

PVT法生长碳化硅晶体的影响因素简析

籍有富¹ 陈彦宇¹ 刘博谦² 张俊杰¹ 李 彬¹ 张胜涛^{1,2*}

1. 哈尔滨工业大学 黑龙江 哈尔滨 150000

2. 哈尔滨科友半导体产业装备与技术研究院有限公司 黑龙江 哈尔滨 150000

摘 要: 本文中介绍了目前在物理气相输运法 (Physical Vapor transport method, PVT) 常使用的坩埚、原料的性质与对碳化硅晶体生长的影响。为了更好的理解, 同时也简述了PVT法生长碳化硅晶体过程中的气相物质输运的机理和碳硅比的相关概念。

关键词: 碳化硅; 影响因素; 物理气相输运法

前言

碳化硅作为三代半导体的一员, 由于其具有宽禁带、高击穿场强、高电子饱和漂移速率以及高热导率等优良性质而有着广泛的应用前景。对比硅这类传统半导体材料, 其能制备出在高温、高频、大功率下更加稳定、更加集成化的电子器件^[1]。

由于碳化硅的化学性质的原因, 目前生长大尺寸碳化硅晶体所使用的方法一般为PVT法, 固体SiC粉末经过高温加热后会直接升华为气态物质, 在温度梯度及浓度梯度的影响下从坩埚底部向上移动, 直至SiC籽晶表面再由气相转变成固相并在籽晶表面结晶^[2]。

在这一过程中, 坩埚、原料、气氛作为晶体生长过程中的物料来源或气相物质传递介质, 影响着碳化硅晶体的生长的快慢与晶体质量。本文中首先对PVT法生长碳化硅晶体过程中的物质输运和碳硅比的相关概念进行一定介绍, 以帮助理解, 之后着重讨论上述这些材料的不同选择的影响, 进而为PVT法生长碳化硅晶体材料的选择提供有益参考。

1 PVT 法碳化硅晶体生长过程中一些现象与概念

1.1 生长过程中的气相物质输运

在PVT法生长碳化硅晶体过程中, 碳化硅粉料受热分解生成碳硅化合物气相和多孔石墨固相。如图1a所示, 由于温度沿坩埚壁向中心及底部向上部逐渐降低, 粉料分解初期主要发生在底部坩埚壁附近, 随后分解区域向上和中心移动^[3]。粉料分解的不均匀性和热场变化导致粉料形貌显著改变。2D和3D X射线实时研究表明, 生长初期由底部气相重结晶形成的核和盘状结构, 既改变了热场与流场, 又稳定了气相输运并增强了轴向传热^[3-4]。这

些结构随粉料消耗逐渐变化。同时, 石墨坩埚表面的碳原子与气相反应, 增加临近气相中的碳浓度, 并引发坩埚腐蚀 (图1), 成为碳化硅晶体生长的额外碳源。这些因素共同影响晶体生长的稳定性与质量。

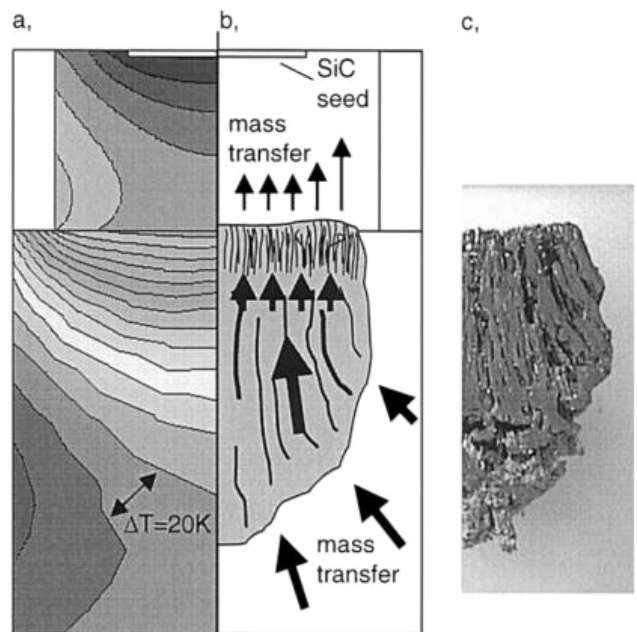


图1^[3] a.对于生长过程中坩埚内温度分布的模拟; b.生长过程中气相的流动方式与粉料重结晶形成的结构示意图;

c.生长过后残余粉料的横截面

1.2 碳硅比的定义和对晶体生长的影响

碳化硅原料分解生成的气相主要包括Si、SiC、SiC₂、Si₂C等, 其组分受温度等因素动态平衡。碳化硅晶体具有4H、6H、3C、15R等晶型, 其中4H晶型在高碳硅比条件下更稳定, 而3C晶型适合低碳硅比条件。气相重结晶为可逆反应, 其方向受气相组分分压影响。当碳硅比偏离1时, 某些组分分压过低会降低晶体生长速率, 甚至发生逆向反应^[5]。由于硅蒸汽主导气相成分, 且硅蒸发

