

УДК 536.2
EDN: OMXPRJ

PACS: 61.43.Gt+ 61.82.Fk



Свойства высокочистой шихты для производства объёмных монокристаллов карбида кремния

Д. А. Скворцов, Р. И. Сидоров, Б. Ф. Мамин, В. А. Неверов

Исследованы гранулометрические и теплофизические характеристики порошков SiC-шихты, а также ультрачистого порошка (GMF-CVD, Japan). Шихта получена методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Показано, что отечественный SiC дисперсный материал по ряду характеристик не уступает зарубежным аналогам и может с успехом применяться для промышленного производства монокристаллического SiC. По результатам исследований разработан процесс, на основе которого из синтезированных порошков выращен объёмный монокристалл SiC диаметром 100 мм.

Ключевые слова: карбид кремния, шихта, теплофизические характеристики.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-6-76-82

Введение. Актуальность проблемы

Широкозонный полупроводник – карбид кремния (SiC) – находит все большее применение в силовой и СВЧ-электронике, опто- и микроэлектронике. Уникальные свойства этого материала – большая ширина запрещенной зоны, высокая теплопроводность, стабильность электрофизических параметров в широком диапазоне температур, устойчивость к жесткому ионизирующему излучению, высокая температура Дебая – послужили импульсом развития производства компонентной базы для многих отраслей, в том числе аэрокосмической, оборонной, транспорта, систе-

мах связи и коммуникаций. Планомерный переход страны на цифровую экономику должен быть поддержан широко развитой инфраструктурой цифровых систем хранения, обработки и передачи информации с использованием продукции силовой электроники, выполненной на современной компонентной базе. В связи с этим монокристаллический SiC можно считать материалом стратегического значения, производство которого в промышленных масштабах позволит в значительной мере сократить объемы импорта готовых элементов и изделий, а также пластин для нужд силовой электроники, что в условиях экономических санкций и в рамках программы импортозамещения представляется актуальной задачей. Для ее успешного решения необходимо освоение технологий стабильного роста монокристаллов SiC определенного политипа с минимальным числом дефектов, заданной проводимостью и концентрацией легирующих примесей. Промышленное производство данного вида кристаллов представляет собой достаточно сложную технологическую задачу, связанную в первую очередь с высокими температурами роста и необходимостью поддержания заданных градиентов температуры в атмосфере инертного газа. В плане реализации

Скворцов Денис Александрович, м.н.с.

E-mail: dismos51@gmail.com

Сидоров Роман Игоревич, м.н.с.

Мамин Бари Фятыхович, с.н.с., к.т.н.

Неверов Вячеслав Александрович, с.н.с., доцент, к.ф.-м.н.

Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева.

Россия, Республика Мордовия, 430005, г. Саранск, ул. Большевикская, 68.

Статья поступила в редакцию 22 сентября 2022 г.

© Скворцов Д. А., Сидоров Р. И., Мамин Б. Ф., Неверов В. А., 2022

программы импортозамещения в электронной промышленности технология производства объемных монокристаллов SiC диаметром 100 мм разработана НИИ «Синтез и обработка монокристаллов карбида кремния» ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва» (г. Саранск, Республика Мордовия). В качестве источника SiC молекул в процессах роста кристаллов до настоящего времени использовалась высокочистая шихта импортного производства [1]. Ее высокая стоимость и ограничения на поставку в Россию, послужили причиной создания отечественной SiC-шихты, по своим параметрам не уступающей зарубежным аналогам.

В современных установках для промышленного производства объемных монокристаллов SiC, например, BaSiC-T [2], реализован метод высокотемпературной сублимации (PVT), в котором на монокристаллическую затравку конденсируется пересыщенный пар молекулярного SiC [3]. В качестве источника паров используется целенаправленно синтезированный дисперсный порошок SiC (шихта), полученный из кремния и измельченного графита [4]. Одним из эффективных методов получения SiC-шихты можно считать самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [5]. Исходные реагенты в виде порошка (в тигле) равномерно нагреваются в вакууме или инертной среде до начала экзотермической реакции во всем объеме образца. Преимуществом такой технологии получения шихты следует считать относительно небольшое время протекания СВС (1–2 часа), энергосбережение за счет экзотермической реакции синтеза, высокая чистота полученного порошка. Состав и свойства шихты, а также ее эволюция в процессе роста во многом определяют качество монокристаллов SiC. Так, на эффективность процесса сублимации может влиять ее состав, масштабы частиц дисперсного порошка, пористость засыпки в тигле [4], а также теплофизические свойства синтезированной шихты.

