

SiC 单晶生长及其晶片加工技术的进展*

姜守振 徐现刚[†] 李娟 陈秀芳 王英民 宁丽娜 胡小波 王继杨 蒋民华

(山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘要: 回顾了 SiC 单晶的发展历史,总结了目前的发展状况,同时介绍了 SiC 单晶生长所需要的温场和生长工艺,最后介绍了 SiC 单晶的加工技术.通过模拟计算与具体实验相结合的方法,调整坩埚在系统中的位置及优化坩埚设计可以得到理想温场.近平微凸的温场有利于晶体小面的扩展,进而有利于减少缺陷提高晶体的质量.由于 SiC 硬度非常高,对单晶后续的加工造成很多困难,包括切割和磨抛.研究发现利用金刚石线锯切割大尺寸 SiC 晶体,可以得到低翘曲度、低表面粗糙度的晶片;采用化学机械抛光法,可以有效地去除 SiC 表面的划痕和研磨引入的加工变质层,加工后的 SiC 晶片粗糙度可小于 1nm.

关键词: 升华法; SiC; 模拟; 温场; 金刚石线切割; 化学机械抛光

EEACC: 0510

中图分类号: O771

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)05-0810-05

1 引言

SiC 单晶是非常重要的第三代半导体材料,其独特的物理性质决定了在大功率、微波电子器件中的地位.同时,作为 GaN 基薄膜的衬底材料,还可以应用到光电子领域,在半导体固体白光照明中也担当了不凡的角色.金刚石、III-V 族氮化物也是很有希望的宽带隙半导体材料,但是,与其相比 SiC 在制造工艺上有着自身的优势:可采用成熟的平面工艺技术, SiC 的热氧化物也可作为掩蔽膜、钝化层和绝缘栅等.而且,一些重要的 III-V 族氮化物的结构与 SiC 具有良好的相容性,如 AlN, GaN 与 6H-SiC 的晶格失配分别仅为 1% 和 3%.所以,20 世纪 90 年代以来, SiC 单晶生长及器件的研制受到美、日、俄、西欧等国家的极大关注,成为一个引人注目的研究热点.

根据理论分析,若从化学计量比熔体中采用提拉法生长 SiC 单晶,需要的条件相当苛刻,因为 SiC 同成分共熔点只有温度大于 3200°C,压力超过 10^{10} Pa 才会出现^[1].显然,对工业生产大直径的半导体级 SiC 单晶来说不太现实. SiC 单晶生长经历了三个阶段,即 Acheson 法(1891 年)、Lely 法(1955 年)、改良 Lely 法(1978 年).制备 SiC 材料最古老的方法是 Acheson 法,即将焦炭与硅石混合物以及一定量的含氯化钠等物质的掺入剂,放在槽形炉中高温加热获得 SiC 结晶的方法.形成的 SiC 是约

2~3mm 鳞状单晶小板或多晶体.很明显,这种合成方法不可能为规模生产 SiC 器件提供大量高质量的 SiC 单晶.在常压、高温条件下 SiC 材料不熔化,但在超过 1800°C 的高温时, SiC 会升华并分解^[2],分解产物种类较多,主要有 Si, SiC₂ 和 Si₂C 等气相组分以及固态 C.利用 SiC 高温升华分解这一特性,可采用升华法来生长 SiC 晶体.升华法是目前生长大直径 SiC 单晶最常用的方法.1955 年, Philips 实验室的 Lely^[3]首次采用升华法生长了体块 SiC 单晶.把 SiC 粉料放在石墨坩埚和多孔石墨管之间,在惰性气体(通常用氩气)压力为 1atm 条件下,加热至约 2500°C 的高温. SiC 粉料升华分解为 Si, SiC₂ 和 Si₂C 等气相组分,在温度较低的多孔石墨管内壁上自发成核生成片状 SiC 晶体.生长体系中的温度梯度是晶体生长的驱动力.由于 Lely 法为自发成核生长方法,不容易控制所生长 SiC 晶体的构型;得到的晶体呈片状且尺寸很小,约 3~5mm.1978 年,前苏联的 Tairov 等人^[4]对 Lely 法进行了改进,开始使用 SiC 籽晶来控制所生长晶体的构型,并且为在较低的压力和温度条件下生长 SiC 单晶指明了方向.改良的 Lely 法(modified-Lely method)也被称为采用籽晶的升华法(seeded sublimation method)或物理气相输运法(physical vapor transport method,简称 PVT 法).改良的 Lely 法其优点在于:采用 SiC 籽晶控制所生长晶体的构型,克服了 Lely 法自发成核生长的缺点,可得到单一构型的 SiC 单晶、可生长较大尺寸的 SiC 单晶、采用较低的生长压力,生

