

PVT 同质外延生长 AlN 单晶初期模拟及其实验研究

黄嘉丽, 王琦琨, 贺广东, 雷丹, 付丹扬, 龚建超, 任忠鸣, 邓康, 吴亮

(上海大学 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: 使用 FEMAG 晶体生长模拟仿真软件及自主开发的 PVT 法有限元多相流传质模块对用自主设计的全自动、双电阻加热气相沉积炉同质外延生长 AlN 单晶初期温度场及传质过程进行了模拟仿真研究, 并基于模拟结果开展了同质外延生长实验。模拟仿真及实验研究表明: 通过生长初期的梯度反转工艺可有效消除氧、碳及氢等杂质表面污染; 坩埚的合理位置对同质外延生长 AlN 单晶时的温度梯度、AlN 蒸气传输及生长速率等至关重要; 在距炉体底部 420 mm 处为理想的坩埚坩位。

关键词: AlN 单晶; 同质外延生长; 初始长晶; 多相流传质; 模拟仿真

中图分类号: TN304.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)10-3209-06

AlN 是第 3 代半导体材料的典型代表之一, 具有宽禁带、高热导率、高热稳定性、高电阻率、高临界击穿电场、高载流子饱和漂移速度等优点, 适用于制作高温、高频、大功率电子器件、表面声波器件等特殊功能器件^[1-3]。由于 AlN 具有和 GaN、AlGaIn 相似的热膨胀系数和化学性能, 是外延生长 III 族氮化物的理想衬底材料, 能够较有效解决 Si、蓝宝石、SiC 等衬底存在的晶格失配大、热失配大的缺点^[4,5]。但 AlN 衬底材料的巨大应用潜力受到当前缺乏足够大和高质量单晶的严重制约, 大尺寸和高质量的 AlN 单晶的制备成为近年来研究难点和热点。

物理气相传输 (PVT) 生长方法被认为是生长高质量、大尺寸 AlN 体单晶最有前途的方法^[6-8]。高质量、大尺寸的 AlN 单晶通常采用高质量的 AlN 单晶作为籽晶, 并使用同质外延单晶生长工艺获取更大尺寸的单晶。大量的研究表明, 在使用同质外延技术进行 AlN 单晶扩尺寸生长工艺过程中, 籽晶质量及籽晶周边的温度场分布至关重要^[9-11]。一方面, 高质量的籽晶可以避免源自籽晶的刃性位错 (threading edge dislocations) 遗传至同质外延生长的单晶内; 另一方面, 合理的籽晶周边温度场分布可有效抑制基面位错 (basal plane dislocations) 的增殖、小角度晶界 (low angle grain boundaries) 及籽晶周边寄生形核的生成等^[12]。相关文献也表明, 在使用正向梯度 (即籽晶沉积表面温度低于氮化铝原料温度) 进行同质外延生长时, AlN 籽晶表面在 1850~1950 °C 时会最先沉积 AlON

层导致多晶生长, 从而导致同质外延单晶生长失败^[13,14]。通常在长晶初期首先施加反向梯度 (即籽晶沉积表面温度高于氮化铝原料温度) 来避免 AlON 的形成, 然后再反转至正向梯度开始 AlN 单晶的外延生长。

PVT 法生长 AlN 单晶生长温度高达 2000~2300 °C, 且晶体的生长在密闭环境下进行, 同时单晶生长周期长、对温度场的稳定性及其控制精度要求也非常高。开展 PVT 法生长 AlN 单晶过程的实验检测基本不具备可行性, 即使部分检测具备可行性, 通过实际实验来调整工艺参数获取有限的实验数据极其困难且成本高昂。因此, 利用数值模拟仿真手段, 开展 AlN 晶体生长过程的仿真研究已成为分析、优化晶体生长过程不可或缺的工具。

本文使用 FEMAG 晶体生长模拟仿真软件, 自主开发了 PVT 法 AlN 生长过程有限元传质模块。基于 FEMAG 及开发的有限元传质模块, 对自主设计的全自动、双电阻加热单晶生长炉同质外延生长初期的温度场、传质、过饱和度及生长速率等进行了模拟仿真研究, 并对模拟仿真结果与实验结果进行验证、比较, 以期为进一步开展同质外延扩尺寸单晶生长实验奠定基础。

