

AlN 单晶氢化物气相外延生长技术研究进展

张 电¹, 朱容昕¹, 杨晓凤¹, 刘一军²

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055; 2. 蒙娜丽莎集团有限公司, 广东 佛山 528211)

摘 要: 氮化铝(AlN)晶体具有超宽禁带、深紫外透明、高热导率、高声速以及高温稳定等优异特性, 成为当前半导体领域的关键前沿材料之一。它是氮化镓(GaN)基功率半导体器件和深紫外光电器件的理想衬底, 也是深紫外光电器件和声表面波器件领域的关键材料。经过 1960 年代至今的漫长发展历程, AlN 晶体生长相关技术种类繁多, 但长期以来缺少较为系统的综述。本文介绍了 AlN 晶体的晶体结构以及主要的性质、应用场景和要求; 对 AlN 晶体生长技术简要分类, 重点阐述氢化物气相外延法(HVPE), 从原理、生长区结构、温度、气氛、衬底、工艺、应用技术以及优劣势等层面梳理研究进展; 最后, 指出当前 HVPE AlN 技术面临的主要挑战。

关键词: 氮化铝晶体; 半导体; 晶体生长; 氢化物气相外延法

中图分类号: O782 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1761-17

网络出版时间: 2024-03-15



宽禁带($E_g > 2.3$ eV)半导体材料, 例如, 碳化硅(SiC, $E_g = 3.2$ eV)、GaN ($E_g = 3.4$ eV)、金刚石($E_g = 5.5$ eV)和 AlN ($E_g = 6.2$ eV)等, 具有很高的击穿场强和饱和电子漂移速率以及优异的物理化学性能, 适于高温、高频、高压、大功率、抗辐射及紫外光电子半导体器件, 在 5G 通讯、电动汽车、高铁、光电子、雷达、电力、新能源等领域应用前景广阔, 已成为基础性、战略性和先导性材料产业。

AlN 晶体具有超宽禁带(6.2 eV)、高电子迁移率($135 \sim 300 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)、高击穿电压[($1.2 \sim 1.58$) $\times 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$]、高压电系数($4.9 \sim 5.1 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$)、高导热系数($285 \sim 320 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、高体声波速率($11\,270 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)、高硬度(莫氏 9 级)以及优异的化学稳定性^[1-3]。因此, AlN 晶体在高导热功率模块、高线模微纳机电系统的谐振腔中应用广泛, 特别是在光电半导体领域处于关键地位: 其与 GaN 和 InN 的晶格失配和热膨胀系数失配小, 其作为衬底, 能显著降低 GaN 和 InN 外延层的位错密度和应力, 提高器件性能; 其在紫外区透明, 特别适合于 AlGaIn 的深紫外(DUV)发光二极管(LED)、光电探测器和激光二极管(LD)的

衬底^[4-6]。自 2017 年《关于汞的水俣公约》生效和 2019 年新型冠状病毒爆发以来^[7-8], 基于 AlGaIn 的 DUV-LED 的市场需求激增, 2020 年已经达到 160 亿美元^[4]。然而, 当前 DUV-LED 的转换效率低于 10%, 急需大幅提高, 其关键之一是高质量 AlN 晶体的规模化生产和商业化应用^[9]。

AlN 晶体及其生长技术涉及众多方面。本文扼要概括 AlN 的晶体结构、重要性质、应用场景及要求, 归纳 AlN 晶体生长技术, 重点梳理氢化物气相外延(HVPE) AlN 晶体生长技术的原理、现状和优劣势, 总结其面临的主要挑战。

1 AlN 晶体结构、性质及应用

1.1 AlN 晶体结构

AlN 为共价键化合物, 具有六方晶系的纤锌矿结构及立方晶系的闪锌矿结构和岩盐矿结构。常见稳定的 AlN 为纤锌矿结构, 其晶格常数为 $a = 0.311\,0 \sim 0.311\,3 \text{ nm}$, $c = 0.497\,8 \sim 0.498\,2 \text{ nm}$, Al 原子与相邻的 N 原子形成畸变的[AlN₄]四面体, 沿 c 轴方向 Al—N 键长为 $0.191\,7 \text{ nm}$, 另外 2 个方向的键长为 $0.188\,5 \text{ nm}$,

收稿日期: 2023-09-14。 修订日期: 2023-10-18。

基金项目: 陕西省重点研发计划一般项目(2024GX-YBXM-329); 广东省大尺寸陶瓷薄板企业重点实验室开放课题(KFKT2022001)。

第一作者: 张 电(1978—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 张 电(1978—), 男, 博士, 讲师。

杨晓凤(1978—), 女, 副教授。

Received date: 2023-09-14. Revised date: 2023-10-18.

First author: ZHANG Dian (1978—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: zhangdian@xauat.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Dian (1978—), male, Ph.D., Lecturer.

YANG Xiaofeng (1978—), female, Associate Professor.

E-mail: zhangdian@xauat.edu.cn; xiaofeng96@163.com

空间群为 $P6_3mc$ 或 C_{6v}^4 。亚稳的闪锌矿 AlN 常以混合晶相的形式出现在纤锌矿晶体中，岩盐矿结构只在高温高压下出现^[10]。纤锌矿 AlN 晶体通常把 N 极性面指向 Al 极性面的方向作为 $[0001]$ 方向，即 (0001) 面特指 Al 极性 c 面， $(000\bar{1})$ 面指 N 极性 c 面， $\{10\bar{1}n\}$ 属于半极性 r 面族， $\{10\bar{1}0\}$ 属于非极性 m 面族， $\{11\bar{2}0\}$ 属于非极性 a 面族^[11]。当生长方向确定时，通过晶面极性可以推断出晶体内部原子排布方式，可用 Al 极性晶体 ($+c$ AlN) 或 ($-c$ AlN) 加以区分^[12]。

1.2 AlN 晶体性质

AlN 的理论熔点为 $2800\text{ }^\circ\text{C}$ ，实际上其在 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 时已开始少量分解； $2494\text{ }^\circ\text{C}$ 以上， AlN 将无法稳定存在^[13]。室温下，暴露于空气中的 AlN 会与 O_2 或 H_2O 发生反应生成 Al_2O_3 ，随氧化层变厚反应变慢。

表 1 汇总了 AlN 晶体的重要本征性质，它们决定着其应用场景。

表 1 AlN 晶体的重要本征性质^[1, 10, 14]

Table 1 Fundamental intrinsic properties of AlN crystals^[1, 10, 14]

Property	Value	Unit
Thermal conductivity	285–320	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Thermal expansion coefficient	$\alpha_a=4.2\times10^{-6}$	$^\circ\text{C}^{-1}$
	$\alpha_c=5.3\times10^{-6}$	$^\circ\text{C}^{-1}$
Heat capacity	29.83	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Bandgap	6.20	eV
Breakdown field	$(1.2\text{--}1.8)\times10^6$	$\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$
Dielectric constant (static)	8.30–9.14	
Dielectric constant (high frequency)	4.60–4.84	
Resistivity	$10^{11}\text{--}10^{13}$	$\Omega\cdot\text{cm}$
Electron mobility	135–300	$\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
Hole mobility	10–26	$\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
Piezoelectric coefficient	4.9–5.1	$\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$
Longitudinal Elastic Modulus	334	GPa
Knoop Hardness	10–14	GPa

1.3 AlN 晶体应用场景

AlN 晶体研究热点为单晶衬底、深紫外器件和表面声波器件。

1.3.1 单晶衬底 目前，DUV 器件性能停滞不前的最重要原因是缺乏理想的衬底。生长 AlGaIn 基 DUV-LED 的理想衬底材料必须具有与其相似的晶体结构、相近的热膨胀系数、高晶体质量、深紫外波段高透光度、高导热系数、大尺寸且价格可接受。如表 2^[14]列举了目前可用于 DUV-LED 的衬底材料及其主要特性： Si 衬底与 III 族氮化物之间存在显著晶格失配和热失配，导致器件层内高位错密度、拉

伸应变乃至裂纹；在 SiC 和 GaN 衬底上外延的高 Al 含量的 AlGaIn 容易产生拉伸应变和裂纹； Si 和 SiC 都在深紫外波段不透明；蓝宝石衬底 (sapphire) 和氮化物外延层之间存在巨大晶格失配 (13%) 导致 DUV-LED 器件层位错密度高达 10^{10} cm^{-2} ^[15–17]，并且由于热膨胀系数失配导致外延层存在强烈压应力。 AlN 单晶衬底是最佳选择，其与 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x>0.5$) 晶格相似、热膨胀系数接近。研究表明， AlN 单晶衬底上生长的高 Al 含量 AlGaIn 外延层晶体质量好，位错密度约 10^6 cm^{-2} ^[18]。

1.3.2 深紫外器件 波长在 $100\text{--}400\text{ nm}$ 范围内的 DUV-LED 和 LD 器件，具有结构紧凑、功耗低和寿命长等优势，在水和空气等环境和卫生、医疗领域的灭菌、消毒、诊断、光疗、传感以及生物探测和防伪领域的应用备受关注^[14]。在所有宽禁带半导体中，III 族氮化物 (GaN 、 AlN 、 InN 及其合金) 被认为是用于 DUV-LED 和 LD 的最佳材料族，其发射光的波长范围很宽且可调节，能覆盖 UVA ($315\text{--}400\text{ nm}$) 和 UVB ($280\text{--}315\text{ nm}$) 区域以及部分 UVC ($100\text{--}280\text{ nm}$) 区域，其中 AlN 在 210 nm 波段仍具有高紫外线透明特性，在 DUV-LED、DUV-LD 中应用潜力巨大；同时，基于 AlN 的大功率 LED，其发射波长为 $210\text{--}280\text{ nm}$ ，可能取代汞灯光源^[15, 19–20]。

1.3.3 表面声波器件 5G 及未来 6G 通信对带宽和传输速率要求愈高，一部手机中集成数十个滤波器。目前射频滤波器的主流形式是声表面波 (SAW) 滤波器和体声波 (BAW) 滤波器^[21]。用于 SAW 和 BAW 器件的材料应具有高压电系数以保证高表面声速，高电阻率以保证其绝缘性，以及高居里温度以保证高温应用^[22]。

目前，用于射频滤波器的压电薄膜主要有 3 类^[23]：锂盐单晶、铁电钙钛矿材料和纤锌矿材料。 LiNbO_3 压电系数和介电常数较低， LiTaO_3 的制备需要较高衬底温度，并且它们的化学稳定性差^[24]。锆钛酸铅的压电系数高，但声速低、电阻率低、介电常数高，造成高频损耗，居里温度仅 $193\text{ }^\circ\text{C}$ ^[23]。纤锌矿结构的 AlN 、 ZnO 和 GaN 已被用于 BAW。 AlN 具有宽禁带、高热导率、高击穿电压、高电阻率和高声速， Sc 掺杂^[25–29]能大幅提高 AlN 薄膜压电性能，压电系数从 $5.5\text{ pc}\cdot\text{N}^{-1}$ 提高到了 $27.6\text{ pc}\cdot\text{N}^{-1}$ 。 AlN SAW 可在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上保持压电性能，更适用于高频率 (GHz) SAW 器件，具有更高的功率处理能力^[24]。因而， AlN 是 RF 滤波器中 SAW 和 BAW 的首选材料。

