

Научная статья

УДК 666.7

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-3-101-116

РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ В ЭЛЕКТРОНИКЕ. Часть 1

Д.В. Сидоров¹, А.А. Грунин¹, А.А. Шавнев¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Представлены сравнительные характеристики современных полупроводниковых материалов, основные электрофизические свойства политипов карбида кремния, возможности использования полупроводников карбида кремния в микроэлектронных устройствах. Рассмотрены наиболее распространенные способы получения кристаллов карбида кремния: выращивание из расплава, сублимация и химическое газофазное осаждение.

Ключевые слова: карбид кремния, электроника, полупроводник, химическое газофазное осаждение, способы выращивания кристаллов, эпитаксия

Для цитирования: Сидоров Д.В., Грунин А.А., Шавнев А.А. Реализация технологии химического газофазного осаждения карбида кремния в электронике. Часть 1 // Труды ВИАМ. 2024. № 3 (133). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-3-101-116.

Scientific article

IMPLEMENTATION OF TECHNOLOGY FOR CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF SILICON CARBIDE IN ELECTRONICS. Part 1

D.V. Sidorov¹, A.A. Grunin¹, A.A. Schavnev¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The comparative characteristics of modern semiconductor materials, the basic electrophysical properties of the applied silicon carbide polytypes, and the possibilities of using silicon carbide semiconductors in microelectronic devices are presented. The most common methods for producing silicon carbide crystals are considered, which are growing crystals from a melt, sublimation and chemical vapor deposition.

Keywords: silicon carbide, electronics, semiconductor, chemical vapor deposition, methods of growing crystals, epitaxy

For citation: Sidorov D.V., Grunin A.A., Schavnev A.A. Implementation of technology for chemical vapor deposition of silicon carbide in electronics. Part 1. *Trudy VIAM*, 2024, no. 3 (133), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-3-101-116.

Введение

Развитие новых научных направлений возможно благодаря постоянному накоплению знаний о предмете исследования, доскональному пониманию его свойств, физических и химических процессов, структурных преобразований [1–3]. Разработка метода Ачесона послужила началом активного применения синтетического карбида кремния в

виде абразивного материала в промышленности. В природе карбид кремния распространен в незначительных количествах в месторождениях кимберлита и корунда, а также встречается в некоторых метеоритах (Каньон Дьябло, Мурчисонский).

Исследование электропроводности подтвердило наличие полупроводниковых свойств карбида кремния. Однако высокая химическая и физическая стойкость ограничивает применение карбида кремния для изготовления компонентов микроэлектроники, а также усложняет химическую и механическую обработку кристаллов. Поэтому, несмотря на уникальные свойства, систематические исследования SiC как материала для электронных устройств проведены относительно недавно, после успешного решения технологических проблем путем совершенствования имеющихся методов и разработки новых технологических приемов для карбидокремниевых материалов.

Наиболее интенсивно такие разработки проводили в США и Японии, результатом стал коммерческий выпуск полупроводниковых устройств на основе карбида кремния. Одними из первых устройств были корректоры коэффициента мощности с использованием SiC-диодов Шоттки. Затем SiC-диоды и полевые транзисторы начали применять в индустрии инверторов, преобразователей напряжения и зарядных устройств [4, 5]. Важными преимуществами карбида кремния являются высокие уровни рабочей температуры, электрического поля пробоя, теплопроводности и скорости дрейфа электронов, а также возможность контролируемого допирования *n*- и *p*-элементов [6].

Цель данной работы – обобщение информации о применении в микроэлектронике, способах получения и дефектах структуры кристаллической решетки карбида кремния.

Сравнительные характеристики карбида кремния

В настоящее время карбид кремния является перспективным полупроводником для современных силовых устройств, высокотемпературной и радиационно-стойкой электроники [7, 8]. По сравнению с традиционно используемыми в микроэлектронике материалами (кремний, арсенид галлия, нитрид галлия) карбид кремния обладает рядом преимуществ (табл. 1).

Таблица 1

Свойства основных полупроводниковых материалов

Свойства	Значения свойств для полупроводниковых материалов			
	Si	GaAs	GaN	SiC
Ширина запрещенной зоны, эВ	1,12	1,40	3,37	3,28
Максимальная рабочая температура, К	600	760	400	1200
Температура плавления, К	1690	1510	2500	2830
Подвижность электронов, см ² /(В·с)	1350	8500	900	1000
Теплопроводность, Вт/(см·К)	1,5	0,5	2,5	4,5
Электрическая постоянная	11,8	12,8	11,1	10,0
Поле пробоя, МВ/см	0,3	0,4	3,3	3,0
Скорость дрейфа электронов, ·10 ⁷ см/с	1,0	1,2	2,5	2,0

Сравнение основных свойств полупроводниковых материалов показано на рис. 1. Полупроводники SiC и GaN выгодно отличаются от других материалов. Оба полупроводника имеют почти одинаковые значения ширины запрещенной зоны и поля пробоя, однако устройства на основе GaN демонстрируют меньшую производительность и надежность.

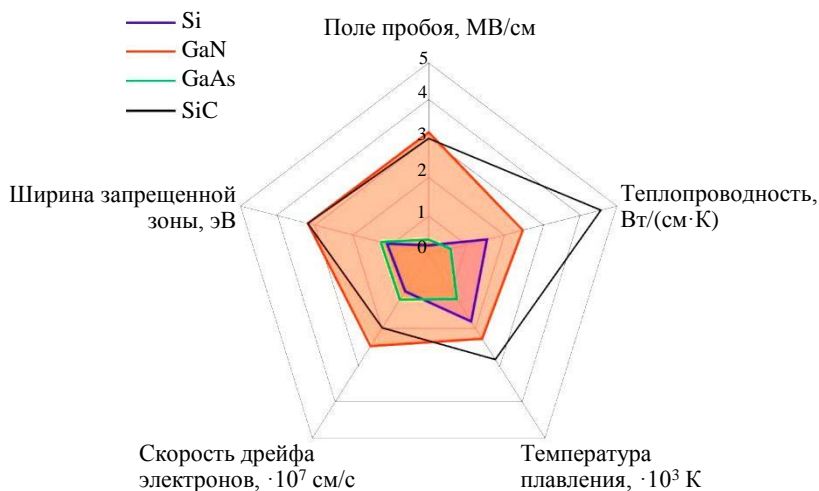


Рис. 1. Сравнение характеристик основных полупроводников

Перечисленные свойства делают SiC лучшим полупроводниковым материалом для коротковолновых оптоэлектронных, высокотемпературных, радиационноустойчивых, мощных и высокочастотных электронных устройств. Высокая теплопроводность позволяет устройствам на основе SiC работать при высокой мощности, сохраняя при этом способность рассеивать большое количество выделяемого избыточного тепла. Полупроводники на основе карбида кремния могут работать при высоких частотах, например в радио- и микроволновом диапазонах, благодаря более высокой скорости дрейфа насыщенных электронов, чем у кремния [9].