1 仿真模型与热场工艺

1.1 物理模型和物性参数

全局温度场模拟软件采用比利时鲁汶天主教大学开发的晶体生长专业软件 FEMAG。该软件以实际炉体结构及晶体生长工艺参数为依据, 采用有限元法对

收稿日期: 2018-10-19

基金项目: 国家自然科学基金 (U1560202, 51401116); 上海市科委基金 (13DZ1108200, 13521101102)

作者简介: 黄嘉丽, 女, 1994 年生, 硕士生, 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072, E-mail: jialihuang1994@163.com

晶体生长过程中的传热过程进行全局性数值模拟。计算模型耦合了单晶生长炉内所有结构单元，从而可以精确预测整个生长炉内的全局温度分布、气流的流动等。FEMAG 采用的能量控制方程、连续性方程、流体动量控制方程等本文在此不再赘述，可参考相关文献[15-17]。模拟采用材料的物性参数见表 1。需要说明的是：(1) 由于 PVT 法生长的 AlN 单晶尺寸小、生长速率慢、周期长，本文采用准稳态模型开展生长炉内温度场全局计算；(2) 大量已有研究表明，高温生长炉内的主要传热方式是辐射传热及导热传热(特别是辐射传热)，而对流传热对炉内温度场的影响非常有限，经常可以忽略^[10,12,18]。因此本文所有的计算忽略了单晶炉炉腔内气体的流动影响；(3) 由于 FEMAG 不具备 AlN 单晶生长的传质模拟仿真模块，因此本文基于 FEMAG 全局温度场计算结果，通过有限元求解 Hertz-Knudsen 控制方程，从而求解出生长室内 AlN 蒸气分压分布、蒸气过饱和度及 AlN 烧结体表面/籽晶表面的挥发/沉积速率(具体控制方程、边界条件及迭代算法等非本文重点，可参考作者后续文章)。

1.2 热场几何模型及工艺

本课题组自主研发、具备 76.2 mm (3 吋)AlN 单晶生长能力的全自动 PVT 高温电阻炉热场结构示意图见图 1a^[12]。为灵活控制 AlN 单晶生长过程的温度场及梯度分布，该 PVT 气相沉积炉加热方式采用上、下双电阻加热器加热。为控制晶体及生长炉内的各种杂质，炉内上、下及侧保温层采用多层高纯隔热钨屏。

本文同质外延氮化铝单晶生长扩尺寸初步采用的生长工艺见图 2。分如下主要 6 个阶段：第 I 阶段为反梯度升温，目的在于抑制 AlN 烧结体挥发的 O、C 及 H 等杂质污染机械/化学抛光后的籽晶表面，并去除籽晶表面可能的 O、C 及 H 等杂质污染物；第 II 阶段为反梯度稳定保温阶段，目的在于去除籽晶表面可能的 O、C 及 H 等杂质污染物的同时少量挥发抛光后的籽晶表面 AlN 层，便于下一步同质生长；第 III 阶段调整上下温差至正向梯度及适宜的长晶温度；第 IV 阶段为随后进入长时间保温稳定长晶；第 V 阶段为再次调整上下温差至反向梯度并直至第 VI 阶段结束，以抑制二次形核并获得高质量晶体。

表 1 模拟采用材料的物性参数

Table 1 Physical properties of the main materials adopted in simulations

Material	Thermal conductivity, $\lambda/W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	Density, $\sigma/kg\cdot m^{-3}$	Emissivity, ϵ	Specific heat, $C_p/J\cdot(kg\cdot K)^{-1}$	Dynamic viscosity/ $kg\cdot(m\cdot s)^{-1}$
AlN	$3833660T^{-1.64}$	3235	0.08	1197	-
Powder	$253668T^{-1.23573}$	2702	0.08	1197	-
Tungsten	$217.334-0.1796T+9.749\times 10^{-5}T^2-1.8718\times 10^{-8}T^3$	1.78×10^4	0.3	132	-
N ₂	$0.00846+6.78\times 10^{-5}T-7.44\times 10^{-9}T^2$	1250	-	1170	4.55×10^{-5}

