

大直径半绝缘4H-SiC单晶生长及表征

王英民, 毛开礼, 徐伟, 侯晓蕊, 王利忠, 姜志艳
(中国电子科技集团公司第二研究所, 山西 太原 030024)

摘要: 采用升华法稳定地生长出7.62 cm半绝缘4H-SiC单晶。通过优化钒掺杂工艺获得了均匀分布的电阻率 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 。用激光拉曼光谱仪对晶片进行扫描, 结果表明SiC单晶晶型为4H晶型。半绝缘4H-SiC单晶微管密度最好结果小于 2 cm^{-2} 。用高分辨X射线衍射术表征了7.62 cm 4H-SiC单晶衬底片的结晶质量, (0004)衍射摇摆曲线半峰宽为 $40''$, 说明晶体结晶性较好。

关键词: 半绝缘; 4H-SiC; 升华法;

中图分类号: O771; O782 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3474 (2012) 04-0242-04

Growth and Characterization of Large Diameter Semi-insulating 4H-SiC Single Crystal

WANG Ying-min, MAO Kai-li, XU Wei, HOU Xiao-rui, WANG Li-zhong, JIANG Zhi-yan
(The 2nd Research Institute of CETC, Taiyuan 030024, China)

Abstract: 3 inch(7.62 cm)semi-insulating 4H-SiC single crystal are grown using sublimation method. The technique of compensation is optimized to produce a controlled and spatially uniform distribution of electrical resistivity reaching $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$. The polytype of SiC single crystal is 4H polytype using Micro-Raman spectrum. The best quality semi-insulating 4H-SiC substrates demonstrate micropipe density of 2 cm^{-2} . High resolution X-ray diffractometry (HRXRD) is used for evaluation of the 3 inch 4H-SiC substrates quality, the rocking curve of (0004) diffraction shows that single diffraction peak with full width at half maximum of 40 arcsec , which indicates high crystal quality.

Key words: Semi-Insulating; 4H-SiC; Sublimation method

Document Code: A **Article ID:** 1001-3474(2012)04-0242-04

碳化硅(SiC)是第三代宽禁带半导体材料, 具有宽禁带、高热导率、高电子饱和迁移速率和高击穿电场等性质^[1-5], 被认为是制造光电子器件、高频大功率器件和高温电子器件的理想半导体材料。在SiC常见的晶型结构中, 4H-SiC电子迁移率是6H-SiC的2倍多, 具有较弱的各项异性, 被认为是制备高频大功率器件最有前途的SiC材料。而半绝缘4H-SiC在高频下有低的介电损耗和高的热导率, 使得它在作为基于宽禁带半导体(例如SiC、GaN)的高温、大功率、高频电子器件和传感器的衬底上有很大的优势。但是由于SiC各晶型之间在生长方向具有极为接近的堆垛层错能导致4H-SiC中特别容易产生其他晶型的夹杂, 同时不适合的掺杂方法导致在生长半绝

缘晶体时出现电阻率分布不均匀的现象, 严重影响后期器件的电学性能。

本文通过建立合适的生长环境包括生长温度、生长压力和温度梯度等生长参数, 优化钒掺杂工艺, 成功生长出7.62 cm半绝缘4H-SiC单晶。利用多种检测手段对生长后的晶体进行了表征。

1 生长实验

利用自行研制的SiC单晶生长炉, 采用升华法生长半绝缘4H-SiC单晶。该设备采用中频感应加热方式, 利用光学高温计测量温度。由双面抛光的4H-SiC晶片作为籽晶, 生长面为化学机械抛光后的碳面。高纯SiC粉料以及杂质钒置于石墨坩埚底部,

作者简介: 王英民(1981-), 男, 博士, 毕业于山东大学, 工程师, 主要从事半导体材料生长研究工作。

籽晶固定在坩埚顶部, 生长过程中坩埚位置保持不变, 高温计显示温度控制在 $2\,100\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 2\,300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 生长室压力控制在 $0.525\text{ Pa}\sim 3.150\text{ Pa}$ 。单晶生长程序由计算机控制, 保证生长过程的重复性和可靠性。采用非接触式电阻率测试仪测量了电阻率分布, 用光学显微镜透射模式观察了晶体的微管密度, 采用激光拉曼光谱仪表征了4H-SiC晶型分布, 并采用高分辨X射线衍射仪对单晶的结晶完整性进行了评价。