表 2 深紫外发光二极管(DUV-LEDs)的衬底材料特性^[14]Table 2 Characteristics of substrate materials used for deep ultraviolet light emitting diode (DUV-LEDs)^[14]

Substrate	Lattice constant/Å		Lattice mismatch to GaN/%	Lattice mismatch to AlN/%	Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	UV transparency	Price
	a	c					
Sapphire	4.765	12.982	16.1	13.3	0.23	Excellent	Low
Si(111)	3.840	3.136	17.0	19.0	1.60	Bad	Low
6H-SiC	3.073	15.117	3.8	1.3	4.90	Bad	Middle
4H-SiC	3.076	10.053	3.7	1.2	3.70	Bad	Middle
GaN	3.189	5.186	0	2.4	2.10	Bad	High
AlN	3.112	4.982	2.5	0	3.20	Excellent	High

2 AlN 晶体生长技术

AlN 晶体生长技术的研究历史可追溯到 1960 年代^[30], 经过漫长波折的发展历程, 如今 AlN 晶体刚刚进入实际应用。AlN 晶体的生长技术种类繁多, 在图 1 的六方结构中, 将主要生长方法分为 6 类, 占据中间六角结构; 进一步将它们的主要控制因素分为 6 种, 占据上层和下层三角结构。每类方法都有针对每种因素进行的具体技术研究。在 AlN 的生长方法中:

1) 物理气相输运法(PVT)^[30-32]生长速率达 100 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上, 生长温度 $\geq 2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 穿透位错(TD)密度 10^4 cm^{-2} , 适于块状 AlN 单晶生长, 是当前少有的商用 AlN 衬底所采用的生长方法;

2) HVPE 法^[33-35]生长速率达 10 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上, 生长温度 $\leq 1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$, TD 密度 $\geq 10^7\text{ cm}^{-2}$, 适于 AlN 外延层晶体生长;

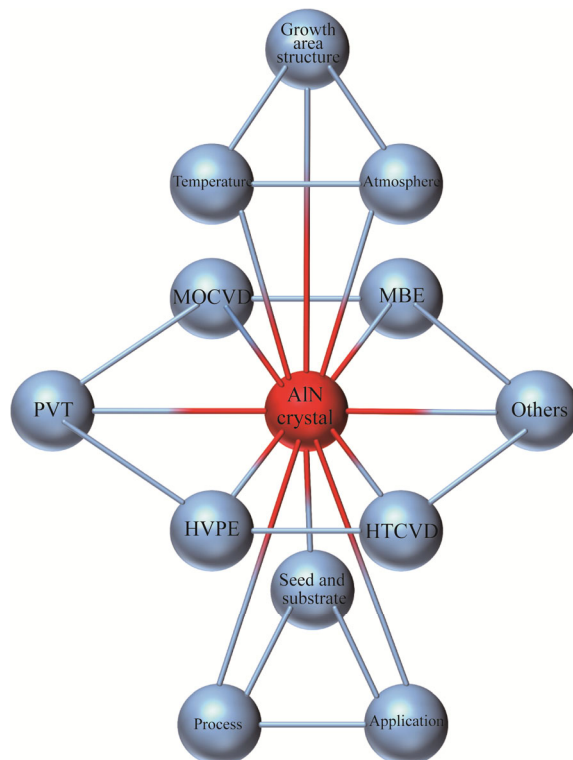
3) 高温化学气相沉积法(HTCVD)^[36-38]与 HVPE 相似, 生长速率达 10 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上, 生长温度 $\leq 1\,700\text{ }^{\circ}\text{C}$, TD 密度 $\leq 10^9\text{ cm}^{-2}$, 具有生长 AlN 外延层晶体的潜力;

4) 金属有机物气相沉积法(MOCVD)^[39-40]生长速率仅 0.1~1.0 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, 生长温度 $\leq 1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$, TD 密度 $\geq 10^7\text{ cm}^{-2}$, 适于 AlN 外延薄膜晶体、模板(Template)和器件层的制备;

5) 分子束外延法(MBE)^[41-42]的生长速率为纳米量级, 尺寸小, 生长温度 $\leq 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, TD 密度 $\geq 10^8\text{ cm}^{-2}$, 仅用于器件制备和研究;

6) 其他 AlN 晶体生长方法中, 反应蒸发法^[29], 蒸发法^[43-44]属于 AlN 单晶的早期研究, 目前已经停止。熔体生长法^[45]在苛刻的高温高压和强侵蚀环境中, 仅能生长出数百微米的 AlN 晶体; 氨热法^[46]仅能得到 AlN 粉末; 原子层沉积法^[47-48]生长速度极低。这些尝试性的技术路线研究很少。

上述主要方法的具体差异见表 3。



MOCVD is metal organic chemical vapor deposition. PVT is physical vapor transport. MBE is molecular beam epitaxy. HVPE is hydride vapor phase epitaxy. HTCVD is high temperature chemical vapor deposition.

图 1 AlN 晶体生长技术及其控制因素

Fig. 1 AlN crystal growth technology and controlling factors

3 AlN 晶体生长基础

3.1 AlN 晶体外延的衬底

由于缺乏 AlN 衬底, AlN 晶体通常在异质衬底上外延生长, 衬底材质、晶向和极性都决定着 AlN 外延层性能。衬底的具体要求为^[49]: 1) 与 AlN 结构相同或者相近以进行外延生长; 2) 与 AlN 的晶格失配和热失配小以减少缺陷和应力; 3) 有良好的热稳定性和化学稳定性。

目前用于 AlN 晶体外延的衬底有蓝宝石、SiC 和 Si 衬底。蓝宝石衬底的熔点高、物理化学性质稳

表 3 AIN 晶体主要生长方法的特点

Table 3 Characteristics of major growth methods of AIN crystal

Growth technology	Growth temperature/℃	Growth rate/($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	TD density/ cm^{-2}	Advantages	Disadvantages
PVT	≥ 2000	≥ 100	10^4	Single crystal boule, very high growth rate, high crystal quality	Extreme high temperature, high requirement for system and crucible material, C and Ta contamination, hard to control doping, limited diameter
HVPE	≤ 1200	10–100	$\geq 10^7$	Epilayer, high growth rate, larger area	Be restrained by heteroepitaxy and 1 200 ℃ limit of quartz reactor, high TD density, O and Si contamination, hard to lift-off of epilayer
HTCVD	≤ 1700	10–100	$\leq 10^9$	Epilayer, high growth rate, large area, higher growth temperature than HVPE, safe	Be restrained by heteroepitaxy, high TD density, hard to lift-off of epilayer
MOCVD	≤ 1200	≤ 10	$\geq 10^7$	Film and device, high crystal quality, atomic smooth surface, uniform thickness,	Low growth rate, be restrained by heteroepitaxy and growth temperature of 1 200 ℃
MBE	≤ 900	≤ 1	$\geq 10^8$	Film and device, atomic smooth surface, precise control of growth parameters, in situ characterization	Only for research, very low growth rate, high TD density, high vacuum

TD is threading dislocation.

定, 且价格低, 应用最广泛。但是, 蓝宝石与 AIN 失配大, 不导电且导热率低, 无法与 AIN 外延晶体层剥离, 难以用于大功率器件和垂直结构器件。SiC 衬底导电导热性好, 与 AIN 晶格失配小, 可以简化器件结构。但是, SiC 其带隙小, 不适合制备 DUV 器件, 也难以与 AIN 剥离实现 AIN 独立器件, 且价格高。Si 衬底工艺成熟、导电导热性能优异, 高质量、大尺寸衬底易得, 价格低, 有利于实现光电子和微电子的集成。但是, Si 衬底不透明, 且 AIN 外延层晶体质量不高。

3.2 AIN 晶体的外延生长模式

AIN 晶体的外延生长模式对晶体质量、表面质量、均匀性、生长速率都非常重要。AIN 晶体主要有 3 种外延生长模式^[50]: Volmer-Weber (岛状或者 3D 生长)模式、Frank-Vander (2D 生长)模式和 Stranski-Krastanov (SK 生长)模式。衬底种类、生长温度、V/III 族比等众多因素都会导致不同的生长模式。

Sahar 等^[50]研究生长温度对 MOCVD AIN 晶体的生长模式的影响, 建立了生长模型, 800~1 100 ℃ 为 3D 生长模式, 速率适中, 得到多晶结构的 AIN 膜; 1 100 ℃ 为 2D 生长模式, 速率最低, 可得到低 TD 密度的单晶 AIN 薄膜, (002)面和(102)面摇摆曲线半峰全宽(FWHM)分别为 147 arcsec 和 477 arcsec, TD 密度为 $2.21 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$; 1 100~1 340 ℃ 为 SK 生长模式, 速率较高, 可得到单晶 AIN 薄膜。

Kitagawa 等^[51]在 6H-SiC 衬底上生长 HVPE AIN, 通过利用 3D 和 2D 生长模式控制核和横向生长的方法降低位错密度, 获得了高质量和无裂纹的 AIN 外延膜: 首先直接在衬底上进行 3D AIN 的生长, 发现随着 V/III 族比的增大, 岛密度减小、晶

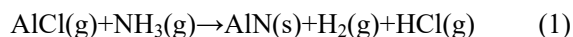
粒尺寸增大。随后, 将 AIN 的生长模式转变为 3D–2D 生长模式时, 发现随着 V/III 族比的增大, AIN 外延层的晶体质量提高, TD 密度下降至 $3.9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。

Zhang 等^[52]研究生长条件对 PVT AIN 表面形貌与生长模式的关系, 发现在较低的籽晶温度下, AIN 晶体为位错控制的 3D 生长模式, 表面粗糙; 提高籽晶温度后, 晶体转变为单螺旋生长模式, 表面光滑, 具有六方形核中心; 进一步提高籽晶温度, 生长出 $\{10\bar{1}n\}$ 面发育良好的 AIN 单晶, 其(002)面和(102)面的 FWHM 分别为 65 arcsec 和 36 arcsec, 抛光后的 AIN 晶体表面粗糙度达到 0.097 nm。

4 HVPE AIN 晶体生长技术

4.1 原理

HVPE AIN 是通过 H_2 载气将高纯 HCl 送入 500~800 ℃ 的装有高纯 Al 金属颗粒的舟内, 原位反应生成 AlCl_x 气相, 并被 H_2 携带入生长区, 与另一路由 H_2 载气携带的 NH_3 在 900~1 200 ℃ 的衬底表面发生反应, 从而以较高的速度生长 AIN 外延厚层, 未反应的气相与副产物随尾气排出反应室, 其反应式如式(1)所示。由于 HVPE AIN 的生长速率高达 $10 \mu\text{m}/\text{h}$, 除了可用于生长 AIN 薄膜晶体外, 还被认为是可替代 PVT 法的一种制备大面积 AIN 单晶的技术路线。因此, 在生长 AIN 外延厚层之后, 必须采用剥离(Lift-off)技术将 AIN 外延厚层与衬底分离, 从而形成所谓自支撑衬底(Free standing wafer)。在 2000 年 A. Nikolaev 等^[53]已采用 HVPE 在 1 200 ℃ 的 Si 衬底上生长 AIN 外延厚层, 随后以化学刻蚀法去除 Si 衬底, 制备出 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 的 AIN 单晶自支撑衬底, 但其 TD 密度高达 $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。



