

物理气相传输(PVT)法生长碳化硅的 晶体形态热应力分析

史永贵, 戴培贇, 杨建锋, 刘光亮

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 利用有限元方法对物理气相传输(PVT)法生长碳化硅晶体过程中出现的 3 种典型生长形态进行了热应力分析. 结果表明: 在 3 种晶体生长形态中, 热应力最大值都出现在晶体与石墨坩埚盖接触区域; 平面型生长形态中温度场及相应的热应变场和等效应力场分布均比较均匀; 凸面型和凹面型生长形态的温度场及相应的热应变场和等效应力场分布均变化较大, 而且在凸面型的中间区域和凹面型的边缘区域也存在较大的应力值. 因此, 为提高晶体质量, 提出在石墨坩埚盖上沉积或反应生成碳化硅过渡层来减小热应力的改良方法, 同时调整碳化硅晶体生长系统, 尽量保证碳化硅晶体的平面型生长形态.

关键词: 物理气相传输(PVT); 碳化硅单晶; 热应力; 有限元

中图分类号: TN304.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2011)01-0117-05

Thermal Stress Analysis of Crystal Morphology in Growth of Silicon Carbide Bulk Crystal by PVT Method

SHI Yonggui, DAI Peiyun, YANG Jianfeng, LIU Guangliang

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Three kinds of classical growth morphologies appearing in the physical vapor transport (PVT) growth process of silicon carbide bulk crystal are analyzed with regard to thermal stress by finite elements method. The results indicate that the maximum of thermal stress is located in the adjacent region of the silicon carbide and the graphite crucible lid. The distributions of the temperature field, and the corresponding thermal strain field and equivalent stress field get more homogenous in the flat growth morphology than that in the concave and convex growth morphology. And stress concentration appears at the center of the concave growth morphology and at the margin of the convex growth morphology. For improving the crystal quality, transition layer of silicon carbide formed by deposition or reaction on the graphite crucible lid is suggested to reduce the thermal stress, and the growth system of SiC crystal should be modified to maintain crystal growth in the flat morphology.

Keywords: physical vapor transport (PVT); silicon carbide bulk crystal; thermal stress; finite element method

作为第三代半导体材料(即宽禁带半导体)的杰出代表, 碳化硅材料具有大禁带宽度(大于 2.3 eV)、高饱和电子漂移速度(大于 2.0×10^7 cm/s)、高临界击穿场强(大于 2.1×10^6 V/cm)和高

收稿日期: 2010-06-24. 作者简介: 史永贵(1982—), 男, 博士生; 杨建锋(联系人), 男, 教授, 博士生导师. 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50672073).

网络出版时间: 2010-10-19 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/61-1069_t.20101019.2058.009.html

热导率($4.9 \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$)等优异的物理性质,同时拥有化学稳定性高及抗辐射等化学性质. 这些特殊的物理、化学性质使得碳化硅材料在高温、高频、高功率、抗腐蚀、抗辐射器件以及短波长发光和光电集成器件等方面具有广阔的应用前景^[1-5].

然而,尽管碳化硅具有如此优异的物理、化学性质,但是它并没有得到广泛的应用,其主要原因是生长得到的碳化硅晶体难以满足器件对其质量及尺寸的要求,而且生长成本高昂. 目前制备碳化硅单晶的最成功的方法是物理气相传输法(physical vapor transport method, 简称 PVT 法)^[6],其基本原理是将碳化硅粉末加热到 $2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,高温升华后气相成分在浓度梯度的作用下进行物质传输,最后在温度较低的碳化硅籽晶表面重结晶,促使晶体长大. 然而,碳化硅在此工艺下的典型生长速度却只有 0.1 mm/h ,而且生长得到的碳化硅晶体内含大量的缺陷,如位错、微管、镶嵌物、层错、六角空洞以及小角度晶界等,这些缺陷的存在严重影响晶体质量,制约其优异性能的发挥^[7]. 因此,研究 PVT 法生长碳化硅单晶过程中缺陷的形成原因,对降低缺陷密度、提高晶体质量具有非常重要的意义. 许多研究者认为^[8-10],PVT 法生长碳化硅单晶过程中的热应力在位错增殖过程中扮演着重要角色. 不过,由于碳化硅的生长条件非常苛刻,很难对其进行原位观察测量,所以缺乏 PVT 法生长过程中晶体的温度场分布及热应力分布的相应数据,给优化晶体生长工艺出了难题.

