

原料空隙率对 6H-SiC 晶体生长初期的影响

刘熙^{1,2,3}, 陈博源^{1,2}, 陈之战¹, 宋力昕^{1,3}, 施尔畏¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 中国科学院特种无机涂层重点实验室, 上海 200050)

摘要: 生长准备中不同的装料方式导致原料的空隙率不同. 在其它生长工艺参数保持一致的前提下研究了不同空隙率的原料(50%、55%、60%)对 SiC 晶体生长初期生长速率和结晶质量的影响. 实验发现, 在晶体生长初期生长速率随原料空隙率的增大而升高, 过快的结晶速率导致晶体的结晶质量下降. 同时利用有限元方法模拟了不同空隙率的原料(50%、55%、60%)在生长初期内部温度场分布、质量输运以及晶体生长速度. 因为在生长温度下原料内的热量传输主要依靠 SiC 颗粒间的热辐射, 所以空隙率增大会导致其等效热导率增大. 模拟结果表明: 60% 空隙率的原料最短时间内达到稳态传热, 初期晶体生长速率最大. 模拟的结果合理地解释了原料空隙率对 SiC 晶体生长初期的影响规律.

关键词: 碳化硅; 生长速率; 有限元

中图分类号: TB321

文献标识码: A

Effects of the Porosity of the Source Materials on the Initial Growth of 6H-SiC Crystal

LIU Xi^{1,2,3}, CHEN Bo-Yuan^{1,2}, CHEN Zhi-Zhan¹, SONG Li-Xin^{1,3}, SHI Er-Wei¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Key Laboratory of Inorganic Coating Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The source materials with different porosity were prepared by different loading ways. Effects of the porosity (porosity: 50%, 55%, 60%) of the source materials on the crystal growth rate and the crystal quality in the initial stage of SiC crystal growth were investigated respectively. It is found that crystal growth rate rises and the crystal quality declines with the increase of the porosity of the source materials. The temperature distribution and mass transport in the source materials (porosity: 50%, 55%, 60%) as well as the growth rate in the initial growth stage are simulated by the finite element method. The heat transfer inside the source material under the typical growth temperature bases on thermal radiation between SiC granulas. The simulations indicate that it takes the least time to reach stationary heat transfer for the source materials with 60% porosity and its growth rate in the initial growth stage is the largest among them. Therefore, the simulations explain the results of the growth experiments very well.

Key words: silicon carbide; growth rate; finite element method

第三代半导体材料 SiC 晶体具有宽带隙、高热导率、大临界击穿电场和高电子饱和漂移速度等优点, 成为制造大功率、耐高温、高频率器件的理想材料. 目前大尺寸块状 SiC 单晶主要是采用物理气相传输法(PVT)生长. 典型的 PVT 法生长 SiC 单晶包括三个步骤: SiC 原料在高温区分解、SiC 气相组分在氩气气氛下输运至粘在坩埚盖上的籽晶处、SiC 气相组分在籽晶上结晶后定向生长^[1-5]. 晶体生长

初期的控制对晶体质量起着至关重要的作用, 氩气压力、坩埚内温场分布、SiC 气相组分的 Si/C 和输运速率、生长前端的结晶速率等因素都会影响晶体生长初期的形貌和结晶质量^[6-7]. 因此在生长初期不仅需要精确控制工艺参数, 而且还需要了解原料的物理性质(颗粒度、空隙率、热导率、电阻率等)对晶体生长的影响. 本工作重点研究 SiC 原料的空隙率对晶体生长初期的影响.

收稿日期: 2009-05-08, 收到修改稿日期: 2009-06-29

基金项目: 国家 863 计划(2006AA03A146); 中国科学院知识创新项目(KGCX2-YW-206); 上海市科学技术委员会项目(09DZ1141400, 09520714900)

作者简介: 刘熙(1982-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 陈之战, 副研究员. E-mail: zzchen@mail.sic.ac.cn

1 实验

6H-SiC 晶体 PVT 法生长的装置如图 1 所示. 将 $\phi 180\mu\text{m}$ SiC 原料按三种不同装料方式分别装入三个规格相同的石墨坩埚(a 直接倒入; b 倒入时不断振动; c 倒入后用磨具压紧再倒入), 然后在相同的工艺参数下进行三次生长实验 A、B、C. 生长工艺参数具体如下: 原料上表面与籽晶间距 35mm, 坩埚的顶孔温度控制在 2100°C , 氩气气压控制在 2666Pa, 生长时间为 5h. 生长结束后晶锭经减薄抛光处理后进行高分辨 X 射线衍射 (Bruker D8 Discover) 测试, 表征晶体的结晶质量.

