

Tymoteusz CIUK¹, Wawrzyniec KASZUB¹, Kinga KOŚCIEWICZ¹, Dariusz CZOŁAK¹, Artur DOBROWOLSKI¹, Jakub JAGIEŁŁO¹, Adrianna CHAMRYGA¹, Rafał BUDZICH¹, Beata STAŃCZYK¹, Krystyna PRZYBOROWSKA¹, Anna HARMASZ¹, Krzysztof GÓRA¹, Andrzej KOZŁOWSKI¹, Paweł Piotr MICHAŁOWSKI¹, Paweł CIEPIELEWSKI¹, Iwona JÓŻWIK¹, Dominika TEKLIŃSKA¹, Emil TYMICKI¹, Roman KOZŁOWSKI¹, Michał KOZUBAL¹, Paweł KAMIŃSKI¹

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych (1)

doi:10.15199/48.2019.09.32

Homoepitaksja węgla krzemu dla przyrządów mocy w Sieci Badawczej Łukasiewicz - ITME

Streszczenie. Sieć Badawcza Łukasiewicz – ITME posiada wieloletnie doświadczenie w homoepitaksji warstw węgla krzemu na przewodzących podłożach 4H-SiC o średnicy do 3 cali. Technologia wzrostu obejmuje warstwy nieintencjonalnie domieszkowane, warstwy typu „n” oraz warstwy typu „p”. Koncentracja powierzchniowa defektów wynosi $\sim 7000 \text{ cm}^{-2}$ dla przypadku podłoża odchylonego o 4° od płaszczyzny (0001) w kierunku [11-20]. Nowoczesne wyposażenie laboratoryjne pozwala na kompleksową charakteryzację w oparciu o techniki AFM, SEM, SIMS, DLTS, spektroskopię Ramana oraz pomiar charakterystyk I-V i C-V.

Abstract. Lukasiewicz Research Network – ITME has had many years of experience in silicon carbide homoepitaxy on conducting up to 3-in 4H-SiC substrates. The growth technology covers unintentionally doped layers, n-type layers and p-type layers. Surface etched pit density is below 7000 cm^{-2} for a substrate that is 4° off-axis from the (0001) plane towards the [11-20] direction. Modern laboratory equipment allows for a comprehensive characterisation based on AFM, SEM, SIMS, DLTS, Raman spectroscopy, and I-V and C-V measurements. (*Silicon Carbide Homoepitaxy for Power Devices at Lukasiewicz Research Network – ITME*).

Słowa kluczowe: węgiel krzemu, homoepitaksja, przyrządy mocy

Keywords: silicon carbide, homoepitaxy, power devices

Wstęp

W porównaniu z krzemem, dotychczas najpowszechniej stosowanym materiałem w technologii przyrządów półprzewodnikowych, węgiel krzemu, a w szczególności polityp 4H-SiC, charakteryzuje się 10-krotnie większą wytrzymałością na przebicie, 3-krotnie szerszą przerwą energetyczną i 3-krotnie wyższą przewodnością cieplną. Właściwości te umożliwiają wytwarzanie przyrządów o blokującym napięciu wstecznym przekraczającym 600 V przy ponad 100-krotnie niższej rezystancji szeregowej na jednostkę powierzchni struktury niż w technologii krzemowej. Diody Schottky’ego wykonane z węgla krzemu znajdują zastosowanie w układach zasilaczy awaryjnych UPS, sprzęcie AGD (600 – 650 V), falownikach instalacji fotowoltaicznych (650 – 1200 V), pojazdach elektrycznych i stacjach ładowania (600 – 1200 V), urządzeniach automatyki i sterowania (600 – 1200 V), urządzeniach do oświetlenia dużych obiektów (600 – 1200 V), urządzeniach do wytwarzania, rozdziału, przekształcania, magazynowania i przesyłu energii elektrycznej ($>1700 \text{ V}$), turbinach wiatrowych ($>1700 \text{ V}$), pojazdach szynowych ($>1700 \text{ V}$) oraz w urządzeniach hutniczych ($>1700 \text{ V}$). Do czołowych europejskich, amerykańskich i japońskich producentów przyrządów mocy z węgla krzemu można zaliczyć następujące firmy: Infineon, Cree/Wolfspeed, STMicroelectronics, UnitedSiC, Global Power Technologies Group, GeneSiC, Toshiba, ROHM, ON Semiconductor, Nexperia. Według dokumentu *Yole 2017 Power SiC Report*^[1] wartość rynku półprzewodnikowych przyrządów mocy opartych o węgiel krzemu wyniesie w 2022 roku ponad 1 mld dolarów amerykańskich.