* 山东省半导体照明工程关键技术(批准号:2005GG2107001)和教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目

[†] 通信作者. Email: xxu@sdu.edu.cn

2006-12-11 收到,2007-01-17 定稿

长温度也有所降低. 后来, 改良的 Lely 法又得到了进一步优化, 取消了坩埚内部的多孔石墨管, 把 SiC 粉料直接放在籽晶的下部. 发达国家在 SiC 单晶的研发领域远远领先于我国. 美国, 尤其是 Cree 公司由于其研究领先, 主宰着整个 SiC 的市场, 几乎 85% 以上的 SiC 衬底由 Cree 公司提供; 同时, Cree 公司在 SiC 基微电子和光电子器件生产、销售方面具有相当实力. 此外, 美国的 Intrinsic 公司、II-VI 公司; 德国的 SiCrystal AG 公司以及日本的 Nippon Steel 公司都是 SiC 单晶衬底片的生产商. 国外从事 SiC 单晶生长研究的大学和研究机构主要集中在美国、俄罗斯、德国、日本、法国和瑞典等国家. 我国对体块 SiC 单晶的生长研究起步较晚, 与世界发达国家相比差距很大. 本文介绍了升华法生长 SiC 单晶所需要的温场和生长工艺, 最后介绍了 SiC 单晶的加工技术.

2 实验

本文采用升华法生长 SiC 单晶, 石墨坩埚置于感应线圈的中心, 其位置可上下移动. 6H-SiC 籽晶置于石墨内壁的上端, 生长面为 (0001) 面, SiC 多晶料放置于石墨坩埚的底部; 石墨坩埚置于绝缘石墨保温材料中间, 放置于由石英管和玻璃管所构成的真空中, 石英管和真空管中间通恒温的循环冷却水; 通过分子泵和机械泵工作, 生长室真空度可达到 1mPa; 测温系统由分别置于设备上下两端的红外高温探测器组成, 实验装置示意图见图 1. 整个设备与

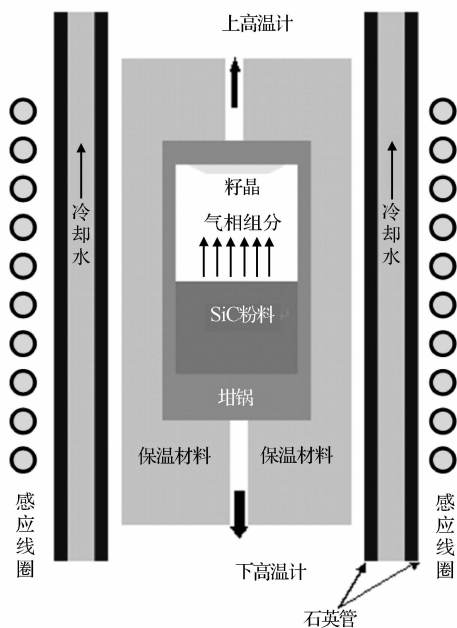


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic representation of growth system

计算机连接, 对生长温度和压力进行实时地精确控制, 保障 SiC 单晶生长的稳定性和重复性. 生长过程中, 生长室压力控制在 5~12kPa; 籽晶温度为 2100~2300℃; 温度梯度控制在 30~50℃. 在 Ar 气氛中, 100h 的生长, 可获得厚度为 15~25mm 的 6H-SiC 单晶^[5]. 由于 SiC 晶体生长是在高温、密闭系统下进行的, 对于生长过程中气-固界面状态变化缺乏了解, 利用 Virtual Reator 软件的自耦合功能, 模拟了不同坩埚位置和坩埚形状的温度场情况, 与实验相结合, 优化坩埚内部温度场, 有利于得到高质量的晶体.