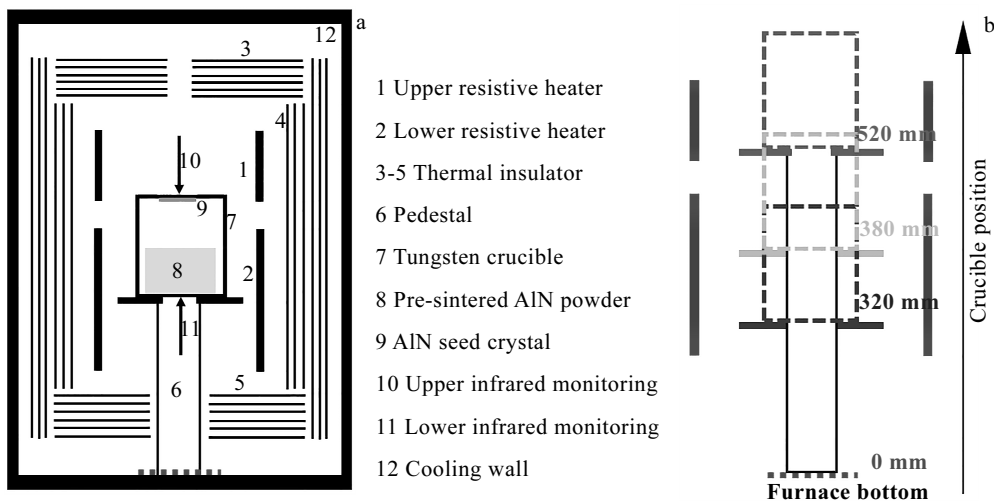


图 1 自主设计的物理气相沉积炉热场示意图及不同坩埚位示意图

Fig.1 Schematic diagram of hotzone in proprietary PVT sublimation reactor^[12] (a) and schematic diagram of crucible at different axial positions (b)

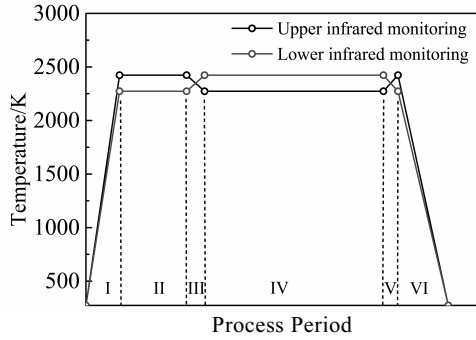


图 2 AlN 同质外延生长工艺示意图

Fig.2 Processing conditions of homoepitaxial AlN crystal growth

2 仿真计算与结果分析

2.1 正/反梯度下坩埚内温度场及传质对比

大量的研究表明, 利用 PVT 法同质外延工艺进行 AlN 单晶扩尺寸生长过程中, 籽晶质量及籽晶周边的温度场分布至关重要: 如籽晶周边过小的纵向温度梯度会导致生长速率过低, 但过大的纵向温度梯度易导致蒸气过饱和度过大及长晶沉积速度过快等而生成各种缺陷, 严重时更会导致多晶沉积而失败; 同时, 籽晶周围过大的横向温度梯度会导致晶体内部应力过大而产生大量基面位错、小角度晶界、寄生形核及晶体开裂等, 但过小的横向温度梯度不利于晶体的扩晶^[12,19]; 此外, 相关文献分析表明, 籽晶沉积表面微凸的温度场分布有利于晶体扩晶及高质量的晶体生长^[11,20,21]。

基于上述研究结果可以分析得出, 坩埚系统设计、

坩埚坩位设置及坩埚内部温差强烈影响坩埚内温度场的分布。本文重点拟对上述第 II 阶段 (反梯度稳定保温阶段) 及第 IV 阶段 (正梯度稳定长晶阶段) 进行模拟仿真分析。由于采用双电阻加热, 为闭合求解的问题需设置双控温点: 反梯度稳定阶段坩埚顶部控温设置为 2423 K, 坩埚底部控温设置为 2373 K, 而正梯度稳定生长阶段坩埚底部设置为 2423 K, 坩埚顶部设置为 2373 K; 坩埚顶部、底部温差反梯度及正梯度稳定阶段分别设置为 -50 K、+50 K。其它重要参数设置如下: 坩埚内径为 76.2 mm (3 吋), 经高温烧结预处理的 AlN 粉源内径、高度分别设置为 60、50 mm; 炉内气氛为 99.999% 的高纯氮气, 气压设置为 50 kPa; 坩埚顶部的 AlN 籽晶直径为 25.4 mm (1 吋), 厚度设置为 1 mm。

