

施尔畏 / 编著

碳化硅晶体生长与缺陷

The Growth and Defects of Silicon Carbide Crystal

中国科学院上海硅酸盐研究所
碳化硅晶体项目部



科学出版社

施尔畏 / 编著

碳化硅晶体生长与缺陷

The Growth and Defects of Silicon Carbide Crystal

中国科学院上海硅酸盐研究所
碳化硅晶体项目部

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书系统地介绍了物理气相运输(PVT)法碳化硅晶体生长与缺陷研究方面的工作,由碳化硅晶体的多型结构与表征、碳化硅晶体的PVT法生长、气相组分 Si_mC_n 和碳化硅晶体的生长机制、碳化硅晶体的结晶缺陷四部分组成。本书从碳化硅晶体结构出发,把气相组分作为贯穿生长原料分解升华、系统中的质量/能量运输、生长界面的结晶过程、晶体中缺陷的繁衍与发育等的一条主线,从而使读者对PVT法碳化硅晶体生长的复杂系统和过程有一个全面的、深入的认识和理解。

本书可供从事无机晶体生长研究的科技人员参考,亦可供从事相关领域研究的科技人员和在学研究生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

碳化硅晶体生长与缺陷=The Growth and Defects of Silicon Carbide Crystal / 施尔畏编著. —北京:科学出版社,2012

ISBN 978-7-03-034128-0

I. 碳… II. 施… III. 硅酸盐矿物-晶体生长 IV. P578.94

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第080720号

责任编辑:林 鹏 李 敏 / 责任校对:林青梅

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:黄华斌

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年5月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2012年5月第一次印刷 印张: 24

字数: 400 000

定价: 128.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

硅元素和碳元素是大自然赐予人类的两个极为珍贵的物质礼物，可以说，如果没有它们，人类社会的生产和生活活动将会终止。虽然硅和碳都是地球上层大陆地壳中相对丰度很高的元素，但在地球长达数十亿年的演化过程中，却没有形成有工业应用价值的结晶态碳化硅矿物。迄今为止，人们只是在金刚石或火山岩中发现了少量共生的天然结晶态碳化硅(图1)。实现碳化硅材料的人工制备，包括碳化硅陶瓷材料和碳化硅晶体，并将其运用到社会生产与生活的许多方面，是人类在近现代材料研究与工业技术领域的一个重大创造。

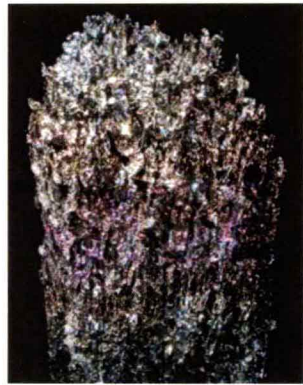


图1 天然结晶态碳化硅
引自: www.periodictable.com

1959年4月，全球第一次关于碳化硅晶体的国际会议在美国举行。会上，现代半导体技术的先驱、1956年诺贝尔物理学奖获得者 W. B. Shockley 对电子学的发展趋势做出了重要预言ⁱ。他认为碳化硅晶体材料有可能解决在高温、强辐射等环境下使用的半导体器件问题，并且说了这样一句堪称经典的话：“教训是一个人不应当过早地放弃，不要总是在彩虹的末端寻找黄金。”(The lesson is that one should not give up too soon and one would not always look for gold at the ends of new rainbows.) 1959年9月，在上海举行的一次科学技术工作会议上，已故物理学家、著名的复旦大学教授谢希德提出ⁱⁱ，碳化硅晶体具有耐高温与抗辐射特性ⁱⁱⁱ，有可能用来制造半导体激光器。随后，中国科学院上海硅酸盐研究所组织力量，开展了碳化硅晶体生长、晶体表面形貌与性能表征、碳化硅单晶



图2 20世纪60年代中国科学院上海硅酸盐研究所采用 Lely 法在石墨坩埚内壁上制得的 6H-SiC 晶片，其直径为 3~4mm

膜外延生长及 p-n 结制备、碳化硅发光二极管研制等方面的工作，先后在自制的生长设备中制备出尺寸为 3~4mm 的 6H-SiC 晶片(图 2)，也研制出碳化硅基发光二极管。到了 20 世纪 70 年代初期，由于各种原因，中国科学院上海硅酸盐研究所停止了碳化硅晶体生长与应用的全部研究工作。那个时期，在国内其他研究机构或大学中，碳化硅晶体生长与