2 结果与讨论

2.1 晶型分析

晶体生长后, 首先经过滚圆定向工艺, 获得标准的 7.62 cm 晶体, 然后经过切割、研磨以及双面抛光获得 7.62 cm SiC晶片, 如图1所示。



图1 7.62 cm 4H-SiC晶片

利用显微激光拉曼光谱仪确定SiC单晶的晶型及分布。拉曼光谱为分子振动的散射光谱, 物质振动的频率及强度由物质内部分子的结构和组成决定, 不同多型结构相对应的折叠模的频移和强度是不同的, 因

此, 我们能够根据拉曼光谱的谱线位置、分裂情况和强度分布等来鉴定碳化硅晶体的多型结构。

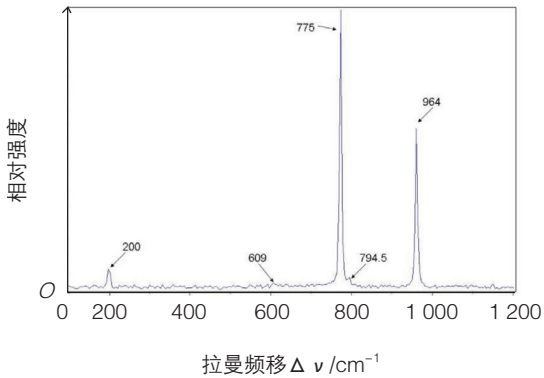


图2 7.62 cm SiC拉曼光谱图

根据4H-SiC的声子色散曲线框图, 拉曼频移数从小到大依次为FTA、FLA、FTO和FLO四个分支。经过分析, 晶片的拉曼峰及其简约波矢分别为: 204 cm^{-1} (FTA, $x=2/4$), 266 cm^{-1} (FTA, $x=4/4$); 610 cm^{-1} (FLA, $x=4/4$); 776 cm^{-1} (FTO, $x=2/4$), 796 cm^{-1} (FTO, $x=0$); 838 cm^{-1} (FLO, $x=4/4$), 964 cm^{-1} (FLO, $x=0$)。

从图2拉曼峰的强度看, 在FTA分支中出现了 200 cm^{-1} 拉曼峰; 在FTO分支中出现了 775 cm^{-1} 和 794.5 cm^{-1} 的两个拉曼峰, 其中 775 cm^{-1} 的强度大。 200 cm^{-1} (FTA模) 和 775 cm^{-1} (FTO模) 这两个拉曼峰, 其简约波矢均为 $2/4$, 这与4H-SiC的六方百分比($h=2/4$)相等。根据以上分析, 晶型为4H。其他拉曼峰也与4H-SiC的一致, 见表1。

表1 7.62 cm 4H-SiC拉曼频移的试验值与标准值的对比表。

多型	简约波矢	频移 $\Delta \nu / \text{cm}^{-1}$							
		横声学模		横光学模		纵声学模		纵光学模	
	$x=q/q_B$	FTA		FTO		FLA		FLO	
		参考值	实验值	参考值	实验值	参考值	实验值	参考值	实验值
4H	0			796	794.5			964	964
	2/4	196, 204*	200	776*	775				
	4/4	266				610	609	838	
*FTA模和FTO模最强峰对应的拉曼频移									

为了获得 7.62 cm 晶片整片的晶型分布, 对晶片表面进行了扫描, 结果如图3所示, 可以看出晶片100%的区域为4H晶型。

2.2 电阻率测量

在以前的半绝缘生长实验中, 由于不合适的掺杂方式和掺杂量导致晶体初期由于氮浓度过高导致晶体没有半绝缘性质, 而后期氮浓度的降低虽然晶体具有

半绝缘性质, 但是由于砷浓度的降低导致晶体的电阻率分布不均匀。目前通过不断优化钒掺杂量以及掺杂方式, 解决了上述的问题, 整块晶体从生长初期到后期都具有半绝缘性质, 电阻率可以达到 $10^{11}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 或更高, 而且单片内电阻率分布均匀。

采用非接触式电阻率测试仪 (COREMA) 在室温条件下对双面抛光的 7.62 cm 4H-SiC单晶片进行电

阻率测量,结果如图4所示。



图3 7.62 cm 4H-SiC拉曼光谱扫描图
(红色为6H-SiC, 绿色为4H-SiC, 蓝色为15R-SiC)

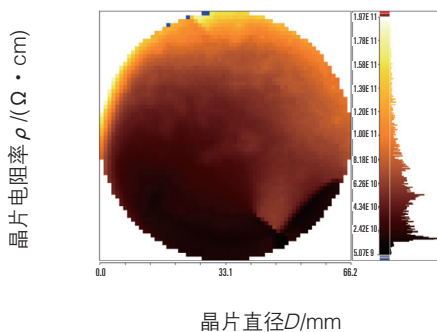


图4 7.62 cm 4H-SiC晶片电阻率扫描图

晶体内轴向电阻率分布也非常均匀,如图5所示,最大值 $6.5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 。最小值 $4.09 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