基于前述的热场结构、物性参数及模拟工艺参数, 分别模拟计算了坩埚底部距炉体底部为 320~520 mm 范围内的温度场及传质场, 以分析比较该距离变化对坩埚内温度场、AlN 蒸气分压分布、蒸气过饱和度及 AlN 烧结体表面/籽晶表面的挥发/沉积速率等的影响。全部计算在浪潮刀片服务器 NX5440 集群系统(主计算节点配备 128 G 内存、双 10 核 Xeon 2.8 GHz 处理器) 上分别进行。

图 3a、3b、3c 分别为坩埚坩位距炉体底部 420 mm 时坩埚内在正、反梯度下坩埚内的温度场分布、Al 蒸气分布及蒸气过饱和度分布。其中, 物理气相沉积法生长 AlN 单晶工艺过程的蒸气过饱和度 S 定义为^[22]:

$$S = \frac{(P_{Al})^2 P_{N_2}}{K_p(T)} - 1 \quad (1)$$

其中, P_{Al} , P_{N_2} 及 $K_p(T)$ 分别为 Al 蒸气分压、 N_2 蒸气分压及 AlN 分解反应时的化学平衡常数。

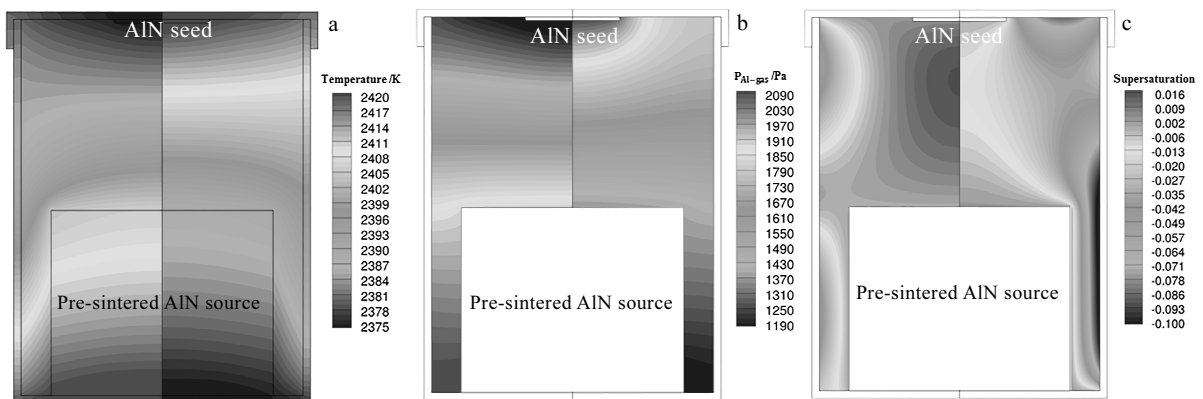


图 3 坩埚坩位 420 mm 时正 (左)、反 (右) 梯度下模拟计算结果: 坩埚内部温场分布; 坩埚内部 Al 蒸气分压分布; 坩埚内蒸气过饱和度分布

Fig.3 Simulation results inside crucible for crucible position at 420 mm under positive (left) and negative (right) thermal gradient: (a) temperature distribution, (b) Al vapor pressure distribution, and (c) supersaturation distribution

文献表明, 高质量的 AlN 单晶生长必须在接近平衡状态下进行。过高的蒸气过饱和度将导致生长的单晶质量较差甚至多晶生长^[22,23], 而 $S < 0$ 时 AlN 将处于净挥发状态从而抑制 AlN 的生长。在图 3b 右侧的反梯度条件下, 上部的 AlN 籽晶表面由于处于高温挥发状态导致籽晶附近 Al 蒸气分压较高, 而底部 AlN 烧结体原料温度较低, 其挥发受到抑制导致 Al 蒸气分压较低。反梯度利用上述原理避免了 O、C 及 H 等杂质的沉积, 并通过 AlN 籽晶表面的挥发实现表面杂质的去除。与此相反的是, 在图 3b 左侧的正梯度条件下, 底部的 AlN 烧结体原料表面由于处于高温挥发状态, 导致烧结体附近 Al 蒸气分压较高, 而顶部 AlN 籽晶附近温度较低且在籽晶表面沉积, 导致 Al 蒸气分压较低, 挥发产生的 Al 蒸气由于蒸气分压差, 不断传输至顶部籽晶生长表面而完成单晶生长过程。图 3c 为正、反梯度下坩埚内蒸气过饱和度分布, 可以看出, 在左侧正梯度环境下, 籽晶表面及其附近蒸气过饱和度处于相对平衡状态下, 利于生长出高质量的 AlN 晶体; 相反, 在右侧反梯度条件下, 蒸气过饱和度处于微负状态下, AlN 籽晶表面处于净挥发状态, 从而抑制了 AlN 的生长。