2 结果与讨论

实验 A、B、C 采用三种不同的装料方式把原料填满坩埚的装料区, 装料前后分别称重测得装料质量 m , 然后根据公式 $\gamma = \frac{m}{\rho_{\text{crystal}} V}$ 计算装料后原料的空隙率, 式中 ρ_{crystal} 是 SiC 晶体的密度, V 是装料的体积. 结果如表 1 所示: 采用直接倒入的方式装料使粉料的空隙率最大(60%), 采用倒入时不断振动的方式装料使粉料的空隙率次之(55%), 而采用倒入后用磨具压紧后再倒入的方式装料使粉料的空隙率最小(50%). 生长结束后实验 A、B、C 的晶体的长度分别为 4.81、4.09、3.39mm, 相对应的平均生长速率为 0.96、0.82、0.68mm/h. 结果表明生长初期晶体平均生长速率随着原料空隙率的增大呈上升趋势, 实验 A 的平均生长速率最快, 实验 C 的平均生长速率最慢. 三个实验得到的晶锭经减薄抛光处理后进行高分辨 X 射线衍射测试, 结果发现实验 A 的晶体的平均半高宽为 84.3arcsec, 实验 B 的晶体的平均半高宽为 76.2arcsec, 实验 C 的晶体的平均半高宽为 59.3arcsec. 结果表明晶体的结晶质量随着原料的空隙率增加而降低, 实验 A 晶体的结晶质量相对最差, 而实验 C 晶体的结晶质量相对最好.

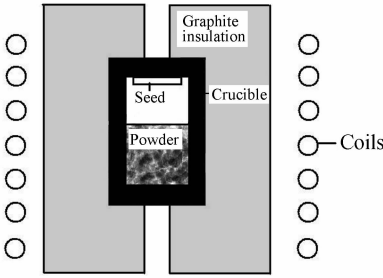


图 1 PVT 法生长 SiC 单晶的装置示意图
Fig. 1 Schematic of SiC PVT growth system

据文献[8]报道的原料的等效热导率与其颗粒度、空隙率和氩气的分压有关. 在氩气压力和原料粒度不变的情况下, 在高温下原料颗粒间的热辐射是原料内部热量传输的主导方式, 因此原料空隙率越大, 其等效热导率也越大. 根据文献中 SiC 原料等效热导率计算模型, 估算了三种不同空隙率的 SiC 原料(粒度为 $180\mu\text{m}$) 在 2665Pa 氩气压力下的等效热导率. 计算结果如图 2 所示, 1500°C 以后空隙率为 60% 原料的等效热导率明显高出空隙率为 55% 和 50% 原料的等效热导率. 在其它生长条件保持不变时, 原料的空隙率对坩埚内温场分布有很大影响, 而且与原料内部质量运输也有着密切的关系, 可能导致三个实验的实际生长环境不同, 因此可以通过有限元方法模拟不同空隙率原料对晶体生长初期的影响.

坩埚内温场分布的计算模型见文献[5]. 在原料区通常假设原料是由可近似为小球的颗粒堆积而成, 假设球的半径为 R_0 , 体积为 V_0 . 由于 SiC 原料的非化学计量比分解, 认为 Si_xC_y 从晶粒表面“升华”而留下 C 的空穴, 反应后的晶粒趋于保持原体积. 原料分解及运输模型见文献[9]. 根据上述的物理模型, 假设空隙率分别为 60%、55%、50% 的原料 a、b、c, 分别计算晶体生长初期原料内部的温场变化、质量运输以及晶体生长速率.

表 1 三个晶体生长实验结果
Table 1 Experimental results of three SiC crystals

Experiment	Porosity /%	L /mm	V /($\text{mm} \cdot \text{h}^{-1}$)	FWHM /arcsec
A	60	4.81	0.96	84.3
B	55	4.09	0.82	76.2
C	50	3.39	0.69	59.3

Note: L is the length of the crystal, V is the average growth rate, FWHM is the full-width at half-maximum of diffraction peak

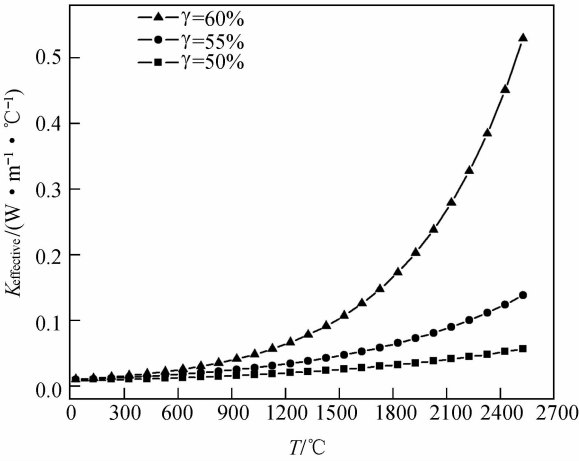


图 2 空隙率为 50%、55%、60% 原料的等效热导率
Fig. 2 Effective thermal conductivity of the source materials with different porosities ($\gamma = 50\%$, $\gamma = 55\%$, $\gamma = 60\%$)