Существует >250 политипов кристаллической решетки карбида кремния. Наиболее распространенные политипы представлены на рис. 2. В структуре SiC внешние электроны локализованы вблизи атомов углерода – более электроотрицательного элемента, чем кремний. Политипы карбида кремния можно рассматривать как структуры, состоящие из слоев, уложенных в определенной последовательности. Каждый бислой SiC может быть ориентирован только в трех возможных положениях относительно решетки, при этом тетраэдрическая связь сохраняется [10]. Наиболее распространенными политипами SiC, разрабатываемыми в настоящее время для электроники, являются кубические (3C–SiC), гексагональные (4H–SiC, 6H–SiC) и ромбоэдрические (15R–SiC). Политип 3C–SiC – единственная форма SiC с кубической кристаллической решеткой, аналогичной Si.

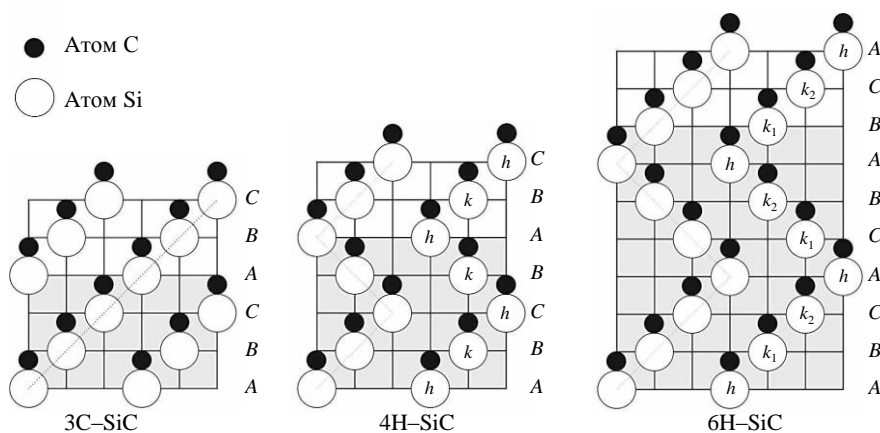


Рис. 2. Структуры распространенных политипов SiC: k , h – кубические и гексагональные узлы решетки соответственно; A , B , C – слои кристаллической решетки

Схематичное изображение основных плоскостей в гексагональном поли типе SiC показано на рис. 3. В гексагональной или ромбоэдрической структуре грань (0001), в которой одна связь тетраэдрически связанного атома Si направлена вдоль оси c , называется гранью Si; грань (0001), где одна связь тетраэдрически связанного атома C направлена вдоль оси c , – гранью C; грань (1120) – гранью А; грань (1100) – гранью М [11]. Стандартные пластины карбида кремния преимущественно изготавливаются со смещением от оси на несколько градусов в сторону грани (1120).

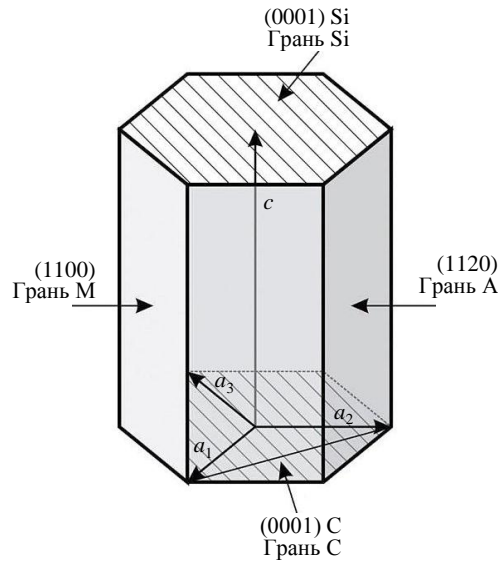


Рис. 3. Основные плоскости гексагонального поли типа SiC

В табл. 2 представлены основные электрофизические свойства распространенных поли типов SiC.

Таблица 2

Основные электрофизические свойства распространенных поли типов SiC при комнатной температуре

Свойства	Значения свойств для поли типов SiC		
	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
Ширина запрещенной зоны, эВ	2,66	3,26	3,02
Подвижность электронов, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$:			
перпендикулярно оси c	1000	1020	450
параллельно оси c	1000	1200	100
Подвижность носителя положительного заряда, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$:			
перпендикулярно оси c	1000	1020	450
параллельно оси c	100	120	100
Скорость дрейфа электронов, $\cdot 10^7 \text{ см/с}$	2	2,2	1,9
Скорость дрейфа носителей положительного заряда, $\cdot 10^7 \text{ см/с}$	1,3	1,3	1,3
Поле пробоя, МВ/см:			
перпендикулярно оси c	1,4	2,2	1,7
параллельно оси c	1,4	2,8	3,0
Относительная диэлектрическая проницаемость:			
перпендикулярно оси c	9,72	9,76	9,66
параллельно оси c	9,72	10,32	10,03

Благодаря более высоким значениям ширины запрещенной зоны и подвижности электронов политип 4H-SiC получил широкое распространение в микроэлектронике и активно используется в силовых устройствах [12–14]. Доступность монокристаллических пластин относительно большого диаметра также способствует производству электронных устройств на основе политипа 4H-SiC.

Полупроводники на основе SiC в микроэлектронных устройствах

Карбидокремниевые полупроводники можно разделить на три группы [15–18]:

- униполярные и биполярные силовые диоды (диоды с барьером Шоттки, pin-диоды, диоды Шоттки с управляемым переходным барьером, объединенные pin-диоды и диоды Шоттки);
- униполярные устройства переключения мощности (переходные полевые и металл-оксид-полупроводниковые полевые транзисторы);
- биполярные устройства переключения мощности (переходные и с изолированным затвором транзисторы, тиристоры).

Внутреннее устройство униполярных и биполярных силовых диодов на основе SiC показано на рис. 4, силовых металл-оксид-полупроводниковых транзисторов и тиристоров – на рис. 5, силовых переходных полевых транзисторов – на рис. 6.

При проектировании изделий микроэлектроники из рассмотренных полупроводников на основе карбида кремния выбирают наиболее подходящие варианты в зависимости от области применения и топологии электрической схемы. Например, для коммутационного устройства проектировщик может выбрать переходный полевой, металл-оксид-полупроводниковый полевой, биполярный переходный или биполярный с изолированным затвором транзистор. В настоящее время используют три основные схемы преобразователей: выпрямители и инверторы с коммутацией сетевой частоты; импульсные преобразователи постоянного тока и источники питания; импульсные инверторы. Все схемы нашли применение в двигателях постоянного тока, асинхронных и синхронных двигателях, а также в гибридных и электрических транспортных средствах, возобновляемых источниках энергии, импульсных источниках питания. Благодаря широкой запрещенной зоне, высокой термической стабильности и устойчивости к воздействию коррозионно-активных сред полупроводники на основе SiC позволяют реализовать устройства, которые нельзя получить с помощью обычных полупроводников: мощные микроволновые приборы для коммерческих систем; высокотемпературную электронику для автомобильной, аэрокосмической и энергетической отраслей; микроэлектромеханические датчики для химически активных сред; газовые и химические датчики для двигателей внутреннего сгорания, печей и котлов; солнцезащитные УФ-фотодетекторы.