应用研究的状况大致也是如此。

在此后的二十多年里，发达国家并没有停止有关碳化硅晶体的研究，而正是在这二十多年里，他们在生长技术、器件研制与应用上取得了重大突破^{iv,v}。1978 年，苏联的 Y. M. Tairov 和 V. F. Tsvetkov 发明了碳化硅晶体生长的物理气相输运(physical vapor transport, PVT)技术。1983 年，德国人 G. Ziegler 采用所谓的改进 Lely 法(modified sublimation process)成功生长出碳化硅晶体。1987 年，美国北卡罗来纳州立大学的研究组宣布采用籽晶升华法(seeded-growth sublimation process)成功生长出碳化硅晶体，并于同年发起成立了 Cree 公司，专门开展碳化硅晶体生长和碳化硅晶片的商业化生产^{vi,vii}。20 世纪 90 年代初 Cree 公司就全面掌握了大尺寸碳化硅晶体生长技术与晶片加工技术，随后逐渐向市场批量销售用作外延生长衬底的碳化硅晶片，现已占有全球衬底用碳化硅晶片市场 60%~70% 的份额[近年来，Cree 公司先后宣布在 101.6mm(4 in)和 152.4mm(6 in)碳化硅晶体生长和晶片加工技术上取得了重大突破，其中直径为 101.6mm 的晶片已批量生产并商品化。全球碳化硅晶片供应商还有 II-VI 公司^{viii}、SiCrystal 公司等]。在这二十多年的时间里，发达国家的研究机构、大学及企业的研究人员定期召开关于碳化硅晶体生长与应用的专题学术研讨会，在各种学术刊物上发表了大量的研究文章，逐渐加深了对碳化硅晶体生长与应用相关基本科学技术问题的认识，逐渐发展了晶体的生长与检测，晶片的加工与评价，器件的设计、制造及应用等方面的关键核心技术，构建了一个坚实的知识与技术的体系。正是在我们“过早放弃”的时期，发达国

ii 碳化硅晶体生长与缺陷
The Growth and Defects of Silicon Carbide Crystal

家不但占据了碳化硅晶体生长和晶片加工的技术制高点，而且占据了碳化硅基电子器件设计、制造及应用的技术制高点。以 Cree 公司为代表的碳化硅晶体生长与应用的科技创新型企业，始终是全球宽禁带半导体材料与器件研发的领跑者(图 3 和图 4)^{ix,x}。

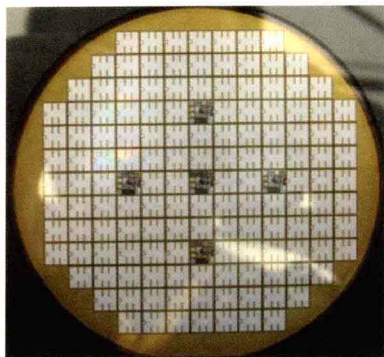


图 3 在 2011 年上海光电子技术展览会上，日本 ROHM 公司展出的在直径为 101.6mm 的碳化硅晶片上制作的金属氧化物半导体场效应晶体管 (metal-oxide semiconductor field-effect transistor, MOSFET) 器件

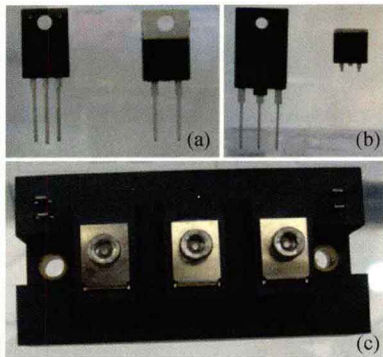


图 4 在 2011 年上海光电子技术展览会上，日本 ROHM 公司展出的碳化硅基肖特基二极管 (Schottky barrier diode, SBD) (a)、碳化硅基场效应晶体管 (field-effect transistor, FET) (b) 和碳化硅基功率模块(c)

这段碳化硅晶体生长与应用研究的发展历程，给予我们许多启迪和感悟。也许材料研究因其与应用的紧密联系而被视为低层级的研究活动，被放置在从属配套的位置；也许社会大众更加关注新应用系统的诞生，更加关注应用系统的表现，一般不会去注意各种材料在系统中的关键基础作用；也许材料研究的长期性与艰巨性还不能得到广泛的理解。但是，这一切丝毫不能动摇材料研究在当代科学技术和产业技术发展中的地位与作用。在许许多多场合，材料是第一位的，有了新的材料，才可能有新的器件与部件，才可能有新一代的应用系统，才可能有新的应用与市场。材料研究与应用的水平，不但是衡量一个国家产业技术核心竞争力的重要指标，而且还是一个国家科技综合实力的重要体现。轻视材料研究，忽视材料研究必须拥有的积累和条件，甚至采用“大运动、大跃进”的方式来指导乃

至管理材料研究，不但是短视的，而且是十分有害的。展望未来，无论科学技术如何发展，产业形态如何变化，材料永远是最基本的物质形态，永远是人类社会生产与生活活动的基础。重视材料新组成、新结构、新应用的发现与创造，就是去拥抱未来。

一种材料，即使它有着十分优异的性能，有着广阔的应用前景，如果最终不能实现其稳定的批量制备，它至多是某份科学技术报告中的一个概念，或者是研究实验室中的一件展品。“料要成材，材要成器”，这是当代材料研究最本质的特征。在材料研究中，获得知识、开发技术和工程研究必须合为一体，并联而不是串联式发展。人们常用英文字母缩写“RD&E”来表示这一研究范式。如果20世纪初美国康宁(Corning)公司没有发明输送带机器技术(ribbon machine technology)，白炽灯泡就会因缺乏廉价的玻璃罩而无法进入千家万户；如果80年代康宁公司没有发明融化成型工艺(fusion forming process)，平板显示器就会因缺乏批量生产的高性能玻璃板而难以席卷市场。同样地，如果苏联的Y. M. Tairov、V. F. Tsvetkov和德国人G. Ziegler没有发明PVT法材料制备技术，Cree公司等厂商也没有发明并不断发展PVT法碳化硅晶体生长专用设备，大直径碳化硅晶体就不会从50年代Shockley的一个梦想转变为今天市场中一件真实的商品。