图3是生长初期原料a、b、c内部温场瞬态分布图(轴对称)。由图可以观察到原料a整体的升温速率最快,原料b次之,原料c升温速率最慢。生长初期第3h原料a的温度最低点(2210°C)已经位于原料上表面中央,而原料b和c的温度最低点(1924 和 1754°C)还在原料中央;三种原料的温度最高点(2339 、 2313 和 2302°C)都位于坩埚壁底部。生长初期第4h原料a、b的温度最低点(2211 和 2208°C)位于原料上表面中央,原料c的温度最低点(2050°C)仍然在原料中央;同时三种原料的温度最高点分别为 2340 、 2338 、 2335°C 。生长初期第5h原料a、b的温度最低点(2228 和 2225°C)位于原料上表面中央,原料c的温度最低点(2180°C)已经由原料中央向上偏移了一段距离;同时三种原料的温度最高点分别为 2343 、 2340 、 2340°C 。由图可以发现生长初期的第3h到第5h原料a内部温场分布形状基本没变,原料b温场分布形状变化较大,原料c内部温场分布形状变化较小。结果表明原料c整体温度

向稳态移动的速率最慢。这是因为坩埚在中频电磁场中被加热,其温度达到稳态后加热的功率变化就很小(坩埚的电阻率是温度的函数),这时坩埚单位时间内向原料传递的热量基本不变而且与原料的物理性质没有关系,而原料内部传热与其热阻有关,原料c的热阻最大(即热导率最小),则其热响应最缓慢,达到稳态传热的时间最长。

生长初期随着原料温度的升高,坩埚壁和坩埚底部附近的原料温度首先达到 2000°C ,然后分解成SiC气相组分。其中一部分沿着坩埚壁被输运到原料上表面后通过扩散到籽晶处,另一部分向内扩散到温度更低的原料上二次结晶,同时原料顶部也在分解形成SiC气相组分并扩散到籽晶处^[10-12]。基于原料分解及输运的模型,计算了原料a、b、c在生长初期向籽晶输运的SiC气相组分的总质量。如图4(a)所示,5h内原料a、b、c输运到籽晶处的气相组分的总质量分别为 33.91 、 31.00 、 26.31g 。生长初期原料a输运