随着计算模拟技术的飞速发展,对碳化硅晶体生长过程进行数值模拟成为优化生长工艺的一种重要手段. Geiser 等人^[11]利用 WIAS-HiTNIHS 对 PVT 法生长碳化硅过程中生长体系的整体温度场分布进行了数值模拟,Bogdanov 等人^[12]借助模拟软件 Virtual Reactor 研究并优化了碳化硅的生长体系及生长工艺. Böttcher 等人^[10]在模拟计算得到体系整体温度场分布的基础上,分析了沿 c 轴方向生长的 SiC 晶体中的应力分布. 尽管人们对碳化硅晶体生长已经进行了大量的模拟研究,但是关于晶体生长形态与热应力关系的研究仍然比较缺乏,而且现有的关于晶体内部热应力的数值模拟的边界条件多是在整体体系模拟的基础上得到的,计算结果的可信度不高. 本文根据不同晶体生长形态的条件要求,直接加载获得不同晶体生长形态的热边界条件,借助有限元分析软件 Ansys 对沿 c 轴方向生长的不同生长形态 6H-SiC 晶体在高温下的热应力场

分布进行分析,研究了晶体生长形态与应力场分布的对应关系,以期优化生长条件提供依据.

1 基本假设

PVT 法生长碳化硅所需的 $2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上高温通常利用中频感应加热三高石墨坩埚获得,加热频率、功率、坩埚尺寸与形状、坩埚与感应线圈的相对位置^[7]以及籽晶与原料间距等都会对晶体的生长产生重要影响. 因此,为集中讨论晶体生长形态对热应力分布的影响,本文取石墨坩埚盖及黏附在其上的 6H-SiC 晶体作为研究对象,并进行如下假设.

(1)输入体系的热量等于体系通过热传输输出的热量,即碳化硅生长体系处于热平衡状态,分析模型为稳态热应力分析模型.

(2)温度梯度是碳化硅晶体生长的基本驱动力,温度梯度最大处(即籽晶表面温度最低处)生长驱动力最大,生长速度最快,晶体生长形态是等值温度面的反映. 因此,假设生长晶体的生长表面温度相同.

(3)高温下石墨的热导率与碳化硅的热导率几乎相同,在较小的范围内可以认为与石墨坩埚内壁接触处的碳化硅晶体边界无热量交换,即假设为绝热边界.

生长碳化硅晶体的坩埚体系及 3 种典型的晶体生长形态(分别是平面型、凸面型及凹面型生长形态,生长方向为六方晶系的 c 轴)如图 1 所示.

2 计算的数学模型及材料参数的确定

由图 1a 所示的生长碳化硅晶体的坩埚体系可知,在高温下能量由坩埚内壁辐射到碳化硅晶体生长表面,再通过热传导的方式传出体系. 根据假设可以把辐射到晶体表面的能量看作是维持晶体内部温度梯度的前提条件,而将稳定的温度作为边界条件加载到分析模型上,材料内部的温度场分布以及加载在有限元模型上的相对温度值决定了材料内部温度梯度的大小.

对于二维稳态热分析,材料内部热传导方程为

$$K \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + K \frac{\partial^2 T}{\partial Y^2} = 0 \quad (1)$$

式中: K 为材料的热导率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. 这里石墨和碳化硅晶体的热导率取温度为 $2\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时对应的热导率,根据文献^[13]中的计算方法,分别得到相应的热导率为 $K_{\text{C}} = 23.123 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 和 $K_{\text{SiC}} = 25.694 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. 在较小的温度范围内,将热导率取为不随温度变化的常数.

