

水平冷壁 CVD 生长 4H-SiC 同质外延膜的研究

高 欣¹ 孙国胜¹ 李晋闽¹ 赵万顺¹ 王 雷¹ 张永兴² 曾一平¹

(1 中国科学院半导体研究所材料中心, 北京 100083)

(2 兰州大学物理学院, 兰州 730000)

摘要: 采用自行设计的水平冷壁低压化学气相沉积(LPCVD)方法在偏向 $11\bar{2}0$ 晶向 8 的 n 型 4H-SiC(0001) 衬底上进行了同质外延生长. 在 5.3×10^3 Pa 的低压下, 外延膜生长速率超过 $3\mu\text{m/h}$. 电容-电压法测试表明在非有意掺杂外延膜中净施主浓度为 $8.4 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$. Nomarski 显微镜观察表明厚外延膜的表面光滑, 生长缺陷密度很低. AFM 测试显示表面均方根粗糙度为 0.3nm, 没有观察到宏观台阶结构. Raman 谱线清晰锐利, 表现出典型的 4H-SiC 特征. 在低温 PL 谱中, 近带边区域出现很强的自由激子峰, 表明样品是高质量的.

关键词: 碳化硅; 化学气相沉积; 原子力显微镜; Raman; 光致发光

PACC: 8160C; 6855; 7855

中图分类号: TN304.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)05-0936-05

1 引言

碳化硅(SiC)是一种很适合制作高压功率器件的材料. SiC 很高的击穿电场($\sim 3\text{MV/cm}$)允许制造击穿电压超过 10kV 的低损耗功率器件^[1]. 低掺杂厚外延膜的生长是制造高压 SiC 器件中必不可少的技术. 对于高压双极型器件, 少数载流子必须有足够长的寿命, 这就要求杂质浓度和缺陷密度尽可能低, 同时厚外延膜的表面粗糙度也应当最小化. 例如, 为了制造 5kV 的 SiC 双极型器件, 要求外延膜厚度应当大于 $40\mu\text{m}$, 掺杂浓度应低于 $2 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$, 载流子寿命应超过 $1\mu\text{s}$. 另一方面, 高纯高质量的厚 SiC 薄膜对于研究材料的本征特性和与缺陷相关的特性也是非常重要的.

化学气相沉积(CVD)是生长器件级质量的 SiC 外延膜的最常用的方法, 常用的生长室结构有水平冷壁/热壁和垂直冷壁/热壁等反应器. 目前, 利用 CVD 生长技术, SiC 外延膜的背景掺杂浓度可以降低到 $0.7 \sim 2 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ ^[2~4] 的水平. 尽管 SiC 外延技术越来越成熟, 但在保持薄膜晶体质量和均匀性的前提下, 提高薄膜生长率和厚度仍然是当前 SiC 外延生长所面临的巨大挑战. 本文报道了使用自行

设计的水平冷壁 CVD 设备, 成功地在 4H-SiC(0001)衬底上外延生长高质量的厚膜的结果.

2 实验

同质外延生长是利用低压化学气相沉积(LPCVD)的方法, 在水平冷壁石英反应器中完成的. 所用 SiC 衬底是从 Cree 公司购买的单面抛光偏向 $11\bar{2}0$ 方向 8 的 4H-SiC(0001)衬底, 为氮(N)掺杂 n 型, 掺杂浓度为 $5 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$. 反应气体为 SiH_4 和 C_2H_4 , 流量均为 0.5sccm ($\text{C/Si} = 2$). H_2 载气通过 Ag-Pd 纯化器净化, 流量为 3000sccm . 反应室压力为 5.3×10^3 Pa. 外延生长的温度为 1500°C . 薄膜生长前, 衬底在 1250°C 的氢气中刻蚀 30min 以清除表面的氧化物.

利用 Nomarski 显微镜和原子力显微镜(AFM)观察外延膜的表面形貌. 外延膜的净施主浓度通过对制造在外延膜上的 MOS 电容器进行 C-V 测试获得. Raman 散射谱是鉴别 SiC 薄膜多型情况的一种非常有效的技术, 测试是在室温下完成的, 采用背散射配置, 激发光源为 488nm 的氩离子激光. 利用 PL 谱技术分析了外延膜的结晶质量和杂质含量, 激发光源为 325nm 的 He-Cd 激光器, 功率为 10mW.