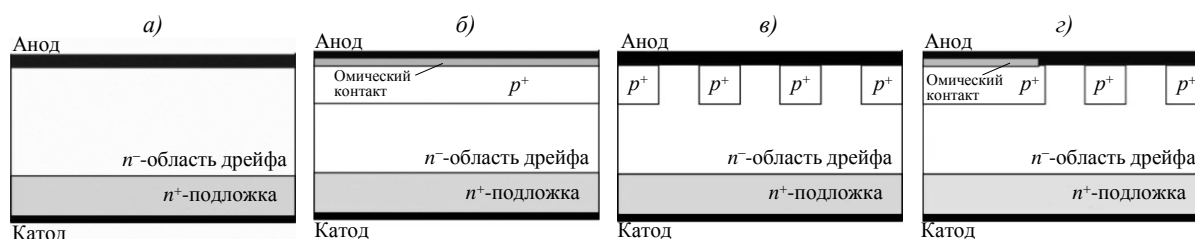


Рис. 4. Униполярные и биполярные силовые диоды на основе SiC: а – диоды с барьером Шоттки; б – pin-диоды; в – диоды Шоттки с управляемым переходным барьером; г – объединенные pin-диоды и диоды Шоттки

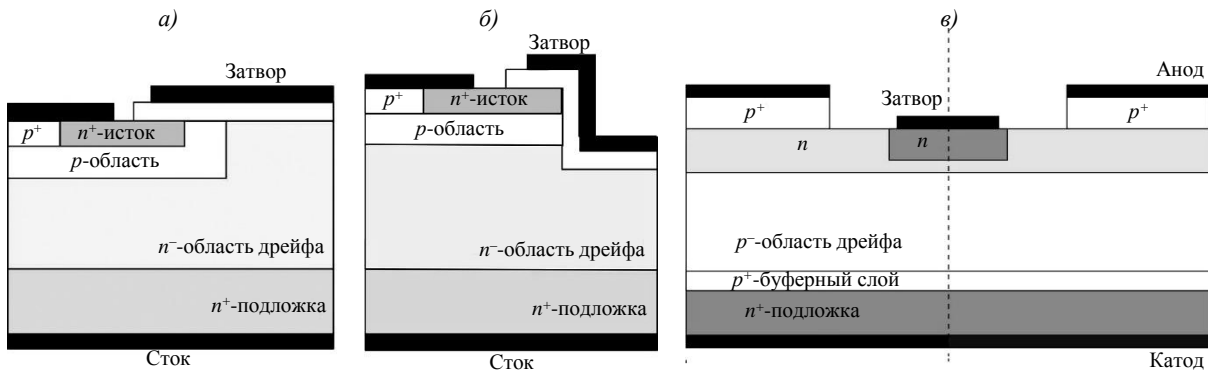


Рис. 5. Планарный (а) и траншейный (б) металл-оксид-полупроводниковые полевые транзисторы, тиристор (в) на основе SiC

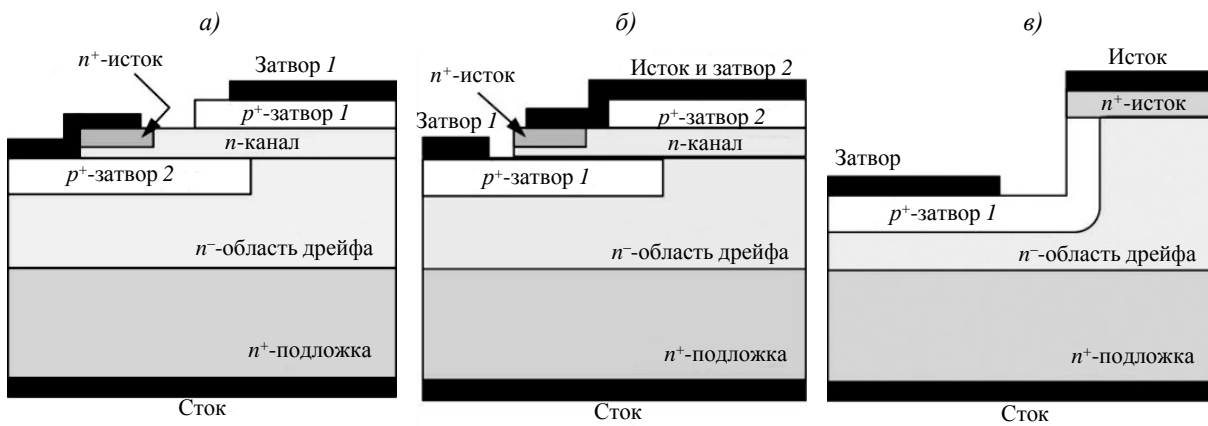


Рис. 6. Переходные полевые транзисторы на основе SiC разного исполнения

Основные способы получения SiC для микроэлектронных устройств

Технологии объемного выращивания кристаллов являются наиболее освоенными методами производства монокристаллических пластин и покрытий на основе карбида кремния, применяемых для изготовления микроэлектронных устройств. В настоящее время наиболее распространены следующие способы получения кристаллов SiC:

- выращивание из расплава;
- сублимация (сублимация затравки);
- химическое газофазное осаждение (ХГО).

На рис. 7 схематично показана печь, используемая для выращивания кристаллов карбида кремния из расплава.

Графитовый тигель заполняется расплавом на основе кремния, затравочный кристалл контактирует с поверхностью расплава или раствора. Температуру затравки делают немного ниже температуры расплава, чтобы обеспечить движущую силу роста кристаллов. Кристаллы выращивают в инертной атмосфере газа, как правило аргона. Затравка и тигель обычно вращаются в противоположных направлениях. Температура выращивания кристаллов SiC составляет ≥ 1750 °С.

В работе [19] исследовали рост кристаллов из раствора при высоком давлении в стандартной печи. Для подавления испарения Si осаждение проводили в атмосфере аргона при высоком давлении (~10 МПа). Скорость роста составила <0,5 мм/ч при температуре в печи 2200–2300 °С. Получены небольшие кристаллы SiC.

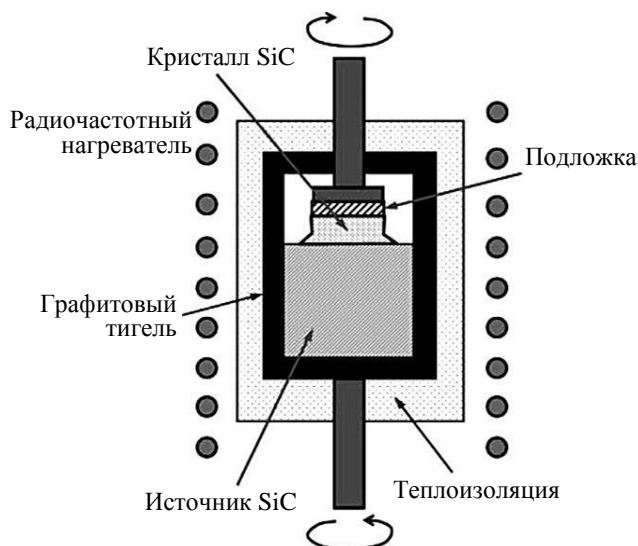


Рис. 7. Печь для выращивания кристаллов SiC из расплава

В работах [20–22] изучен рост кристаллов SiC из расплава с добавлением редкоземельных или переходных металлов, таких как скандий и титан, для увеличения растворимости углерода. С использованием системы для расплава Si–Sc–C или Si–Ti–C при температурах 1750–1900 °C достигнута скорость роста ~0,3 мм/ч. Выращенные кристаллы SiC имеют низкую плотность дислокаций, при этом дефектов в виде микротрубки можно избежать, а винтовые дислокации преимущественно преобразуются в дефекты упаковки Франка в базисных плоскостях. Кристаллы 4H–SiC практически без дислокаций получены в работе [23] путем выращивания в расплаве на кристаллической затравке с гранью (0001).

