

PVT方法下AlN烧结工艺坩埚盖处氧杂质沉积行为研究

龚加玮, 王琦琨, 雷 丹, 吴 亮

(上海大学 材料科学与工程学院 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室,
上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室, 上海 200072)

摘 要: AlN晶体中的氧杂质会严重影响晶体性能。因此,氧含量的控制一直是AlN晶体生长工艺中的热点和难点。为了减少AlN晶体中的氧杂质含量,通常在长晶之前使用粉料高温烧结工艺去除大部分的氧杂质。使用XRD及EGA等检测方法,对不同烧结工艺下AlN烧结过程中坩埚盖处的氧杂质沉积行为及其规律进行了对比研究。研究发现,使用低温(900~1 100℃)真空保温与1 500℃的氮气保护下保温相结合的方法可以极大促进氧杂质在坩埚盖处的前期沉积。在氮气保护环境下进一步提升烧结温度至2 000~2 100℃并经过一段时间的保温后,坩埚盖沉积物表面会出现黄褐色AlN结晶层,相应的检测结果表明此阶段坩埚盖处的氧杂质大量挥发,沉积过程已经基本结束。

关键词: AlN烧结; 氧杂质; 沉积行为; 晶体生长

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-5868(2018)03-0365-04

Study on Oxygen Deposition Behavior on Crucible Lid by PVT AlN Sintering Process

GONG Jiawei, WANG Qikun, LEI Dan, WU Liang

(State Key Lab. of Advanced Special Steel, Shanghai Key Lab. of Advanced Ferrometallurgy,
School of Materials Science and Engin., Shanghai University, Shanghai 200072, CHN)

Abstract: Oxygen strongly degrades the properties of AlN crystals, thus reducing oxygen concentration in AlN single crystals is a hot topic in the research of AlN crystal growth. Prior to AlN crystal growth, high-temperature sintering process is commonly employed to reduce oxygen concentration in AlN powder source. In this paper, the oxygen deposition behavior on crucible lids under different sintering conditions was investigated by the XRD analysis and EGA measurement. The results show that holding at 900~1 100℃ under vacuum together with holding at 1 500℃ under high-purity nitrogen atmosphere for several hours can greatly promote the oxygen deposition on the crucible lid at the early sintering stage. Further increasing the holding temperature to 2 000~2 100℃ under high-purity nitrogen atmosphere, the oxygen deposited on the crucible lid decreases dramatically, and a brown colored AlN crystallized layer with very low oxygen concentration will form on the deposition surface, which implies that oxygen impurity in AlN powder source was removed remarkably by combined sintering process.

Key words: AlN sintering; oxygen impurity; deposition behavior; crystal growth

0 引言

AlN单晶作为第三代半导体材料的典型代表,具有宽直接带隙(带宽6.2 eV)、高热导率、高击穿场

收稿日期:2017-11-22.

强、高电子饱和速率以及高抗辐射能力等优点,非常适合用于制作深紫外波段光电器件以及高频率、大功率和抗辐射的电子器件。但是,AlN材料良好的应用前景受限于高质量、大尺寸AlN单晶制备的困难。因此,实现高质量、大尺寸AlN单晶的制备具

有重要的意义并在世界范围内受到极大的重视。

AlN 晶体的质量极大程度上受到晶体中杂质含量的影响,尤其是氧杂质。铝元素具有很强的亲氧性,因此大部分的含铝化合物表面都存在一层自发形成的氧化/氢氧化物^[1]。实验中含铝化合物不可避免地会与空气中的氧气/水蒸气相接触,氧化/氢氧化物随之发生。含铝化合物表面氧化/氢氧化物层并不是单一的物质,而是含铝、氢和氧三种元素的复杂混合物,包括 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{AlOOH}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 及 Al_2O_3 等^[2]。即使在常温下,这些化合物也具有很低的吉布斯自由能,因而极易自发形成。氧化/氢氧化物层的厚度在常温下达到纳米量级之后,扩散速度将会急剧减小直至发生“自我限制”,因此通常认为含铝化合物表面的氧化/氢氧化物层厚度存在一个极限^[3]。研究表明 AlN 表面的杂质层可以用 AlOOH 的形式表示^[4]。当 AlN 与空气接触时,含氧杂质层会在极短的时间内形成并完成“自我限制”,而如果不将其去除就会在晶体生长的过程中严重影响 AlN 晶体质量。

为了降低 AlN 粉源中的氧杂质含量,进而提高 AlN 晶体生长质量,通常在正式长晶之前用烧结工艺将粉料提纯^[5]。烧结过程中,伴随 AlN 粉料的升华,粉料中的氧杂质及各种易挥发物就会在坩埚内部的低温处(如坩埚坩盖处)沉积,最终形成“富氧区”,从而降低粉料区的氧杂质含量。