3 结果与讨论

3.1 温场与表面形貌

根据模拟结果发现有很多因素影响坩埚内部温场的分布, 如保温材料的高度、测温孔的大小、保温材料的厚度、坩埚壁的厚度及形状、粉料到籽晶的距离、坩埚的高度、坩埚在线圈中的位置等等. 理论模拟的指导作用使我们少走了弯路, 工作效率大大提高, 使晶体的直径稳步增加, 生长的重复性日趋稳定, 每块体块单晶的成品率大大增加.

影响 SiC 单晶生长前沿界面的因素主要是生长界面温度场的分布. 在 SiC 单晶生长的温度场中存在轴向温度梯度和径向温度梯度. 轴向温度梯度决定了气相组分垂直的过饱和度的分布, 是晶体长度增长的驱动力, 影响了晶体生长速度. 径向温度梯度决定了气相组分沿水平的过饱和度分布, 是晶体直径增长的驱动力, 并影响晶体生长界面形状. 可以通过调整石墨坩埚在加热线圈中的位置来控制晶体表面的形状. 通过对坩埚在系统中不同位置的模拟计算, 保持坩埚上部的温度不变, 同样可以得到相同的结论: 当石墨坩埚的位置相对于加热线圈下移时, 坩埚内部生长腔中的温度场径向温度梯度较大, 轴向温度梯度较小. 小的轴向温度梯度导致晶体的生长速度较慢, 大的径向温度梯度导致晶体表面的斜率较大, 晶体表面变凸. 这时晶体单晶区的直径扩大但是晶体的质量不是很好, 如图 2(a) 所示. 从图中可以看出晶体表面比较凸, 单晶区的直径比籽晶有所增大, 但是 15R 多型及大量的微管出现在晶体的纵切片中, 晶体全程掺氮, 生长 60h. 当石墨坩埚的位置相对于加热线圈向上移动时, 坩埚内部生长腔中的径向温度梯度较小, 轴向温度梯度较大. 这时晶体的生长速度变快, 晶体的表面斜率变小. 晶体单晶区的直径没有扩大, 但是晶体的质量很高, 如图 2(b) 所示. 从图中可以看出晶体表面近乎微凸, 晶体的质量很高, 没有 15R 多型的夹杂, 基本没有微管缺陷, 但是随着晶体的生长, 单晶区的直径减小, 图中颜色较深的是掺氮条纹, 晶体生长 45h. 从上述移动坩埚

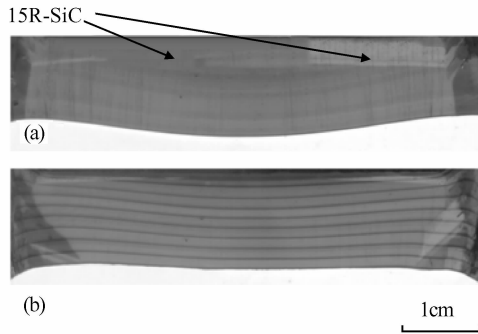


图 2 坩埚在生长系统中不同位置生长后晶体的纵切片 (a) 坩埚下移;(b)坩埚上移
Fig.2 Longitudinal cuts of crystal grown with different crucible positions (a) Crucible move down;(b) Crucible move up

