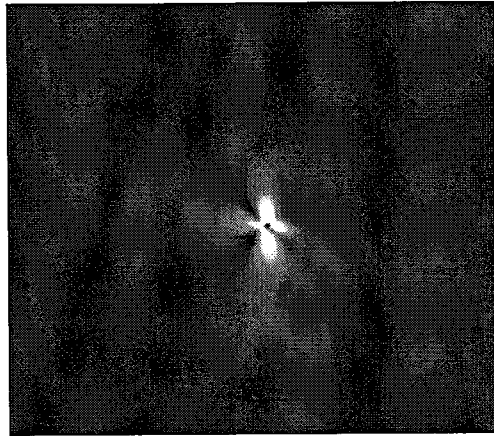


图 3.9 微管在透射偏光下的典型形貌

实验观察发现，微管沿 c 向具有很强的延续性，籽晶自身的微管极易延伸到生长的晶体中，因此必须选用高质量的籽晶进行晶体生长。此外由前文所述，多型界面是产生微管的一个重要来源。在晶体生长过程中一旦发生晶型相变，在多型界面处将产生大量聚集的微管，即使晶型再相变回来变成单一晶型，微管也不会消失。因此要减少微管密度，必须杜绝相变的发生。包裹物也是晶体中微管的一个来源，观察发现，包裹物既能够终止微管，也能够诱导微管的产生[24]。因此要减少微管密度，除了选用高质量籽晶和抑制多型相变的发生外，还要抑制晶体中包裹物的产生。目前微管的形成机制还没有统一的认识，但微管具有一个重要的特点，那就是微管在扩展过程中有可能发生合并，分解甚至闭合[24]。该特点为通过工艺优化减少晶体中的微管密度提供了可能。在晶体生长过程中我们发现微管密度与生长室内的过饱和度关系较大，过饱和度过大或过小均不利于减少微管密度。当生长室内过饱和度较大时，晶体生长速率较快，生长界

面吸附的原子来不及扩散到 KinK 位置,便和后续吸附的原子结合在一起,由此将导致螺旋生长中心增加,最终导致微管密度增加。当生长室内过饱和度较小时,晶体生长速率较慢,由于生长室内 Si 与 C 原子数之比大于 1,这将导致部分 Si 蒸气逸出生长室,从而导致生长室内气相成分发生变化,气相成分变化也可能导致微管密度增加。

3.6 晶体生长的稳定性和可重复研究

在高质量 SiC 晶体生长过程中,晶体生长的稳定性和可重复性始终是一个研究的重点。晶体生长的稳定性和可重复性主要包括以下三个方面:一是在保持生长条件不变的情况下,生长室内的温场随着生长次数的进行而变化的规律;二是一套生长室和保温材料的有效使用生长次数的规律;三是在更换生长室和保温材料后,快速恢复到上次的最优生长条件的规律。

在 SiC 晶体生长过程中,尽管我们严格控制每一个环节,如原料的重量、原料与籽晶间的距离、坩埚相对感应线圈的位置、压力的动态控制、生长功率的定时监控等等。但由于 SiC 晶体生长的温度很高,约为 2100~2500°C,且生长气压在 500~5000Pa,在如此高的生长温度和低气压的条件下,石墨生长室在每次生长过程中均会产生不同程度的损耗,除此之外,保温材料的保温效果随着生长次数的进行也会有不同程度的改变,所有这些都会对生长室内的温场产生影响,从而导致对生长的晶体质量产生影响。因此探索随着生长次数的增加,生长室内温场的改变规律,对提高晶体生长的稳定性和可重复性是非常必要和关键的。

通过对大量实验进行分析总结,我们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,我们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,从而较好地解决了晶体生长的稳定性和可重复性问题,为稳定地生长高质量 SiC 晶体提供了技术保障。

3.7 高纯 SiC 原料合成

高纯 SiC 晶体的生长,要求原料具有很高的纯度(>99.999%)。国内 SiC 原

料生产商均采用石油焦和石英砂作为反应物，在空气中高温合成 SiC。一方面石油焦中的杂质含量过高，另一方面空气中的 N_2 含量也极高，导致合成的 SiC 原料中的杂质含量过高，不能用于生长高纯 SiC 单晶。表 3.1 是两家生产商的 SiC 原料中的 N、B、Al 的杂质含量。由表可见，两家 SiC 原料中的 N、B 杂质含量均在 10^{18} 个/ cm^3 附近。