1996年，国家科技管理部门重新启动了PVT法碳化硅晶体的制备和应用研究项目。此时，我们才有机会踏进这个研究领域。在实践中，我们深切感受到，在碳化硅晶体生长和应用研究中，摆在我们面前的任务只能是追赶，我们不但需要加快积累知识，加快建立技术基础，更为重要的是还要彻底更新指导研究活动的思想与理念，形成符合客观规律、体现时代特征的研究哲学，否则就连“在彩虹的末端寻找黄金”的机会也会向我们挥手告别。如果在今天，我们仍然沉湎于昨天取得的有限的成绩，仍然习惯于小农式的、作坊式的研究模式，仍然让那种不讲效率、不计成本、追求个人价值至上的思维方式禁锢自己，我们更会被他人远远地抛在后面。

在实践中，我们也曾实行项目主导下的“课题组”组织形式。这是目前国内研究机构和大学普遍采用的研究组织形式，它适用于那些小型的以探索为主体的研究活动。如果存在一种很好的机制或手段，

能够把一些相关的课题组集合起来，把侧重不同的研究活动集成起来，倒也可以去开展范围更宽、难度更大、工作强度更高的研究活动。遗憾的是，由于不同课题组的研究活动是以不同来源的科研项目来牵引的，在其背后是不同的价值诉求和利益关系，这就使得在许多场合，在坚持课题组组织形式的前提下去集成不同的研究活动，只是一个理想主义口号。因此，我们坚决地推进了“告别课题组、奔向项目部”行动，把两个课题组重组成一个项目部。在项目部的组织架构中，我们实行了目标主导下的专业化分工，用明确的分阶段研究目标来集成各个单元活动，来组织和配置现有的资源和力量，来检验和评价每个阶段形成的基础和能力，逐步形成完整的知识与技术体系。实践证明，项目部

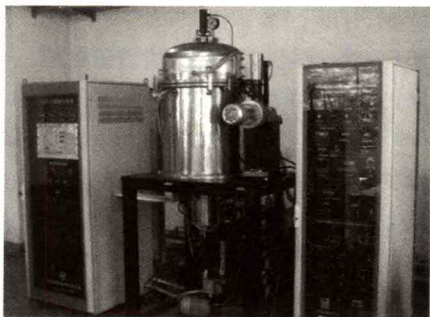


图5 中国科学院上海硅酸盐研究所碳化硅晶体项目部在2004年研制的PVT法碳化硅晶体生长专用设备

这一种组织形式，能够大幅度提高单元研究活动的效率，大幅度加快研究步伐，大幅度缩小与领跑者的距离。图5~图9依次为中国科学院上海硅酸盐研究所碳化硅晶体项目部PVT法碳化硅晶体生长专用设备、晶体生长实验室及晶体冷加工实验室，1997年制得的直径为9mm的6H-SiC晶体和2011年制得的直径为76.2mm的导电型4H-SiC晶片的照片。



图6 中国科学院上海硅酸盐研究所碳化硅晶体项目部PVT法晶体生长实验室一瞥



图7 中国科学院上海硅酸盐研究所碳化硅晶体项目部晶体冷加工实验室一瞥

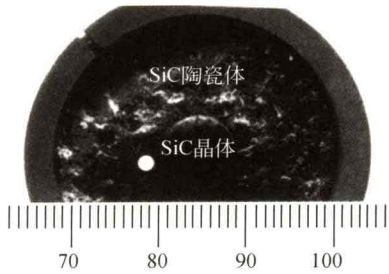


图8 中国科学院上海硅酸盐研究所碳化硅晶体项目部在1997年制得的6H-SiC晶体，它的直径约为9mm，厚度约为5mm，在石墨坩埚中，形成大量的碳化硅陶瓷颗粒，并将晶粒包围起来。同一年，Cree公司内部使用直径为50.8mm的碳化硅晶片，次年，对外销售直径为50.8mm的碳化硅晶片



图9 中国科学院上海硅酸盐研究所碳化硅晶体项目部采用PVT法生长的直径为76.2mm的导电型4H-SiC晶片

本书是这些年我们在PVT法碳化硅晶体生长与缺陷研究方面工作的系统总结。本书除前言之外，分为四章。

在第1章中，着重介绍了碳化硅晶体的多型结构和表征方法。基于碳化硅晶体结构的多样性与复杂性，我们分别以硅碳双原子层和碳硅配位四面体($C-Si_4$)作为基本结构单元，对碳化硅晶体几种最重要的多型结构进行了描述。同时，我们从基本原理、技术特点、实验结果分析比较等角度，较为细致地介绍了X射线衍射法、吸收光谱法、高分辨透射电子显微镜法和拉曼光谱法在碳化硅晶体多型结构鉴别中的应用。准确鉴别多型，是碳化硅晶体生长与缺陷研究中的一项基础性工作。