的位置来调整晶体表面的形状可以看出,晶体的质量与单晶区的直径是相互矛盾的.可以通过优化坩埚和保温材料的形状来改变温度场解决这个矛盾.我们改进了固定籽晶石墨座的形状来改善生长初期的温度场,从图 3 可以看出,温度场中的等温线沿着梯形石墨底座的形状分布,晶体的掺氮条纹反应等温线的变化,在边缘区域等温线发生了突变,沿着

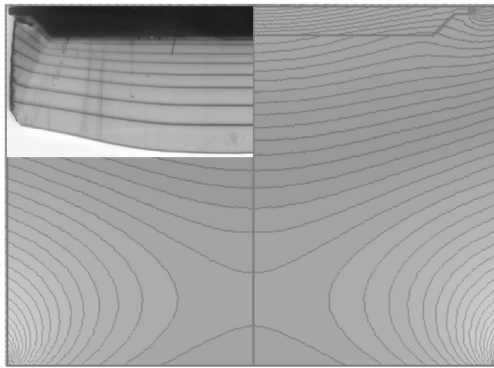


图 3 温场优化后的晶体纵切片
Fig.3 Longitudinal cut of crystal grown with optimized thermal field

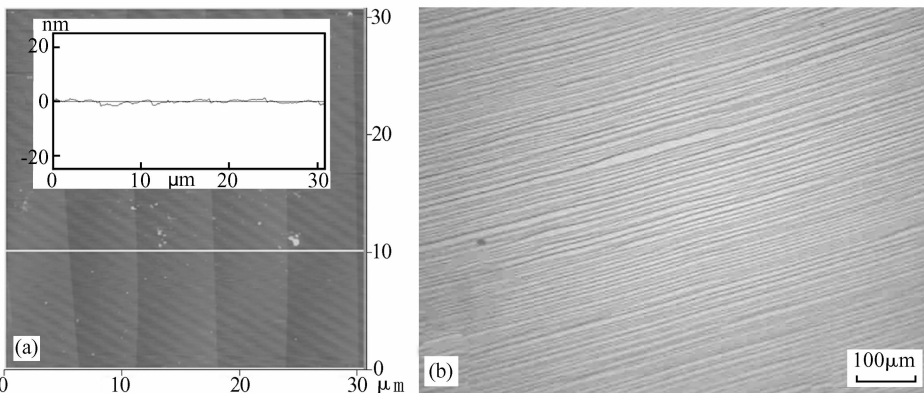


图 4 (a)小面区的 AFM 形貌像;(b)晶体表面的台阶显微照片

Fig.4 (a) AFM image on the facet;(b) Optical photograph of crystal surface showing regular steps

梯形的斜边分布,这时虽然籽晶区域的温场近乎微凸,但是由于温场在斜边变化的缘故,单晶区域扩径,多晶区域被单晶区推向外边.生长过程中,在单晶区与多晶区的交界区域,单晶区掺氮条纹的高度一直比多晶区域高,使得晶体一直是扩径生长.这样在晶体生长的整个过程中,晶体表面一直保持近平微凸的形状,既保证晶体质量,又使晶体的直径保持扩径.

温场的平凸直接影响到晶体的表面形状,晶体表面斜率的改变影响到表面形貌的变化.当晶体表面较平时,晶体表面中间区的小面面积扩大,剩余晶体表面布满规则的生长台阶.当晶体表面较凸时,小面的面积减小,同时生长台阶只存在于小面周围较小的范围内,晶体表面的其他地方没有观测到生长台阶的存在.中心小面区具有很平的区域,在光学显微镜的观察下是很平整的镜面,观察不到台阶的存在.用 AFM 观察该区域,其形貌如图 4(a)所示,可以明显看出规则的台阶排布于小面之上,台阶的高度是 1.5nm,基本上是硅碳双原子层高度的 6 倍,也就是 6H-SiC 晶体 c 方向的点阵常数 (1.5117nm),台阶的宽度平均是 $6\mu\text{m}$.在小面上的台阶运动方式非常符合台阶流的模式^[6].由于多型信息的传输是垂直于 c 轴的,这种台阶流模式对保持单一晶型的稳定生长有利.规则的台阶存在于斜率小于 15° 的晶体表面上,台阶平整光滑,交替有序,见图 4(b).但是当晶体表面的斜率大于一定的数值时,台阶在晶体表面消失,晶体表面可视为原子级的粗糙面^[7].这时容易出现 15R 多型的台阶,多型的存在导致小角度晶界的存在^[8],降低了晶体的质量.小面及规则台阶区域的晶体质量较高,晶体的半峰宽较低;但是原子级粗糙面的质量较低,晶体的半峰宽较宽,由于小角度晶界的存在,晶体的 HRXRD 的衍射峰有分裂的现象^[9].可见对于 SiC 单晶的生长,近平微凸的温场非常重要,不仅有利于小面的扩展,而且提高了晶体的质量.