Цель данной работы – исследование некоторых свойств отечественной SiC-шихты,

полученной методом СВС на установках BaSiC-T, а также оценка структурных характеристик дисперсных систем, предназначенных для роста объемных монокристаллов SiC. Для решения поставленных задач проведены исследования распределения относительного числа частиц в зависимости от их линейных размеров и теплофизических характеристик порошков.

Образцы, аппаратура и методы исследований

В качестве исходного материала использовались порошки неотожженного графита (С) и ультрачистого кремния (Si). Фракционный состав порошка С: 95–99 % < 63 мкм, 80–90 % < 32 мкм; зольность – (суммарно) (Si, Al, S, Fe, Ca, Cr, Ni) < 50 ppm. Порошок Si состоит из частиц 30–400 мкм (60 %), содержит акцепторные примеси (B, Al, Sb) < 4 ppba, донорные примеси (P, As) < 4 ppba, металлы (Fe, Cu, Ni, Cr, Zn, Na) < 2 ppm. На подготовительной стадии проводился отжиг порошка С в графитовом тигле при температуре 2300 °С в вакууме в течение 8 часов для удаления металлических примесей и серы, после чего порошки отожженного С и Si смешивались в стехиометрическом соотношении 1:1 в емкости из высокочистого HDPE в течение 40 часов для получения гомогенной смеси. На первой стадии СВС осуществлялась откачка камеры до предельного вакуума ($\sim 3 \times 10^{-6}$ бар) и последующий нагрев тигля со смесью до температуры 1200–1250 °С. Вторая стадия: поддержание последней температуры в течение времени необходимого для повторного достижения предельного вакуума, напуск аргона (ОСЧ 5.5) до давления 0,8 бар при увеличении мощности нагрева. Начало реакции СВС наблюдалось при температуре 1260–1350 °С. Мощность, подводимую к тиглю увеличивали до достижения требуемой температуры выдержки. Третью стадию – стадию выдержки длительностью 2 часа проводили при различных температурах (табл. 1).

Таблица 1

Условия процессов СВС SiC-шихты

Процесс	Объем Si+C, см ³	Плотность Si+C, г/см ³	Температура начала СВС, °С	Атмосфера начала СВС	Температура выдержки, °С	Масса SiC, г
Sint-1	1538	1,106	1303	Аргон	1600	1702
Sint-2	1923	0,834	1317	Аргон	1900	1604
Sint-3	1769	0,791	1350	Аргон	1930	1400
Sint-4	1769	0,793	1299	Аргон	1950	1404
Sint-5	1769	0,791	1263	Аргон	2050	1400
Sint-6	1769	0,791	1287	Вакуум	2200	1400

В предыдущей работе [6] приведены гранулометрические характеристики, фазовый и политипный состав порошков, полученных при отработке режимов СВС. На основе полученных результатов были разработаны технологические маршруты и проведены 6 успешных циклов синтеза дисперсных порошков SiC. В табл. 1 приведены условия высокотемпературного синтеза SiC-шихты.

Исследование строения и свойств полученной шихты проводилось с использованием приборов и методов, предназначенных для измерения физико-химических характеристик дисперсных систем. Гранулометрические измерения порошка SiC проведены на анализаторе размеров частиц Shimadzu SALD-3101 [7], предназначенном для определения линейных масштабов составляющих мелкодисперсных систем в диапазоне 50 нм – 3000 мкм при диспергировании исследуемого материала в ультразвуковом поле частотой 42 кГц мощностью 40 Вт.