不同工艺条件下,氧杂质的沉积行为有所差异,导致坩埚坩盖处沉积物的氧杂质含量也不同。本文使用 XRD 及 EGA 检测方法,对不同烧结工艺下的 AlN 烧结过程中坩埚坩盖处的氧杂质沉积行为及其规律进行了对比研究,以便进一步优化烧结工艺。

1 实验

本文工艺实验均采用自主设计的钨系统中频感应加热气相沉积炉^[6],实验装置示意图如图 1 所示。整个炉体内主要结构均由高纯钨材料制成,且在实

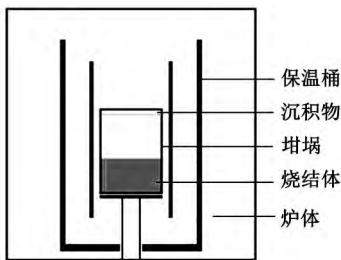


图 1 实验装置示意图

验过程中炉体内部处在真空或高纯氮气(99.999%)保护下,可以有效地避免实验中杂质的二次引入。

实验原料均采用某公司提供的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的高纯 AlN 粉料,具体规格如表 1 所示。实验中将原料分为 A、B 两组各 100 g,以不同的工艺进行烧结试验,工艺曲线如图 2 所示。

表 1 AlN 原料规格

实验原料	分析结果
O/w%	1.2
C/w%	0.07
Fe/ppm	11
Si/ppm	36
BET/(m^2/g)	3.12
D50/ μm	1.08

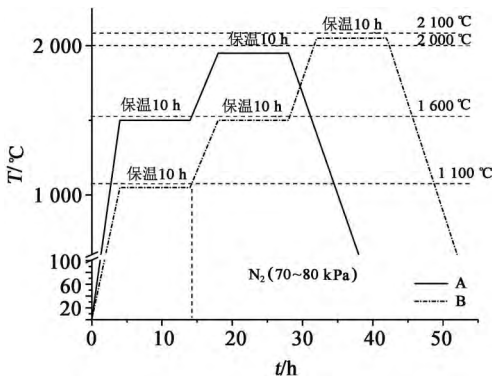
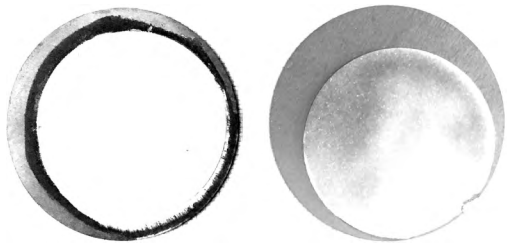


图 2 烧结工艺曲线

2 结果与讨论

在完整工艺实验过程中炉体密闭,且内部气氛环境为真空或高纯氮气(99.999%),可以认定坩埚坩盖沉积物中的氧杂质均来自于粉源的挥发。

不同工艺条件下两组坩埚坩盖处沉积物的实验结果如图 3 所示。其中, A 组工艺实验的沉积物呈现出典型的白色氧杂质层形貌;而 B 组工艺实验的沉积物厚度明显大于 A 组,且外表层呈黄褐色,初步判断其为细小 AlN 结晶体,沉积物的截面示意图如图 4 所示。



(a) A 组工艺 (b) B 组工艺
图 3 不同工艺下的坩埚坩盖处沉积物



图 4 B 组坩埚盖处沉积物截面示意图

2.1 XRD 物相分析

分别对 A 组沉积物外表面中心、B 组沉积物白色层表面中心(与钨坩埚盖接触表面)和 B 组黄褐色层表面中心取样,并进行粉末常规 XRD 测试,结果如图 5 所示。

分析图 5(a),发现 A 组外表面的 XRD 图谱与标准纤锌矿结构的 AlN 卡片(PDF. # 25-1133,空间点群为 $P6_3mc$)基本吻合,但在 2θ 为 31.854° 、 45.666° 及 60.545° 等三处出现差异谱峰。经过单峰搜寻和卡片比对,发现三处谱峰对应的物相为面心立方结构的 Al_5O_6N (PDF. # 48-0686,空间点群为 $Fd-3m$),与文献[7]实验结果相吻合,即 AlN 粉料经过 1500°C 以上的烧结预处理时,在坩埚内低温区(如坩埚盖处)首先会形成“富氧区”的白色沉积物,该白色层主要为含有 AlN 多晶体与氧化物的混合物。

表 2 A 组与坩埚盖接触表面沉积物主要谱峰相对强度

特征峰	AlN(100)	AlN(002)	AlN(101)	$Al_5O_6N(220)$	$Al_5O_6N(400)$	$Al_5O_6N(511)$
$2\theta/(^\circ)$	33.237	36.040	37.948	31.854	45.666	60.545
相对强度/%	100.0	71.7	83.9	3.7	5.1	3.7