3.2 SiC 晶片加工

SiC 的应用要求晶片表面超光滑、无缺陷、无损伤。SiC 的加工质量和精度的优劣,直接影响到器件的性能。由于 SiC 的莫氏硬度为 9.2,仅次于金刚石,晶体的切割和磨抛难度相当大,然而如果不对晶体进行切割、研磨、抛光,就无法真正了解晶体生长的实际情况,得不到晶体质量好的籽晶,进而无法优化晶体和提高质量。SiC 单晶片的加工形成了从切割→粗研磨→精研磨→粗抛光(机械抛光)→精抛光(化学机械抛光)的一条小型工艺流程,大大加快了 SiC 单晶片加工工艺的研究进程。利用金刚石线锯切割 50mm SiC 晶体,通过对金刚石线的线速、向下进给速度和线锯摇摆的调整,可以把体块单晶切割成翘曲度小、厚度均匀、刀缝损失小的晶片^[10]。金刚石线线径小,因此刀缝损失小,刀痕浅,对晶片造成的损伤小,并且可以切割厚度小于 200 μm 的晶片,大大节省了成本,还为后续工序减轻了压力。经过切割后的晶片表面粗糙度 R_a 一般在 0.27~0.33 μm ,如图 5(a)所示。

研磨分为粗磨和精磨,粗磨主要是去除切割的

刀痕及切割引起的加工变质层。精磨主要是去除粗磨留下的加工损伤层,并改变表面粗糙度。用不同粒度的碳化硼和金刚石的混合物研磨后,表面粗糙度不同,随着磨料粒径的减小,表面粗糙度也会降低,最后的研磨表面用台阶仪测其表面粗糙度在 100nm 左右,同时保证晶片的平整度小于 5 μm 。图 5(b)是 Olympus 光学显微镜下观察研磨后的表面形貌。抛光是 SiC 加工工序中很重要的一个环节,利用微小颗粒度的金刚石微粉机械抛光可以去除精磨的损伤层,并进一步降低晶片表面的粗糙度,获得很高的平面度。粗抛光后,相比研磨后的表面,表面粗糙度大大降低($R_a < 6.0\text{nm}$),这时可以观测到晶片表面还存在少量的划痕(见图 5(c))。最后进行精抛光,即化学机械抛光,将加工液与晶片表面的化学作用和磨粒的机械作用相结合,大大降低了机械抛光中形成的损伤层。通过原子力显微镜(AFM)测量其粗糙度小于 1nm,且表面的平整度为 2 μm ,测试结果如图 5(d)所示。表 1 是晶片加工过程中各个步骤的去除率、平整度和粗糙度的变化值。利用这一方法,获得了晶格完整性、低表面粗糙度、无损伤、低加工变质层的 SiC 单晶片,达到了作外延的衬底材料的表面要求。