Теплопроводность дисперсных материалов обычно определяется группой стационарных методов [8, 9]. Однако, вследствие некоторых методических особенностей, в частности, длительного процесса измерений, ограниченного диапазона температур, эти методы не всегда приемлемы для теплофизических испытаний ряда материалов. В этом случае целесообразно измерение других теплофизических параметров, знание которых будет достаточно для описания процесса переноса тепла в сложных гетерогенных структурах. В данной работе был использован метод лазерной вспышки, который позволяет измерить теплопроводность различных материалов (твердых, жидких, зернистых) в широком интервале температур (ограниченном лишь паспортными характеристиками измеритель-

ной ячейки) в вакууме либо инертной среде [10]. Переход к теплопроводности системы достаточно прост, необходимо лишь знание плотности порошка и его удельной теплоемкости. Температуропроводность характеризует быстроту изменения температуры в нестационарных тепловых процессах. Она пропорциональна скорости распространения изотермической поверхности в исследуемом материале [11]. Необходимость определения теплопроводности обусловлена прежде всего тем, что подготовка роста объемных монокристаллов SiC включает предварительное моделирование процесса физического транспорта паров (PVT) в ростовой ячейке реактора установки [12]. Кроме того, порошкообразная шихта SiC представляет собой двухфазную систему. В таких материалах [13–15] теплофизические параметры могут достигать минимума значений при определенных соотношениях основной и примесной фаз. Поэтому процесс выравнивания температуры в такого типа структурах может протекать заметно дольше, чем в однофазных системах, что необходимо учитывать при разработке стратегии роста монокристаллов SiC с минимальным числом дефектов и оптимальной скоростью формирования кристаллической структуры. Сущность метода лазерной вспышки заключается в поглощении короткого импульса тепловой энергии в тонком слое фронтальной поверхности плоского образца, после чего в нем происходит выравнивание температуры, а ИК-детектор измеряет относительное изменение температуры на тыльной стороне образца. Для измерений использовался прибор LFA-427 [16]. Удельная теплоемкость образцов SiC-шихты, полученных методом СВС была определена с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-404F1 [17].

Результаты исследований

Дифференциальные распределения частиц по размерам шести синтезированных партий порошков, а также ультрачистой карбидокремниевой шихты импортного производства (GMF-CVD, [1]) представлены на рис. 1. Порошки образцов Sint-1 – Sint-4 состоят из частиц с размерами, лежащими в диапазоне 2,5–100 мкм (рис. 1) и близкими по значениям средних масштабов $\langle d \rangle$ (табл. 2). Порошок же Sint-5 представлен значительно более мелкими частицами, размеры которых, преимущественно, лежат в интервале 0,3–1 мкм со средним значением $\langle d \rangle \approx 0,5$ мкм.

Распределение, нормированное по числу частиц в пробе образца Sint-6, существенным образом отличается от других синтезированных нами дисперсных порошков SiC-шихты – оно носит бимодальный характер. Первый максимум распределения соответствует ~ 140 мкм, а второй – около 290 мкм (рис. 1). Возможные причины заметного разброса средних размеров частиц синтезированных порошков обсуждаются в работе [6], отметим лишь, что процесс СВС порошка Sint-6 протекал в вакууме, в то время как пять других циклов синтеза реализованы в среде аргона. Усредненное значение размеров частиц Sint-6 ~ 180 мкм.

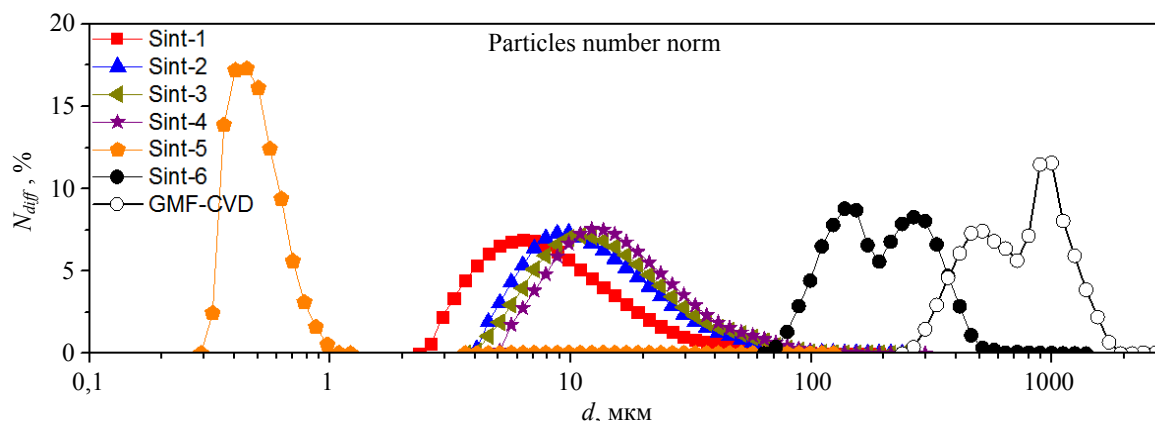


Рис. 1. Гранулометрический состав продуктов СВС SiC-шихты: распределения, нормированные по числу частиц в пробе