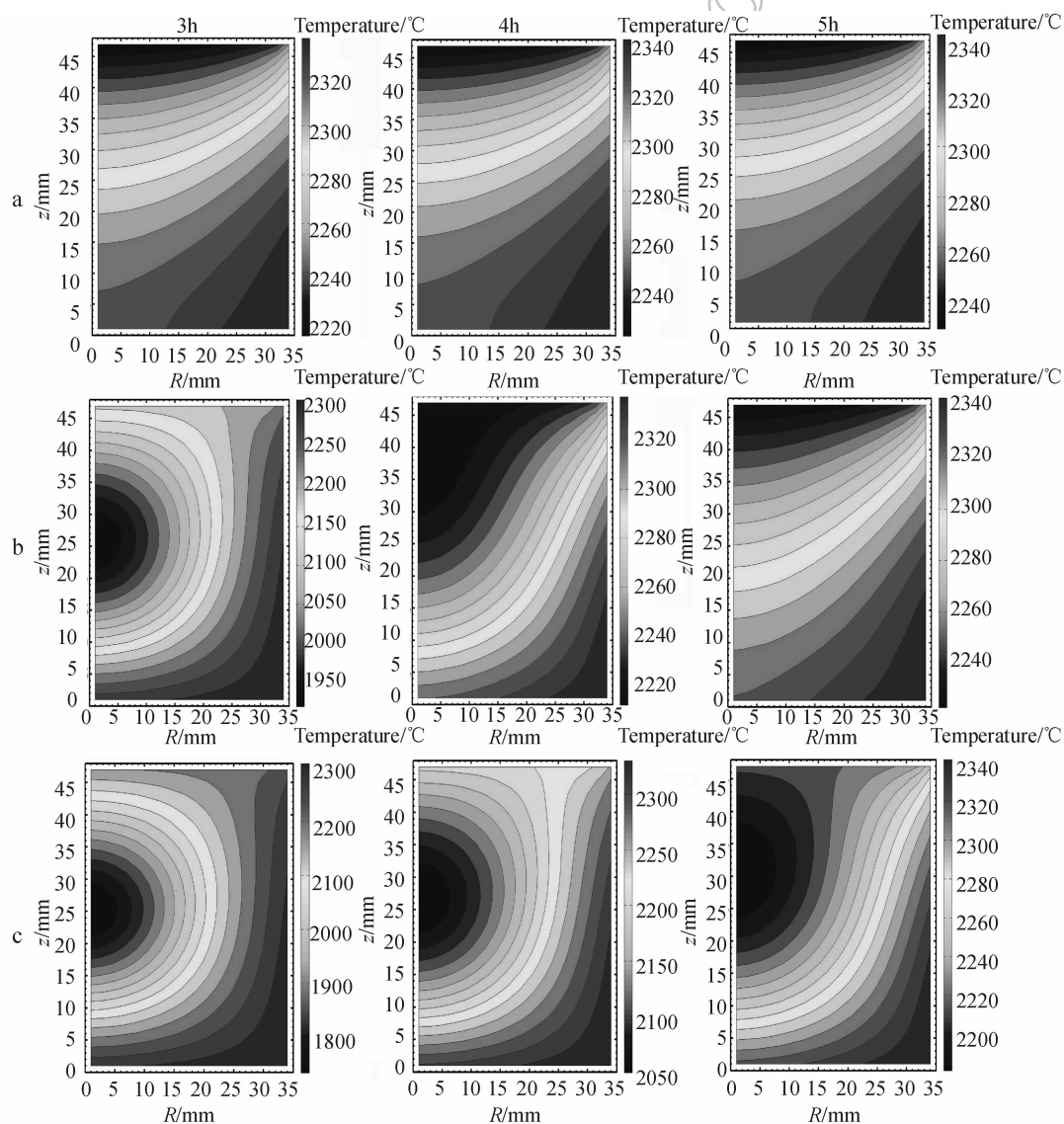


图3 原料a、b、c在生长第3、4、5h的原料内部温场分布

Fig.3 Transient temperature distribution in the source materials (a,b,c) during the initial stage of crystal growth (3rd h, 4th h, 5th h)

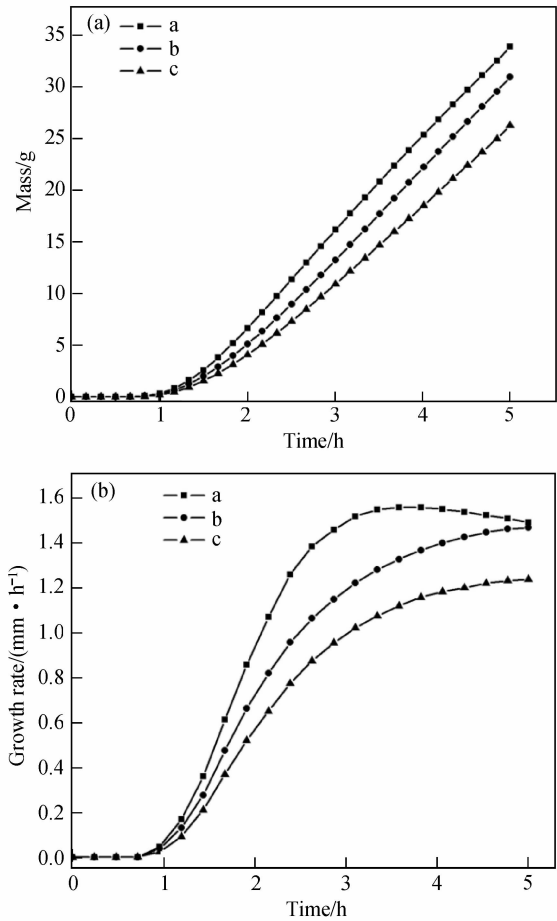


图4 生长初期5h内原料a、b、c运输到籽晶处的气相组分的总质量和晶体生长速率
Fig.4 The total mass of the vapor transported from the source materials to the seed (a, b, c) in the first 5h and the crystal growth rate during the initial growth stage