高 欣 男, 1972 年出生, 博士研究生, 主要从事碳化硅半导体材料生长和器件的研究. Email: gaoxin@red.semi.ac.cn

2004-06-09 收到, 2004-08-18 定稿

© 2005 中国电子学会

3 结果和讨论

外延生长 15h,外延膜的厚度大约为 50 μm ,表明生长速率超过了 3 $\mu\text{m}/\text{h}$.图 1 是该外延膜的 $C-V$ 特征曲线.采用 MOS 结构进行 $C-V$ 特性测试,其结构图显示在图 1 的插图中.由此获得净施主浓度为 $8.4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$,比我们使用同样设备获得的更薄的外延膜杂质浓度明显降低.这是由于沉积室中吸附在石英管器壁和石墨托上的残余氮气随着生长时间的延长而逐步耗尽,因此杂质进入外延膜的浓度也随着厚度减少了.可以推测,随着外延膜厚度的增加,由于这种“烘烤”效应,杂质浓度会进一步降低.另外一个原因是本实验中 $5.3 \times 10^3 \text{Pa}$ 的低压对氮的掺杂效率起到了抑制作用^[5~7],这可能是由于在低压下氮从生长表面解吸作用增强的缘故.此外,SiC 涂覆的纯净石墨托的使用也减少了其他杂质的掺入.

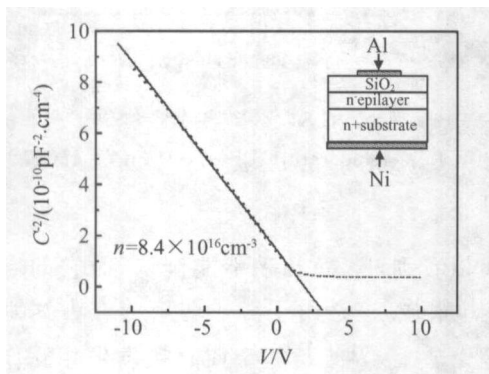


图 1 4H-SiC 外延膜 $C-V$ 特征曲线 插图为用于测试的 MOS 电容器结构图

Fig. 1 $C-V$ characteristic of 4H-SiC epilayer. The MOS capacitor structure is shown in the inset

对于厚外延膜的生长,应当保持较低的生长坑密度和可允许的表面粗糙度.图 2(a) 是外延膜的 Nomarski 显微图.在所测量的范围 ($110\mu\text{m} \times 90\mu\text{m}$),并没有观察到明显的生长坑,表明外延膜表面生长缺陷密度很低.这可能是由于生长前 H_2 的原位刻蚀,一方面清除了衬底表面抛光残留的划痕,抑制了 Si 滴在划痕处的形成^[8];另一方面,刻蚀使偏晶向的 4H-SiC 表面形成了微台阶 (microstep) 结构^[9,10],更利于 4H-SiC 的台阶流 (step flow) 外延生长,同时由于台阶宽度的减小,也降低了其他多型体 (例如立方相 SiC) 在台面的二维生长几率.图 2(b) 是外延膜的 AFM 图.结果证实,外延过程是稳定的

台阶流生长,没有观察到宏观台阶 (macrostep) 结构的形成,表面光滑.扫描范围为 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$,相应的均方根粗糙度为 0.3nm.这么低的粗糙度与薄的外延膜的粗糙度相当.在 SiC 的 (0001) 生长面,表面缺陷和台阶结构会随着外延膜厚度的增加而变得越来越显著^[2,11],然而我们所获得 50 μm 厚的外延膜的表面平滑如镜面,这说明 (0001) 面上生长的厚外延膜并不总是粗糙的.在长时间生长过程中,生长室中会出现许多小微粒,主要来自器壁和石墨托上的沉积物的再分解,它们落在外延膜表面会形成较大的缺陷.我们发现减小生长室压力,可有效地防止反应物在器壁和石墨托上的沉积.在本实验中较低的生长压力 ($5.3 \times 10^3 \text{Pa}$) 虽然降低了外延膜的生长速率,但却阻止了微粒的产生,样品表面没有观察到由微粒引起的缺陷.