Таблица 2

Средние размеры частиц $\langle d \rangle$, температуропроводность a , удельная теплоемкость c_p , плотность ρ , пористость m , теплопроводность λ

Образец	Sint-1	Sint-2	Sint-3	Sint-4	Sint-5	Sint-6	GMF-CVD
$\langle d \rangle$, мкм	11,1	12,2	12,5	14,1	0,5	181,2	720
a , мм ² /с	0,105	0,111	0,094	0,090	0,064	0,103	0,121
c_p , Дж/кг·К	680	690	680	670	690	660	700
ρ , кг/м ³	860	750	710	720	710	1200	1300
m	0,73	0,77	0,78	0,78	0,78	0,63	0,60
λ , Вт/(м·К)	0,061	0,057	0,045	0,045	0,031	0,082	0,110

Гранулометрический состав импортной шихты GMF-CVD, которая представляет собой дисперсный порошок ультравысокой чистоты, полученный методом химического осаждения из газовой фазы (CVD), предназначенный для промышленного производства объемных монокристаллов SiC, представлен

на рис. 1. Аналогично синтезированному нами материалу Sint-6, распределение частиц по размеру GMF-CVD имеет бимодальный вид. Один из максимумов приходится примерно на 500 мкм, другой – на 950 мкм. При этом среднее значение $\langle d \rangle$ составляет около 720 мкм (табл. 2). Кроме средних значений размеров

частиц порошков карбида кремния $\langle d \rangle$ в табл. 2 представлены результаты измерений температуропроводности a , удельной теплоемкости c_p , насыпной плотности шихты ρ . Приведены также пористость дисперсных материалов m , а также рассчитанные значения теплопроводности. Измерения и расчеты даны для комнатной температуры.

Измеренные значения температуропроводности, удельной теплоемкости и плотности SiC-шихты использованы для расчета теплопроводности λ дисперсных систем ($\lambda = a \times c_p \times \rho$). Отметим, что теплопроводность порошков Sint-1 – Sint-5 лежит в интервале 0,031–0,082 Вт/м·К. Минимальное значение теплопроводности имеет порошок Sint-5 (0,031 Вт/м·К), в составе которого преобладают частицы размерами < 1 мкм. Порошки с бимодальным распределением частиц по размерам – Sint-6 и GMF-CVD имеют заметно большие значения теплопроводности – 0,082 Вт/м·К и 0,110 Вт/м·К, соответственно. Полученные результаты хорошо согласуются с представлениями полиструктурной модели строения зернистых материалов – увеличение размеров частиц в конечном итоге ведет к увеличению эффективной теплопроводности дисперсной системы [18].

На основе полученных в работе результатов были построены технологические маршруты роста объемных монокристаллов 4H-SiC из импортозамещающей SiC-шихты, полученной нами методом СВС. Один из таких маршрутов реализован на ростовом оборудовании ВаSiC-Т и получен объемный монокристалл SiC 4H-политипа диаметром 100 мм, рис. 2. В качестве сублимационного материала использована шихта Sint-2 с насыпной плотностью – 750 кг/м³, характеризующаяся наилучшей предсказуемостью эволюции формы и плотности засыпки в процессе роста. Процессы с использованием более плотных засыпок SiC порошков (например, Sint-6) представляют исследовательский интерес для дальнейшего развития технологии роста SiC.

Необходимо отметить, что продукт СВС не может конкурировать по общей чистоте с продуктом полученным методом CVD, однако, по отдельным «критическим» для электронных свойств SiC примесям (Al, B, P, Fe), в

перспективе, возможно массово синтезировать СВС высокочистую шихту для роста монокристаллического SiC n -типа. Широкий гранулометрический спектр получаемых порошков SiC позволяет тонко настраивать технологический маршрут роста, в том числе и в области высокоплотных засыпок.

После проведения примесного и факторного анализа структурного дизайна полученных нами SiC порошков и выращенных из них объемных монокристаллов SiC работы по импортозамещению современных полупроводниковых материалов для нужд силовой и микроэлектроники будут продолжены.