Однако полученные по данной технологии кристаллы SiC загрязнены атомами применяемых металлов, что затрудняет их использование в микроэлектронике.

Несмотря на большие перспективы, выращивание кристаллов SiC из расплава связано с множеством трудностей. Например, стехиометрической жидкой фазы карбида кремния при атмосферном давлении не существует, а растворимость углерода в расплаве Si составляет всего 15 % при температуре 2800 °C [19]. При такой высокой температуре из-за высокого давления насыщенных паров Si активно испаряется, что делает непрерывный рост кристалла SiC практически невозможным. Кроме того, расплав Si в значительной степени реагирует с графитовым тиглем, который является дополнительным источником углерода.

В настоящее время стандартным способом выращивания кристаллов SiC является метод сублимации затравки. Сублимационное выращивание монокристаллического SiC впервые осуществлено Лели в 1955 г. [24] с помощью оборудования, представленного на рис. 8. Источник SiC размещен вдоль внутренних стенок цилиндрического графитового тигля.

Исходным материалом обычно является порошок карбида кремния. При нагреве тигля до температуры ~2500 °C карбид кремния из источника сублимируется и транспортируется во внутреннюю часть тигля. В практически изотермических условиях многие кристаллы SiC зарождаются случайным образом вдоль путей переноса газа в области роста. В основном образуется политип 6H–SiC, но иногда встречаются смешанные политипы 4H–SiC или 15R–SiC. Выращенные таким образом кристаллы SiC не подходят для использования в микроэлектронике напрямую, однако их можно применять в качестве затравочных кристаллов.

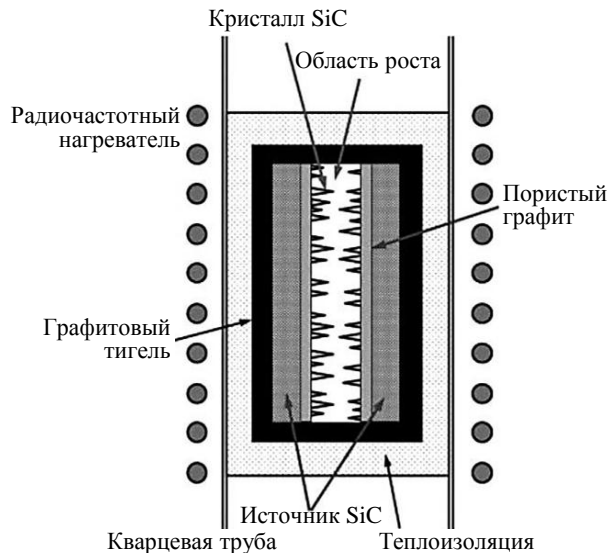


Рис. 8. Печь для выращивания кристаллов SiC методом Лели

Разработан метод сублимации затравки [25]. На рис. 9 схематически показан тигель, используемый для затравочного сублимационного выращивания SiC. Источник карбида кремния (порошок SiC или спеченный поликристаллический SiC) помещается на дно цилиндрического тигля из плотного графита, а затравочный кристалл SiC – вблизи крышки тигля.

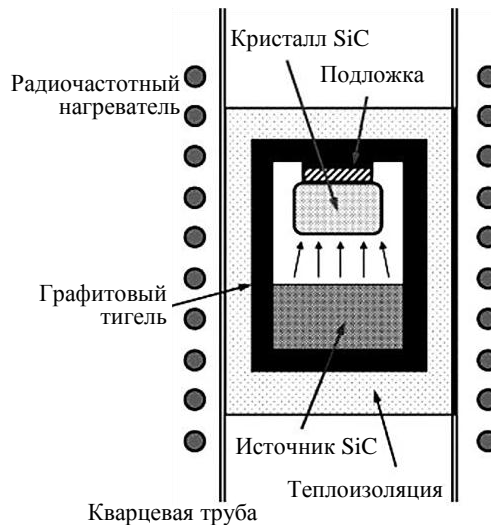


Рис. 9. Оборудование для выращивания кристаллов SiC методом сублимации затравки

Расстояние между верхней гранью источника SiC и затравочным кристаллом составляет 20–40 мм. Тигель нагревают с помощью радиочастотной индукции или резистивным способом до температуры 2300–2400 °С. Тигель теплоизолируют графитовым войлоком или пористым графитом, выбрав соответствующую частоту, при этом избегают прямого нагрева изоляции. Температуру затравки устанавливают на ~100 °С ниже температуры источника, сублимированные частицы SiC конденсируются и кристаллизуются на затравке. Кристаллы SiC обычно выращивают при низком давлении, чтобы улучшить перенос массы от источника к затравке. Для выращивания используют вспомогательные газы (аргон или гелий высокой чистоты).

Технологии выращивания кристаллов методом сублимации в последнее время значительно улучшены. В работе [26] продемонстрирован рост толстых стабильных слоев гексагональных политипов SiC толщиной до 200 мкм на номинально осевых гексагональных подложках с использованием сублимационной эпитаксии. Процесс проводят в вакууме (10^{-3} Па) при температурах от 1700 до 1975 °С, скорость роста кристаллов составляет до 270 мкм/ч для политипа 6H-SiC и 70 мкм/ч для политипа 4H-SiC.

К недостаткам метода сублимационного выращивания кристаллов SiC относятся затрудненная очистка от примесей исходного источника карбида кремния, сложность непрерывной подачи исходного сырья и необходимость контроля стехиометрического соотношения C/Si.

Выращивание кристаллов SiC различных политипов методом ХГО является развивающейся технологией в микроэлектронике. В качестве исходного сырья обычно используют моносилан (SiH_4) и пропан (C_3H_8) или этилен (C_2H_4), газа-носителя – водород или его смесь с аргоном. Скорость роста кристаллов составляет 3–15 мкм/ч при температуре 1500–1650 °С. Процесс ХГО для выращивания кристаллов SiC включает стадии травления подложки и основного эпитаксиального роста. Травление подложки выполняется газами H_2 , HCl/H_2 , $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ или SiH_4/H_2 при температуре основного роста. Целью травления подложки является устранение поверхностных повреждений и получение регулярных ступенчатых структур. После травления происходит основной рост кристаллов SiC *n*- или *p*-типа (или их мультислоев). На рис. 10 показаны схематичные изображения модификаций реакторов, используемых для получения кристаллов SiC методом ХГО.