Sieć Badawcza Łukasiewicz – ITME posiada wieloletnie doświadczenie w technologii wytwarzania homoepitaksjalnych warstw węgla krzemu metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej na podłożach 4H-SiC(0001) o średnicy do 3-cali w reaktorze Epigress VP508. Technologia wzrostu obejmuje warstwy nieintencjonalnie domieszkowane azotem typu „n” o efektywnej koncentracji donorów $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, a także warstwy typu „n” domieszkowane azotem o efektywnej koncentracji donorów od 3×10^{15} do $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ oraz warstw typu „p”

domieszkowane glinem o efektywnej koncentracji akceptorów od 1×10^{16} do $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Nowoczesne wyposażenie laboratoryjne pozwala na kompleksową charakteryzację struktury krystalicznej i właściwości elektrycznych warstw epitaksjalnych SiC w oparciu o mikroskopię sił atomowych (AFM), mikroskopię skaningową (SEM), spektrometrię mas jonów wtórnych (SIMS), spektroskopię Ramana, charakterystyki pojemnościowo-napięciowe i prądowo-napięciowe oraz niestacjonarną spektroskopię głębokich poziomów defektowych (DLTS).

Homoepitaksja SiC

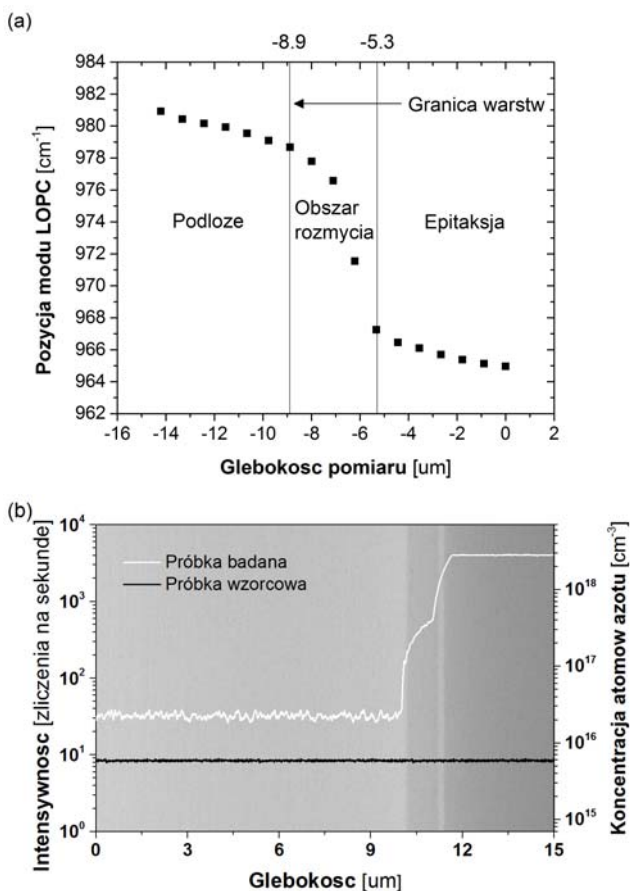
Warstwy homoepitaksjalne węgla krzemu osadzone są w temperaturze $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ na przewodzących podłożach 4H-SiC typu „n” (o koncentracji elektronów $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Wzrost warstw zachodzi na płaszczyźnie (0001), tj. o polarności krzemowej, odchylonej o 4° w kierunku [11-20]. Proces epitaksji realizowany jest w reaktorze przepływowym Epigress VP508 przy użyciu propanu i silanu będących gazami źródłowymi odpowiednio atomów węgla i krzemu oraz azotu i trimetyloglinu jako źródeł domieszki^[2-13]. Standard próbek obejmuje wymiary $10 \times 10 \text{ mm}^2$, $15 \times 15 \text{ mm}^2$ oraz pełne 3-calowe płytki. Wśród dostawców podłoży znajdują się producenci z Chin (SiCC), Niemiec (SiCrystal GmbH) oraz Stanów Zjednoczonych (Cree, Inc.). Mierzona mikroskopem sił atomowych Bruker Dimension FastScan średnia chropowatość powierzchni wynosi 4.6 nm (RMS) na powierzchni $30 \times 30 \text{ } \mu\text{m}^2$ oraz 2.6 nm (RMS) na powierzchni $5 \times 5 \text{ } \mu\text{m}^2$. Ilość defektów liniowych ujawnionych poprzez trawienie w stopionym KOH wynosi $\sim 7000 \text{ cm}^{-2}$. Nie obserwuje się mikrokanalików.