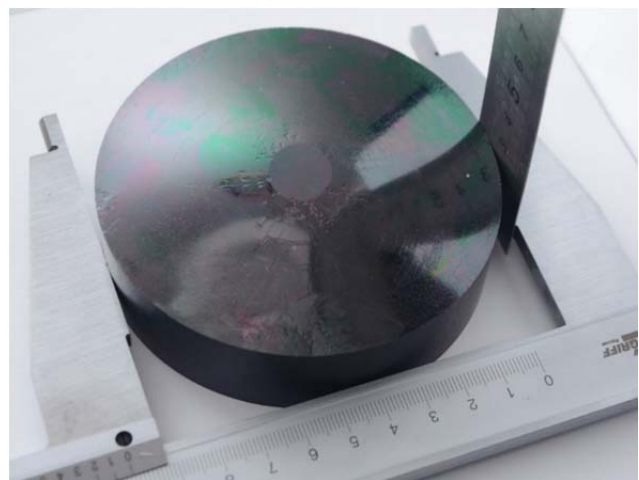


Рис. 2. Объемный монокристалл SiC, выращенный из отечественной SiC-шихты

Заключение

Производство импортозамещающего сырья – SiC-шихты, предназначенной для PVT роста объемных монокристаллов SiC, может быть успешно реализовано методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на промышленных ростовых установках ВаSiC-Т. Большинство партий синтезированных порошков имеют сходные гранулометрические характеристики, если процесс СВС протекает в среде аргона. Установлено, что в случае процесса СВС в вакууме, распределение числа частиц по размерам носит бимодальный характер, аналогичный наблюдаемому для шихты SiC импортного производства. Исследования показали, что теплофизические характеристики всех дисперсных систем (температуропроводность, удельная теплоемкость, теплопроводность),

используемые для моделирования процесса роста кристалла, имеют близкие значения. Результатом апробации одного из технологических маршрутов на основе образца Sint-2 стал успешный процесс роста объемного монокристалла $4H$ -SiC диаметром 100 мм. Таким образом, отечественная SiC-шихта на основе СВС, в перспективе, может быть использована в качестве импортозамещающего сырья для производства объемных монокристаллов SiC.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ultra-High-Purity Silicon Carbide GMF-CVD. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.rundum.co.jp/e/product/department/ceramic/index4.html>
2. BaSiC-T: новое поколение систем – кристаллы карбида кремния (SiC) для массового производства. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://1prime.ru/press_release/20131001/767293694.html
3. Лучинин В., Таиров Ю. // Современная электроника. 2009. № 7. С. 12.
4. Агеев О. А., Беляев А. Е., Болтовец Н. С., Киселев В. С., Конакова Р. В., Лебедев А. А., Миленин О. Б., Охрименко О. Б., Поляков В. В., Светличный А. М., Чередниченко Д. И. Карбид кремния: технология, свойства, применение. – Харьков: ИСМА, 2010.
5. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. // ДАН СССР. 1972. Т. 204. № 2. С. 366.
6. Неверов В. А., Мамин Б. Ф., Сидоров Р. И., Скворцов Д. А. // Прикладная физика. 2020. № 4. С. 75.
7. Лазерный анализатор размеров частиц Shimadzu SALD-3101. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.optimum-lab.ru/product/analizator-razmerov-chastic-sald-3101-lazernyj-shimadzu/>
8. Чернышева Т. И., Чернышев В. Н. Методы и средства неразрушающего контроля теплофизических свойств материалов. – М.: Машиностроение, 2001.
9. Фокин В. М., Чернышев В. Н. Неразрушающий контроль теплофизических характеристик строительных материалов. – М.: Машиностроение-1, 2004.
10. Wei Gaosheng, Zhang Xinxin, Tu Fan, Chen Kui // Int. J. Thermophys. 2006. Vol. 27. № 1. P. 235.
11. Лыков А. В. Теория теплопроводности. – М.: Высш. шк., 1967.
12. Симулятор роста кристаллов CGSim. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.str-soft.com/products/Virtual_Reactor/index.htm
13. Гладков С. О. // ЖТФ. 2008. Т. 78. № 7. С. 12.
14. Селяев В. П., Осипов А. К., Неверов В. А., Маишаев О. Г., Сидоров В. В. // Региональная архитектура и строительство. 2012. № 2. С. 5.
15. Селяев В. П., Неверов В. А., Куприяшкина Л. И. // Academia. Архитектура и строительство. 2014. № 1. С. 79.
16. Метод лазерной вспышки. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/produkty-reshenija/temperaturoprovodnost-i-teploprovodnost/lfa-427/>
17. Дифференциальный сканирующий калориметр DSC-404F1. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://granat-e.ru/dsc_404f1_pegasus.html
18. Дутьнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Справочная книга. – Л.: Энергия, 1974.