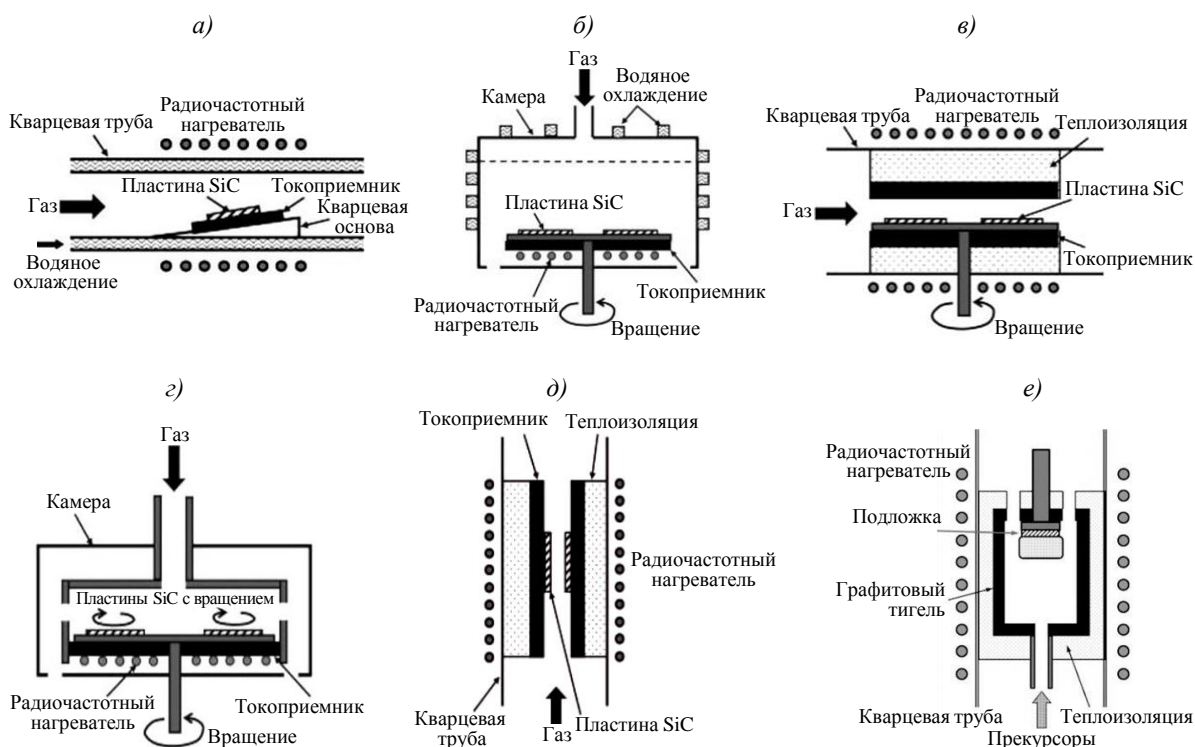


Рис. 10. Модификации реакторов для выращивания кристаллов SiC методом химического газофазного осаждения: *a* – горизонтальный с холодными стенками; *b* – вертикальный с холодными стенками; *в* – горизонтальный с горячими стенками; *г* – планетарный с горячими стенками; *д* – вертикальный трубчатого типа; *е* – высокотемпературный

Горизонтальные реакторы с холодной стенкой (рис. 10, *a*) использовали в работах [27, 28], вертикальные (рис. 10, *б*) – в работе [29]. Конфигурация реакторов такого типа проста, но они обладают недостатками при реализации ХГО. Из-за высокой температуры выращивания кристаллов градиент температуры по нормали к поверхности пластины значительно увеличивается, что вызывает сильное коробление пластин карбида кремния [30]. Сложность вызывает равномерное распределение температуры, так как часть тепла рассеивается за счет инфракрасного излучения, что снижает эффективность обогрева.

Данных проблем можно избежать, используя реактор с горячими стенками, предложенный в работах [31, 32]. В ХГО-реакторах с горячими стенками пластины SiC помещают внутри канала газового потока, образованного в токоприемнике. Токоприемник изготовлен из плотного графита, покрытого поликристаллическим SiC или TaC. Токоприемник окружен теплоизолятором, например пористым графитом. Регулируя используемую частоту, можно осуществить эффективный высокочастотный индукционный (радиочастотный) нагрев токоприемника с минимальными потерями в теплоизоляторе. В ХГО-реакторах с горячими стенками пластины SiC нагреваются с обеих сторон за счет излучения и проводимости. Таким образом, температурный градиент значительно снижается и обеспечивается однородность температуры. Это имеет решающее значение для крупномасштабного производства высококачественных эпитаксиальных пластин. Эффективность нагрева в ХГО-реакторах с горячими стенками также очень высока, так как требуемая радиочастотная мощность намного меньше, чем для ХГО-реакторов с холодными стенками.

В работе [33] осаждение проводили в горизонтальном реакторе с горячими стенками (рис. 10, *в*). В качестве прекурсора использовали трихлорсилан вместо моносилана, за счет чего скорость роста эпитаксиальных слоев 4H-SiC увеличена до 100 мкм/ч. Трихлорсилан использовали в качестве источника кремния, этилен – источника углерода, азот или триметилалюминий – для допирования *n*- и *p*-типа соответственно. Использование трихлорсилана в качестве источника кремния особенно перспективно, поскольку данное соединение очень стабильно, позволяет контролировать скорость роста для эпитаксиального процесса и обеспечивает низкую плотность дефектов эпитаксиального слоя.

В работе [34] использовали планетарный реактор с горячими стенками (рис. 10, *з*). Гетероэпитаксиальный слой 3C-SiC выращивали на гребенчатой подложке в системе низкого давления. Перед осаждением карбида кремния поверхность подложки карбонизировали в среде C₂H₂ при повышенной температуре в течение 5 мин, чтобы сохранить тонкую структуру поверхности. Затем гетероэпитаксиальный слой 3C-SiC выращивали на карбонизированном слое с использованием SiH₂Cl₂, C₂H₂ и H₂. При карбонизации и росте кристаллов температура подложки составила ~1350 °С, что немного ниже температуры плавления кремния. Скорость роста кристаллов достигла ~40 мкм/ч.

В работе [35] использовали вертикальный реактор трубчатого типа (рис. 10, *д*). Данная конфигурация реактора адаптирована к температурам выращивания кристаллов в диапазоне 1650–1850 °С. Точное управление температурным режимом в конструкции токоприемника (включая выбор теплоизоляции) и индукционной катушки, а также частотой связи позволило достичь температуры роста при входной электрической мощности от 4 до 12 кВт. Кристаллы SiC выращивали при пониженном давлении с использованием моносилана и этилена в качестве сырья, водорода – в качестве газа-носителя. Типичное время роста эпитаксиальных слоев составило от 1 до 2 ч. Возможно также более длительное время роста. Например, для выращивания эпитаксиальных слоев

толщиной 100 мм необходимо 4 ч. Показано, что на скорость роста влияют два конкурирующих процесса: подача ростовых частиц и травление водорода. Экспоненциальное увеличение скорости роста с увеличением температуры объясняют высвобождением паров кремния из кластеров, гомогенно зародившихся на входе в токоприемник и действующих в качестве резервуара ростовых частиц.