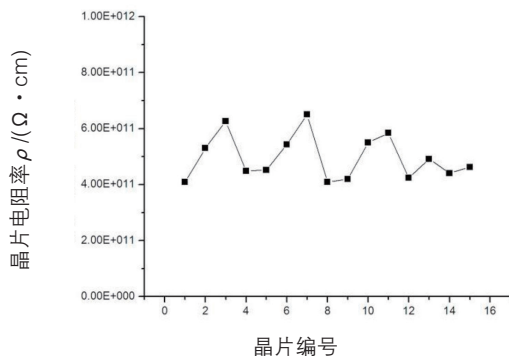


图5 4H-SiC单晶轴向电阻率分布图

2.3 晶体质量分析

利用光学显微镜的透射模式观察晶片内微管数量及分布,由于微管贯穿整个晶片,在不同的焦点深度均可观察到微管形貌像,通过变化焦距可以追踪微管在晶片内的延伸。微管的透射明场像具有彗星状,一般为带拖尾的小黑点,这是由于微管贯穿整个晶片,而光学显微镜有一定的景深,微管在焦平面以下的部分显示为一模糊的小尾,由此可以确定微管的存在。

将7.62 cm晶片表面划分出37个 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的方格区域,测量每个小区的微管密度,微管密度=微管总数/测量面积,最终得到整个被测面积的微管分

布,所有小区微管数量加和取平均值得到该晶片的平均微管密度。图6是晶片表面 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 面积的透射扫描图,从图上可以看到微管,图7是我们7.62 cm晶片的微管密度分布图,目前7.62 cm半绝缘4H-SiC单晶微管密度在 $2 \text{ cm}^{-2} \sim 5 \text{ cm}^{-2}$,且微管大部分以团簇的形式分布在晶片的边缘,这与晶体边缘的扩径方式及边缘较大的生长应力有关。

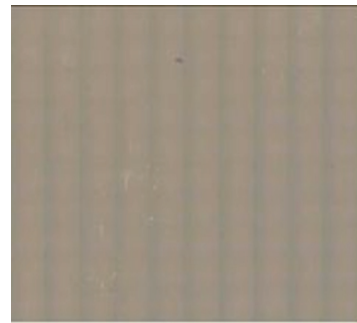


图6 1 mm × 1 mm范围内微管扫描图

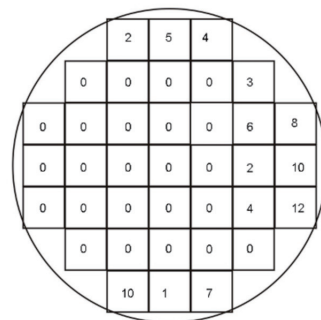


图7 7.62 cm晶片微管分布图

利用高分辨X射线衍射术表征了7.62 cm半绝缘4H-SiC单晶的结晶质量,在晶片表面选取5点测量晶片的(0004)衍射峰的半峰宽,结果如图8所示。

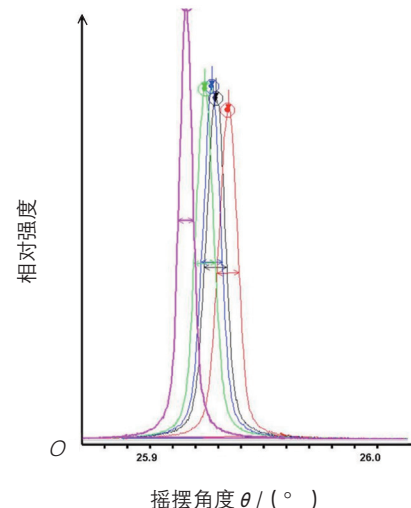


图8 7.62 cm 4H-SiC (0004) 摇摆曲线

从图中可以看到, 5点衍射峰均为单峰, P.Pirouz^[6]和R.C Glass等^[7]指出SiC晶体中的网状纹理结构起源于螺旋生长机制, 认为两个生长螺旋之间的相互作用使它们扭折错向而形成小角度晶界。M.Katsuno等^[8]指出在SiC单晶生长过程中, 其他SiC多型体的寄生生长是导致小角度晶界形成的主要原因, 而我们的晶片5点均为单峰说明没有小角晶界的存在, 晶体结晶完整性较高。且5点半峰宽最小值约为40", 最大值为60", 这表明晶体的结晶质量很高。