2.2 不同坩位下功耗、速率参数分析

此外, 本文对坩埚坩位距炉体底部距离分别在 320~520 mm 之间进行了 11 组正梯度条件下的全局温度场及传质模拟仿真计算, 坩埚内计算结果见图 4。

其中, 图 4a 是为实现正梯度温差为 50 K 条件下上/下加热器总需求功率及 AlN 籽晶表面中心点生长速率随坩位变化关系, 图 4b 为上/下加热器功率配比随坩位变化关系。从图 4 可以看出, 随着坩埚坩位的上升, 上加热器的功率需求不断上升, 但下加热器功率需求不断下降, 且加热器总需求功率上升。随着坩埚坩位的上升, AlN 籽晶表面中心点的生长速率逐步下降, 在坩埚坩位为 420~440 mm 时生长速率最低, 而进一步升高坩埚坩位将导致 AlN 生长速率进一步上升。

图 5a 是自主开发的有限元传质模块计算出的不同坩埚坩位下籽晶表面及坩埚盖表面径向生长速率分布。从图可以看出, 各坩埚坩位下籽晶表面的平均沉积速率要高于坩埚盖表面的沉积速率, 且籽晶厚度为 1 mm, 非常有利于籽晶的外延扩晶生长; 同时, AlN 籽晶表面温度场呈微凸状态, 有利于晶体扩晶及高质量的晶体生长^[11,20,21], 但生长表面形状过大的曲率不利于单晶生长的一致性 & 均匀性; 此外, 基于作者已发表文献^[12]及其它相关文献分析^[19,23], 从图 5b 不同坩埚坩位下籽晶表面的径向温度变化趋势可以看出, 在坩埚坩位 $Z=420$ mm 时 AlN 籽晶径向温差相对较

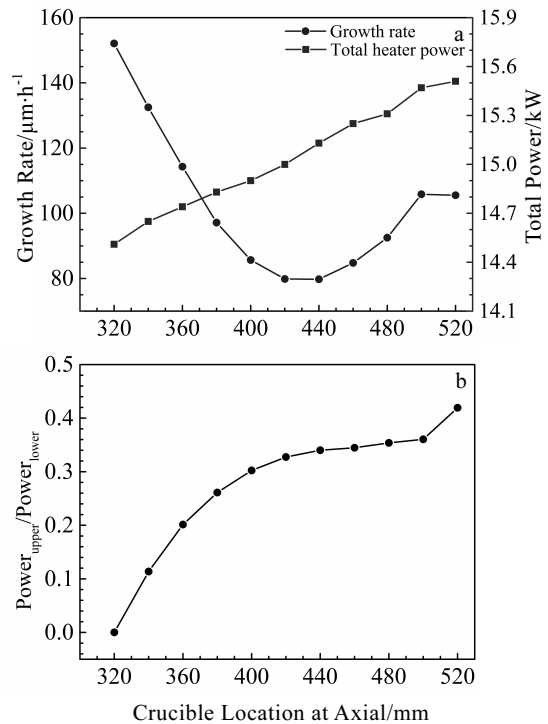


图 4 上/下加热器功率总需求及 AlN 籽晶中心长晶速率; 上/下加热器功率分配与坩埚坩位关系模拟仿真结果

Fig.4 Simulation results of total heater power dissipation and AlN growth rate (a); upper/lower heater power dissipation ratio (b) with various crucible locations

小, 有利于生长出低应力、低位错密度的 AlN 单晶, 同时籽晶径向也具有一定的温差, 有利于籽晶边缘的扩晶生长。综上所述, 尽管坩埚坩位在 $Z=420$ mm 时生长速率最低, 但有利于生长出一致性 & 均匀性好的高质量同质外延 AlN 晶体。