论文获得黑龙江省自然科学基金项目支持, 项目名称: 面向大尺寸超低缺陷导电型碳化硅衬底制备机理研究 (项目编号: JQ2024E009)

温度低,碳原子不足常导致晶体生长迟缓,或硅蒸汽过饱和而形成硅夹杂。相反,碳原子过量可能导致碳夹杂现象,这与晶体质量密切相关。

2 坩埚材料的影响

2.1 石墨坩埚的性质与影响

石墨坩埚在与气相反应过程中,其壁面粗糙度和形状会变化,影响气相反应程度与热场结构,从而影响晶体生长环境的稳定性。在刘军林的研究^[5]中,XRD测试发现高温处理使石墨坩埚表面(002)面间距 d_{002} 增大,表明石墨有序性下降。其定义石墨化程度 $g = [(0.344 - d_{002}) / 0.0086] \times 100\%$ 衡量坩埚有序度。实验显示, g 越高,坩埚腐蚀程度越低,但过高的 g 会导致晶体表面碳化现象,且晶体生长速率由温度控制转为石墨化程度控制。此外,石墨坩埚在高温下长期使用会导致基体石墨晶粒尺寸沿(002)面和基平面方向增大,从而降低电阻率、提高热导率,进而通过热场变化影响晶体质量。

2.2 碳化钼包裹石墨坩埚的性质与影响

有报道提出使用碳化钼包裹石墨作为碳化硅晶体生长的坩埚材料,认为这样既可以提高石墨的抗腐蚀性,也能降低钼元素的用量降低成本。目前制备碳化钼包裹石墨坩埚有报道的方法有化学气相沉积(CVD)包裹法和烧结包裹法。Nakamura^[6]通过使用喷涂包裹法已经能制备出较大尺寸的碳化钼包裹石墨件。其基本方法如下:

(1)将碳化钼粉末分散于有机溶剂;(2)用刷子涂抹或者喷涂的方法涂布于石墨件表面(3)适当加热使得溶剂挥发(4)进一步加热使得干燥后的碳化钼烧结。并对制备坩埚的耐用性进行了测试,使用碳化钼包裹石墨坩埚与石墨坩埚,在籽晶温度 2155°C ,容器温度 2390°C 的条件下,压力 200Pa 进行对比实验。发现单位时间内损失量是明显减少的。

此外,也进行了碳化钼包裹坩埚与石墨坩埚在碳化硅晶体生长过程中生长速率、粉料利用率与生长出晶体的杂质含量差异的研究,结果表明使用碳化钼包裹坩埚可以提高粉料利用率并保持长时间较为稳定的生长,制备的碳化硅晶体中的杂质含量与石墨坩埚组无明显差异,但在生长初期有由于碳硅比过低容易导致的硅夹杂体的现象。

3 原料的影响

原料作为PVT法生长碳化硅晶体的过程的气相来源,对于生长过程中的气相供应与气相的碳硅比有重要的影响,控制着碳化硅晶体的生长速率、晶型、缺陷等。因为在目前的PVT法生长工艺中最常使用的原料形式为碳化硅粉末,所以研究原料对生长的影响具有重要意义。

3.1 粉料粒径的影响

Tairov等^[7]指出,通过粉碎工艺将碳化硅制成粉末会引起晶格变形,降低离解能并提高升华速率,同时改变化学反应平衡,导致碳硅比下降。粉末粒径越小,碳硅比越低。但当粒径过小时,硅组分分压过大,在表面形成硅液膜,诱发VLS(气-液-固)生长模式,影响晶体晶型和缺陷密度。结合Tairov观点和粉料形貌变化,晶体生长初期小粒径粉料优先升华,气相重结晶于大颗粒上,导致颗粒增大。此时,气相量最多且碳硅比最低。随着生长进行,气相量逐渐减少,碳硅比逐渐升高。有研究表明^[8],在 0.15atm 、 2200°C 条件下,使用 $65\mu\text{m}$ (A)、 $120\mu\text{m}$ (B)、 $165\mu\text{m}$ (C)粉料生长晶体质量不同。图2显示,B粉料生成的晶体质量最佳,C粉料生成的晶体因碳硅比过高与石墨化相关,出现暗色缺口;A粉料生成的晶体因碳硅比过低引发VLS机制,表面有波动坑。上述结论与Tairov研究一致,表明粒径和碳硅比对晶体质量的显著影响。