HVPE AlN 的生长温度一般为 1 100~1 200 °C, 个别的采用特殊加热手段可使衬底温度提高到 1 400 °C, 生长气压 1~20 kPa, V/III 族比为 10~300。

4.2 生长区结构

HVPE 生长区结构极其重要, 其水平或垂直的配置方式、各种气体出口的位置和气流方向、衬底的位置和方向、生长区的尺寸等结构因素, 与流量、压力、温度等工艺因素耦合, 将造成复杂的流场和温度场。合理的流场, 特别是在衬底表面形成均一的层流模式^[37], 对于晶体外延生长模式、晶体质量和均匀性都尤为关键。

HVPE 法的生长区结构主要有 4 种。在水平式 HVPE 系统生长区中, 气流方向与衬底表面平行。Jeon 等^[54]采用该结构, 生长区温度为 1 145 °C, 在 *c* 面蓝宝石生长出厚度为 15.6 μm 的 AlN 晶体, (0002)面的 FWHM 为 790 arcsec, TD 密度为 $1.91 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 。在水平式 HVPE 系统生长区中, 气流方向水平且与衬底表面垂直。Kumagai 等^[55]采用该结构在 1 100 °C 的 *c* 面蓝宝石衬底上生长出镜面状的 AlN 外延层, 生长速率为 $1.1 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$, (0002)面和 (10 $\bar{1}0$)面 FWHM 分别为 40 arcsec 和 45 arcsec。还可在水平 HVPE 系统生长区中采用倾斜衬底配置方式^[56]。在垂直式 HVPE 系统的生长区中, 气流方向与衬底表面垂直。Pons 等^[57]采用该结构在 6H-SiC 上生长出了厚度 5 μm 的 HVPE AlN 外延层, 其(0002)面的 FWHM 为 370 arcsec, TD 密度为 10^9 cm^{-2} 。

4.3 生长温度

尽管 HVPE 法生长速度很高, 但是 AlN 外延层的晶体质量和表面质量需要大幅提高^[33-35]。提高生长温度可以使衬底表面化学反应更快, 从而提升生长速度; 同时, 高温会显著提高活性 Al、N 原子在生长平面内的迁移速率, 从而增进二维生长, 进而提高晶体质量。

Ledyaev 等^[58]在 6H-SiC (0001)衬底上生长 AlN 外延层, 结果表明提高生长温度、降低生长速率可以有效改善 AlN 的晶体质量, 700~900 °C 生长的 AlN 膜具有小尺寸的晶粒, 晶粒的横向尺寸随着生长温度的提高而增大, 生长温度为 900 °C 时的晶体质量最好, (0002)面的 FWHM 为 60 arcsec。然而, 当 HVPE 系统温度高于 1 200 °C 时, 石英反应器会析晶乃至软化; 同时, AlCl_x 与 SiO_2 发生反应, 导致杂质污染 AlN 薄膜晶体^[59]。Kumagai 等^[60]的热学计算和实验证实, Al 源保持在 500 °C 左右能显

著抑制石英反应器的腐蚀和 AlN 晶体的污染, 但 AlN 外延层(0002)面和 (10 $\bar{1}0$)面的 FWHM 分别为 3 348 arcsec 和 7 560 arcsec, TD 密度大于 10^{11} cm^{-2} 。为突破 1 200 °C 的生长温度限制, Nagashima 等^[61]将传统热壁式加热炉与带集成加热元件的加热炉相结合, 在石英反应器中 1 200 °C 以上生长 AlN 薄膜, 其中 AlN 的生长速率在 1 280~1 410 °C 内保持恒定 ($60 \mu\text{m/h}$), 在 1 380 °C 下生长出 AlN 外延层, 生长速率为 $85 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ 。表 4 中, 按生长温度由低到高的顺序, 列举了近年典型研究^[54, 62-71]中 HVPE AlN 晶体的质量, 对比可知, 随着生长温度提高, HVPE AlN 的晶体质量明显提高。

4.4 V/III 族比

V/III 族比影响着生长表面生长原子的浓度、扩散距离、反应速度以及生长模式, 进而对 HVPE AlN 的晶体质量和表面形貌产生显著影响, 一般 V/III 族比在 10~300 范围内。由于 HVPE 的 Al 源是固态 Al 颗粒与 HCl 高温反应生成的, AlCl_x 的实际流量与 Al 粒径、温度、HCl 和 H_2 载气流量都有关系, 因而, 准确控制 V/III 族比并不容易。

Li 等^[72]研究表明, 当 V/III 族比为 150 时, AlN 薄膜晶体质量最佳, (0002)面和 (10 $\bar{1}2$)面的 FWHM 分别为 64 arcsec 和 648 arcsec; 当 V/III 族比为 150 和 300 时, TD 密度较低, 分别为 $8.9 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 和 $5.9 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, 薄膜表面呈丘状结构。Chen 等^[73]在 *c* 面 SiC 衬底上生长 HVPE AlN 薄膜, 结果表明: 随着 V/III 族比的增大, AlN 的表面形貌由台阶流(step-flow)转变为坑洞(pit-hole); V/III 族比为 15 和 60 都会产生由拉伸应力引起的裂纹, 在 V/III 族比为 30 时, 可获得厚度为 8 μm 的、无裂纹的 AlN 薄膜, (0002)面和 (10 $\bar{1}2$)面的 FWHM 分别为 370 arcsec 和 810 arcsec, TD 密度为 $2.98 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。Huang 等^[70]以 N_2 为 N 源在 *c* 面蓝宝石衬底上生长 HVPE AlN, 发现其与以 NH_3 为 N 源的情况不同, 随着 V/III 族比(7.5~120.0)的增大, AlN 薄膜的生长速率呈线性增加, 在低 V/III 族比条件下, AlN 薄膜表面呈现周期性条形结构, 而在高 V/III 族比下, 呈现坑状或网格状结构, (0002)面和 (10 $\bar{1}2$)面的 FWHM 分别在 108~480 arcsec 和 495~1 083 arcsec 之间。Chen 等^[74]分别以 Si 面和 C 面的 6H-SiC 为衬底生长 HVPE AlN, 结果表明, 随着 V/III 族比的增大, Si 面衬底上 AlN 生长模式由台阶流转变为 3D 岛状, 表面变粗糙, C 面衬底生长的 AlN 始终处于 3D 生长模式, 当 V/III 族比为 10 时, Si 面衬底生长的 AlN 薄膜的

表 4 HVPE AlN 的生长温度与晶体质量^[54, 62–71]
Table 4 Growth temperature and crystals quality of HVPE AlN^[54, 62–71]

Reference	Growth temperature/ ℃	TD density/ cm ⁻²	FWHM/arcsec
[62]	1 050	6.6×10 ⁹	(0002) plane: 1 243 (10 $\bar{1}$ 2) plane: 1 972
[63]	1 100	1.90×10 ¹⁰	(0002) plane: 386 (10 $\bar{1}$ 2) plane: 576
[54]	1 145	9.72×10 ¹⁰	(002) plane: 790
[64]	1 150		(002) plane: 542.88 (110) plane: 1 108.8
[65]	1 200		(0002) plane: 1 900
[62]	1 350	2.2×10 ⁸	(0002) plane: 205 (10 $\bar{1}$ 2) plane: 353
[66]	1 400		(0002) plane: 2 400
[65]	1 400	2.0×10 ⁹	(0002) plane: 860
[67]	1 450	2.4×10 ⁸	(0002) plane: 338 (10 $\bar{1}$ 2) plane: 522
[68]	1 500	1.9×10 ⁹	(0002) plane: 160 (10 $\bar{1}$ 2) plane: 700
[69]	1 500	1.4×10 ⁸	(0002) plane: 357
[70]	1 500		(0002) plane: 108 (10 $\bar{1}$ 2) plane: 706
[66]	1 550		(0002) plane: 102 (10 $\bar{1}$ 2) plane: 219
[71]	1 550	4.7×10 ⁸	(0002) plane: 290 (10 $\bar{1}$ 2) plane: 291

FWHM is full width at half maxima.

(0002)面和(10 $\bar{1}$ 2)面的 FWHM 分别 228 arcsec 和 766 arcsec, TD 密度为 1.04×10⁸ cm⁻²。

4.5 衬底技术

4.5.1 衬底种类 衬底种类、晶向和极性是 HVPE AlN 外延层的晶体质量、形貌和性能的基础。

Chen 等^[74]研究表明, Si 面 6H-SiC 衬底上, HVPE AlN 的生长模式会随着V/III族比的变化由台阶流转变为 3D 岛, 表面变粗糙, 而 C 面生长 AlN 始终为 3D 模式, 当V/III族比为 10 时, Si 面生长的 AlN 薄膜质量最佳, TD 密度为 1.04×10⁸ cm⁻²。Sun 等^[75]在 GaN/蓝宝石模板、6H-SiC 和蓝宝石衬底上生长 HVPE AlN 薄膜, 结果表明: 由于 AlN 与衬底之间晶格失配的不同导致了不同的晶体质量和生长方式, 在 1 000 ℃左右, 3 种衬底上生长的厚度 200 nm 的 AlN 薄膜, (0002)面的 FWHM 分别为 220、187 arcsec 和 260 arcsec, (10 $\bar{1}$ 2)面的 FWHM 分别为 1 300、662 arcsec 和 2 650 arcsec, 可见 6H-SiC 衬底上生长的 AlN 膜的 TD 密度较低; 蓝宝石衬底上的 AlN 薄膜的形貌最初的孤立岛, 厚度达到 1 200 nm 时岛合并形成原子台阶, 而在 6H-SiC 和 GaN/蓝宝石

表面上生长的薄膜表面光滑。Nikolaev 等^[53]在 Si 衬底上生长 AlN 膜, 结果表明: 由于 Si 衬底与 AlN 晶格失配较大, AlN 表面出现裂纹且晶体质量差, (0002)面的 FWHM 为 100 arcsec, TD 密度为 10⁹ cm⁻²。

4.5.2 图形化衬底和横向外延过生长技术 一般 HVPE AlN 的 TD 密度高达 10⁹ cm⁻², 即使采用高温生长等工艺, 其 TD 密度也高达 10⁸ cm⁻²左右。对于 AlN 半导体器件或 AlN 单晶衬底, TD 密度应低于 10⁶ cm⁻²。因此, 研究者们探索图形化衬底(PSS), 横向外延过生长(ELO), 以期获得高质量 AlN 晶体。