PACS: 61.43.Gt+ 61.82.Fk

Properties of high-purity charge for the production of bulk single crystals of silicon carbide

D. A. Skvortsov, R. I. Sidorov, B. F. Mamin and V. A. Neverov

Ogarev Mordovia State University
68 Bolshevistskaya st., Saransk, 430005, Russia

Received September 22, 2022

The granulometric and thermophysical characteristics of SiC charge powders, as well as imported ultrapure powder (GMF-CVD, Japan) were studied. The charge was obtained by self-propagating high-temperature synthesis. It is shown that the domestic SiC dispersed material is not inferior to foreign analogues in a number of characteristics and can be successfully used for the industrial production of SiC single-crystal. Based on the research results, a technologi-

cal route was developed and a bulk SiC single crystal with a diameter of 100 mm was grown on the basis of one of the synthesized powders.

Keywords: silicon carbide, powder, thermophysical characteristics.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-6-76-82

REFERENCES

1. Ultra-High-Purity Silicon Carbide GMF-CVD. [Electronic resource]. Access mode: <http://www.rundum.co.jp/e/product/department/ceramic/index4.html>
2. BaSiC-T: a new generation of systems – crystals of silicon carbide (SiC) for mass production. [Electronic resource]. Access Mode: https://1prime.ru/press_release/20131001/767293694.html
3. V. Luchinin and Yu. Tairov, *Modern electronics*, No. 7, 12 (2009).
4. O. A. Ageev, A. E. Belyaev, N. S. Boltovets et al., *Silicon Carbide (ISMA, Kharkov, 2010)* [in Russian].
5. A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **204** (2), 366 (1972).
6. V. A. Neverov, B. F. Mamin, R. I. Sidorov and D. A. Skvortsov, *Applied Physics*, No. 4, 74 (2020) [in Russian].
7. Laser Particle Size Analyzer Shimadzu SALD-3101. [Electronic resource]. Access Mode: <http://www.optimum-lab.ru/product/analizator-razmerov-chastic-sald-3101-lazernyj-shimadzu/>
8. T. I. Chernysheva and V. N. Chernyshev, *Methods and means of non-destructive testing of thermophysical properties of materials*. (Mashinostroenie, Moscow, 2001) [in Russian].
9. V. M. Fokin and V. N. Chernyshev, *Non-destructive testing of thermophysical characteristics of building materials*. (Mashinostroenie-1, Moscow, 2004) [in Russian].
10. Wei Gaosheng, Zhang Xinxin, Tu Fan and Chen Kui, *Int. J. Thermophys* **27**(1), 235 (2006).
11. A. V. Lykov, *Theory of thermal conductivity*. (Higher School, Moscow, 1967) [in Russian].
12. CGSim crystal growth simulator. [Electronic resource]. Access Mode: http://www.strsoft.com/products/Virtual_Reactor/index.htm
13. S. O. Gladkov, *Technical Physics* **78** (7), 12 (2008).
14. V. P. Selyaev, A. K. Osipov, V. A. Neverov, O. G. Mashtaev and V. V. Cidorov, *Regional architecture and construction*, No. 1, 5 (2012).
15. V. P. Selyaev, V. A. Neverov and L. I. Kupriyashkina, *Academia. Architecture and construction*, No. 1, 79 (2014).
16. Laser flash method. [Electronic resource]. Access Mode: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/produkty-reshenija/temperaturoprovodnost-i-teploprovodnost/lfa-427/>
17. Differential Scanning Calorimeter DSC-404F1. [Electronic resource]. Access Mode: http://granate.ru/dsc_404f1_pegasus.html
18. G. N. Dulnev and Yu. P. Zarichnyak, *Thermal conductivity of mixtures and composite materials*. Reference book (Energy, Leningrad, 1974) [in Russian].