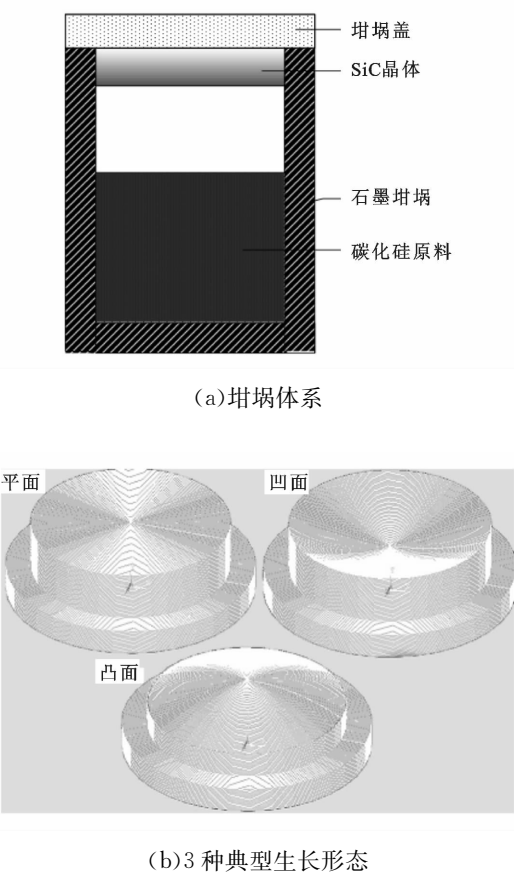


图 1 生长碳化硅晶体的坩埚体系及 3 种典型生长形态

热应力是由温度梯度引起的. 通过求解方程 (1), 可得到碳化硅晶体中的温度场, 然后将该温度场作为温度载荷加载到分析模型中, 求解方程 (2) 得到有限元模型中有限元单元的位移矩阵 ϵ , 再利用虎克定律求解热应力的有限元方程 (3), 即可得到晶体中的热应力分布矩阵 σ .

$$\epsilon_{ij} = \alpha(t - T_{ref}) \tag{2}$$

$$\sigma_{ij} = E \epsilon_{ij} \tag{3}$$

式中: E 为杨氏模量; ϵ_{ij} 为热应变; α 为线膨胀系数; T_{ref} 为参考温度.

3 有限元模型的建立及求解过程

分析过程采用间接热-结构耦合分析方法. 根据

分析模型的轴对称性, 选取热分析单元类型为 Thermal Solid-Quad 4node 55, 在 Options 选项中的单元特性 K3 中选取 Axisymmetric. 由于缺乏材料各向异性性质的数据, 在分析过程中材料属性按表 1 进行各向同性定义. 利用 Ansys 的建模工具分别取平面型、凹面型及凸面型生长形态的纵切面的 1/2 建立实体模型, 定义有限元网格边长为 0.25 mm, 划分网格, 建立分析用的有限元模型, 如图 2 所示. 然后, 加载温度边界条件进行热分析, 得到热分析结果文件, 命名为 thermal-result. rth. 最后, 进入前处理器, 转换单元类型为结构分析单元 plane 182, 在 Option 选项中的单元特性 K3 选项选取 Axisymmetric. 删除温度载荷, 加载热分析结果文件 thermal-result. rth 作为结构的温度载荷, 分别求解得到 3 种有限元模型的热应变及热应力结果.

表 1 碳化硅与石墨的材料性质^[13-15]

材料	$K/W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	E/GPa	ν	$\alpha/\mu m \cdot K^{-1}$
碳化硅晶体	25.694	300	0.3	5.4
石墨坩埚盖	23.123	10	0.3	16

4 结果与分析

对 3 种有限元模型分别加载 2 493~2 513 K 的温度边界条件(相当于 20 °C 的温度梯度边界条件)进行分析, 得到温度场与等效应力场分布, 见图 3 (等效应力场与热应变变形场显示在同一图片中). 从图中可以看出, 平面生长形态中温度场及相应的热应变场和等效应力场分布均比较均匀, 晶体中大部分区域的热应力值较小且变化平缓, 等效应力最大值出现在籽晶与坩埚盖接触处, 而在凸面型和凹面型生长形态中, 晶体中的温度场及相应的热应变场和等效应力场分布变化均比较大, 同时, 除了籽晶与坩埚盖接触处具有最大的热应力分布外, 在凸面型的中间区域和凹面型的边缘区域也存在较大的应力值, 应力值较大的区域分布比较广泛.