PSS 是采用干法刻蚀或湿法刻蚀使衬底表面形成凹凸图形, 在此衬底上进行异质外延生长, 可以较显著的降低 AlN 外延晶体层的位错密度。Fujikura 等^[76]采用高度为 220 nm 的小尺寸锥形阵列的 PSS 生长 HVPE AlN, 在较低温度下, 可生长出非常规则的 AlN 纳米棒阵列; 在高温下, 当生长厚度小于 1 μm 时, 生长出 AlN 外延膜, 表面平坦, 晶体质量高, 其(0002)和(10 $\bar{1}$ 2)面的 FWHM 分别为 256 arcsec 和 356 arcsec。

PSS 与 ELO 相结合的技术, 在 HVPE AlN 晶体生长中获得广泛深入的探索, 其主要目的为: 1) 显著降低 TD 密度以提高晶体质量; 2) 为生长 AlN 厚层后实施剥离以获得 AlN 自支撑衬底奠定基础。

PSS 凸出区域, AlN 层不仅在垂直方向发生直接外延, 还在横向发生平行于衬底的 ELO。与此同时, 凹陷区域表面也将发生 AlN 外延生长。由于凹陷区域生长速度低, 突出区域 ELO 生长的 AlN 层扩展和合并将抑制和阻止凹陷区域生长。因而, 在凹陷区域上方形成了无衬底约束的“自由外延”部分, 并与凸出区域同时进行垂直方向外延生长。PSS 衬底凸出区域直接外延的 AlN 受到异质衬底约束, 衬底内位错将进入外延晶体层内部, 同时晶格失配会引起新的位错; 凹陷区域的 ELO 不受衬底限制, 避免了衬底位错以及晶格失配位错在 AlN 外延层中生成。如此, 从整体看, 外延层的位错密度将显著降低。与此同时, PSS 和 ELO 技术还能缓解界面和膜层的内应力。

ELO 生长技术最早源于 Usui 等^[77]在 1997 年生长出低位错密度的 GaN。鉴于此, Imura 等^[78]采用表面为沟槽图形的模板(TPT)进行 AlN 层的 ELO 生长, 可以显著降低外延层的 TD 密度。图 2 为 ELO 技术的位错演化示意图, 由于沟槽对位错产生的“过滤”(Filtration)作用, 生长在沟槽上方的 AlN 层为横向外延过生长并合并而成, TD 密度低, 而其他区

域 TD 密度较高。在 ELO 生长下, 位错随外延层生长在垂直衬底方向传播, 并与相邻位错形成位错环而终止传播, 进而有效减少 TD 密度, 在厚度 10 μm 的 AlN 外延层中 TD 密度降至 $4 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。

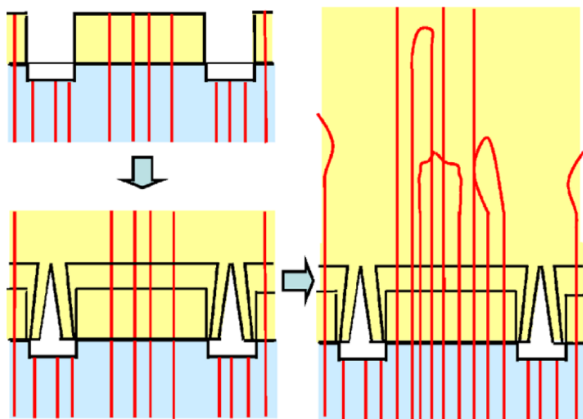


图 2 横向外延过生长 AlN 外延层的位错行为示意图^[78]
Fig. 2 Schematic diagram of dislocation behavior in epitaxial lateral overgrowth AlN epilayer^[78]

4.6 工艺优化

生长工艺的优化, 比如衬底表面氮化、缓冲层生长、外延生长的程序等, 对 HVPE AlN 外延层的影响也受到重视。

4.6.1 衬底氮化 在外延层生长之前, 通常在 800~1 100 $^{\circ}\text{C}$ 对衬底, 特别是蓝宝石衬底, 进行短时间的氮化。该工艺的作用为: 1) 在衬底表面晶格中渗透 N 原子, 进而增加外延层与衬底之间的晶格相容性; 2) 对界面应力产生一定的缓解; 3) 在化学上增加 AlN 与蓝宝石衬底之间的化学亲和力。此外, 还可以在 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 以上的高温下对蓝宝石衬底进行氮化, 高温下 NH_3 对 Al_2O_3 的分解刻蚀作用在衬底表面形成微孔, 该作用可以被利用来减小外延层的 TD 密度, 或者产生剥离效果以获得自支撑衬底。

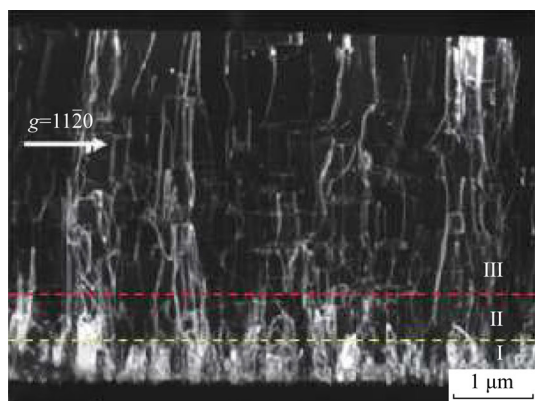
Li 等^[79]在 m 面蓝宝石上生长 HVPE AlN 薄膜, 研究高温氮化对 AlN 膜质量的影响, 结果表明: 高温氮化有利于半极性 ($10\bar{1}3$) 面取向 AlN 膜的生长; 氮化温度会影响膜的质量, 在高温氮化作用下, 蓝宝石会分解产生纳米孔, 小于 100 nm 的高密度纳米孔会促进 AlN 晶粒在生长初期的合并, 进而提高 AlN 薄膜的质量, 当氮化温度继续升高 (~1 500 $^{\circ}\text{C}$), 纳米孔会不断增大, 导致 AlN 晶粒难以合并, 薄膜质量劣化, 生长 ($10\bar{1}3$) 面 AlN 膜的最适氮化温度为 1 300 $^{\circ}\text{C}$, 其 FWHM 为 0.343 $^{\circ}$ 。Kumagai 等^[80]对 c 面蓝宝石进行高温氮化并生长 HVPE AlN, 在超过

1 400 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下, 200 nm 厚的 AlN 中间层下方形成了 100 nm 的孔洞; 随后在 1 450 $^{\circ}\text{C}$ 下生长出 AlN 厚层, 并在孔洞的作用下与蓝宝石分离, 得到了 79 μm 厚的自支撑 AlN 衬底, 其表面平整, TD 密度为 $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。

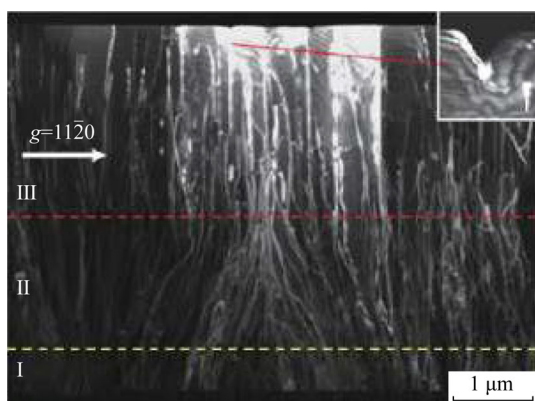
4.6.2 缓冲层 生长初期是获得高质量 AlN 外延层的关键阶段。缓冲层 (BLs) 技术在 GaN 蓝光 LED 发展中具有标志性, 在 HVPE AlN 中也普遍采用, 即在外延 AlN 层之前, 先在低于生长温度的条件下沉积较薄的 AlN 层, 其主要作用为: 1) 在外延层和衬底之间形成一个过渡层以缓解界面应力; 2) 缓冲层内的晶粒竞争生长, 其中一部分晶体长大, 成为外延生长的籽晶, 有助于降低 TD 密度。

Huang 等^[81]生长 HVPE AlN BLs, 并进一步在其上生长高质量的 HVPE AlN 晶体, 研究发现: BLs 生长速率随温度提高; 只加热衬底, 而将气体保持在相对较低的温度, 可以抑制寄生反应, 提高 BLs 的生长速率。Akiyama 等^[82]的研究表明 H_2 气氛中 c 面蓝宝石在超过 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 会分解, 蓝宝石和外延层间的界面形成蚀坑, 降低 AlN 外延层的质量, 故而提出了采用低温 AlN 成核层以保护模板免受蚀坑。最近, Huang 等^[81]研究了 BLs 对 AlN 薄膜中的位错演化的影响, 如图 3 所示为不同的 BLs 的截面 TEM 暗场像, 其可划分为由 I、II 和 III 3 个区, I 区为 TD 密度最高的缓冲层, II 区为过渡区, AlN 薄膜的生长模式由 3D 转变为 2D, 同时, 由于位错倾斜和湮灭导致 TD 密度大幅降低。因此, 控制生长缓冲层的条件也能提高 AlN 外延层的质量。

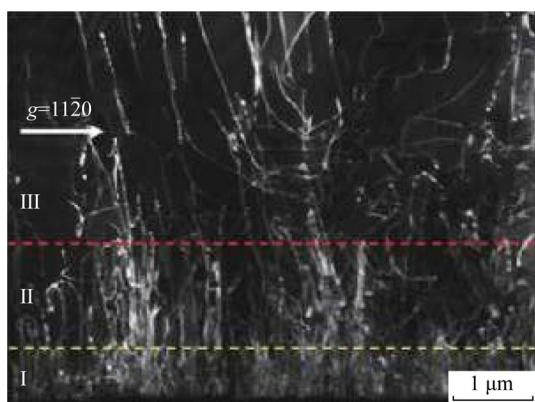
4.6.3 生长程序 生长程序优化也能改善 HVPE AlN 晶体质量。Su 等^[83]在蓝宝石上生长 HVPE AlN, 采用阶梯式生长程序: 生长温度 1 450 $^{\circ}\text{C}$, 生长开始时采用高 V/III 比生长 8 min; 随后变换为低 V/III 比生长 12 min。两者的生长速率分别为 12 $\mu\text{m/h}$ 和 20 $\mu\text{m/h}$; HVPE AlN 外延层总厚度为 6 μm 。图 4a~图 4b 所示为截面样品的 TEM 照片, 根据位错的分布和形式, 外延层可分为 3 层: 近界面区 (<400 nm)、中间层 (400 nm~2 μm)、上层 (>2 μm)。近界面区位错密度最高, 中间层位错密度大于 10^9 cm^{-2} , 上层位错密度 $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。图 5a~图 5c 为所建立的生长模型, 由此可见: 1) 生长之前的高温分解使蓝宝石表面随机的转变为 Al 极性 (见图 5a), 从而造成 N 极性的 AlN 随机外延生长; 2) 在高 V/III 下, 垂直方向生长速率远高于水平方向生长速率, 3D 岛生长模式为主导, 该阶段在近界面区域内, 位错环形成,