Charakteryzacja spektroskopowa

Węgiel krzemu 4H-SiC krystalizuje w strukturze wurcytu i ma kilka aktywnych modów ramanowskich. Spośród nich podłużny optyczny (LO) mod A_1 o częstotliwości $\omega_{LO} = 964 \text{ cm}^{-1}$ efektywnie sprzęga się ze swobodnymi nośnikami ładunku tworząc mod sprzężony (LOPC) o częstotliwości powiązanej z koncentracją elektronów. Opracowana została metoda bezkontaktowego pomiaru koncentracji swobodnych nośników ładunku n_e za pomocą spektrometru Renishaw inVia. W metodzie tej wykorzystywane jest promieniowanie o długości fali 532 nm emitowane przez laser Nd:YAG.

Metoda jest komplementarna do charakteryzacji elektrycznej poprzez pomiary pojemnościowe i może być stosowana dla $n_e > 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

W przypadku, gdy podłoże posiada wyraźnie wyższą koncentrację nośników swobodnych n_e niż warstwa epitaksjalna, w widmach ramanowskich obydwu obszarów uwidacznia się różnica w położeniu i szerokości linii modu LOPC. Badając profil wgłębny można określić grubość warstwy epitaksjalnej oraz poziom koncentracji n_e . Metoda ta jest nieniszcząca i wydajna czasowo. Pomiar odbywa się poprzez ogniskowanie wiązki lasera pod powierzchnią próbki z uwzględnieniem współczynnika załamania ośrodka i głębi ostrości z nim związanej. Na Rys. 1(a) zobrazowano wynik wgłębny pomiaru częstości modu LOPC w warstwie epitaksjalnej o docelowej grubości 10.5 μm . W tym wypadku metoda wskazuje grubość 8.9 μm . Różnica wynika z faktu dyfuzji atomów azotu z podłoża do warstwy epitaksjalnej oraz ograniczenia dyfrakcyjnego fali 532 nm.



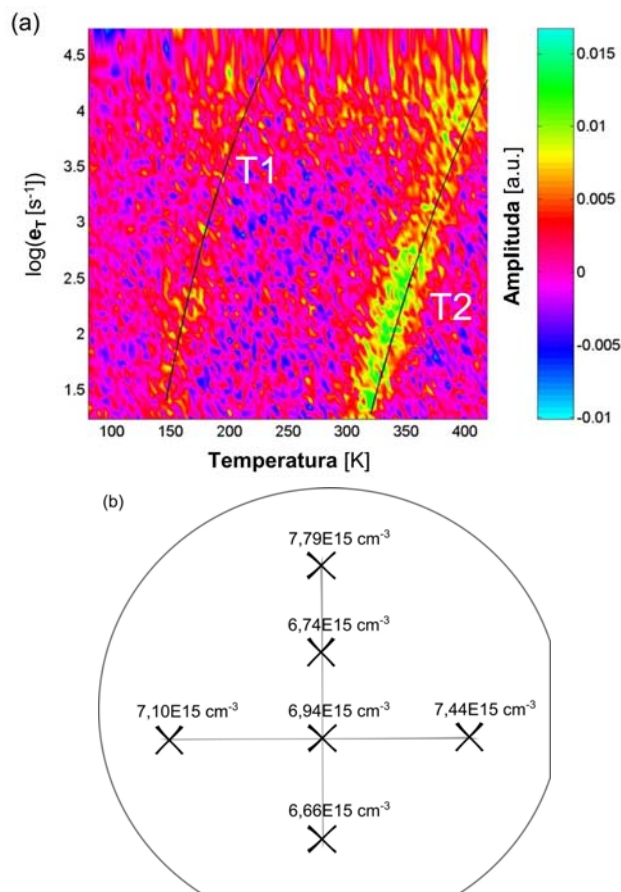
Rys. 1. (a) Profil wgłębny częstości podłużnego optycznego modu ramanowskiego sprzężonego ze swobodnymi nośnikami ładunku (LOPC) w warstwie epitaksjalnej węgla krzemu uzyskany za pomocą spektrometru Renishaw inVia. (b) Profil wgłębny zliczeń jonu $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^-$ wraz z dopasowaniem skali koncentracji atomów azotu w oparciu o próbkę referencyjną