在第2章中，从硅-碳二元体系相图研究入手，系统介绍了对PVT法碳化硅晶体生长系统的认识，比较了它与其他晶体生长技术和气相材料制备技术的异同，认为在这类有组织的复杂系统中，可控变量之间存在着强耦合。在此基础上，我们给出了对石墨坩埚反应腔内生长原料区的温度场、反应腔内轴向温度场和生长界面温度场进行数值模拟的结果，对生长原料(碳化硅粉体)分解升华和碳化硅晶体生长历程的理论分析结果与实际实验结果进行了比较分析，给出了相应的结论。

在第3章中，集中讨论了PVT法碳化硅晶体生长系统中的气相

组分 Si_mC_n 和碳化硅晶体的生长机制。气相组分 Si_mC_n 是生长系统中除惰性气体粒子和气态掺杂粒子之外的气态物质的统称，它们来源于生长原料的非化学计量比的分解升华。在晶体生长过程中，从生长原料区到晶体区的质量输运，从固态碳化硅粉体到碳化硅晶体的物相转变，都是通过气相组分 Si_mC_n 的运动、相互作用和在生长界面上沉积结晶来实现的。对生长系统某些可控变量进行调节，生长系统外部因素发生的扰动，都将导致温度场和气流场的波动，改变气相组分 Si_mC_n 的化学组成、空间构型及在气相中的分布。因此，对气相组分 Si_mC_n 的研究，是贯穿碳化硅晶体生长机理研究的一根主线。我们系统地介绍了关于不同化学组成的气相组分 Si_mC_n 的稳定构型与能量的研究结果，引入了化学序来表示气相组分 Si_mC_n 的化学组成、空间构型与生长界面结构的差异性。讨论了气相组分的三类相互作用，介绍了经典的晶体螺旋位错生长理论的主要内涵，以及将其简单地应用于 PVT 法碳化硅晶体生长系统时遇到的困难与挑战，进而提出了以气相组分 Si_mC_n 为核心的碳化硅晶体岛状生长机制。在生长界面的不同区域，结晶态气相组分 Si_mC_n^* 以独立的单一或多重螺旋位错机制沉积结晶，形成的结晶区域可以有相同的多型结构，也可以有不同的多型结构，彼此之间通过一定形式的结晶缺陷作为结构错位补偿连接起来，最终在晶体中形成若干个形同孤岛的区域。对于一个碳化硅晶体来说，岛状区域的面积越大，数量越多，它的结晶质量就越差。因此，最大限度地遏制岛状区域的扩增，减小岛状区域的面积和数量，是提高碳化硅晶体结晶质量的关键。

在第 4 章中，集中讨论了多型共生缺陷、镶嵌结构缺陷及堆垛层错、孔道与微管道等结晶缺陷的含义、特征、在晶体中的运动以及与其他类型结晶缺陷的关系。在 PVT 法碳化硅晶体生长中，籽晶的结晶质量对碳化硅晶体中结晶缺陷的形成与繁衍起着根本作用，晶体中的起始结晶缺陷来自对籽晶生长面上相应区域中相同类型结晶缺陷的复制。在 PVT 法碳化硅晶体的生长过程中，存在着两种可能性：一种是起始结晶缺陷在晶体中得到繁衍发育，从而在晶体中更大的范围内形成密度更高的结晶缺陷；另一种是起始结晶缺陷在晶体中的繁衍发育受到有效抑制，从而在生长过程的中后期获得结晶质量

较籽晶更为优异的晶体部分。前者是晶体结晶质量的迭代劣化，后者是晶体结晶质量的迭代优化。在晶体生长过程中，如何增大迭代优化的可能性，减小迭代劣化的可能性，是PVT法碳化硅晶体生长研究的核心问题。在这章中，我们还介绍了碳化硅晶片结晶质量、几何特性与表面加工质量的整体性评价技术与方法。

在每一章的后部，都以尾注方式向读者尽可能详细地提供近年来公开发表的关于PVT法碳化硅晶体生长与缺陷的研究成果，也给出了一些与该章内容相关的参考资料，试图给出关于碳化硅晶体生长与缺陷研究的一幅比较完整的图景。

在科学技术发展的长河中，在知识快速扩增的海洋中，我们今天的研究工作以及所取得的结果，在未来终将成为一滴滴毫不起眼的水珠。但是，对于我们每个人来说，在中国科学院上海硅酸盐研究所碳化硅晶体项目部的组织架构内开展碳化硅晶体生长与缺陷研究，是人生难以忘却并引以为财富的一段经历。

在此，我们向曾经在项目部学习或工作过的朋友们致以诚挚的谢意；向对我们的研究工作给予巨大支持与帮助的各级科技管理部门的同志们致以诚挚的谢意；向对项目部的建立和运行给予支持与帮助的同事们与朋友们致以诚挚的谢意。我们也将此书献给中国科学院上海硅酸盐研究所，以表达我们这些在这里工作多年的员工们的那一份情感，那一份祈愿。