В работе [36] кристаллы выращивали в ХГО-реакторе вертикального типа с горячими стенками при пониженном давлении. Для осаждения карбида кремния применяли метилтрихлорсилан и водород в соотношении 1:16, донором азота служил аммиак. При температуре 1040 °С и давлении 250 Па наблюдали осаждение политаипа 3С–SiC на кремниевую подложку без примесей свободного углерода и кремния. Расход водорода составил 20 л/мин, метилтрихлорсилана 1,25 л/мин, аммиака до 0,77 л/мин. В течение 30 мин получено покрытие толщиной ~900 нм. Установлено, что повышение концентрации азота в покрытии с 0 до 17 % (атомн.) приводит к увеличению размеров зерна, а при концентрации 30 % снижается кристалличность политаипа 3С–SiC.

Среди рассмотренных модификаций реакторов для массового производства SiC методом ХГО наиболее часто используют горизонтальный реактор с горячими стенками или планетарный реактор с горячими стенками.

В работах [37, 38] использовали высокотемпературный реактор (рис. 10, е). Кристаллы SiC выращивали в вертикальном тигле из графита, где исходное сырье в виде газов подается через зону нагрева к держателю затравочных кристаллов, расположенному вверху. Сырьевым источником для осаждения SiC являются SiH₄ и углеводороды, такие как C₂H₄ и C₃H₈, разбавленные газом-носителем. Конструкция высокотемпературного реактора аналогична конструкции вертикальных ХГО-реакторов, используемых для эпитаксиального роста, но температура выращивания гораздо выше и составляет 2100–2300 °С. Внутри горячей зоны газы разлагаются, образуются кластеры Si и SiC за счет гомогенного зародышеобразования из-за высокого пресыщения газовой фазы. Эти кластеры являются источниками роста кристаллов SiC на затравке. Температура в зоне разложения газов должна быть выше температуры затравочного кристалла, чтобы обеспечить массоперенос и конденсацию на затравке. При выборе газа-носителя необходимо учитывать, что при высокой температуре он не должен взаимодействовать с графитовыми стенками. Давление и скорость роста для высокотемпературного реактора составляют 20–70 кПа и 0,3–0,7 мм/ч соответственно.

В некоторых случаях с целью уменьшения гомогенного зародышеобразования в газовой фазе в качестве сырья используют хлорсодержащие соединения [39]. Получены кристаллы SiC диаметром до 100 мм. Выращивание проводили при температуре 2020 °С и давлении ~150 кПа. В качестве источника Si использовали SiCl₄, источника углерода – CH₄, газа-носителя – Ar и H₂ в соотношении 1:1. Скорость роста кристалла SiC составила до 250 мм/ч. Использование разнообразных химических реагентов в процессе выращивания кристаллов карбида кремния предопределяет возможность протекания химических реакций по различным механизмам [40].

Из проведенного анализа научно-технических литературных данных можно сделать вывод, что метод ХГО, по сравнению с другими способами получения SiC для микроэлектроники, обладает следующими преимуществами:

- возможность контроля соотношения C/Si путем регулирования содержания исходных газов. Низкое соотношение C/Si предпочтительно для предотвращения дефектов в виде микротрубок или увеличения доли азота. Высокое соотношение C/Si эффективно для уменьшения доли азота;
- непрерывная длительная подача исходных газов в заданном соотношении позволяет выращивать крупные кристаллы SiC высокого качества;

– получение полупроводников с заданными характеристиками за счет введения допирующих примесей в виде газа.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Заключения

Представлены сравнительные характеристики современных полупроводниковых материалов и основные электрофизические свойства распространенных политипов карбида кремния. Рассмотрены возможности использования и основные способы получения полупроводников карбида кремния для микроэлектронных устройств.

При сравнении способов выращивания кристаллов карбида кремния установлено, что недостатками расплавного способа являются низкие уровни растворимости углерода в расплаве кремния (<15 %) и скорости роста кристаллов, а также испарение кремния и необходимость применения высокого давления. Использование металлов для увеличения растворимости углерода приводит к загрязнению кристаллов SiC атомами металлов, что затрудняет их использование в микроэлектронике.

К недостаткам метода сублимационного выращивания кристаллов SiC относится сложная очистка исходного источника карбида кремния от примесей, необходимость непрерывной подачи исходного сырья и контроля стехиометрического соотношения C/Si.

Способ ХГО практически лишен недостатков, присущих расплавному и сублимационному методам, и обладает существенными преимуществами: контролируемое соотношение C/Si, непрерывная подача исходных компонентов и возможность допирования примесями кристаллов карбида кремния в процессе выращивания для получения полупроводников с заданными характеристиками.

Для выращивания высококачественных кристаллов SiC необходимо учитывать множество факторов (включая термодинамические и кинетические): механизмы протекающих реакций, процессы эпитаксиального роста, образование дефектов кристаллической решетки. Данные факторы будут более подробно рассмотрены в следующей части статьи.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А. История развития технологии направленной кристаллизации и оборудования для литья лопаток газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ. 2020. № 3 (87). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
2. Каблов Е.Н., Семенова С.Н., Сулейманов Р.Р., Чайкун А.М. Перспективы применения этиленпропилендиенового каучука в составе морозостойкой резины // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-29-36.
3. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексахин В.М. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров – перспективные материалы // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
4. She X., Huang A., Lucia O. et al. Review of silicon carbide power devices and their applications // IEEE Transactions on Industrial Electronics. 2017. Vol. 64. P. 8193–8205.
5. Maddi H., Yu S., Zhu S. et al. The road to a robust and affordable SiC power MOSFET technology // Energies. 2021. Vol. 14. P. 8283.
6. Harris G. Properties of silicon carbide // INSPEC. Institution of Electrical Engineers, 1995. P. 118.
7. Davis R., Kelner G., Shur M. et al. Thin film deposition and microelectronic and optoelectronic device fabrication and characterization in monocrystalline alpha and beta silicon carbide // Proceedings of the IEEE. 1991. Vol. 79. P. 677–701.