Obecność swobodnych nośników ładunku w warstwie epitaksjalnej SiC w 300 K jest wynikiem aktywacji domieszki azotowej wprowadzonej w trakcie procesu wzrostu. Atomy azotu tworzące płytkie donory wbudowują się w węzły zajmowane przez atomy węgla (N_C). W zależności od warunków wzrostu część atomów tego pierwiastka może być zlokalizowana w nieaktywnych elektrycznie położeniach międzywęzłowych. W tym wypadku koncentracja atomów azotu N przewyższa koncentrację swobodnych elektronów. Koncentracja atomów azotu mierzona jest za pomocą spektrometru mas CAMECA SC Ultra z wykorzystaniem jonów cezu Cs^+ . Atomy azotu w postaci jonów wtórnych

tworzą klastery $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^-$. Urządzenie pozwala analizować profil wgłębny azotu w warstwie epitaksjalnej i podłożu, a granica detekcji przy znajomości wzorca kalibracyjnego wynosi $N = 7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Rys. 1(b) przedstawia profil zliczeń jonu $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^-$ w 10.5 – mikrometrowej warstwie epitaksjalnej SiC wraz z dopasowaniem skali koncentracji w oparciu o próbkę wzorcową. W tle rysunku widoczny jest obraz przełomu tej samej próbki wykonany przy pomocy mikroskopu skaningowego Hitachi SU8230.

Charakteryzacja metodami elektrycznymi

W 2019 roku i latach poprzedzających Sieć Badawcza Łukasiewicz – ITME dokonała inwestycji w nowoczesną aparaturę do procesów fotolitografii (UV400), nanoszenia warstw metalizacji metodą elektronowiązkową i rozpylania katodowego, procesów trawienia warstw półprzewodnikowych i dielektrycznych w sprzężonej indukcyjnie plazmie jonowej, suchego i mokrego utleniania węgla krzemu oraz osadzania warstw atomowych. Obecnie modernizowane jest stanowisko do pomiaru charakterystyk elektrycznych przyrządów. W laboratorium rozwijana jest zarówno technologia struktur testowych, jak i przyrządowych.



Rys. 2. (a) Prążki widmowe ilustrujące temperaturowe zależności termicznej emisji elektronów z centrów defektowych T1 (tytan) i T2 (Z1/Z2). (b) Rozrzut wartości efektywnej koncentracji donorów zmierzonych metodą pojemnościowo-napięciową dla domieszkowanej azotem homoepitaksjalnej warstwy węgla krzemu na 3-calowym przewodzącym podłożu 4H-SiC. Wzrost warstwy zachodził na płaszczyźnie (0001), tj. polarność krzemowej, odchylonej 4° w kierunku [11-20].

Zmierzone w temperaturze 300 K charakterystyki pojemnościowo-napięciowe testowych złącz Schottky'ego wytworzonych na nieintencjonalnie domieszkowanych warstwach epitaksjalnych SiC wskazują, że minimalna efektywna koncentracja donorów (tzw. tło reaktora) wynosi

$3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Z kolei analiza przebiegów relaksacyjnych pojemności warstwy ładunku przestrzennego wywołanych impulsową ($\tau = 100 \text{ }\mu\text{s}$) zmianą wartości napięcia zaporowego z $U_R = -10 \text{ V}$ do $U_R = -7 \text{ V}$, a następnie ponownie do $U_R = -10 \text{ V}$, zmierzonych w zakresie temperatur od 80 K do 420 K, wskazuje na resztkową obecność atomów tytanu (energia aktywacji $E_a \approx 203 \text{ meV}$), których koncentracja wynosi $N_T = 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, oraz na występowanie punktowych defektów rodzimych Z1/Z2 (energia aktywacji $E_a \approx 670 \text{ meV}$), których koncentracja wynosi $N_T = 3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Na Rys. 2(a) przedstawiono obraz prążków widmowych otrzymanych w wyniku analizy temperaturowych zmian stałych czasowych relaksacyjnych przebiegów pojemnościowych wykonanej z pomocą procedury korelacyjnej. Linie grzbietowe tych prążków wyznaczają temperaturowe zależności szybkości termicznej emisji elektronów z centrów defektowych T1 (tytan) i T2 (Z1/Z2) [14,15].