给籽晶的气相组分的总质量最多的主要原因有：(1) 生长初期原料 a 的空隙率最高，其质量运输阻力相对最小；(2) 原料 a 的整体温度高而且温度场分布基本趋于稳态，所以原料的分解反应程度相对最高；(3) 原料 a 内部热响应速率快，原料内部温差较大的非稳态传热维持时间短，坩埚壁附近原料分解后其气相组分扩散到原料内部二次结晶的比例相对小。图 4(b) 是生长初期三种原料相对应的生长速率。从图中可以观察出生长初期原料 a 对应的晶体生长速率最大，并且上升到峰值后开始有下滑的趋势。原料 b 相对应的生长速率次之，仍有上升趋势。原料 c 相对应的生长速率最小，同样有上升趋势。三种原料 a、b、c 对应的晶体平均生长速率如表 2 所示，分别为 1.10、1.01、0.85mm/h。因此在其它工艺参数保持不变的条件下，原料空隙率越大，晶体生长初期的生长速率越大。因为没有考虑到原料颗粒变化过程中为了降低表面能由颗粒状向针状的转变，理论计算的值会高于实验值，但是理论和实验的整体趋势是一致的。晶体生长初期的控制对晶体整体质量有着至关重要的影响。生长初期的结晶质量与晶体生长速率有着直接的联系，生长速率越快越容易引发缺陷

表 2 三种晶体数值模拟结果

Table 2 Simulation results of three SiC Crystals

Simulation	Porosity/%	M/g	L/mm	V/(mm·h ⁻¹)
a	60	33.91	5.50	1.10
b	55	31.00	5.03	1.01
c	50	26.31	4.27	0.85

Note: M is the total mass of the vapor transported to the seed, L is the length of the crystal, V is the average growth rate

的产生,从而导致结晶质量的下降. 因此原料空隙率越高, 生长初期晶体生长速率越大, 从而导致结晶质量下降, 对晶体中后期的生长有不利的影响.

3 结论

在其它工艺参数不变的条件下,进行原料空隙率不同的晶体生长对比实验,由于空隙率大的原料等效热导率大,热响应比较快,能迅速达到稳态传热推动原料分解反应,同时大空隙率降低了质量运输的阻力,促使在生长初期晶体生长速率过快,从而导致初期结晶质量下降. 因此要在装料时充分使原料填实减小空隙率,这有利于降低初期结晶速率提高结晶质量.

参考文献:

[1] Selder M, Kadinski L, Makarov Yu, et al. Global numerical simulation of heat and mass transfer for SiC bulk crystal growth by PVT. *J. Cryst. Growth*, 2000, **211**(1-4): 333-338.

[2] Klein O, Philip P, Sprekels J, et al. Radiation- and convection-driven transient heat transfer during sublimation growth of silicon carbide single crystals. *J. Cryst. Growth*, 2001, **222**(4): 832-851.

[3] Chen Q S, Zhang H, Prasad V. Heat transfer and kinetics of bulk growth of silicon carbide. *J. Cryst. Growth*, 2001, **230**(1/2): 239-246.

[4] Nishizawa S, Michikawa Y, Kato T, et al. Stress analysis of SiC bulk single crystal growth by sublimation method. *Mater. Sci. Forum*, 2003, **433-436**: 13-16.

[5] Liu X, Shi E W, Song L X, et al. Effects of graphitization of the crucible on silicon carbide crystal growth. *J. Cryst. Growth*, 2008, **310**(19): 4314-4318.

[6] Heydemann V D, Rohrer G S, Sanchez E K, et al. The structural evolution of seed surfaces during the initial stages of physical vapor transport SiC growth. *Mater. Sci. Forum*, 1998, **264-268**: 37-40.

[7] Mantzari A, Polychroniadis E K, Wollweber J, et al. Defect status near the SiC/substrate interface: investigation of the first stage of the growth by physical vapour transport. *J. Cryst. Growth*, 2005, **275**(1/2): e1813-e1819.

[8] Kitanin E L, Ramm M S, Ris V V, et al. Heat transfer through source powder in sublimation growth of SiC crystal. *Mat. Sci. Eng. B*, 1998, **55**(3): 174-183.

[9] Kulik A V, Bogdanov M V, Karpov S Y, et al. Theoretical analysis of the mass transport in the powder charge in long-term bulk SiC growth. *Mater. Sci. Forum*, 2004, **457-460**: 67-70.

[10] Wellmann P J, Herro Z, Winnackert A, et al. In situ visualization of SiC physical vapor transport crystal growth. *J. Cryst. Growth*, 2005, **275**(1/2): e1807-e1812.

[11] Wellmann P J, Herro Z, Sakwe S A, et al. Analysis of graphitization during physical vapor transport growth of silicon carbide. *Mater. Sci. Forum*, 2004, **457-460**: 55-58.

[12] Wellmann P J, Bickermann M, Hofmann D, et al. On the origin of the below band-gap absorption bands in n-Type (N) 4H- and 6H-SiC. *Mater. Sci. Forum*, 2000, **338-342**: 71-74.