半个多世纪以来，一代又一代硅酸盐所人坚持锐意创新、服务国家、造福人民的宗旨，不但开创了中国的无机材料研究领域，而且把一项又一项凝聚心血与汗水的科技成果奉献给了社会。正是从他们身上，我们领略到作为一名科技工作者应有的品质素养、行为方式与精神特质，获取了锲而不舍、追求精致的精神力量。我们更清醒地认识到：我们还要去走更长的路，要去克服前进道路上的困难和障碍，要去认识我们还不懂的现象和问题。差不多就在碳化硅晶体生长与应用研究起步的时候，美国启动了探月工程，当时曾有这样一段名言，我们借用它来作为本前言的结尾：“我们决定去月球，我们决定在这个十年中去月球并做其他相关的事情，并不是因为它们很容易，而是因为它们很难，是因为这个目标将用来组织和测量

我们最佳的能量和能力，是因为我们愿意接受这个挑战，我们不愿意推迟这个挑战，我们要去赢得这个挑战。”(We choose to go to the moon. We choose to go to the moon in this decade and do the other things, not because they are easy, but because they are hard, because that goal will serve to organize and measure the best of our energies and skills, because that challenge is one that we are willing to accept, one we are unwilling to postpone, and one which we intend to win, and the others, too.)

符号说明和注解

I 正文所用符号说明 (不含元素与化合物符号)

括号内数字表示符号在正文中出现的先后顺序

- (1) p: 掺有受主杂质的半导体材料
- (2) n: 掺有施主杂质的半导体材料
- (3) p-n 结: 半导体材料中具有单向导电特性的结构
- (4) mm: 毫米, 长度单位
- (5) in: 英寸, $1\text{ in} = 25.4\text{ mm}$
- (6) PVT: physical vapor transport 的缩写, 物理气相输运
- (7) Lely: 人名, Lely 法表示一种生长碳化硅晶体的方法
- (8) $S_m C_n$: 气相组分
- (9) $S_m C_n^*$: 结晶态气相组分

II 注解

i William Bradford Shockley(威廉·布拉德福德·肖克利), 美国物理学家, 1910年2月13日生于英国, 1989年8月12日逝世。Shockley 于1932年毕业于美国加州理工学院, 1936年获得麻省理工学院博士学位, 1936~1955年在贝尔实验室工作, 曾任晶体管物理部主任。他于1938年获得了“电子倍增放大器”专利, 1947年与他人合作发明了晶体管, 1951年成为美国国家科学院院士, 1956年获得诺贝尔物理学奖。Shockley 演讲的原文摘要如下: “Today, in the electronics field there are probably two areas of special interest. One of these is miniaturization, the process of making devices small, complicated and fast; the other has to do with problems of new environment, such as higher temperatures and radiation resistance, ...”, “Now, the big question is this: How is the problem of high

temperature going to be solved?”, “What are the horses to put one’s money on? … One approach is the logical sequence we see here: Ge, Si, SiC, C in that sequence, …”, “The SiC situation suffers from the very same thing that makes it so good. The bond is very strong and so all processes go on at very high temperature. Another aspect of the silicon carbide situation is similar to past situations in the semiconductor field. The lesson is that one should not give up too soon and one would not always look for gold at the ends of new rainbows, …”, “The situation may be similar with silicon carbide. The material problem will have to be extensively worked on. Perhaps one day, large single crystals of silicon carbide will be grown easily. There are difficult questions”。见：Casady J B, Johnson R W. Status of silicon carbide as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: a review. *Solid-State Electronics*, 1996, 39: 1410。

ii 引自：碳化硅单晶生长历史回顾//中国科学院上海硅酸盐研究所所史。谢希德，女，中国物理学家，福建泉州人，1921年3月19日出生，2000年逝世。谢希德于1946年毕业于厦门大学数理系，然后去美国留学，1952年获得美国麻省理工学院博士学位，1952年10月回国并在上海复旦大学任教，1980年当选为中国科学院数学物理学部委员，1983~1988年任复旦大学校长。谢希德长期从事表面物理与半导体物理研究，著有《半导体物理学》、《固体物理学》、《群论及其在物理学中的应用》等堪称经典的教科书。

iii 碳化硅晶体具有四个重要的物理与电学特性。(1)宽禁带(wide energy bandgap)。4H-SiC多型的禁带宽度为3.26eV，6H-SiC多型的禁带宽度为3.03eV，而砷化镓(GaAs)晶体的禁带宽度为1.43eV，硅(Si)晶体的禁带宽度为1.12eV。(2)高击穿电场(high breakdown electric field)。4H-SiC多型的击穿电场为 2.2×10^6 V/cm，6H-SiC多型的击穿电场为 2.4×10^6 V/cm，而砷化镓晶体的击穿电场为 3×10^5 V/cm，硅晶体的击穿电场为 2.5×10^5 V/cm。(3)高热导率(high thermal conductivity)。4H-SiC多型的热导率为3.0~3.8W/cm，6H-SiC多型的热导率为3.0~3.8W/cm，砷化镓晶体的热导率为0.5W/cm，硅晶体的热导率为1.5W/cm。(4)高饱和电子漂移速度(high saturated electron drift velocity)。4H-SiC多型的饱和电子漂移速度为 2.0×10^7 cm/s，6H-SiC多型的饱和电子漂移速度为 2.0×10^7 cm/s，而砷化镓晶体的饱和电子漂移速度为 1.0×10^7 cm/s，硅晶体的饱和电子漂移速度为 1.0×10^7 cm/s。“经过一段时间强有力的科学研究与工业化开发，终于证明碳化硅晶体材料在高功率、高频和高温电子器件制造上有超过硅单晶材料的性能。”见：Madar R. Silicon carbide in contention. *Nature*, 2004, 430: 974。