Wartości koncentracji elektronów wyznaczone na podstawie pomiaru charakterystyk pojemnościowo-napięciowych w zakresie napięć wstecznych od $U_R = 0 \text{ V}$ do $U_R = -10 \text{ V}$ testowych złącz Schottky'ego wykonanych w warstwie epitaksjalnej pochodzącej z pojedynczego procesu na 3-calowym podłożu 4H-SiC ilustruje Rys. 2(b). Rozrzut względem wartości oczekiwanej wynoszącej $n_e = 7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ to $\pm 6 \%$. Miara rozrzutu świadczy o wysokiej jednorodności radialnego rozkładu koncentracji azotu w warstwie epitaksjalnej.

Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań wskazują, że Sieć Badawcza Łukasiewicz – ITME dysponuje zespołem badawczym, posiadającym zarówno doświadczenie technologiczne, jak i wiedzę naukową, która może być wykorzystana do budowy linii technologicznej, umożliwiającej wytwarzanie półprzewodnikowych przyrządów mocy na bazie warstw homoepitaksjalnych 4H-SiC. Warstwy te osiągają grubość 32 μm . Efektywna koncentracja donorów mieści się w przedziale od 3×10^{15} do $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, natomiast akceptorów od 1×10^{16} do $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Warto dodać, że osiągnięcia technologiczne i naukowe zespołu zyskały dobrą opinię w skali międzynarodowej, w następstwie której nawiązana została współpraca z Kwangwoon University w Korei Południowej oraz z Fraunhofer IISB Erlangen w Niemczech. Kraje te dysponują własnymi liniami technologicznymi do produkcji półprzewodnikowych przyrządów mocy na bazie SiC. Współpraca z uznanymi ośrodkami może być bardzo pomocna na etapie komercjalizacji efektów badań uzyskanych w Sieci Badawczej Łukasiewicz – ITME.

Należy także pamiętać, że przedstawione w komunikacie wyniki ilustrują jedynie wybrane obszary działalności naukowej związane z technologią przyrządów mocy z węgliku krzemu. Zakres prac jest znacznie szerszy i obejmuje projektowanie konstrukcji przyrządów, projektowanie i wytwarzanie masek chromowych do procesów fotolitografii, nanoszenie warstw dielektrycznych SiO_2 i Al_2O_3 na powierzchnię SiC, a także domieszkowanie poprzez implantację jonów. Sieć Badawcza Łukasiewicz – ITME jest otwarta na współpracę przemysłową i rozwojową, zarówno w oparciu o krajowe i unijne źródła finansowania, jak i działalność komercyjną.

Podziękowania

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach grantów TECHMATSTRATEG1/346922/4/NCBR/2017 pt. „Technologie materiałów półprzewodnikowych dla elektroniki dużych mocy i wysokich częstotliwości”, LIDER 0168/L-8/2016 pt. „Przyrządy grafenowe na węgliku krzemu

do detekcji pola magnetycznego w skrajnych warunkach temperaturowych” oraz POL-SiN IV/3/2018.