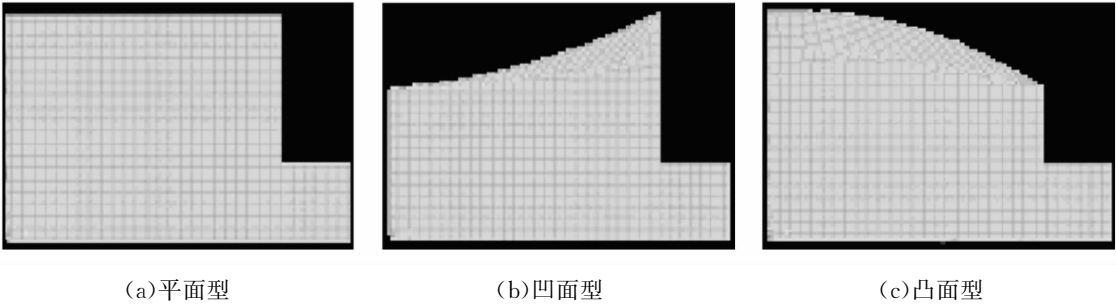
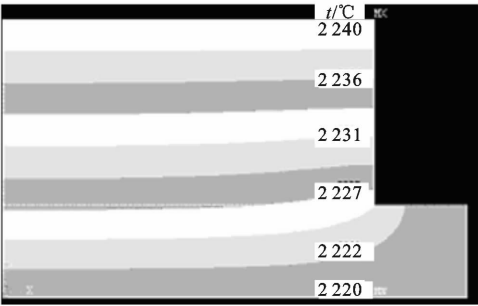
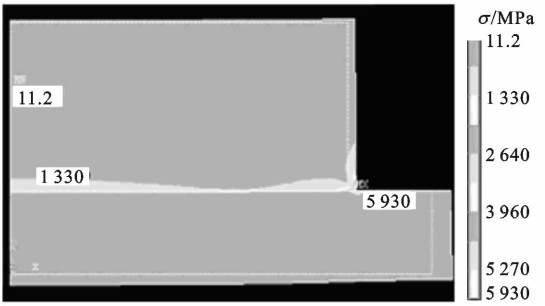