iv 对碳化硅晶体生长的研究可以追溯到19世纪初叶。1810年，瑞典化学家Berzelius首次合成了碳化硅，而后他提出了Si—C键可以稳定存在的设想。1892年，A. G. Acheson在其专利中提出了人工制备碳化硅的方法。1895年，A. G. Acheson以沙子与焦炭为原料，发明了被后人以他的名字命名的方法，首次制得了碳化硅晶体。20世纪50年代中期以前，碳化硅晶体只能在制造研磨材料的工业Acheson过程中获得。

X 碳化硅晶体生长与缺陷

The Growth and Defects of Silicon Carbide Crystal

1955年,在德国飞利浦(Philips)公司研究实验室工作的J. A. Lely发明了可用于碳化硅晶体生长的实验室升华技术。这一晶体生长技术后来被人们称为Lely法。在Lely法碳化硅晶体生长过程中,单个晶体的成核是无法控制的,得到的是尺寸不一的、具有六方对称结构的碳化硅晶片。由于不存在液态的碳化硅,传统的用于硅单晶及其他晶体材料生长的技术不能用于碳化硅晶体生长,因为这些技术的原理都是基于液相物质的受控结晶化过程。PVT法、改进Lely法、籽晶升华法是同种碳化硅晶体生长技术的不同称谓,它是目前商品化的碳化硅晶体生长系统的技术基础。在此生长过程中,多晶态的碳化硅物料被放置在石墨坩埚中,在压强约为200Pa的氩(Ar)气氛下进行加热,生长体系建有适宜的温度梯度,例如,多晶态碳化硅物料区域的温度为2400℃,籽晶区域的温度为2200℃,此时,多晶态碳化硅物料发生非化学计量比升华,在温度更低的籽晶面上结晶。1990年,Cree公司推出了直径为25mm的6H-SiC晶片,极大地刺激和推动了关于碳化硅晶体研究和碳化硅器件的发展。目前,关于碳化硅晶体生长的研究集中在提高生长速率、增大晶体尺寸和降低晶体中的缺陷上,在技术上也有诸多发展。见:History and current status of silicon carbide research, www.ecn.purdue.edu; Madar R. Silicon carbide in contention. Nature, 2004, 430: 974。

v 2004年,日本丰田(Toyota)公司中心研发实验室的D. Nakamura等报道了采用所谓的“多步骤”(multiple stage)技术生长碳化硅晶体的结果。实验人员首先在碳化硅籽晶上生长碳化硅晶体,此时,晶体继承了籽晶中与生长方向平行的缺陷,然后,他们中止了晶体的生长,在垂直于第一阶段晶体生长方向的晶面上进行第二阶段的生长,也可采用同样的方法进行第三阶段的生长。最后得到的碳化硅晶体所含缺陷可比采用PVT法制得的碳化硅晶体低2~3个数量级。见:Nakamura D, Gunjishima I, Yamaguchi S, et al. Ultrahigh-quality silicon carbide crystal. Nature, 2004, 430: 1009。

vi 美国Cree公司是目前全球重要的碳化硅(SiC)、氮化镓(GaN)等半导体材料及其器件的制造商。该公司掌握了完整的碳化硅和氮化镓晶体生长技术,这也是其从事相关器件研发与生产的基础。2007年,Cree公司雇员总数为1364人,收入为4.23亿美元,主要来自蓝光、绿光、近紫外光发光二极管(light emitting diode, LED)和碳化硅、氮化镓晶体材料的销售。Cree公司开展广泛的与碳化硅晶体和氮化镓晶体制备技术发展相关的研究项目,以及使用这两种晶体材料物理电学性能的光电器件发展相关的研究项目。2005年12月,Cree公司中止了其微波部门的运行,它包含硅基射频(radio frequency, RF)和微波半导体业务。“Cree把能源回归解决方案(ROE™)用于多种用途,包括在更亮及可调节的发光二极管的一般照明、更鲜艳的背光显示、高电流开关电源、变转速电动机的最佳电力管理和更为有效的数据与声音通信的无线基础设施等方面有令人兴奋的可供选择的方案。Cree的顾客中有先端的照明灯具制造商,也有与国防有关的美国联邦机构。Cree的产品系列包括蓝的和绿的发光二极管芯片,照明发光二极管,背光发光二极管,以及用于功率开关器件、电子频率设备等的发光二极管。”见:www.cree.com。