2.3 长晶实验验证

大量已有生长实验表明, 在长晶初期不使用反向梯度进行同质外延生长时, AlN 晶片表面会最先沉积 AlN 层导致多晶生长, 从而导致同质外延单晶生长失败^[13,14], 且生长的多晶晶粒取向不一, 表面粗糙。根据前文模拟仿真分析结论, 基于本课题组自主研发的全自动、双加热器 AlN 单晶物理气相沉积炉, 使用前述给定的生长工艺参数及长晶工艺开展了坩埚坩位在 $Z=420$ mm 的长晶实验。AlN 籽晶使用本课题组新自研发工艺生长的高质量自支撑 c 向 AlN 单晶, 经研磨抛后的籽晶直径为 6~8 mm, 厚度 1 mm。

图 6 为使用反梯度工艺成功生长出的同质外延高质量 AlN 单晶实验结果。从图 6 可以看出, 同质外延实验生长出的 AlN 单晶为较标准的六方晶格形貌, 表面无寄生形核或二次形核, 同时有明显的扩晶迹象,

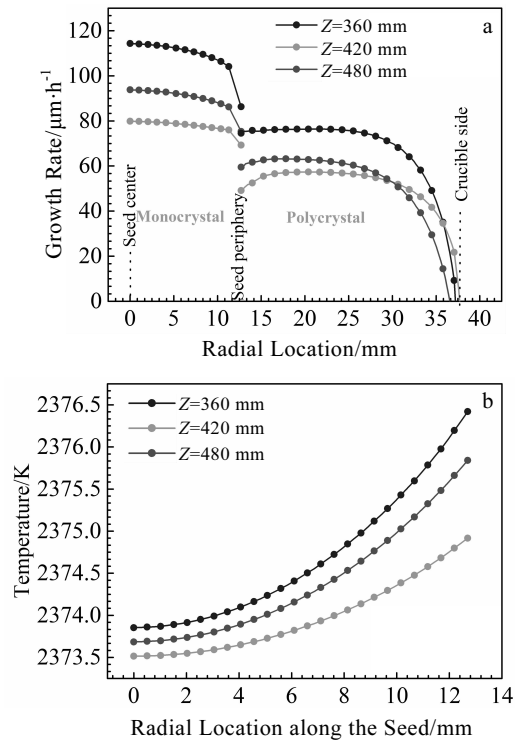


图 5 各坩埚坩位下籽晶及坩埚盖表面生长速率; 籽晶表面径向温度分布模拟仿真结果

Fig.5 Predicted growth rate profiles along seed crystal and crucible lid (a); radial temperature profiles along seed crystal (b) with various crucible locations

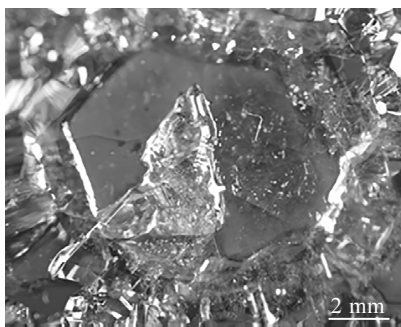


图 6 基于前述生长工艺参数开展的同质外延长晶结果

Fig.6 Experimental result based on aforementioned growth conditions

颜色为浅棕色且表面光亮平整、透光性好。该实验结果表明, 使用反梯度工艺有效去除了籽晶表面的 O、C 及 H 等杂质的沉积, 验证了初期模拟仿真的准确性。在初次同质外延生长基础上, 采用相同工艺开展了进一步同质外延续长晶实验, 对成功生长出的 AlN 晶体进行了切磨抛加工, 并分别使用拉曼检测及高精度

XRD 检测仪对获得的晶片进行了初步表征。其中, 拉曼图谱中 E2(high)声子模式谱峰半高宽(FWHM)仅为 5.5 cm^{-1} , 高精度 XRD 摇摆曲线(0002)谱峰半高宽(FWHM)仅为 85.6 arcsec , 表面生长出的 AlN 晶体为单晶且具有很高的结晶质量。