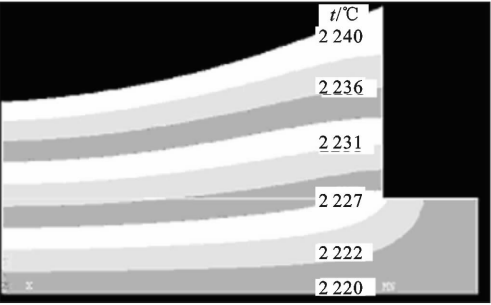
图 2 3 种典型晶体生长形态的有限元分析模型



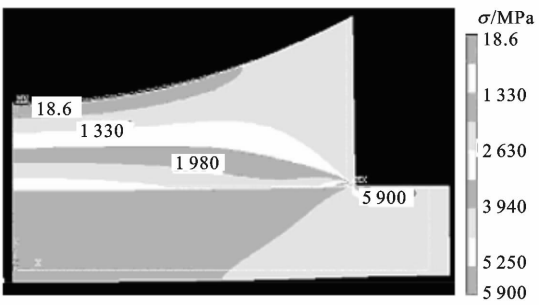
(a)平面形态中的温度场



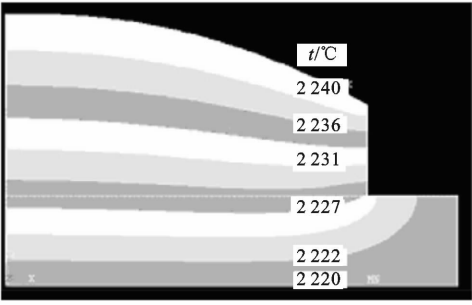
(b)平面形态中的应力应变场



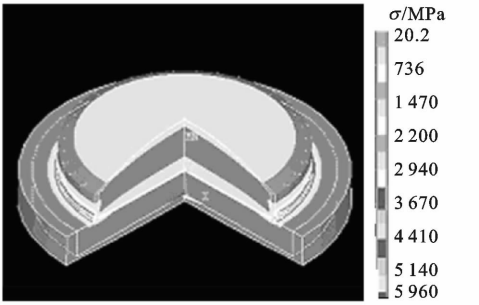
(c)凹面形态中的温度场



(d)凹面形态中的应力应变场



(e)凸面形态中的温度场



(f)凸面形态中的应力应变场

图 3 3 种生长形态晶体内部的温度场、变形场及应力场分布

文献 [9-10,16-17] 认为,高温下碳化硅晶体滑移系启动的临界值将大幅下降. 晶体滑移系的滑动是晶体中的缺陷特别是位错产生与增殖的重要原因,因此从热应力分析结果中可以推知,在晶体与坩埚盖接触处缺陷密度最大,这与实验观察得到的结果是一致的,而石墨与碳化硅的材料性质存在的巨大差异(如石墨的热膨胀系数是碳化硅的 3 倍,而杨氏模量却只有碳化硅的 1/30)是产生这一结果的根本原因. 因此,提高晶体质量的一个重要途径就是缩小籽晶与坩埚盖的材料性质差异. 例如,可以在石墨坩埚盖上通过 CVD 或碳热反应形成碳化硅过渡层,以减小接触面两侧材料性质的差异,降低该区域内的热应力,提高晶体质量.

在 3 种晶体生长形态中,平面型生长形态是最优的生长形态,除了在晶体生长的初始阶段有较大

的缺陷密度外,生长得到的大部分碳化硅晶体具有较高的晶体质量,而凹面型和凸面型生长模式下得到的晶体除了在晶体与石墨坩埚盖接触处具有较多的缺陷外,在凹面型的边缘和凸面型的中心区域往往容易产生缺陷. 缺陷的产生不仅会造成晶体质量的下降,而且有可能引起多晶和异型的生长,导致单晶生长的失败. 所以,在 PVT 法生长碳化硅晶体的过程中,应调整生长系统的各个部分,尽量使坩埚内的温度场平直,保持碳化硅的平面型生长模式,避免凹面型和凸面型生长形态的出现.

值得一提的是,计算过程中采用了晶体各向同性的处理方法,而实际的 6H-SiC 是各向异性的,这会对计算结果产生一定的影响. 例如,文献[14]提供的 6H-SiC 的 a 轴和 c 轴在 1 550 K 时的线膨胀系数分别为 4.8 和 5.4 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$,利用式(2)、式(3)进行

热应力计算时,会得到 SiC 晶体的径向应力值为轴向应力值的 1.125 倍.当晶体内部温度梯度较大时,径向应力与轴向应力的实际值相差会很大,对于凸面型生长的晶体,这可能会导致晶体中间区域形成裂纹或空洞,甚至导致晶体开裂.不过,6H-SiC 的滑移系是 $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$,沿 c 轴在(0001)晶面具有 6 次旋转对称性,可以最大程度地降低实际晶体各向异性带来的影响.因此,本文对沿 c 轴方向生长的 6H-SiC 进行的热应力模拟计算仍然可以较真实地反映晶体内部的热应力分布,从而指导晶体生长条件的优化.