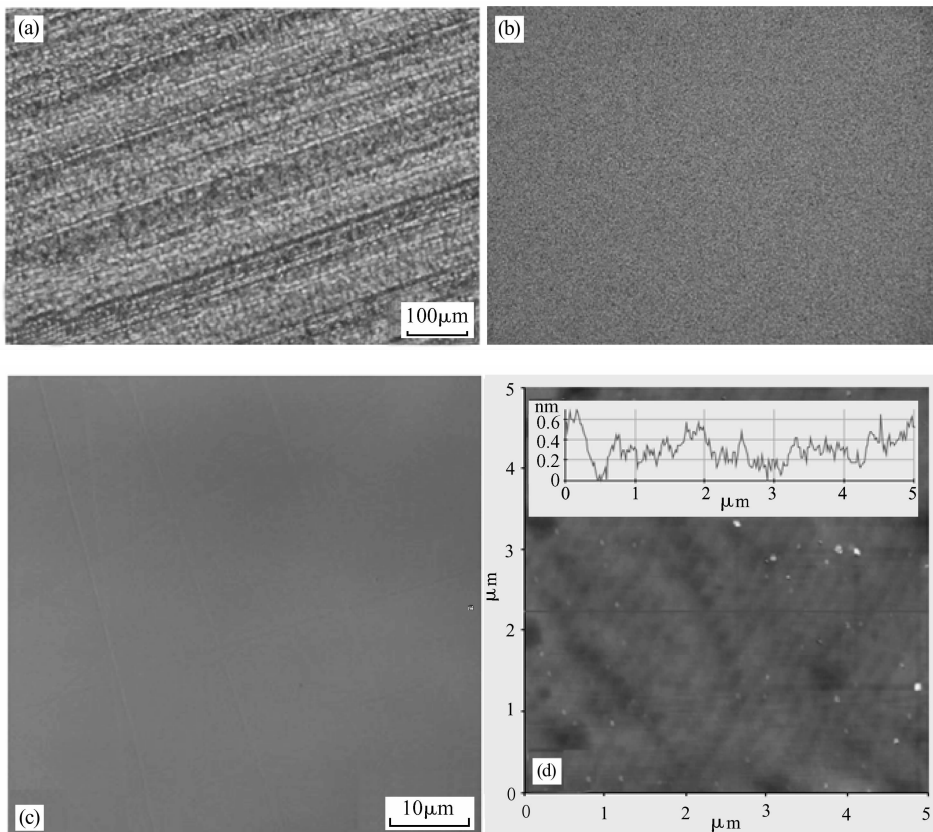


图5 (a)SiC 切割表面;(b)Olympus 光学显微镜下观察研磨后的表面;(c)Olympus 光学显微镜下观察粗抛后的表面;(d)原子力显微镜测试化学机械抛光后的表面

Fig.5 (a) Cut surface of SiC;(b) Lapping surface observed under Olympus optical microscope;(c) Mechanical-polishing surface observed by Olympus optical microscope;(d) AFM image of wafer surface after chemo-mechanical polishing

表 1 加工过程中 SiC 晶片的去除率、平整度及粗糙度数值
Table 1 Material removal rate, flatness and roughness of SiC wafers during machining

工艺步骤	粗磨	精磨	粗抛	精抛
去除率/($\mu\text{m}/\text{h}$)	10~50	2~10	0.5~1.5	0.1~0.5
平整度/ μm	4	2	2	2
粗糙度/nm	200~300	105	6	<1

4 结论

近平微凸的温场有利于晶体小面的扩展,进而有利于减少缺陷提高晶体的质量.通过调整坩埚在系统中的位置及优化坩埚的形状,使得晶体在整个生长过程中即保证了质量又扩大了直径.SiC 单晶片的加工经历了从切割、研磨、抛光的工艺流程,大大减小损伤层厚度,获得了高完整性、超光滑、基本无损伤的 SiC 单晶片,达到了作外延的衬底材料的表面要求.