8. Kimoto T. Material science and device physics in SiC technology for high-voltage power devices // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2015. Vol. 54. P. 040103.
9. Cooper J., Agarwal A. SiC Power-Switching Devices – The Second Electronics Revolution? // *Proceedings of the IEEE*. 2002. Vol. 90. P. 956–968.
10. Pensl G., Clobanu F., Frank T. et al. SiC material properties // *International Journal of High Speed Electronics and Systems*. 2005. Vol. 4. P. 705–745.
11. Bechstedt F., Käckell P., Zywietz A. et al. Polytypism and Properties of Silicon Carbide // *Physica Status Solidi*. 1997. Vol. 202. P. 35–62.
12. Powell A., Rowland L. SiC Materials – progress, status, and potential roadblocks // *Proceedings of the IEEE*. 2002. Vol. 90. P. 942–955.
13. Elasser A., Chow T. Silicon carbide benefits and advantages for power electronics circuits and systems // *Proceedings of the IEEE*. 2002. Vol. 90. P. 969–986.
14. Friedrichs P. Silicon carbide power-device products – Status and upcoming challenges with a special attention to traditional, nonmilitary industrial applications // *Physica Status Solidi*. 2008. Vol. 245. P. 1232–1238.
15. Liu L., Wu J., Ren N. 1200-V 4H-SiC merged p-i-n Schottky diodes with high avalanche capability // *IEEE Transactions on Electron*. 2020. Vol. 67. P. 3679–3684.
16. Li P., Guo J., Lin Z. A Power MOSFET with P-base Schottky diode and built-in channel diode for fast reverse recovery // *IEEE Journal of the Electron Devices Society*. 2021. Vol. 9. P. 300–305.
17. Rodriguez G.A., Gill L., Mueller J.A. Cascaded SiC JFET topology for high-voltage solid-state circuit breaker applications // *IEEE Transactions on Industry Applications*. 2022. Vol. 59. P. 2326–2339.
18. Agamy M., Tao F., Elasser A. High speed medium voltage SiC thyristors for pulse power applications // *IEEE Transactions on Industry Applications*. 2021. Vol. 57. P. 3812–3821.
19. Hofmann D., Muller M. Prospects of the use of liquid phase techniques for the growth of bulk silicon carbide crystals // *Materials Science and Engineering*. 1999. Vol. 61. P. 29–39.
20. Syväjärvi M., Yakimova R., Radamson H.H. et al. Liquid phase epitaxial growth of SiC // *Journal of Crystal Growth*. 1999. Vol. 197. P. 147–154.
21. Kamei K., Kusunoki K., Yashiro N. et al. Solution growth of single crystalline 6H, 4H-SiC using Si-Ti-C melt // *Journal of Crystal Growth*. 2009. Vol. 311. P. 855–858.
22. Yamamoto Y., Harada S., Seki K. et al. High-efficiency conversion of threading screw dislocations in 4H-SiC by solution growth // *Applied Physics Express*. 2012. Vol. 5. P. 5501–5504.
23. Danno K., Shirai T., Seki A. et al. Solution growth on 4H-SiC (1100) for lowering density of threading dislocations // Presented at 15th International Conference on Defects Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors. Warsaw, 2013. P. 235.
24. Lely J. Darstellung voneinkristallen von silicium carbide und beherrschung von art und menge der eingebauten verunreinigungen // *Berichte der deuchen keramischen gesellschaft*. 1955. Vol. 32. P. 229–236.
25. Tairov Y., Tsvetkov V. General principles of growing large-size single crystals of various silicon carbide polytypes // *Journal of Crystal Growth*. 1981. Vol. 52. P. 146–150.
26. Jokubavicius V., Sun J., Liu X. et al. Growth optimization and applicability of thick on-axis SiC layers using sublimation epitaxy in vacuum // *Journal of Crystal Growth*. 2016. Vol. 478. P. 159–162.
27. Burk A., Rowland L. Homoepitaxial VPE growth of SiC active layers // *Physica Status Solidi*. 1997. Vol. 202. P. 263–279.
28. Kimoto T., Itoh A., Matsunami H. Step-controlled epitaxial growth of high-quality SiC layers // *Physica Status Solidi*. 1997. Vol. 202. P. 247–262.
29. Rupp R., Makarov Y., Behner H., Wiedenhofer A. Silicon carbide epitaxy in a vertical CVD reactor: experimental results and numerical process simulation // *Physica Status Solidi*. 2005. Vol. 202. P. 281–304.
30. Landini B.E., Brandes G.R. Characteristics of homoepitaxial 4H-SiC films grown on c-axis substrates offcut towards <1100> or <1120> // *Applied Physics Letters*. 1999. Vol. 74. P. 2632–2634.
31. Kordina O., Hallin C., Henry A. et al. Growth of SiC by «Hot-Wall» CVD and HTCVD // *Physica Status Solidi*. 1997. Vol. 202. P. 321–334.

32. Henry A., Hassan J., Bergman J.P. et al. Thick silicon carbide homoepitaxial layers grown by CVD techniques // *Chemical Vapor Deposition*. 2006. Vol. 12. P. 475–482.
33. La Via F., Izzo G., Mauceri M. et al. 4H–SiC epitaxial layer growth by trichlorosilane (TCS) // *Journal of Crystal Growth*. 2008. Vol. 311. P. 107–113.
34. Hagasawa H., Yagi K., Kawahara T. et al. Hetero- and homo-epitaxial growth of 3C–SiC for MOS-FETs // *Microelectronic Engineering*. 2006. Vol. 83. P. 185–188.
35. Ellison A., Zhang J., Henry A., Janzén E. Epitaxial growth of SiC in a chimney CVD reactor // *Journal of Crystal Growth*. 2002. Vol. 236. P. 225–238.
36. Latha H., Udayakumar A., Prasad V. Microstructure and electrical properties of nitrogen doped 3C–SiC thin films deposited using methyltrichlorosilane // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. Vol. 29. P. 117–123.
37. Ellison A., Zhang J., Peterson J. et al. High temperature CVD growth of SiC // *Materials Science and Engineering*. 1999. Vol. 62. P. 113–120.
38. Kito Y., Makino E., Ikeda K. et al. SiC HTCVD simulation modified by sublimation etching // *Materials Science Forum*. 2006. Vol. 527–529. P. 107–110.
39. Fanton M., Snyder D., Weiland B. et al. Growth of nitrogen-doped SiC boules by halide chemical vapor deposition // *Journal of Crystal Growth*. 2006. Vol. 287. P. 359–362.
40. Сидоров Д.В., Шавнев А.А., Мелентьев А.А. Формирование карбидокремниевых покрытий методом химического газофазного осаждения (обзор). Часть 2 // *Труды ВИАМ*. 2022. № 2 (108). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-88-89.

References

1. Kablov E.N., Echin A.B., Bondarenko Yu.A. History of development of directional crystallization technology and equipment for casting blades of gas turbine engines. *Trudy VIAM*, 2020, no. 3 (87), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 18, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
2. Kablov E.N., Semenova S.N., Suleymanov R.R., Chaykun A.M. Prospects for the use of ethylene-propylene-diene rubber as part of cold resistant rubber. *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 18, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-29-36.
3. Kablov E.N., Valueva M.I., Zelenina I.V., Khmel'nitskiy V.V., Aleksashin V.M. Carbon plastics based on benzoxazine oligomers – perspective materials. *Trudy VIAM*, 2020, no. 1 (85), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 18, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
4. She X., Huang A., Lucia O. et al. Review of silicon carbide power devices and their applications. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2017, vol. 64, pp. 8193–8205.
5. Maddi H., Yu S., Zhu S. et al. The road to a robust and affordable SiC power MOSFET technology. *Energies*, 2021, vol. 14, p. 8283.
6. Harris G. Properties of silicon carbide. *INSPEC. Institution of Electrical Engineers*, 1995, p. 118.
7. Davis R., Kelner G., Shur M. et al. Thin film deposition and microelectronic and optoelectronic device fabrication and characterization in monocrystalline alpha and beta silicon carbide. *Proceedings of the IEEE*, 1991, vol. 79, pp. 677–701.
8. Kimoto T. Material science and device physics in SiC technology for high-voltage power devices. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 54, p. 040103.
9. Cooper J., Agarwal A. SiC Power-Switching Devices – The Second Electronics Revolution? *Proceedings of the IEEE*, 2002, vol. 90, pp. 956–968.
10. Pensl G., Clobanu F., Frank T. et al. SiC material properties. *International Journal of High Speed Electronics and Systems*, 2005, vol. 4, pp. 705–745.
11. Bechstedt F., Käckell P., Zywiets A. et al. Polytypism and Properties of Silicon Carbide. *Physica Status Solidi*, 1997, vol. 202, pp. 35–62.
12. Powell A., Rowland L. SiC Materials – progress, status, and potential roadblocks. *Proceedings of the IEEE*, 2002, vol. 90, pp. 942–955.