表 3 B 组与坩埚盖接触表面沉积物主要谱峰相对强度

特征峰	AlN(100)	AlN(002)	AlN(101)	$Al_5O_6N(220)$	$Al_5O_6N(400)$	$Al_5O_6N(511)$
$2\theta/(^\circ)$	33.237	36.040	37.948	31.854	45.666	60.545
相对强度/%	100.0	73.7	83.6	8.1	12.4	8.5

对比表 2 和 3 可以发现,A、B 两组坩埚盖沉积物图谱中代表面心立方 Al_5O_6N 相的三强峰强度比均为 $I_{(220)} : I_{(400)} : I_{(511)} = 3 : 4 : 3$,说明了两份沉积物中的氧杂质物相基本一致。但 B 组氧杂质峰的相对强度较 A 组明显提高,说明氧杂质含量提高。将沉积顺序和图 2 工艺进行对比,推测产生氧含量差异的主要原因为:B 组工艺实验使用了低温真空保温过程。

图 5(c)为 B 组烧结实验后对黄褐色层表面中心取样的 XRD 分析图,发现图谱也与标准纤锌矿结构的 AlN 卡片基本吻合,但代表含氧化物相的谱峰已经消失,说明该区域氧杂质含量降低。在 2θ 为 38.530° (被相近位置的六方纤锌矿 AlN 相谱峰覆盖)、 44.771° 及 65.185° 等三处出现了新差异谱峰。经过单峰搜寻和标准卡片比对,发现差异谱峰对应的物相为面心立方结构的 AlN(PDF. # 46-1200,空

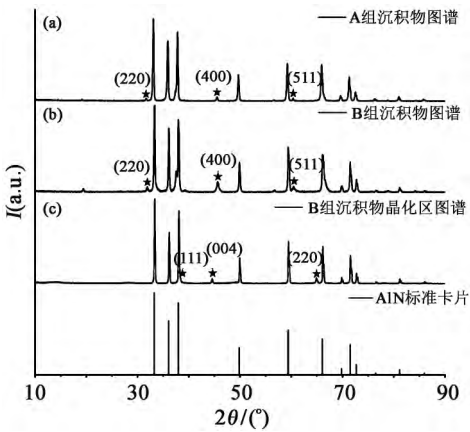


图 5 不同沉积物的 XRD 图谱:(a) A 组外表面;(b) B 组内表面;(c) B 组外表面(晶化区)

分析图 5(b),可以发现 B 组坩埚盖沉积物内表面中心的 XRD 图谱与 A 组图谱存在较明显差异。虽然两者的主要谱峰峰位相同,但 2θ 在 31.854° 、 45.666° 及 60.545° 等三处氧杂质谱峰相对强度显著提高。以各图谱中 AlN 相最强峰(100)向谱峰($2\theta=33.237^\circ$)为基准,对两幅图谱主要谱峰的相对强度进行了统计,如表 2、3 所示。

间点群为 $Fm-3m$),这也与文献[8]的研究结果相吻合,即面心立方 AlN 是常温下的亚稳定相,却常见于高温退火/烧结工艺后的纤锌矿结构 AlN 材料中。

2.2 EGA 气体分析

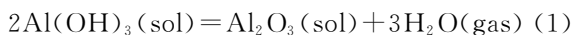
为验证 XRD 测试结果,对两组坩埚盖沉积物取样后(取样点均为中心区域)进行了 EGA 气体分析,测试的样本分别为:A 组与坩埚盖接触的白色层表面样本(A)、B 组与坩埚盖接触的白色层表面样本(B1)、B 组白色层主体样本(B2)、B 组黄褐色层主体样本(B3)及 B 组黄褐色层表面样本(B4)。

表 4 沉积物氧含量 EGA 测试数据

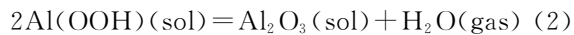
样本	A	B1	B2	B3	B4
沉积物/g	1.13	12.55			
氧含量	1.73w%	14.51w%	1.42w%	0.53w%	110 ppm

B1 最先沉积于坩埚盖处。分析表 4 中数据可以看出:B1 的氧杂质含量远大于 A,印证了图 5

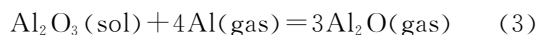
(b)中氧杂质峰强的明显提高。表明低温真空环境更有利于 AlN 表面杂质层中含水物相的挥发,促进 AlN 表面氢氧化层的分解,从而去除氧杂质,该结论与文献[9]的研究结果一致。涉及的化学反应为



或者:

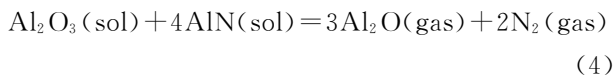


当温度达到 1 500 °C 时,AlN 粉源颗粒表面存在的 Al_2O_3 会被进一步去除^[3],涉及的化学反应为



式中,Al 的气相来源于 AlN 的升华,而生成的 Al_2O 气相最终将在“富氧区”沉积。结合 B1 氧杂质含量远高于 A 的实验结果,我们认为:低温真空保温使 AlN 粉源中的含水物相挥发,且表面产生的较多 Al_2O_3 同样促进了 1 500 °C 保温过程中氧杂质的挥发,而挥发的含氧化物最终将在坩埚盖处沉积。两者相互作用,最终提高了氧杂质的相对沉积量。

B2 的沉积顺序在 B1 之后。当保温温度提高到 1 900 °C 以上时,粉源内部的含氧化物相也将挥发^[10],涉及的化学反应为



式中,生成的 Al_2O 气相最终也将在“富氧区”沉积。结合 B2 氧杂质含量与 A 相近的实验结果,我们认为:B2 主要来源于 1 900 °C 时粉源内部氧杂质的挥发,由于 AlN 内部氧含量较低,因此氧杂质挥发物的沉积量降低。

B3 的氧杂质含量远小于 A,而 B4 的氧杂质含量仅为 110 ppm,这也印证了图 5(c)中含氧化物相的消失。这表明,经过高温(2 000~2 100 °C)长时间烧结保温工艺后,“富氧区”的氧杂质沉积过程已经基本完成,且在此温度条件下,主要沉积物为黄褐色的 AlN 细小晶粒。

3 结论

本文对 PVT 方法下两种 AlN 烧结工艺坩埚盖处的氧杂质沉积行为进行了研究,研究结果表明:

1) AlN 烧结工艺中,AlN 粉源颗粒表面含水物相的分解以及产生的 Al_2O_3 挥发由低温(900~1 100 °C)真空保温和氮气保护下的高温(1 500 °C)保温共同完成,且低温真空保温能极大促进氧杂质的沉积;

2)当烧结温度达到 1 900 °C 以上时,粉源颗粒内部的 Al_2O_3 与 AlN 反应生成 Al_2O 气体,并最终在坩埚盖处沉积,但此过程中氧杂质的相对沉积量远小于第 1 步;

3) AlN 烧结工艺经过高温(2 000~2 100 °C)保温后,坩埚盖上的氧杂质的大量沉积挥发过程已经基本结束,且沉积物开始晶化转变。

参考文献:

- [1] Wafers K, Misra C. Oxides and hydroxides of aluminum[J]. Alcoa Technical Paper, 1987(19): 1-100.
- [2] Panchula M L, Ying J Y. Nanocrystalline aluminum nitride: I, vapor-phase synthesis in a forced-flow reactor[J]. J. of the American Ceramic Society, 2003, 86(7): 1114-1120.
- [3] Edgar J H, Du L, Nyakiti L, et al. Native oxide and hydroxides and their implications for bulk AlN crystal growth[J]. J. of Crystal Growth, 2008, 310(17): 4002-4006.
- [4] Dalmau R, Collazo R, Mita S, et al. X-ray photoelectron spectroscopy characterization of aluminum nitride surface oxides: Thermal and hydrothermal evolution [J]. J. of Electron. Mater., 2007, 36(4): 414-419.
- [5] Bickermann M, Epelbaum B M, Winnacker A. Characterization of bulk AlN with low oxygen content[J]. J. of Crystal Growth, 2004, 269(2): 432-442.
- [6] Wang Z H, Deng X L, Cao K, et al. Hotzone design and optimization for 2-in AlN PVT growth process through global heat transfer modeling and simulations [J]. J. of Crystal Growth, 2016, 474: 76-80.
- [7] Heimann P, Epelbaum B M, Bickermann M, et al. The initial growth stage in PVT growth of aluminum nitride[J]. Phys. Status Solidi, 2011, 3(6): 1575-1578.
- [8] Zhang Y, Franke P, Li D, et al. Lattice stability of metastable AlN and wurtzite-to-rock-salt structural transformation by CALPHAD modeling[J]. Mater. Chem. & Phys., 2016, 184: 233-240.
- [9] Saito N, Ishizaki C, Ishizaki K. Temperature programmed desorption (TPD) evaluation of aluminum nitride powder surfaces produced by different manufacturing processes[J]. J. of the Ceramic Society of Japan, 2010, 102(1183): 301-304.
- [10] Epelbaum B M, Bickermann M, Winnacker A. Approaches to seeded PVT growth of AlN crystals[J]. J. of Crystal Growth, 2005, 275(1/2): e479-e484.

作者简介:

龚加玮(1993—),男,硕士研究生,主要从事 AlN 晶体生长相关后处理工艺以及晶体性能表征的研究。

E-mail: vguyst@126.com