(a) Sample A



(b) Sample B

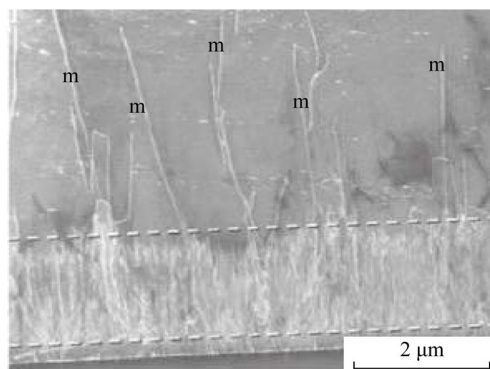
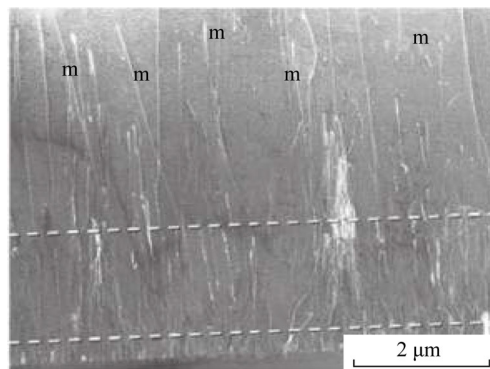


(c) Sample C

图3 不同缓冲层上生长的 AlN 外延层的暗场 TEM 照片^[81]
Fig. 3 Dark field TEM images of AlN epilayer grown on varied buffer layers^[81]

从而引起位错湮灭和减少；同时，N 极性的反转畴形核生长(见图 5b)；3) 在 N 极性反转畴顶部形成空洞(见图 5c)；4) 转变为低V/III后，3D 岛开始合并，位错在岛之间的区域集聚并相互反应而减少，最终 3D 岛的顶部成为缺陷极少的区域。

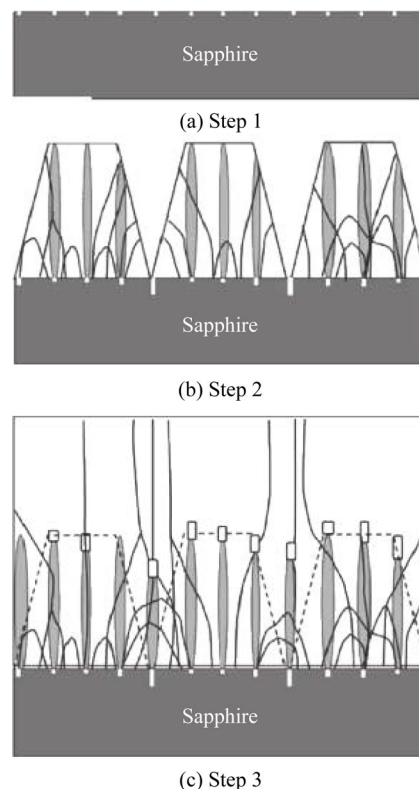
Nagashima 等^[84]在蓝宝石衬底上分别采用一步生长法、两步生长法和三步生长法生长 HVPE AlN 薄膜，不同的生长程序上，调控温度、分压、生长

(a) $g=0002$ (b) $g=\bar{2}110$

m respected mixed dislocations.

图4 AlN 薄膜的弱光束暗场 TEM 图像^[83]

Fig. 4 TEM images of the AlN films: Weak beam dark field^[83]



(c) Step 3

图5 阶梯式生长法 AlN 薄膜的位错演化示意图^[83]

Fig. 5 Schematic diagram of dislocation evolution of AlN layers by step-growth technique^[83]

时间。程序如图 6 所示。相应的 AlN 外延层的表面形貌如图 7 所示, 分别表现为巨大的六边形岛、丘状和镜面状, 其中三步生长法生长的 AlN 薄膜晶体质量高, 厚度为 $83\text{ }\mu\text{m}$, 无色透明, 表面粗糙度为 0.39 nm , (0002)面和(10 $\bar{1}$ 1)面的 FWHM 分别为 295 arcsec 和 432 arcsec 。

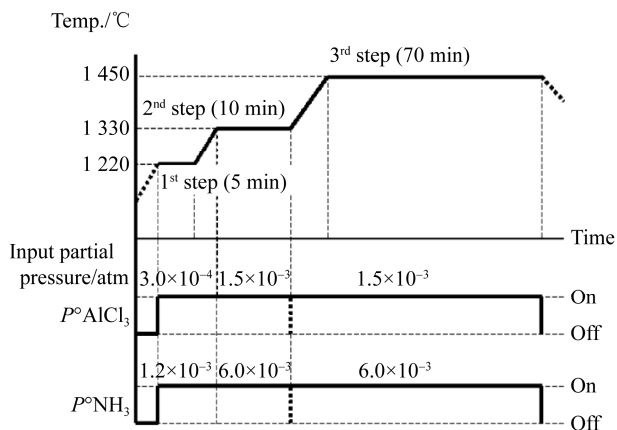


图 6 分步生长顺序示意图^[84]

Fig. 6 Schematic diagram of step growth sequence^[84]

4.7 自支撑衬底技术

HVPE 法可以在异质衬底上以较快速度生长出较厚的 AlN 外延晶体, 利用该特点, 在完成异质外延生长之后, 采用剥离技术将 AlN 外延厚层与异质衬底剥离, 则可获得自支撑衬底。与技术难度和成本极高的 PVT AlN 相比, HVPE AlN 技术被认为是极具优势的替代方案。

然而, 采用当前剥离技术极难获得大尺寸 AlN 自支撑衬底。蓝宝石和 SiC 衬底化学性质稳定, 难以采用腐蚀法^[85]去除; 虽然 Si 易被化学刻蚀去除, Nikolaev 等^[53]采用化学刻蚀获得的 AlN 自支撑衬底, 但 Si 衬底上外延 AlN 晶体的质量较差。激光法^[86]在界面形成高温和热冲击波易引起断裂及扩散污染, 激光系统庞大、昂贵、能耗高, 且不适用于蓝宝石衬底上生长的 AlN 外延层(两者在红外到紫外波段透明)。干刻蚀法^[87]耗时、昂贵且会损伤 AlN 晶体。机械法^[88]耗时费力且易造成外延层破损断裂, Kumagai 等^[89]在 PVT-AlN 衬底上进行同质外延 HVPE AlN 并采用机械法制备了厚度为 $114\text{ }\mu\text{m}$ 的 AlN 自支撑衬底, 如图 8 所示, 其(0002)面和(10 $\bar{1}$ 2)

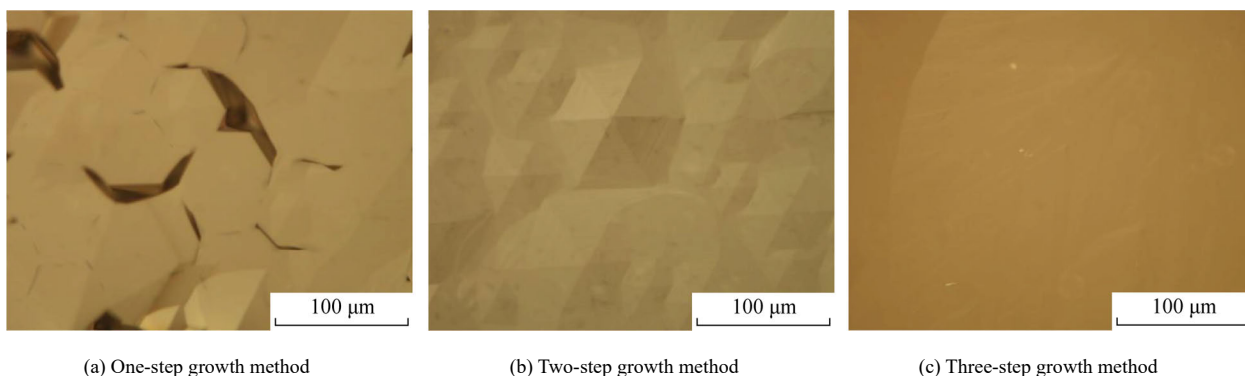


图 7 分步生长 AlN 层的表面形貌^[84]

Fig. 7 Surface morphologies of step growth AlN layers^[84]

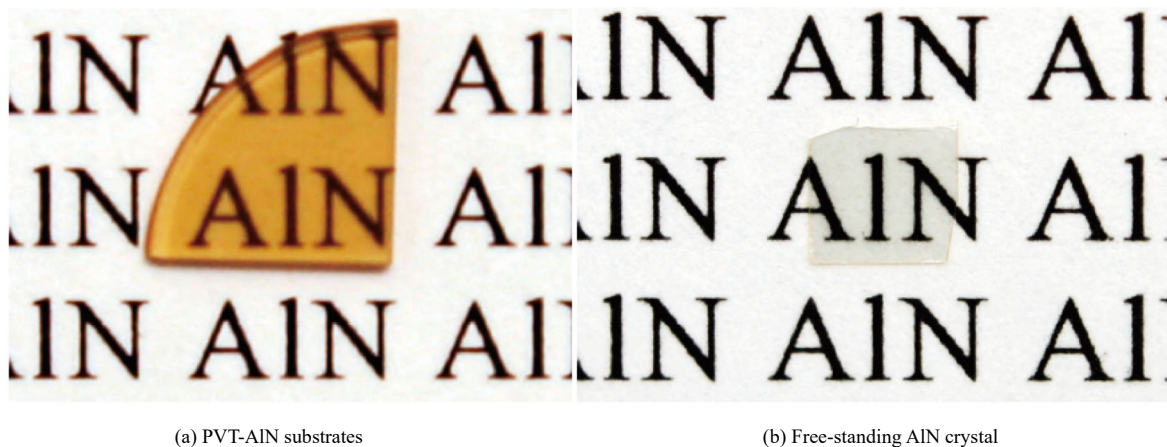


图 8 AlN 衬底的照片^[89]

Fig. 8 Photographs of AlN substrates^[89]

面的 FWHM 分别为 31 arcsec 和 32 arcsec, 但 AlN 晶体表面出现了许多裂纹。

鉴于此, 部分学者尝试开发自分离技术。Akoyama 等^[90]发现 1200 °C 时蓝宝石在 H₂ 载气中会被分解, Kumagai 等^[80]将 100 nm 的 AlN/蓝宝石模板在 1450 °C 的 H₂、N₂、和 NH₃ 混合气体中刻蚀, AlN 薄膜下的界面产生了大量的孔洞, 图 9a 为 100 nm AlN 缓冲层下方界面空隙的截面照片, 图 9b 为厚度 79 μm 的自分离 AlN 衬底的外观照片。