13. Elasser A., Chow T. Silicon carbide benefits and advantages for power electronics circuits and systems. *Proceedings of the IEEE*, 2002, vol. 90, pp. 969–986.
14. Friedrichs P. Silicon carbide power-device products – Status and upcoming challenges with a special attention to traditional, nonmilitary industrial applications. *Physica Status Solidi*, 2008, vol. 245, pp. 1232–1238.
15. Liu L., Wu J., Ren N. 1200-V 4H-SiC merged p-i-n Schottky diodes with high avalanche capability. *IEEE Transactions on Electron*, 2020, vol. 67, pp. 3679–3684.
16. Li P., Guo J., Lin Z. A Power MOSFET with P-base Schottky diode and built-in channel diode for fast reverse recovery. *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, 2021, vol. 9, pp. 300–305.
17. Rodriguez G.A., Gill L., Mueller J.A. Cascaded SiC JFET topology for high-voltage solid-state circuit breaker applications. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2022, vol. 59, pp. 2326–2339.
18. Agamy M., Tao F., Elasser A. High speed medium voltage SiC thyristors for pulse power applications. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2021, vol. 57, pp. 3812–3821.
19. Hofmann D., Muller M. Prospects of the use of liquid phase techniques for the growth of bulk silicon carbide crystals. *Materials Science and Engineering*, 1999, vol. 61, pp. 29–39.
20. Syväjärvi M., Yakimova R., Radamson H.H. et al. Liquid phase epitaxial growth of SiC. *Journal of Crystal Growth*, 1999, vol. 197, pp. 147–154.
21. Kamei K., Kusunoki K., Yashiro N. et al. Solution growth of single crystalline 6H, 4H-SiC using Si-Ti-C melt. *Journal of Crystal Growth*, 2009, vol. 311, pp. 855–858.
22. Yamamoto Y., Harada S., Seki K. et al. High-efficiency conversion of threading screw dislocations in 4H-SiC by solution growth. *Applied Physics Express*, 2012, vol. 5, pp. 5501–5504.
23. Danno K., Shirai T., Seki A. et al. Solution growth on 4H-SiC (1100) for lowering density of threading dislocations. *Presented at 15th International Conference on Defects Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors*. Warsaw, 2013, p. 235.
24. Lely J. Darstellung voneinkristallen von silicium carbide und beherrschung von art und menge der eingebauten verunreinigungen. *Berichte der deuchen keramischen gesellschaft*, 1955, vol. 32, pp. 229–236.
25. Tairov Y., Tsvetkov V. General principles of growing large-size single crystals of various silicon carbide polytypes. *Journal of Crystal Growth*, 1981, vol. 52, pp. 146–150.
26. Jokubavicius V., Sun J., Liu X. et al. Growth optimization and applicability of thick on-axis SiC layers using sublimation epitaxy in vacuum. *Journal of Crystal Growth*, 2016, vol. 478, pp. 159–162.
27. Burk A., Rowland L. Homoepitaxial VPE growth of SiC active layers. *Physica Status Solidi*, 1997, vol. 202, pp. 263–279.
28. Kimoto T., Itoh A., Matsunami H. Step-controlled epitaxial growth of high-quality SiC layers. *Physica Status Solidi*, 1997, vol. 202, pp. 247–262.
29. Rupp R., Makarov Y., Behner H., Wiedenhofer A. Silicon carbide epitaxy in a vertical CVD reactor: experimental results and numerical process simulation. *Physica Status Solidi*, 2005, vol. 202, pp. 281–304.
30. Landini B.E., Brandes G.R. Characteristics of homoepitaxial 4H-SiC films grown on c-axis substrates offcut towards <1100> or <1120>. *Applied Physics Letters*, 1999, vol. 74, pp. 2632–2634.
31. Kordina O., Hallin C., Henry A. et al. Growth of SiC by «Hot-Wall» CVD and HTCVD. *Physica Status Solidi*, 1997, vol. 202, pp. 321–334.
32. Henry A., Hassan J., Bergman J.P. et al. Thick silicon carbide homoepitaxial layers grown by CVD techniques. *Chemical Vapor Deposition*, 2006, vol. 12, pp. 475–482.
33. La Via F., Izzo G., Mauceri M. et al. 4H-SiC epitaxial layer growth by trichlorosilane (TCS). *Journal of Crystal Growth*, 2008, vol. 311, pp. 107–113.
34. Hagasawa H., Yagi K., Kawahara T. et al. Hetero- and homo-epitaxial growth of 3C-SiC for MOS-FETs. *Microelectronic Engineering*, 2006, vol. 83, pp. 185–188.
35. Ellison A., Zhang J., Henry A., Janzén E. Epitaxial growth of SiC in a chimney CVD reactor. *Journal of Crystal Growth*, 2002, vol. 236, pp. 225–238.

36. Latha H., Udayakumar A., Prasad V. Microstructure and electrical properties of nitrogen doped 3C-SiC thin films deposited using methyltrichlorosilane. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, vol. 29, pp. 117–123.
37. Ellison A., Zhang J., Peterson J. et al. High temperature CVD growth of SiC. *Materials Science and Engineering*, 1999, vol. 62, pp. 113–120.
38. Kito Y., Makino E., Ikeda K. et al. SiC HTCVD simulation modified by sublimation etching. *Materials Science Forum*, 2006, vol. 527–529, pp. 107–110.
39. Fanton M., Snyder D., Weiland B. et al. Growth of nitrogen-doped SiC boules by halide chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 2006, vol. 287, pp. 359–362.
40. Sidorov D.V., Shavnev A.A., Melentev A.A. Formation of silicon carbide coatings by chemical vapor deposition (review). Part 2. *Trudy VIAM*, 2022, no. 2 (108), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 18, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-88-89.

Информация об авторах

Сидоров Денис Викторович, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Грунин Алексей Александрович, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Шавнев Андрей Александрович, заместитель начальника Научно-исследовательского отделения, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Denis V. Sidorov, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Aleksey A. Grunin, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Andrey A. Schavnev, Deputy Head of Scientific-Research Bureau, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 13.02.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 19.02.2024.

The article was submitted 13.02.2024; approved and accepted for publication after reviewing 19.02.2024.