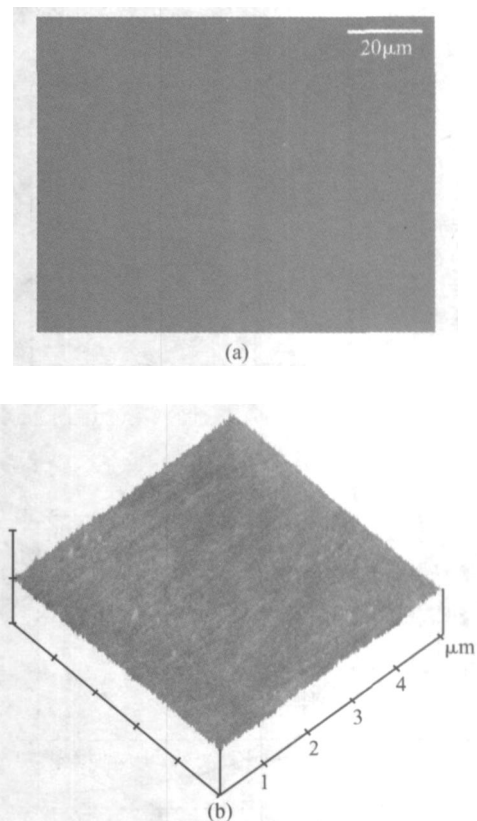


图 2 (a) 4H-SiC 外延膜的 Nomarski 显微图;(b) 外延膜的 AFM 图.扫描范围为 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$

Fig. 2 (a) Nomarski photograph of 4H-SiC epilayer; (b) AFM image of 4H-SiC epilayer. Scanning area is $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$

图 3 给出了外延膜和衬底的 Raman 散射谱.如图 3(a) 所示,主要的谱峰清晰锐利,为典型的 4H-SiC 特征峰^[12].实验所获得的高质量的数据也允许

观察到几个更弱的 4H-SiC 特征峰,例如位于 196cm^{-1} 和 204cm^{-1} 附近的折叠的横声学模 (FTA (1/2)); 位于 266cm^{-1} 附近的 FTA (1) 模; 位于 610cm^{-1} 附近的折叠的纵声学模 (FLA (1)). 可以看出,外延膜和衬底的折叠纵光学模 (FLO(0)) 的强度和谱峰位置差别很大,而其他模几乎相同. 图 3 (b) 给出的是外延膜和衬底的 FLO(0) 局部放大图. 这种差别是由于在极性半导体中,纵光学 (LO) 声子与自由载流子的集合激发 (Plasmon) 通过它们的宏观电场耦合 (LOPC) 造成的. 该峰随着自由电子浓度的升高,向高频处漂移,同时谱峰不对称地加宽^[13]. 在图 3 (b) 中,衬底的 FLO(0) 峰明显向高频方向漂移而且谱峰不对称地加宽,对应的自由电子浓度为 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. 而外延膜由于很低的掺杂浓度 ($8.4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$), 因此并没有观察到 FLO(0) 峰漂移和不对称加宽的现象,反过来,这也说明外延膜的载流子浓度很低.

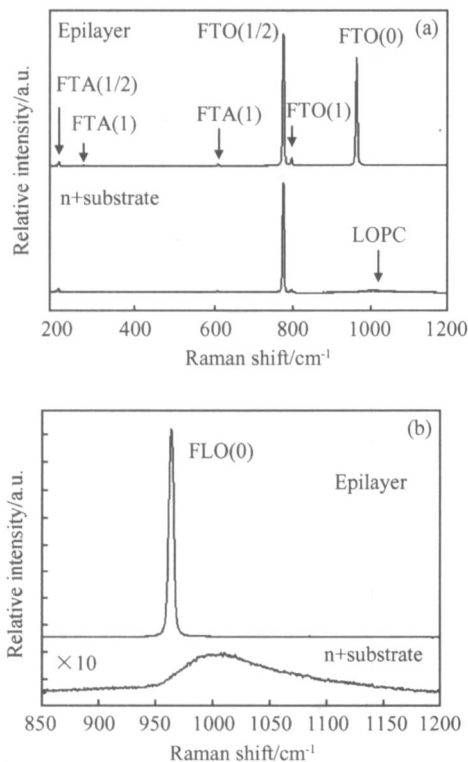


图 3 (a) 4H-SiC 外延膜的室温 Raman 谱; (b) 4H-SiC 外延膜的 LOPC 模的局部放大图

Fig. 3 (a) Raman spectra of 4H-SiC epilayer taken at room temperature; (b) LOPC modes with an enlarged y scale to show detail