参考文献

- [1] Hofmann D H, Muller M H. Prospects of the use of liquid phase techniques for the growth of bulk silicon carbide crystals. *Materials Science and Engineering B*, 1999, 61/62: 29
- [2] Drowart J, Maria G De, Inghram M G. Thermodynamic study of SiC utilizing a mass spectrometer. *J Chemical Physics*, 1958, 29: 1015
- [3] Lely J A. Darstellung von einkristallen von silicium carbid und beherrschung von art und menge der eingebautem verunreinigungen (in German). *Ber Deut Keram Ges*, 1955, 32: 229
- [4] Tairov Y M, Tsvetkov V F. Investigation of growth process of ingots of silicon carbide single crystals. *J Cryst Growth*, 1978, 43: 209
- [5] Xu Xiangang, Hu Xiaobo, Wang Jiyang, et al. Growth of mono-crystalline 6H-SiC with large diameter. *Journal of Synthetic Crystals*, 2003, 32(5): 540 (in Chinese) [徐现刚, 胡小波, 王继扬, 等. 大直径 6H-SiC 单晶的生长. *人工晶体学报*, 2003, 32(5): 540]
- [6] Burton W K, Cabrera N, Frank F C. The growth of crystals and equilibrium structure of their surfaces. *Philos Trans Roy Soc*, 1951, 243: 299
- [7] Herro Z G, Epelbaum B M, Weingärtner R, et al. AFM investigation of interface step structures on PVT-grown (0001)Si 6H-Si. *J Cryst Growth*, 2004, 270: 113
- [8] Katsuno M, Ohtani N, Aigo T, et al. Structural properties of subgrain boundaries in bulk SiC crystals. *J Cryst Growth*, 2000, 216(1~4): 256
- [9] Han Rongjiang, Wang Jiyang, Hu Xiaobo, et al. Micropipe and low-angle grain boundaries in 6H-SiC single crystal. *Journal of Synthetic Crystals*, 2004, 33(3): 288 (in Chinese) [韩荣江, 王继扬, 胡小波, 等. 6H-SiC 单晶中的微管和小角度晶界. *人工晶体学报*, 2004, 33(3): 288]
- [10] Chen Xiufang, Li Juan, Ma Deying, et al. Slicing large-diameter SiC single crystal by using diamond wire saw. *Journal of Functional Materials*, 2005, 10: 1575 (in Chinese) [陈秀芳, 李娟, 马德营, 等. 金刚石线锯切割大直径 SiC 单晶. *功能材料*, 2005, 10: 1575]

Recent Progress in SiC Monocrystal Growth and Wafer Machining*

Jiang Shouzhen, Xu Xian'gang[†], Li Juan, Chen Xiufang, Wang Yingmin, Ning Li'na, Hu Xiaobo, Wang Jiyang, and Jiang Minhua

(State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

Abstracts: This paper reviews the development of bulk SiC single crystals grown by sublimation and summarizes their actual status. The thermal field and growth techniques for the growth of SiC crystal are introduced in this paper. The machining technology of large SiC single crystal is also introduced. With the aid of numerical simulation, we have continued to make efforts to optimize the crucible design and the crucible position in the growth system to achieve an accurate distribution of the thermal field. It is found that the use of a low radial temperature gradient leads to a flattening of the crystal interface and therefore to an extended facet with better crystallization. The hardness of the SiC is very close to that of diamond, making it extremely difficult to process large-diameter SiC crystals by cutting, lapping, polishing, etc. Low-warp and low-surface-roughness SiC wafers sliced by a diamond wire saw were obtained. The scratches and damage layer caused by lapping on the SiC wafer surface were reduced by chemo-mechanical polishing (CMP). After CMP, an extremely smooth and low damage layer surface with roughness $R_a < 1\text{nm}$ was obtained.

Key words: sublimation method; SiC; simulation; thermal field; diamond wire saw; chemo-mechanical polishing

EEACC: 0510

Article ID: 0253-4177(2007)05-0810-05

* Project supported by the Key Technology in Semiconductor Illumination Program of Shandong Province (No. 2005GG2107001) and the Program for New Century Excellent Talents in the University of the Ministry of Education

[†] Corresponding author. Email: xxu@sdu.edu.cn

Received 11 December 2006, revised manuscript received 17 January 2007