Kontakt: dr inż. Tymoteusz Ciuk, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, Tymoteusz.ciuk@itme.edu.pl; dr Wawrzyniec Kaszub, Wawrzyniec.kaszub@itme.edu.pl; dr inż. Kinga Kościewicz, Kinga.kosciewicz@itme.edu.pl; Dariusz Czolak, Dariusz.czolak@itme.edu.pl; Artur Dobrowolski, Artur.dobrowolski@itme.edu.pl; Jakub Jagiełło, jakub.jagiello@itme.edu.pl; Adrianna Chamryga, Adrianna.chamryga@itme.edu.pl; inż. Rafał Budzich, Rafal.budzich@itme.edu.pl; mgr Beata Stańczyk, Beata.stanczyk@itme.edu.pl; mgr Krystyna Przyborowska, Krystyna.przyborowska@itme.edu.pl; mgr Anna Harmasz, Anna.harmasz@itme.edu.pl; mgr inż. Krzysztof Góra, Krzysztof.gora@itme.edu.pl; mgr Andrzej Kozłowski, Andrzej.kozlowski@itme.edu.pl; dr Paweł Piotr Michałowski, Pawel.michalowski@itme.edu.pl; dr Paweł Ciepielewski, Pawel.ciepielewski@itme.edu.pl; dr Iwona Józwiak, Iwona.jozwik@itme.edu.pl; dr inż. Dominika Teklińska, Dominika.teklińska@itme.edu.pl; dr inż. Emil Tymicki, Emil.tymicki@itme.edu.pl; dr inż. Roman Kozłowski, Roman.kozlowski@itme.edu.pl; dr Michał Kozubal, Michal.kozubal@itme.edu.pl; dr hab. inż. Paweł Kamiński, Pawel.kaminski@itme.edu.pl

LITERATURA

- [1] Status of the Power Electronics Industry Report, Yole Development, (2017)
- [2] *Semiconductors Today*, 6 (1) (2011), 34 (<http://viewer.zmags.com/publication/4c2229e7#4c2229e7/35>)
- [3] Feng Z.C., *SiC Power Materials: Devices and Applications*, Springer, Germany (2004)
- [4] Strupinski W., Kościewicz K., Weyher J., Olszyna A., Effect of Substrates Thermal Etching on CVD Growth of Epitaxial Silicon Carbide Layers, *Materials Science Forum*, 600-603 (2009), 155-158
- [5] Kościewicz K., Strupinski W., Olszyna A., Comparison Between Polishing Etching of On and Off-axis C and Si-faces of 4H-SiC Wafers, *Materials Science Forum*, 615-617 (2009), 597-600
- [6] Kościewicz K., Strupinski W., Wierzchowski W., Wieteska K., Olszyna A., Polytypism Study in SiC Epilayers Using Electron Backscatter Diffraction, *Materials Science Forum* (2010), 645-648
- [7] Kościewicz K., Strupinski W., Teklińska D., Mazur K., Olszyna A., Epitaxial growth on 4H-SiC on-axis, 0.5°, 1.25°, 2°, 4°, 8° off-axis substrates – defects analysis and reduction, *Materials Science Forum*, 679-680 (2011), 95-98
- [8] Kościewicz K., Bożek R., Strupinski W., Olszyna A., Microscopic Investigation of SiC Epitaxial Layers on On-axis 4H-SiC Substrates Using Kelvin Probe Force Microscopy, *Acta Physica Polonica A*, 116 (2009), 69-71
- [9] Nishizawa S., Mercier F., Effect of nitrogen and aluminium on silicon carbide polytype stability, *Journal of Crystal Growth*, 518 (2019), 99-102
- [10] Zhao L., Wu H., A correlation study of substrate and epitaxial wafer with 4H-N type silicon carbide, *Journal of Crystal Growth*, 507 (2019), 109-112
- [11] Dhanaraj G., Dudley M., Chen Y., Ragothamachar B., Wu B., Zhang H., Epitaxial growth and characterization of silicon carbide films, *Journal of Crystal Growth*, 287 (2006), 344-348
- [12] Ferro G., Chaussende D., Tsavdaris N., Understanding Al incorporation into 4H-SiC during epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, 507 (2019), 338-343
- [13] Pedersen H., Beyer F.C., Hassan J., Henry A., Janzen E., Donor incorporation in SiC epilayers grown at high growth rate with chloride-based CVD, *Journal of Crystal Growth*, 311 (2009), 1321-1327
- [14] Kaminski P., Kozubal M., Caldwell J. D., Kew K. K., Van Mil B. L., Myers-Ward R. L., Eddy Jr. Ch. R., Gaskill K., Deep-level defects in epitaxial 4H-SiC irradiated with low-energy electrons, *Materiały Elektroniczne*, 38 (2010), nr. 3/4, 26-34
- [15] Capan I., Brodar T., Coutinho J., Ohshima T., Markevich V., Peaker A. R., Acceptor levels of the carbon vacancy in 4H-SiC: Combining Laplace deep level transient spectroscopy with density functional modelling, *Journal of Applied Physics* 124 (2018), 245701(1-10)