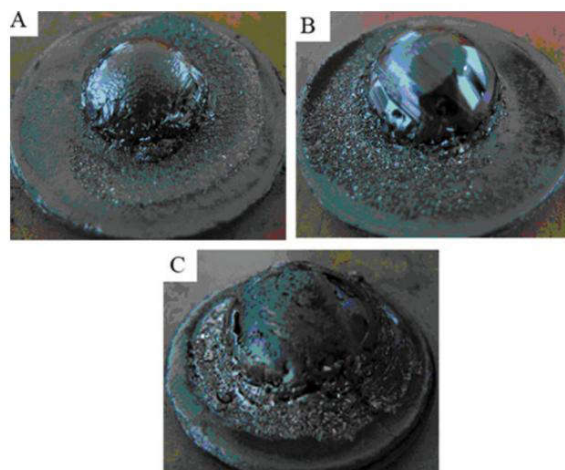


图2^[8] 使用 $65\mu\text{m}$ (A)、 $120\mu\text{m}$ (B)、 $165\mu\text{m}$ (C)粉料所生长出碳化硅晶体的形貌

3.2 粉料晶型的影响

在Tairov等的研究^[7]中也认为粉料的晶型对在一定温度下分解生成气相的量与气相中的碳硅比也是一个重要的影响因素,3C晶型的碳化硅对比4H与6H晶型的碳化硅在同样温度下分解产生气相的量更多,同时气相的碳硅比更低。在陈之战等的研究^[9]中研究中使用3C晶型的粉末进行晶体生长,发现以3C晶型为主的粉末在碳化硅晶体生长过程中会逐渐变化为6H晶型为主,并含有少量4H、33R多型。所以根据该实验可知,在使用3C晶型碳化硅粉料在使用前需进行加热处理,使得晶型转变为6H晶型为主,以避免生长过程中的晶型转变会导致生长过程中碳硅比的波动所引起缺陷的产生。

4 总结

本文阐述了PVT法碳化硅晶体生长的关键现象与影响因素。首先,探讨了气相输运对粉料和坩埚壁形貌及气相组成的影响,说明了碳硅比及其对晶型、缺陷的作用。其次,石墨坩埚作为碳源可提高碳硅比,其表面碳反应速率受有序度影响。使用碳化钽包裹坩埚可以提高粉料利用率并保持长时间较为稳定的生长。此外,大粒径碳化硅粉料降低分解速率,提高碳硅比和生长稳定性,粒径和碳硅比对晶体质量的显著影响。3C晶型碳化硅粉料在使用前加热处理可以以避免生长过程中的晶型转变,使得晶型转变为6H晶型为主。

参考文献

- [1]Wellmann P J. Review of SiC crystal growth technology[J]. Semiconductor Science and Technology, 2018, 33(10): 103001.
- [2]张浩.物理气相传输法制备碳化硅晶体的工艺研究[D].哈尔滨工业大学,2017.
- [3]Wellmann P J, Bickermann M, Hofmann D, et al. In situ visualization and analysis of silicon carbide physical vapor transport growth using digital X-ray imaging[J]. Journal

of crystal growth, 2000, 216(1-4): 263-272.

- [4]Wellmann P J, Hofmann D, Kadinski L, et al. Impact of source material on silicon carbide vapor transport growth process[J]. Journal of crystal growth, 2001, 225(2-4): 312-316.

[5]刘军林,高积强,程基宽,等.坩埚石墨化度对SiC单晶生长过程的影响[J].稀有金属材料与工程,2005,34(12):1944-1947.

- [6]Nakamura D, Suzumura A, Shigetoh K. Sintered tantalum carbide coatings on graphite substrates: Highly reliable protective coatings for bulk and epitaxial growth[J]. Applied Physics Letters, 2015, 106(8).

[7]TAIROV Y M. Growth of bulk SiC [J]. Mater Sci Eng B-Solid State Mater Adv Technol, 1995, 29: 83-9.

- [8]Shi Y, Dai P, Yang J, et al. Effects of Grain Size of Source Material on Growing 6H-SiC Bulk Crystal by Physical Vapor Transport[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2012, 27(1): 84-87.

[9]陈之战,施尔畏,肖兵,等.原料对碳化硅单晶生长的影响[J].无机材料学报,2003,18(4):737-743.