为了获得高纯 SiC 原料，我们采用高纯 C 粉(99.9995%)和 Si 粉(99.999%)为原料，在高真空感应加热反应炉内合成 SiC 原料，具体技术路线如图 3.10 所示。重点研究了反应温度和反应时间对 SiC 原料颗粒度以及晶型的影响。图 3.11 是在合成温度为 2000 $^{\circ}C$ ，保温 2 小时获得的 SiC 原料。由图可见，合成出的 SiC 原料主要为具有规则六方外形的薄片状小晶粒。图 3.12 是其粒度分布曲线， $D(0.5)$ 为 271.667 μm 。在合成过程中发现，3C-SiC 所需合成温度较底，约 1500 $^{\circ}C$ -1600 $^{\circ}C$ ，而 6H-SiC 的合成温度较高，大于 1800 $^{\circ}C$ 。此外我们发现利用固相 Si 和 C 反应得到完全的 4H-SiC 晶型或 15R-SiC 晶型非常困难。图 3.13(a)和(b)分别为合成的 3C-SiC 和 6H-SiC 的多晶 X 射线粉末衍射图。

表 3.1 两家生产商的 SiC 原料中的 N、B、Al 的杂质含量 (SIMS 测试结果)

生产商	测量元素	测量点 1(/ cm^3)	测量点 2(/ cm^3)	平均值 (/ cm^3)
产商 1	N	1.54E+18	1.37E+18	1.46E+18
	B	1.17E+18	5.77E+17	8.74E+17
	Al	9.36E+16	9.43E+16	9.40E+16
产商 2	N	2.05E+18	5.71E+18	3.88E+18
	B	1.41E+18	1.16E+18	1.29E+18
	Al	3.28E+17	1.27E+17	2.28E+17