vii 2000年,S. G. Müller等对Cree公司十多年碳化硅晶体研究与批量生产历程

进行了概述。Cree 公司稳步提高 PVT 法生长碳化硅晶体的直径与质量。1997 年，公司内部使用直径为 50.8mm 的碳化硅晶片，1998 年起对外销售直径为 50.8mm 的碳化硅晶片；1999 年，公司内部使用直径为 76.2mm 的碳化硅晶片，同时在直径为 101.6mm 的碳化硅晶体生长上取得进展。1993 年，Cree 公司生长的碳化硅晶片的微管道密度超过 100cm^{-2} 。1997 年，直径为 50.8mm 碳化硅晶片的平均微管道密度为 90cm^{-2} ，直径为 35mm 碳化硅晶片的平均微管道密度为 60cm^{-2} 。1998 年，直径为 50.8mm 碳化硅晶片的平均微管道密度约为 57cm^{-2} ，直径为 35mm 碳化硅晶片的平均微管道密度下降至 10cm^{-2} 。1999 年，直径为 50.8mm 碳化硅晶片的平均微管道密度也下降至 10cm^{-2} 左右。Cree 公司通过优化生长技术，彻底解决了在碳化硅晶片周围区域形成的小角晶界(low angle boundary)缺陷，有效降低了直径为 75mm 碳化硅晶片中的应力；通过选用高纯石墨材料与原料，使得非掺杂碳化硅晶片中的背景杂质(background impurity)含量(包括氮)低于 0.1ppm。Cree 公司生产的 50.8mm 半绝缘 4H-SiC 晶片的室温电阻率达到 $10^{20}\Omega\cdot\text{cm}$ ，用此晶片为衬底制作的 MESFET 器件的 f_{max} 达到 50GHz。Cree 公司研发的基于碳化硅晶体的芯片与器件有：(1)3.5GHz 频率下功率密度为 $4.6\text{W}/\text{mm}$ 的微波 MESFET 器件。(2)3.1GHz 频率下总体功率达到 80W 的芯片。(3)厚度为 $50\mu\text{m}$ 的 5.9kV PiN 二极管(p-intrinsic-n diode)。(4)可在 500°C 温度下工作的 6A 闸流管(thyatron)。(5)10GHz 频率下功率密度达到 $6.9\text{W}/\text{mm}$ 的在自绝缘碳化硅晶体衬底上制造的 GaN/AlGaN HEMT 器件。(6)以碳化硅晶体为衬底的高亮度蓝光 GaN 基 LED 和绿光 InGaN 基 LED。(7)其他。见：Müller S. G., Glass R C., Hobgood H M., et al. The status of SiC bulk growth from an industrial point of view. Journal of Crystal Growth, 2000, 211: 325。

viii 美国 II-VI 公司成立于 1971 年，主要从事人工晶体生长、光学元件制造和电子元件制造，“并在广泛的应用与工业领域内创造更高技术含量的产品”，2007 年收入为 3.02 亿美元。II-VI 公司的主要子公司及其业务领域有：(1)II-VI Infrared，业务领域是二氧化碳(CO_2)激光器元件(包括透镜、反射镜、红外光学材料和其他光学元件)的设计与制造。(2)Marlow Industries，业务领域是基于化合物半导体材料的热电解决方案的设计与制造。(3)VLOC，用于激光和通信终端系统的各种晶体生长和光学元件制造。(4)EV Products，碲化镉锌(Cadmium Zinc Telluride, CZT)辐射检测产品(包括特殊工业应用的元件和部件)的制造。(5)Exolic Electro-Optics Inc. (EEO)，面向宇航、国防和商业市场的红外晶体材料、光学元件、涂层材料和组件的供应商。(6)Wide Bandgap Materials Group(WBMG)，拥有完整的 6H-SiC 和 4H-SiC 晶体生产技术。II-VI 公司还建有先进材料发展中心(The Advanced Materials Development Center, AMDC)，主要业务是在材料研发、制备技术研发与规模生产等方面提供专业支持。见：www.ii-vi.com。

ix 20 世纪 80 年代中期，美国海军研究局(ONR)、国家航空航天局(NASA)与北卡罗来纳州立大学签订了开发碳化硅材料与器件的合同。进入 90 年代，美国国防部、能源部都把碳化硅集成电路列为重点项目，要求到 2000 年在武器系统中使用碳

化硅器件与基层电路。2002年,美国国防先进研究计划局(DARPA)通过并实施了“宽禁带半导体技术计划(WBGSTI)”,极大地推动了宽禁带半导体材料与应用的研发。WBGSTI设计了三个阶段。第一阶段(2002~2004年)的目标是,解决碳化硅单晶生产技术和AlN/GaN/GaN外延技术问题,碳化硅晶片实现商品化。第二阶段(2005~2007年)的所谓“射频应用宽禁带半导体计划(WBG2RF)”,目标是使用宽禁带半导体材料制造功率器件与功率放大器,提高功率附加效率、工作带宽、功率密度等,进而实现高可靠高性能微波与毫米波器件的批量生产。第三阶段(2008~2010年)的目标是,研制成功高可靠高性能的单片微波集成电路(MMIC)并应用到具体工程中,降低制造成本,提高可靠性。WBGSTI是为满足美国发展多种作战平台的需要而制定的,雷达包括机载预警雷达、机载火控雷达、各种战术无人机用有源相控阵雷达、舰载雷达等。有报道称,在全固态毫米波雷达中,宽禁带半导体材料制造的器件是当之无愧的重要角色。引自:中国科学院上海硅酸盐研究所科技发展部.碳化硅晶体相关专利分析及对我们的启示,2009年7月。