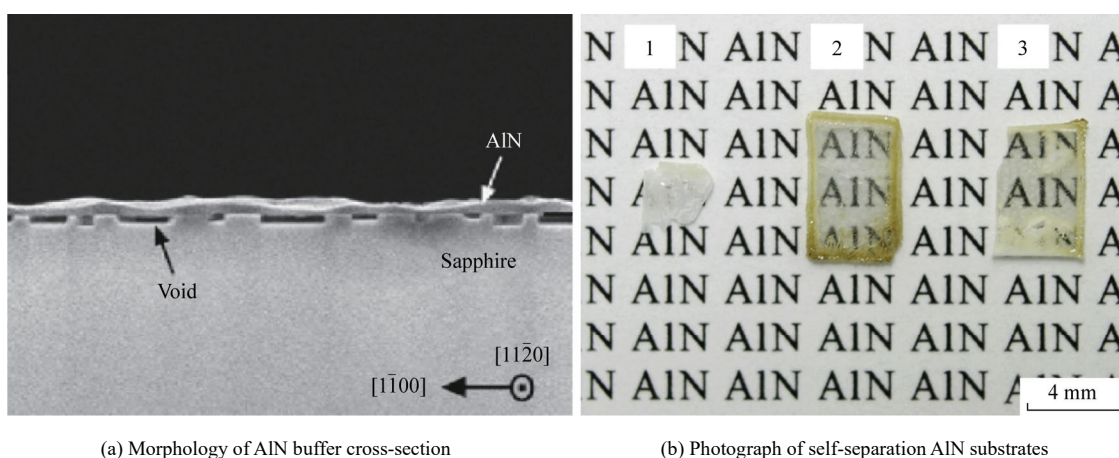
4.8 HVPE AlN 技术的优势和问题

HVPE AlN 晶体的生长速率可达到数十 μm·h⁻¹, TD 密度大于 10⁹ cm⁻², 通过技术和工艺优化, TD 密度可降至 10⁷ cm⁻² 量级; HVPE 法适合大面积外延

晶体生长, 且技术难度和成本具有优势。

然而, 该方法与成熟应用仍有很大差距: 1) 受异质外延和石英管反应器 1200 °C 的使用温度限制, AlN 晶体 TD 密度居高不下(10⁹ cm⁻² 以上); 2) 尽管采用多种方法改善晶体, 异质外延 AlN 晶体的 TD 密度依然高于 10⁷ cm⁻²; 3) 目前没有适用 AlN 外延层的剥离技术, 无法获得大尺寸自支撑 HVPE AlN 单晶衬底; 4) Al 蒸汽和 AlCl₃ 等气体会侵蚀石英管并引起晶体的 O 和 Si 杂质污染。

特别指出, 试图使大面积自支撑 HVPE AlN 衬底成为对 PVT AlN 有竞争力的技术路线, 所面临的首要难题是剥离技术, 这影响着 HVPE AlN 晶体技术的前途。



(a) Morphology of AlN buffer cross-section

(b) Photograph of self-separation AlN substrates

图 9 AlN 缓冲层上生长的自剥离 AlN 衬底^[80]

Fig. 9 Self-separation AlN substrates grown on AlN buffer layers^[80]

5 HVPE 改型—HTCVD AlN 晶体生长技术

本课题组独立发展起来的 HTCVD AlN 晶体生长技术^[36–38]与 HVPE AlN 技术原理基本相同, 实际上是 HVPE AlN 技术的原型和改型, 具有明显的特色优势和应用潜力。

5.1 HTCVD AlN 技术原理

HTCVD 系统如图 10 所示^[36]: 将传统的热壁管式炉的反应室分为 AlCl₃ 蒸发的源区、输送和加热 AlCl₃ 蒸汽的中间区和 AlN 生长区 3 个独立控温区; 源区的舟内放置有固体无水 AlCl₃ 颗粒, 在加热时形成 AlCl₃ 蒸汽并被其 Ar 载气携带, 单独供入生长区; NH₃ 气与其 Ar 载气由另一独立气路供入生长区; 另有一路 Ar 气作为背底气体, 单独供入反应室,

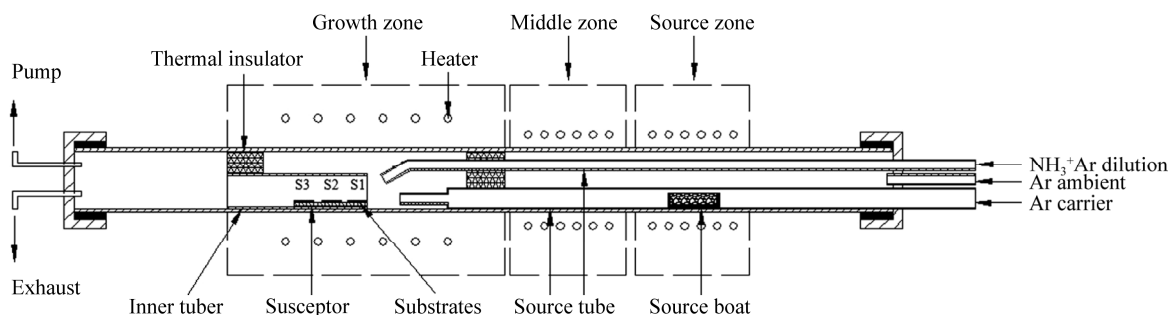


图 10 自制氧化铝热壁高温化学气相沉积系统示意图^[36]

Fig. 10 Sketch of the homebuilt alumina hot-wall high temperature chemical vapor deposition system^[36]

以提供反应气体单向流动的动力,并抑制 AlCl_3 和 NH_3 在出口附近流场中产生的湍流;生长区内, NH_3 源出口、 AlCl_3 源出口、衬底支撑结构和位置经过设计,以抑制寄生反应;根据需要,衬底周围可设置特定的结构以优化核心区域的流场;反应室及其内部结构均采用高纯 Al_2O_3 管。

5.2 HTCVD AlN 技术特色

HTCVD AlN 晶体生长技术的特色包括: 1) 具有与 HVPE 相同的高速生长大面积 AlN 外延晶体的能力; 2) 采用电阻热壁炉, 反应器及内部构件均由高纯 Al_2O_3 制成, 能方便的实现 $1\,700\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温外延生长, 避免石英反应器的温度限制及其受侵蚀造成

AlN 晶体的 Si 和 O 杂质污染, 晶体质量更高; 3) 采用 Ar 载气和固体 AlCl_3 源来替代爆炸性的 H_2 、腐蚀性的 HCl 或 Cl_2 气体, 安全无污染; 4) 系统结构和工艺简单, 成本低, 具有产业化潜力。

另一方面, 目前 HTCVD AlN 也面临着与 HVPE AlN 类似的异质外延和剥离技术问题。

5.3 HTCVD AlN 晶体质量

本课题组采用此系统和方法生长出了高质量 AlN 外延厚层^[37-38], 其面积 $15\text{ cm}\times 15\text{ cm}$, 厚度可达 $20\text{ }\mu\text{m}$ (见图 11a), 生长速率高达 $100\text{ }\mu\text{m/h}$, (0002)面的 FWHM 为 439 arcsec (见图 11d)。未经表面抛光的原始样品在 5.6 eV 以下紫外可见波段的吸收系数小于 160 cm^{-1}

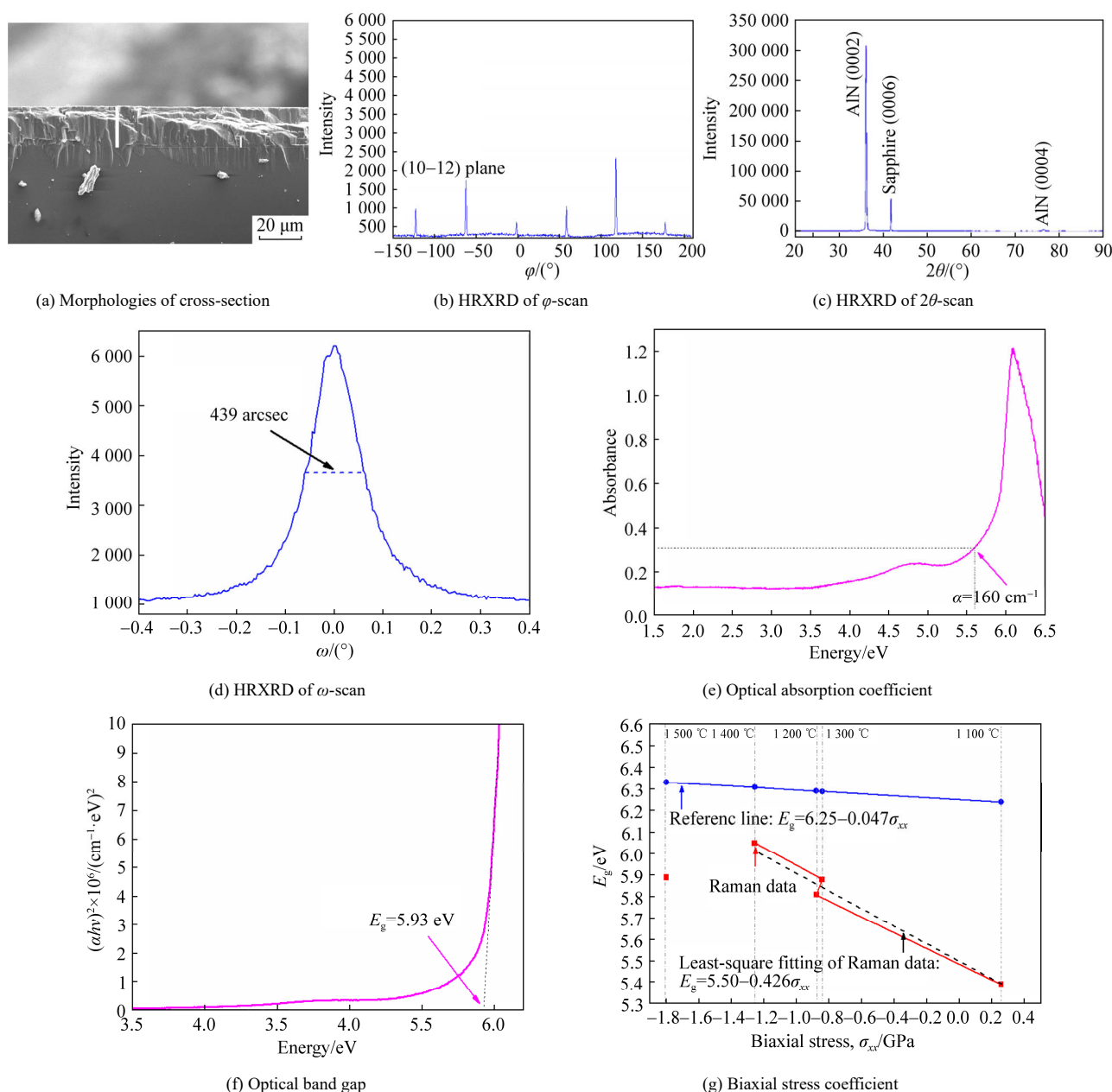


图 11 HTCVD AlN 外延层的结构、紫外吸收、光学带隙和双轴应力系数^[37-38]

Fig. 11 Crystal structure, ultraviolet absorption, optical band gap and biaxial stress coefficient of HTCVD AlN epilayers^[37-38]