3 结束语

利用钒掺杂方式稳定的生长出7.62 cm半绝缘4H-SiC单晶。通过优化钒掺杂工艺将电阻率控制在 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, 单片电阻率分布均匀并且在晶体的生长初期就可以达到电阻率均匀分布, 有效地提高了单块晶体的半绝缘晶片出片率。拉曼光谱扫描图结果表明生长出的半绝缘SiC单晶为4H-SiC, 说明我们掌握了4H-SiC单晶生长工艺。半绝缘4H-SiC单晶微管密度最好结果小于 2 cm^{-2} , 且大部分微管以团簇形式出现在晶体边缘。高分辨X射线衍射结果表明晶体内无小角晶界的存在, 且结晶完整性较好。

参考文献:

- [1] 田牧, 徐伟, 王英民, 等. 温度对碳化硅粉料合成的影响[J]. 电子工艺技术, 2012, 33(3): 182-185.
 - [2] Palmour John W. Energy Efficiency: The Commercial Pull for SiC Devices [J]. Mater Sci Forum, 2006, 527-529: 1129-1134.
 - [3] Hancock J M. SiC Device Applications: Identifying and developing commercial Applications [J]. Mater Sci Forum, 2006, 527-529: 1135-1140.
 - [4] Weitzel C E. Silicon Carbide High Frequency Devices[J]. Mater Sci Forum, 1998, 264-268: 907.
 - [5] XU Xian-gang, HU Xiao-bo, WANG Ji-yang, et al. Growth of Mono-crystalline 6H-SiC with Large Diameter[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2003, 32(5): 540.
 - [6] Pirouz P. On micropipes and nanopipes in SiC and GaN[J]. Philosophical Magazine A, 1998, 78: 727-736.
 - [7] Glass R C, Henshall D, Tsvetkov V F, et al. SiC Seeded Crystal Growth[J]. Physica Status Solidi b, 1997, 202: 149-162.
 - [8] Katsuno M, Ohtani N, Aigo T, et al. Structural properties of subgrain boundaries in bulk SiC crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 216: 256-262.
- 收稿日期: 2012-05-08

(上接第204页)

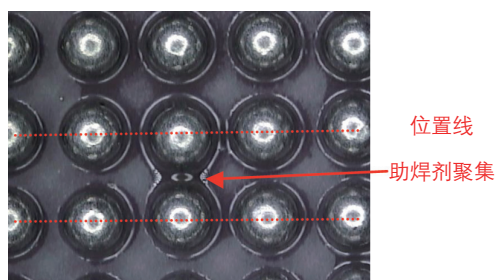


图11 某批次陶瓷外壳植球后局部焊球位置偏移

4 结论

综上所述, 陶瓷外壳焊盘的共面性、位置度以及陶瓷表面的平面度都会对CBGA植球工艺的质量产生很大的影响, 因此要提高CBGA封装产品的质量, 必须严格控制陶瓷外壳的质量。主要有以下几个途径:

- (1) 在陶瓷外壳的设计上严格要求各设计尺寸参数;
- (2) 在原材料入库检验上, 严格控制检验流程, 依照检验标准对每批次陶瓷外壳进行检验;
- (3) 在CBGA植球工艺上, 根据工艺中出现的

问题, 及时优化工艺, 保证产品质量达到最佳。

只有这样, 才能保证封装生产出的电路产品满足高质量和高可靠性的要求。

参考文献:

- [1] 陈该青, 蒋健乾, 程明生. PBGA器件焊点的可靠性分析研究[J]. 电子工艺技术, 2009, 30(1): 22-24.
 - [2] Charles A Harper. 电子封装与互连手册[M]. 第4版. 北京: 电子工业出版社, 2009: 399-400.
 - [3] 梁德才, 刘继芬, 周劲松. 提高BGA焊接的可靠性方法与实践[J]. 电子工艺技术, 2008, 29(3): 146-148.
 - [4] 章英琴. BGA器件及其焊接技术[J]. 电子工艺技术, 2010, 31(1): 24-26.
 - [5] 周良知. 微电子器件封装—封装材料与封装技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 68-69.
 - [6] 杨兵, 丁荣峥, 唐桃扣. CBGA植球在线质量检测与控制技术[J]. 电子与封装, 2009, 9(3): 6-11.
 - [7] 吴红, 史晓松. 鱼骨图分析用于BGA植球质量控制的研究[J]. 电子工艺技术, 2010, 31(1): 36-40.
- 收稿日期: 2012-05-09