图 4 是 4H-SiC 外延膜在 10 K 时的近带边区域 PL 谱. 所观察到的谱峰主要是自由激子峰 (标记为

I 系列峰) 和束缚在中性氮施主上的束缚激子峰 (氮占据 4H-SiC 六角位置时对应的激子峰标记为 P 系列峰, 占据立方位置时标记为 Q 系列峰). 自由激子和束缚激子的许多可能的声子伴线的谱峰能量差很小, 它们可能会由于重叠在一起而不可分辨, 而相对较高的 10 K 的测试温度 (这是我们最低的测试温度), 又增加了这些谱峰重叠的可能性. 这里清晰可辨的谱峰是: 零声子的 Q_0 峰和零声子的 P_0 峰的声子伴线 P_{LA} , 以及自由激子声子伴线, I_{TA} , I_{LA} 和 I_{TO} 峰. 在 $3.0 \sim 3.15\text{eV}$ 之间的谱峰是自由激子的双声子伴线.

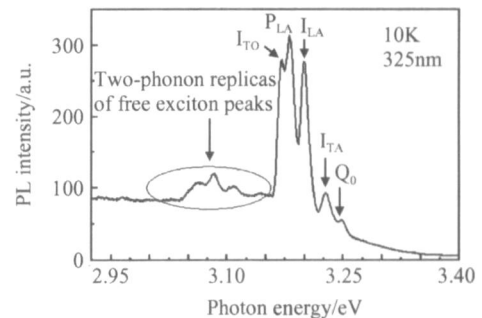


图 4 4H-SiC 外延膜的低温 PL 谱

Fig. 4 Low temperature PL spectrum of 4H-SiC epilayer

可以看到, P_0 峰几乎不能辨认, 而它的声子伴线 P_{LA} 却很强. 这是由于激子弱束缚在占据六角位置的氮杂质上, 因此与氮杂质直接发生相互作用而复合的几率远小于有声子参与的复合. 这就是 P_0 峰很弱而它的声子伴线很强的原因. 同时也由于 P_0 峰对应的激子束缚能很小, 在 10 K 的温度下大部分受到激发而消失. 另一方面, 占据立方位置的氮杂质对激子的束缚作用更强, 这使得激子与氮杂质直接交换多余动量的几率远比需要声子参与的几率更高. 这就是 Q_0 很强而它的声子伴线几乎观察不到的原因. 低温下与自由激子相关的发光峰的出现说明 4H-SiC 材料质量较高. 当杂质浓度或晶体缺陷很多时, 自由激子可以束缚到这些杂质和缺陷上, 也可以通过非辐射复合. 而在更高质量和纯度的样品中, 自由激子被缺陷和杂质束缚的几率变得更小, 从而通过辐射复合的可能性也就越大. 这里观察到的自由激子峰 (I_{LA} , I_{TA} , I_{TO}) 远强于 Q_0 峰, 表明 4H-SiC 外延层是高质量的^[14]. 其他杂质相关的 PL 峰, 例如 $B^{[15]}$, $Al^{[16]}$ 和 $Ti^{[17]}$ 的束缚激子并没有明显地被观

察到,说明外延层中其他杂质的污染也很小.

4 结论

利用水平冷壁化学气相沉积技术,在 4H-SiC (0001) 面成功地生长了镜面光滑的厚同质外延膜. 在 1500 °C 生长温度,生长室压力为 5.3×10^3 Pa 的条件下,生长速率大于 $3 \mu\text{m/h}$. 外延膜厚度约为 $50 \mu\text{m}$,AFM 测试显示样品表面均方根粗糙度为 0.3 nm ;生长前 H_2 的原位刻蚀与较低的生长室压力都有利于降低样品表面的粗糙度和缺陷密度. C-V 测试结果表明 n 型背景掺杂浓度很低,约为 $8.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. 在低温 PL 谱的近带边区域出现了很强的自由激子峰,说明外延膜是高质量的. 在低温 PL 谱中也没有观察到明显的与其他杂质相关的发光峰,这说明其他杂质的污染几乎没有或很少.