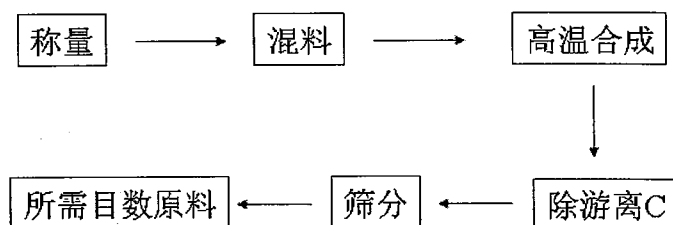


图 3.10 高纯 SiC 原料合成技术路线

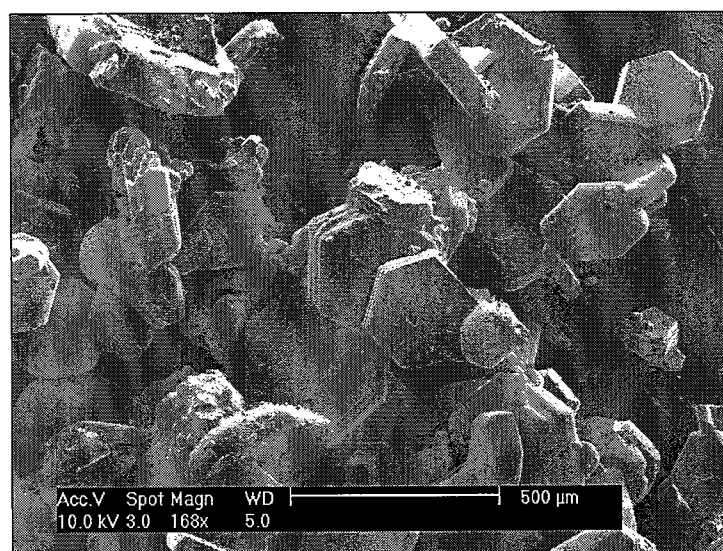


图 3.11 合成温度 2000°C，保温 2 小时获得的 SiC 原料

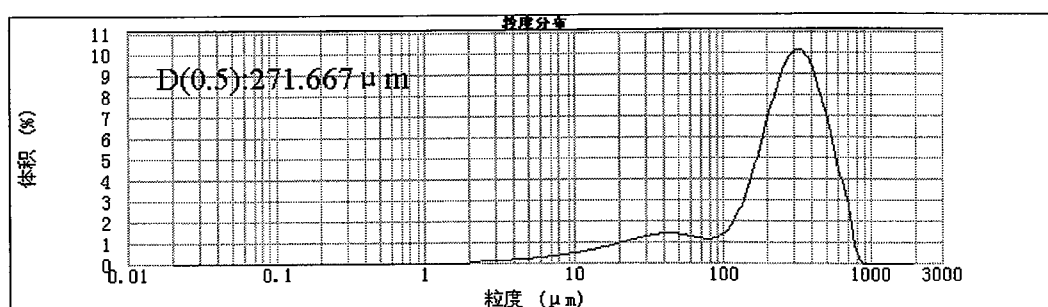


图 3.12 2000°C 保温 2 小时获得的 SiC 原料的粒度分布曲线

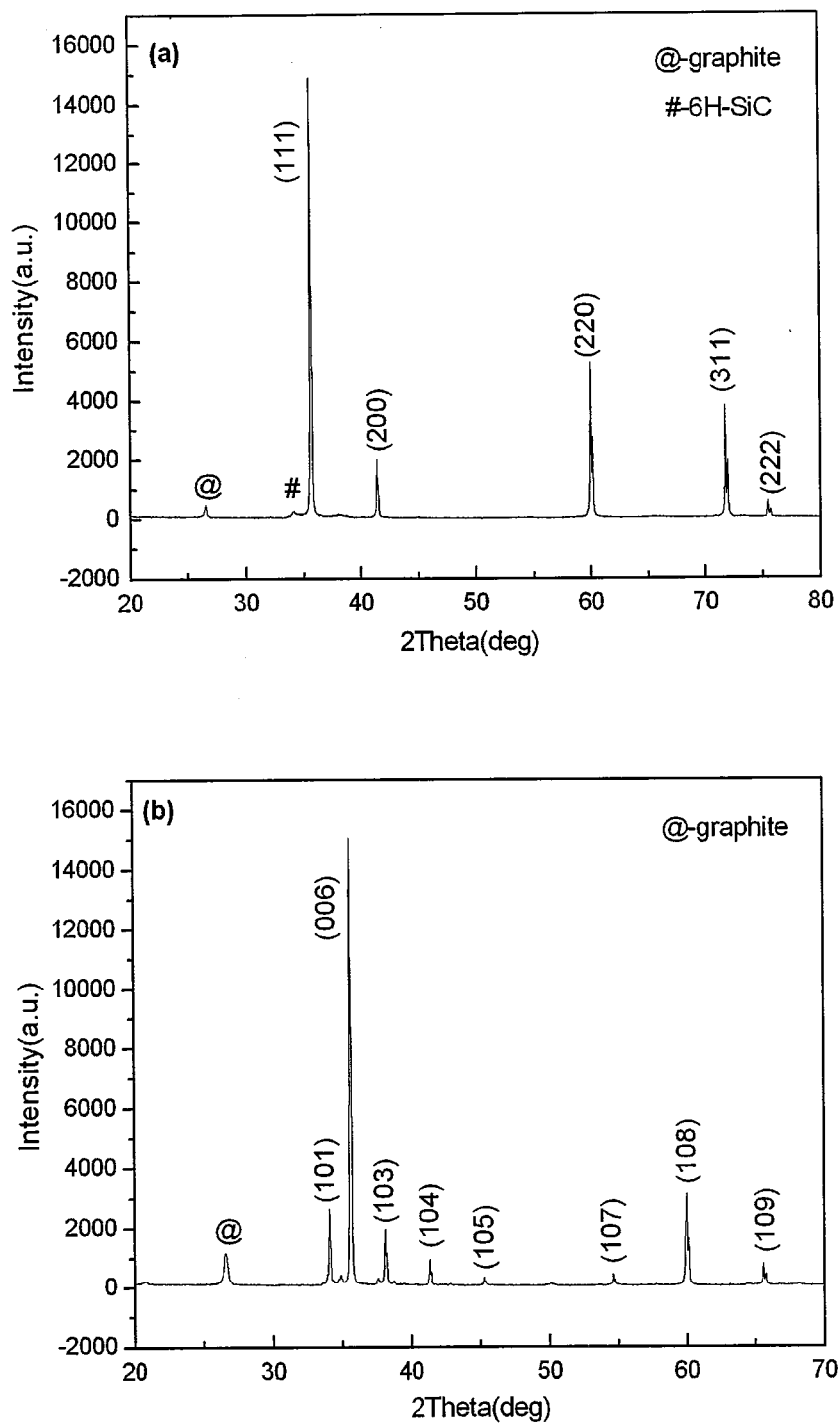


图 3.13 (a)和(b)分别为合成的 3C-SiC 和 6H-SiC 的多晶 X 射线粉末衍射图

3.8 大尺寸单晶生长和质量

通过研究 SiC 晶体生长过程中的一系列关键技术问题, 逐步优化晶体生长工艺参数, 目前可重复稳定地生长 2 英寸 4H 和 6H-SiC 晶体以及 3 英寸 4H-SiC 晶体。晶片平均微管密度达到 $25 \text{ 个}/\text{cm}^2$, 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 。