(见图 11e); 结合 TEM 和 HRXRD 所测晶格常数、Raman 模 E_2^L 的红移及 E_2^H 和 A_1 -LO 的蓝移, 计算出了双轴应力系数为 $-1.9 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$ (见图 11g), 发现光学带隙值与其双轴应力之间的近线性关系。

为获得大面积、均匀、高质量 AlN 外延厚层, 本课题组对 HTCVD 系统进行重大改型设计, 重新探索工艺参数, 现已获得厚度均匀的 2 寸 HTCVD AlN 外延厚层。图 12 和图 13 分别为 2 种不同生长条件下

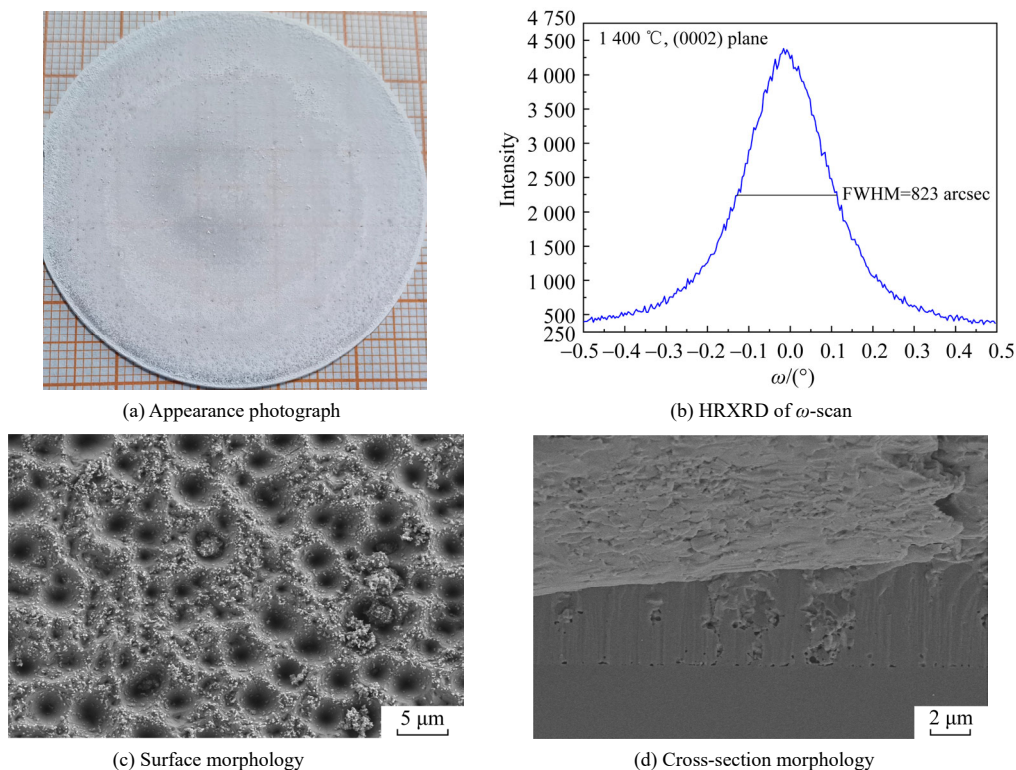


图 12 生长条件为 $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, -0.03 MPa , V/III 族比 50 的 HTCVD AlN 外延层
Fig. 12 HTCVD AlN epilayer grown under the conditions of $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, -0.03 MPa and V/III group ratio of 50

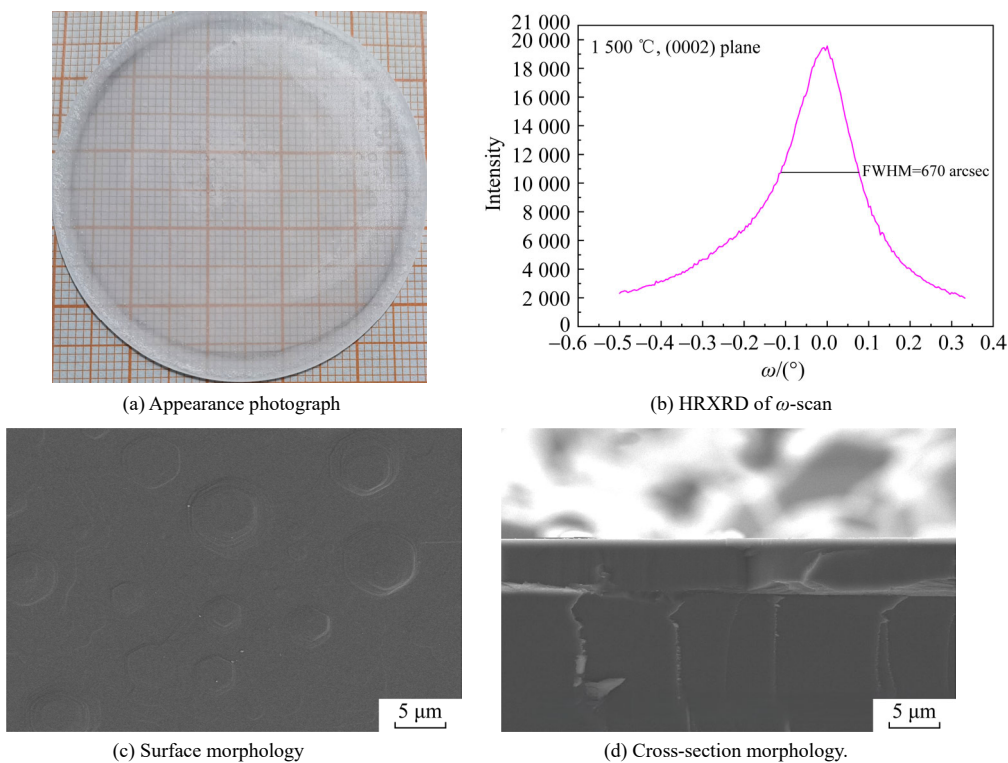


图 13 生长条件为 $1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, -0.065 MPa , V/III 族比 20 的 HTCVD AlN 外延层
Fig. 13 HTCVD AlN epilayer grown under the conditions of $1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, -0.065 MPa and V/III group ratio of 20

的样品的外观照片、(002)面摇摆曲线、表面和截面 SEM 照片。对比可知,图 13 所示生长条件下的样品晶体质量更高,其(002)面 FWHM 为 670 arcsec。

6 结论

经过长达 60 多年的漫长研究历程,AlN 晶体技术日臻成熟,国内外个别生产商已能提供 PVT AlN 晶圆。与之相比,HVPE AlN 晶体生长技术在成本、大面积晶圆制备和可控掺杂方面具有潜在优势。然而,当前 HVPE AlN 存在一些重要问题,都给其未来发展提出了挑战。

1) HVPE AlN 极具技术前景的应用是大面积自支撑衬底,但其实现的前提是研发出外延层与异质衬底的有效剥离技术,这是长期未能解决的难题,成为影响 HVPE AlN 和 HTCVD AlN 发展前景的共性技术障碍,应该作为攻关重点。解决剥离难题的重要技术路径是创新衬底技术,例如:采用大深度比的图形化衬底;采用石墨烯、BN 或 MoS_2 等二维材料的模板或缓冲层;将其与图形化衬底与二维材料模板相结合。

2) 受异质外延和 1 400 °C 以下的生长温度限制,尚未见到直径达 2 英寸、厚度达 100 μm 、无裂纹、TD 密度达 10^6 cm^{-2} 的 HVPE AlN 外延晶体的报道。耦合的温度场和流场、气固界面的位置会对外延层均匀性和晶体质量产生影响^[91],并且随着外延层厚度和面积的增大更加显著。更大的问题是异质外延造成了强烈且随外延层尺寸变化的应力场:HVPE AlN 外延层的厚度达到几个微米时会开裂,厚度增大到数十微米时,甚至导致衬底碎裂,面积越大则应力越大,无法获得完整晶体。应力问题的解决方案也是图形化衬底和二维材料缓冲层等创新的衬底技术。

3) 此外,在 HVPE AlN 中实现高载流子浓度和高迁移率的 n 型掺杂和 p 型掺杂,仍然是重要难题;非极性面外延和寄生反应等具体问题需要继续研究。

参考文献:

[1] MORKOÇ H. Growth of nitride semiconductors[M]//Nitride Semiconductors and Devices. Berlin, Heidelberg: Springer, 1999: 83–148.

[2] YU R X, LIU G X, WANG G D, et al. Ultrawide-bandgap semiconductor AlN crystals: growth and applications[J]. J Mater Chem C, 2021, 9(6): 1852–1873.

[3] TSAO J Y, CHOWDHURY S, HOLLIS M A, et al. Ultrawide-bandgap semiconductors: Research opportunities and challenges[J]. Adv Electr

Mater, 2018, 4(1): 1600501.

[4] KNEISSL M, SEONG T Y, HAN J, et al. The emergence and prospects of deep-ultraviolet light-emitting diode technologies[J]. Nat Photon, 2019, 13(4): 233–244.

[5] WU H L, WU W C, ZHANG H X, et al. All AlGaIn epitaxial structure solar-blind avalanche photodiodes with high efficiency and high gain[J]. Appl Phys Express, 2016, 9(5): 052103.

[6] ZHANG Z Y, KUSHIMOTO M, SAKAI T, et al. A 271.8 nm deep-ultraviolet laser diode for room temperature operation[J]. Appl Phys Express, 2019, 12(12): 124003.

[7] MACKEY T K, CONTRERAS J T, LIANG B A. The Minamata Convention on Mercury: Attempting to address the global controversy of dental amalgam use and mercury waste disposal[J]. Sci Total Environ, 2014, 472: 125–129.

[8] LIU S F, LUO W, LI D, et al. Sec-eliminating the SARS-CoV-2 by AlGaIn based high power deep ultraviolet light source[J]. Adv Funct Mater, 2021, 31(7): 2008452.

[9] ZOLLNER C J, DENBAARS S P, SPECK J S, et al. Germicidal ultraviolet LEDs: A review of applications and semiconductor technologies[J]. Semicond Sci Technol, 2021, 36(12): 123001.

[10] 张电. 非化学计量 AlN 粉与高温外延 AlN 膜的制备、结构及物性[D]. 北京: 北京航空航天大学, 2015.

ZHANG Dian. Preparation, structure and properties of nonstoichiometric AlN powders and high temperature epitaxial AlN layers[D]. Bei Jing: Beihang University, 2015.

[11] 付丹扬, 龚建超, 雷丹, 等. PVT 法 AlN 单晶生长技术研究进展及其面临挑战[J]. 人工晶体学报, 2020, 49(7): 1141–1156.

FU Danyang, GONG Jianchao, LEI Dan, et al. J Synth Cryst, 2020, 49(7): 1141–1156.

[12] DU L. Bulk crystal growth, characterization and thermodynamic analysis of aluminum nitride and related nitrides[D]. Lawrence: University of Kansas, 2011.