参考文献

- [1] Sugawara Y, Hirao T, Kimoto T, et al. High inversion channel mobility in 4H-SiC planar MOSFETs. First International Workshop on Ultra-Low-Loss Power Device Technology, Nara, Japan, 2000:207
- [2] Kordina O, Hallin C, Henry A, et al. Growth of SiC by hot-wall CVD and HTCVD. Phys Status Solidi B, 1997, 202:321
- [3] Ellison A, Zhang J, Magnusson W, et al. Fast SiC epitaxial growth in a chimney CVD reactor and HTCVD crystal growth developments. Mater Sci Forum, 2000, 338:131
- [4] Tamura S, Fujihira K, Kimoto T, et al. High-purity and thick 4H- and 6H- SiC(0001) epitaxial growth by cold-wall chemical vapor deposition and high-voltage pin diodes. Jpn J Appl Phys, 2001, 40:L319
- [5] Zhang J, Ellison A, Henry A, et al. Nitrogen impurity incorporation behavior in a chimney HTCVD process: pressure and temperature dependence. Mater Sci Eng B, 1999, 61:151
- [6] Wagner G, Irmschner K. Influence of the growth conditions on the layer parameters of epilayer grown in a hot-wall reactor. Mater Sci Forum, 2001, 353:95
- [7] Sun Guosheng, Sun Yanling, Wang Lei, et al. Heteroepitaxial growth and heterojunction characteristics of voids-free n⁺3C-SiC on p-Si(100). Chinese Journal of Semiconductors, 2003, 24(6):567
- [8] Burk Jr A A, Rowland L B. The role of excess silicon and in situ etching on 4H-SiC and 6H-SiC epitaxial layer morphology. J Crystal Growth, 1996, 167:586
- [9] Hallin C, Owman F, Martensson P, et al. In situ substrate preparation for high-quality SiC chemical vapour deposition. J Cryst Growth, 1997, 181:241
- [10] Ramachandran V, Brady M F, Smith A R, et al. Preparation of atomically flat surfaces of silicon carbide using hydrogen etching. J Electron Mater, 1998, 27:308
- [11] Burk Jr A A, O'Loughlin M J, Mani S S. SiC epitaxial layer growth in a novel multi-wafer VPE reactor. Mater Sci Forum, 1998, 264~268:83
- [12] Feldman D W, Parker Jr J H, Choyke W J, et al. Raman scattering in 6H SiC. Phys Rev, 1968, 170:698
- [13] Nakashima S, Harima H. Raman investigation of SiC polytypes. Phys Stat Sol(a), 1997, 162:39
- [14] Fujihira K, Kimoto T, Matsunami H. High-purity and high-quality 4H-SiC grown at high speed by chimney-type vertical hot-wall chemical vapor deposition. Appl Phys Lett, 2002, 80:1586
- [15] Devaty R P, Choyke W J. Optical characterization of silicon carbide polytypes. Phys Stat Sol(a), 1997, 162:5
- [16] Clemen L L, Devaty R P, MacMillan M F, et al. Aluminum acceptor four particle bound exciton complex in 4H, 6H, and 3C SiC. Appl Phys Lett, 1993, 62:2953
- [17] Patrick L, Choyke W J. Photoluminescence of Ti in four SiC polytypes. Phys Rev B, 1974, 10:5091

4H-SiC Homoepitaxial Growth by Horizontal Cold-Wall Chemical Vapor Deposition

Gao Xin¹, Sun Guosheng¹, Li Jinmin¹, Wang Lei¹, Zhao Wanshun¹,
Zhang Yongxin², and Zeng Yiping¹

(1 *Novel Semiconductor Material Laboratory, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

(2 *School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

Abstract: High quality and thick 4H-SiC(0001) epilayer has been grown on 8° off-axis 4H-SiC(0001) substrate by a horizontal cold-wall chemical vapor deposition system, which was designed and built at the author's group. The growth rate is over 3 μm/h at a low pressure of 5.3×10^3 Pa. A low net donor concentration of $8.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ is obtained in the unintentionally doped epilayer by *G-V* curve. A specular surface is observed by Nomarski microscopy, indicating low density of growth defects and AFM shows a low RMS of 0.3 nm without macrosteps. The sharp Raman lines show typical features of 4H-SiC. In low temperature photoluminescence, very strong free exciton peaks are observed, indicating the high purity and quality of the epilayer.

Key words: SiC; CVD; AFM; Raman; PL

PACC: 8160C; 6855; 7855

Article ID: 0253-4177(2005)05-0936-05

Gao Xin male, was born in 1972, PhD candidate. His works focus on SiC semiconductor material engineering and devices. Email: gaoxin@red.semi.ac.cn

Received 9 June 2004, revised manuscript received 18 August 2004

© 2005 Chinese Institute of Electronics