x 目前,碳化硅基电子器件主要有以下几种类型。(1)肖特基二极管(Schottky barrier diode, SBD)。SBD也称为金属-半导体(接触)二极管,用碳化硅晶体材料制作的SBD是目前结构最为简单的碳化硅基电子器件。从反向击穿电压与导通电阻率看,碳化硅基SBD的性能显著优于硅基和砷化镓基SBD。用4H-SiC材料制作的SBD在1000V电压下的导通电阻分别是砷化镓基与硅基SBD的1/15与1/200。近期有报道称,导通电阻率为 $9.07\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 、击穿电压为4150V和击穿电压为660V、电流为100A的4H-SiC基SBD已制备成功,在270℃下施加5A电流,器件寿命已达600h。(2)p-n结。p-n结的一个重要用途是制备紫外光电探测器。理论计算结果表明,当碳化硅晶体的载流子浓度分别达到 $9\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ (n型)和 $1\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ (p型)时,可制备出响应度为183.5mA/W的光电二极管。P. G. Neudeck等制作的3C-SiC/4H-SiC p-n结二极管在100A/cm²的电流密度下可以稳定工作20h以上。(3)PiN二极管(p-intrinsic-n diode)。PiN二极管指在P区和N区之间插入一层本征半导体(或低浓度杂质的半导体)构造的二极管,已被用于无线电收发设备中接收与发送状态转化、中频滤波器或前端带通滤波器的选择。无论是在射频、中频还是音频电路中,由PiN二极管构成的开关都不会造成信号的失真。R. Ghandi等通过对阳极的p型掺杂外延层进行可控腐蚀,实现了掺杂浓度与结终端扩展区(junction termination extension, JTE)的浓度($1.2\times 10^{13}\text{cm}^{-2}$)类似,研制出反向击穿电压为4.3kV(达到理论值的80%)的4H-SiC基PiN二极管。P. Brosselard等人成功研制出反向击穿电压为4.5kV的4H-SiC PiN二极管,在电流强度为15A(600A/cm²)下器件的导通电阻率仅为1.7(25℃)~1.9(300℃) $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$,经受了25~225℃温度下的疲劳试验。S. Diahm等使用聚酰亚胺(polyimide, PI)钝化层,制得了截止电压高达7.8kV的4H-SiC基PiN二极管。(4)金属氧化物半导体场效应管(metal-oxide semiconductor field-effect transistor, MOSFET)。MOSFET是一种广泛使用于模拟电路与数字电流中的场效应晶体管。它可用于取样持有电路(sample-and-hold circuit)或载波电路(chopper circuit)的设计,在模拟/数字转换器(A/D

converter)、切换电容滤波器 (switch-capacitor filter) 上都可看到 MOSFET 的踪影。目前, 已有制备成功耐压为 10kV、工作频率为 25kHz 的碳化硅基 MOSFET 的报道, 它的输出电压为 4kV, 输出功率为 4kW, 可在 174°C 高温下正常工作。(5) 金属-半导体场效应晶体管 (metal-semiconductor field effect transistor, MESFET)。MESFET 又称为肖特基势垒场效应晶体管, 它利用金属与半导体的接触结作为栅极结构, 通过栅极电压调制源极与漏极之间的电导而构成场效应管。S. Katakami 等在半绝缘 4H-SiC 衬底上研制成功离子注入型 MESFET, 其最大跨导 (trans-conductance) 为 32.8mS/mm, f_T/f_{max} 为 9.1/26.2, 已经达到外延型 MESFET 的水平。D. Tournier 等研制了用于功率开关的双栅极碳化硅基 MESFET, 可以在 (1~5) GHz 频率范围内工作, 它与单栅极 MESFET 有更高的跨导, 导通状态下 (180V, 160mA/mm, 30W/mm) 高压测量确认了它作为一个限流器件的动作, 在 190°C 的工作温度下具有优异的栅极控制性能。(6) 光电半导体开关 (photo conduct semiconductor switch, PCSS)。1975 年, 美国贝尔实验室的 D. H. Auston 首先制备出硅基 PCSS; 1977 年, C. H. Lee 研制成功可在 1GHz 频率下工作的 Cr/GaAs 基 PCSS。这些开关用皮秒激光脉冲激发时, 可用来开关直流电压。1984 年, W. C. Nunnally 等证实大尺寸的 PCSS 能承受 150kV 的高压, 并能产生 100kV、2kA 的强电流。较早开展碳化硅基 PCSS 的是美国北卡罗来纳州立大学的 T. S. Sudarshan 等。S. Gyawali 等研制的碳化硅基 PCSS, 耐压值超过 38kV。引自: 陈博源. 碳化硅晶体结构缺陷的表征技术与形成机理研究: [博士学位论文]. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2010。

中国科学院上海硅酸盐研究所

碳化硅项目部

施尔晏

2012 年 3 月 1 日