5 结 论

本文利用 Ansys 有限元分析软件对 PVT 法生长过程中容易出现的 3 种典型晶体生长形态进行了热应力分析.通过对模拟结果的分析发现:热应力的最大值出现在籽晶与石墨坩埚盖的接触区域;在 3 种晶体生长形态中,平面型是获得优质碳化硅单晶的最佳生长形态.根据分析结果提出了相应的改善意见:①在石墨盖上通过 CVD 或碳热反应形成碳化硅过渡层,以减小接触面两侧材料性质的差异,提高晶体质量;②调整 PVT 法生长碳化硅晶体的生长系统,让坩埚内的温度等值面尽量保持平直,以保证碳化硅晶体的平面型生长形态.

参考文献:

- [1] 杨银堂,高洪福,温浩宇.碳化硅半导体技术新进展[J].西安电子科技大学学报,1998,25(4): 86-90.
YANG Yin-tang, GAO Hong-fu, WEN Hao-yu. The recent process of silicon carbide semiconductor technology [J]. Journal of Xidian University, 1998, 25(4): 86-90.
- [2] WEITZEL C E. Silicon carbide high frequency devices [J]. Mater Sci Forum, 1998, 907: 264-268.
- [3] JENNY J R, MÜLLER S G, POWELL A, et al. High purity semi-insulating 4H-SiC grown by the seeded-sublimation method [J]. Journal of Electronic Material, 2002, 31(5): 366-369.
- [4] 陈治明,王建农.半导体器件材料物理学基础[M].北京:科学出版社,2003: 360-361.
- [5] 刘喆,徐现刚.SiC 单晶生长[J].材料科学与工程学报,2003, 21(2): 274-278.
LIU Zhe, XU Xian-gang. Growth of bulk SiC [J]. Journal of Material Science and Engineering, 2003, 21(2): 274-278.
- [6] 张群社,陈治明.感应加热线圈对 PVT 法生长大直 SiC 晶体的影响[J].西安理工大学学报,2007,23(1): 83-86.
ZHANG Qun-she, CHEN Zhi-ming. The effect of inductive coil on the large-size SiC crystal growth by PVT method [J]. Journal of Xi'an University of Technology, 2007, 23(1): 83-86.
- [7] 王英民,宁丽娜,彭燕,等.6H-SiC 成核表面形貌与缺陷产生的研究[J].人工晶体学报,2009, 38(1): 7-10.
WANG Ying-min, NING Li-na, PENG Yan, et al. Analysis on surface morphology and defect generation at the initial stages of 6H-SiC sublimation growth [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2009, 38(1): 7-10.
- [8] BAKIN A S, DOROZHNIKIN S I, LEBEDEV A O, et al. Stress and misoriented area formation under large silicon carbide boule growth [J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 198/199(2): 1015-1018.
- [9] MA R-H, ZHANG H, HA S, et al. Integrated process modeling and experimental validation of silicon carbide sublimation growth [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 252(4): 523-537.
- [10] BÖTTCHER K, CLIFFE K A. Three-dimensional thermal stresses in on-axis grown SiC crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 284(3/4): 425-433.
- [11] GEISER J, KLEIN O, PHILIP P. Numerical simulation of temperature fields during the sublimation growth of SiC single crystals, using WIAS-HITNIHS [J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 303(1): 352-356.
- [12] BOGDANOV M V, GALYUKOV A O, KARPOV S Y, et al. Virtual reactor as a new tool for modeling and optimization of SiC bulk crystal growth [J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 225(2/4): 307-311.
- [13] KLEIN O, PHILIP P, SPREKELS J, et al. Radiation and convection-driven transient heat transfer during sublimation growth of silicon carbide single crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 222(4): 832-851.
- [14] 郝跃,彭军,杨银堂.碳化硅宽带隙半导体技术[M].北京:科学出版社,2000: 269-271.
- [15] 沈曾民.新型碳材料[M].北京:化学工业出版社,2003: 40-42.
- [16] BOLEY B, WEINER J. Theory of thermal stresses [M]. New York, USA: Wiley, 1960.
- [17] SUDARSHAN T S, MAXIMENKO S I. Bulk growth of single crystal silicon carbide [J]. Microelectronic Engineering, 2006, 83(1): 155-159.

(编辑 葛赵青)