图 3.14 是生长的 3 英寸 4H-SiC 晶体。由图可见, 晶体表面非常光亮, 界面微凸。加工完后的 4H 和 6H-SiC 晶片如图 3.15(a)和(b)所示。图 3.16(a)和(b)分别是 2 英寸和 3 英寸 4H-SiC 晶片的微管密度分布图, 其中 2 英寸 4H-SiC 晶片的平均微管密度为 $7 \text{ 个}/\text{cm}^2$, 3 英寸 4H-SiC 晶片的平均微管密度为 $20/\text{cm}^2$ 。图 3.17 是 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 25arcsec 。图 3.18 是 3 英寸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 。

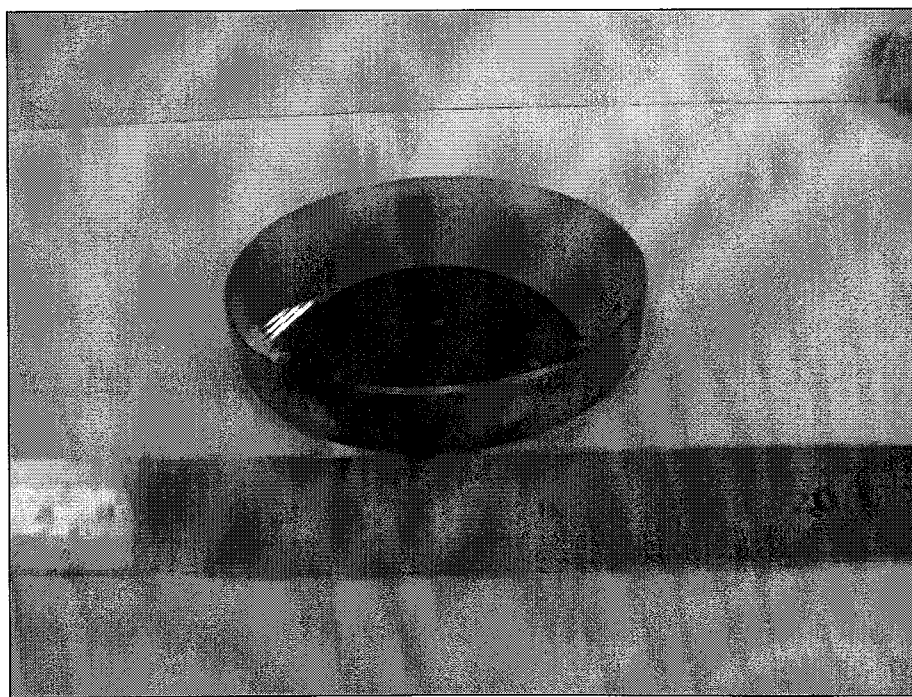


图 3.14 生长的 3 英寸 4H-SiC 晶体