3 结 论

1) 基于仿真结果分析, 坩埚坩位距炉体底部 420 mm 处为较为理想的同质外延生长坩位。

2) 实验结果表明, 反梯度工艺有效避免了 O、C 及 H 等杂质污染籽晶表面, 并成功外延生长出高质量的 AlN 单晶, 验证了模拟仿真结果及分析的准确性。

参考文献 References

- [1] Yoshitaka Taniyasu, Makoto Kasu, Toshiki Makimoto. *Nature* [J], 2006, 441(7091): 325
- [2] Melo E G, Alayo M I. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*[J], 2015, 14: 35
- [3] Leathersich J, Suvana P, Tungare M *et al. Surface Science*[J], 2013, 617(11): 36
- [4] Wang Z H, Deng X L, Cao K *et al. Journal of Crystal Growth* [J], 2017, 474: 76
- [5] Wang W J, Zuo S B, Bao H Q *et al. Crystal Research & Technology*[J], 2011, 46(5): 455
- [6] Singh N B, Berghmans A, Zhang H *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2003, 250(1): 107
- [7] Bickermann M, Epelbaum B M, Filip O *et al. Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*[J], 2012, 9(3-4): 449
- [8] Zuo S, Chen X, Jiang L *et al. Materials Science in Semiconductor Processing*[J], 2012, 15(4): 401
- [9] Wu B, Ma R, Zhang H *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2003, 253(1): 326
- [10] Herro Z G, Zhuang D, Schlessner R *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2010, 312(18): 2519
- [11] Wu B, Zhang H. *International Journal of Heat & Mass Transfer*[J], 2004, 47(14): 2989
- [12] Wang Q K, Huang J L, Wang Z H *et al. Crystal Growth & Design*[J], 2018, 18(5): 2998
- [13] Salzman J, Prawer S, Meyler B *et al. Physica Status Solidi C: Conferences*[J], 2010, 212(7): 2541
- [14] Zhuang D, Herro Z G, Schlessner R *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2006, 287(2): 372
- [15] Dupret F, Nicodeme P, Ryckmans Y *et al. International Journal of Heat and Mass Transfer*[J], 1990, 33(9): 1849

- [16] Wu L. *Thesis for Doctorate* [D]. Louvain-la-Neuve, Belgium: Catholic University of Leuven, 2008
- [17] Deng Xianliang(邓先亮), Ren Zhongming(任忠鸣), Deng Kang(邓康) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(11): 2907
- [18] Wu B, Noveski V, Zhang H *et al. Crystal Growth & Design* [J], 2005, 5(4): 1491
- [19] Dalmau R, Moody B, Xie J *et al. Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*[J], 2011, 208(7): 1545
- [20] Lu P, Collazo R, Dalmau R F *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2009, 312(1): 58
- [21] Hartmann C, Dittmar A, Wollweber J *et al. Semiconductor Science & Technology*[J], 2014, 29(8): 84 002
- [22] Herro Z G, Zhuang D, Schlessler R *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2006, 286(2): 205
- [23] Liu L, Edgar J H. *Journal of Crystal Growth*[J], 2000, 220(3): 243

Numerical Simulation and Experimental Research on AlN Crystal Initial Growth by Homoepitaxial PVT Method

Huang Jiali, Wang Qikun, He Guangdong, Lei Dan, Fu Danyang, Gong Jianchao,
Ren Zhongming, Deng Kang, Wu Liang

(Shanghai Key Laboratory of Advanced Ferrometallurgy, State Key Laboratory of Advanced Special Steel,
Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: We investigated the temperature distribution and mass transfer at the initial homoepitaxial AlN growth stage in a proprietary and fully automatic physical vapor transport sublimation reactor by FEMAG and an in-house finite element multi-phase mass transfer code, respectively. Homoepitaxial growth experiment was also conducted based on numerical simulation results. The simulation and experiment results show the deposition of O, C and H impurities at the initial homoepitaxial growth stage could be efficiently avoided by an inverse temperature distribution. The crucible position plays a key role in the temperature distribution and mass transfer during the subsequent AlN crystal growth stage. The optimum distance from the furnace bottom to the crucible is 420 mm.

Key words: AlN single crystal; homoepitaxial growth; initial growth; multi-phase mass transfer; modeling and simulation

Corresponding author: Wu Liang, Ph. D., Professor, Department of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, E-mail: lwu.@shu.edu.cn