[13] SLACK G A, MCNELLY T F. Growth of high purity AlN crystals[J]. J Cryst Growth, 1976, 34(2): 263–279.

[14] DING K, AVRUTIN V, ÖZGÜR Ü, et al. Status of growth of group III-nitride heterostructures for deep ultraviolet light-emitting diodes[J]. Crystals, 2017, 7(10): 300.

[15] GRANDUSKY J R, GIBB S R, MENDRICK M C, et al. Properties of mid-ultraviolet light emitting diodes fabricated from pseudomorphic layers on bulk aluminum nitride substrates[J]. Appl Phys Express, 2010, 3(7): 072103.

[16] KIM M, FUJITA T, FUKAHORI S, et al. AlGaIn-based deep ultraviolet light-emitting diodes fabricated on patterned sapphire substrates[J]. Appl Phys Express, 2011, 4(9): 092102.

[17] SHATALOV M, SUN W H, LUNEV A, et al. AlGaIn deep-ultraviolet light-emitting diodes with external quantum efficiency above 10%[J]. Appl Phys Express, 2012, 5(8): 082101.

[18] SCHOWALTER L J, SCHUJMAN S B, LIU W, et al. Development of native, single crystal AlN substrates for device applications[J]. Phys Status Solidi A, 2006, 203(7): 1667–1671.

[19] WUNDERER T, CHUA C L, YANG Z H, et al. Pseudomorphically grown ultraviolet C photopumped lasers on bulk AlN substrates[J]. Appl Phys Express, 2011, 4(9): 092101.

[20] MARTENS M, MEHNKE F, KUHN C, et al. Performance characteristics of UV-C AlGaIn-based lasers grown on sapphire and bulk AlN substrates[J]. IEEE Photon Technol Lett, 2014, 26(4): 342–345.

- [21] LIU Y, CAI Y, ZHANG Y, et al. Materials, design, and characteristics of bulk acoustic wave resonator: A review[J]. *Micromachines*, 2020, 11(7): 630.
- [22] SUMETS M. Thin films of lithium niobate: Potential applications, synthesis methods, structure and properties[M]//Lithium Niobate-Based Heterostructures. U.K.: IOP Publishing, 2018: 1.
- [23] PINTO R M R, GUND V, DIAS R A, et al. CMOS-integrated aluminum nitride MEMS: A review[J]. *J Microelectromech Syst*, 2022, 31(4): 500–523.
- [24] FU Y Q, LUO J K, NGUYEN N T, et al. Advances in piezoelectric thin films for acoustic biosensors, acoustofluidics and lab-on-chip applications[J]. *Prog Mater Sci*, 2017, 89: 31–91.
- [25] AKIYAMA M, KAMOHARA T, KANO K, et al. Enhancement of piezoelectric response in scandium aluminum nitride alloy thin films prepared by dual reactive cosputtering[J]. *Adv Mater*, 2009, 21(5): 593–596.
- [26] CARO M A, ZHANG S Y, RIEKKINEN T, et al. Piezoelectric coefficients and spontaneous polarization of ScAlN[J]. *J Phys Condens Matter*, 2015, 27(24): 245901.
- [27] TASNÁDI F, ALLING B, HÖGLUND C, et al. Origin of the anomalous piezoelectric response in wurtzite $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ alloys[J]. *Phys Rev Lett*, 2010, 104(13): 137601.
- [28] MOREIRA M, BJURSTRÖM J, KATARDJEV I, et al. Aluminum scandium nitride thin-film bulk acoustic resonators for wide band applications[J]. *Vacuum*, 2011, 86(1): 23–26.
- [29] YOSHIDA S, MISAWA S, ITOH A. Epitaxial growth of aluminum nitride films on sapphire by reactive evaporation[J]. *Appl Phys Lett*, 1975, 26(8): 461–462.
- [30] EPELBAUM B M, BICKERMANN M, NAGATA S, et al. Similarities and differences in sublimation growth of SiC and AlN[J]. *J Cryst Growth*, 2007, 305(2): 317–325.
- [31] NOVESKI V, SCHLESSER R, RAGHOTHAMACHAR B, et al. Seeded growth of bulk AlN crystals and grain evolution in polycrystalline AlN boules[J]. *J Cryst Growth*, 2005, 279(1–2): 13–19.
- [32] RADHAKRISHNAN SUMATHI R. Native seeding and silicon doping in bulk growth of AlN single crystals by PVT method[J]. *Phys Status Solidi C*, 2014, 11(3–4): 545–548.
- [33] MELNIK Y, TSVETKOV D, PECHNIKOV A, et al. Characterization of AlN/SiC epitaxial wafers fabricated by hydride vapour phase epitaxy[J]. *Phys Stat Sol (a)*, 2001, 188(1): 463–466.
- [34] MELNIK Y, SOUKHOVEEV V, IVANTSOV V, et al. AlN substrates: Fabrication via vapor phase growth and characterization[J]. *Phys Status Solidi A*, 2003, 200(1): 22–25.
- [35] KOVALENKOV O, SOUKHOVEEV V, IVANTSOV V, et al. Thick AlN layers grown by HVPE[J]. *J Cryst Growth*, 2005, 281(1): 87–92.
- [36] ZHANG D, LIU F M, YAO Y, et al. AlN epilayers and nanostructures growth in a homebuilt alumina hot-wall high temperature chemical vapor deposition system[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2014, 25(5): 2210–2219.
- [37] ZHANG D, LIU F M, CAI L G. Investigation, characterization and effect of substrate position on thick AlN layers grown by high temperature chemical vapor deposition[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2015, 26(2): 1239–1245.
- [38] ZHANG D A, LIU F M, CAI L G. Structure, optical spectra and biaxial stress of (0002) AlN epilayers grown on c-sapphire by high-temperature chemical vapor deposition[J]. *Phys Status Solidi A*, 2014, 211(10): 2394–2402.
- [39] YIN J H, CHEN D H, YANG H, et al. Comparative spectroscopic studies of MOCVD grown AlN films on Al_2O_3 and 6H-SiC[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 857: 157487.
- [40] MASTRO M A, EDDY C R, GASKILL D K, et al. MOCVD growth of thick AlN and AlGaIn superlattice structures on Si substrates[J]. *J Cryst Growth*, 2006, 287(2): 610–614.
- [41] CHANDRASEKARAN R, MOUSTAKAS T D, OZCAN A S, et al. Growth kinetics of AlN and GaN films grown by molecular beam epitaxy on R-plane sapphire substrates[J]. *J Appl Phys*, 2010, 108(4): 043501–043504.
- [42] NECHAEV D V, ASEEV P A, JMERIK V N, et al. Control of threading dislocation density at the initial growth stage of AlN on c-sapphire in plasma-assisted MBE[J]. *J Cryst Growth*, 2013, 378: 319–322.
- [43] SITAR Z, SCHLESSER R., DALMAU R, et al. Growth of AlN crystal by vaporization of Al and sublimation of AlN powder[C]//Proc. 21st Century COE Joint Workshop on Bulk Nitrides, IPAP Conf. Series 4. Tokyo, Japan, 2004: 41–45.
- [44] SCHLESSER R, SITAR Z. Growth of bulk AlN crystals by vaporization of aluminum in a nitrogen atmosphere[J]. *J Cryst Growth*, 2002, 234(2–3): 349–353.
- [45] YONEMURA M, KAMEI K, MUNETOH S. Precipitation of single crystalline AlN from Cu-Al-Ti solution under nitrogen atmosphere[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2005, 16(4): 197–201.
- [46] ADEKORE B T, RAKES K, WANG B, et al. Ammonothermal synthesis of aluminum nitride crystals on group III-nitride templates[J]. *J Electron Mater*, 2006, 35(5): 1104–1111.
- [47] ITO S, FUJIOKA H, OHTA J, et al. Growth of AlN on lattice-matched MnO substrates by pulsed laser deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 435(1/2): 215–217.
- [48] INOUE S, OKAMOTO K, MATSUKI N, et al. Epitaxial growth of AlN on Cu(111) substrates using pulsed laser deposition[J]. *J Cryst Growth*, 2006, 289(2): 574–577.
- [49] RAGHAVAN S, REDWING J M. Intrinsic stresses in AlN layers grown by metal organic chemical vapor deposition on (0001) sapphire and (111) Si substrates[J]. *J Appl Phys*, 2004, 96(5): 2995–3003.
- [50] SAHAR M A A Z M, HASSAN Z, NG S S, et al. An insight into growth transition in AlN epitaxial films produced by metal-organic chemical vapour deposition at different growth temperatures[J]. *Superlattices Microstruct*, 2022, 161: 107095.
- [51] KITAGAWA S, MIYAKE H, HIRAMATSU K. High-quality AlN growth on 6H-SiC substrate using three dimensional nucleation by low-pressure hydride vapor phase epitaxy[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2014, 53(5S1): 05FL03.
- [52] ZHANG L, QI H T, CHENG H J, et al. Morphology and crystalline property of an AlN single crystal grown on AlN seed[J]. *J Semicond*, 2021, 42(5): 052101.
- [53] NIKOLAEV A, NIKITINA I, ZUBRILOV A, et al. AlN wafers fabricated by hydride vapor phase epitaxy[J]. *MRS Internet J Nitride Semicond Res*, 2000, 5(1): 432–437.
- [54] JEON H, LEE C M, LEE C B, et al. Thick AlN epilayer grown by using the HVPE method[J]. *J Korean Phys Soc*, 2015, 67(4): 643–647.
- [55] KUMAGAI Y, YAMANE T, KOUKITU A. Growth of thick AlN layers

- by hydride vapor-phase epitaxy[J]. *J Cryst Growth*, 2005, 281(1): 62–67.
- [56] KOUKITU A, KIKUCHI J, KANGAWA Y, et al. Thermodynamic analysis of AlGa_N HVPE growth[J]. *J Cryst Growth*, 2005, 281(1): 47–54.
- [57] BOICHOT R, CLAUDEL A, BACCAR N, et al. Epitaxial and polycrystalline growth of AlN by high temperature CVD: Experimental results and simulation[J]. *Surf Coat Technol*, 2010, 205(5): 1294–1301.
- [58] LEDYAEV O Y, CHERENKOV A E, NIKOLAEV A E, et al. Properties of AlN layers grown on SiC substrates in wide temperature range by HVPE[J]. *Phys Status Solidi C*, 2003(1): 474–478.
- [59] IMURA M, FUJIMOTO N, OKADA N, et al. Annihilation mechanism of threading dislocations in AlN grown by growth form modification method using V/III ratio[J]. *J Cryst Growth*, 2007, 300(1): 136–140.
- [60] KUMAGAI Y, SHIKAUCHI H, KIKUCHI J, et al. Is it possible to grow AlN by hydride vapor phase epitaxy[C]//Proc. 21st Century COE Joint Workshop on Bulk Nitrides, the Institute of Pure and Applied Physics Conference, Series 4, Tokyo, Japan, 2004: 9–13.
- [61] NAGASHIMA T, HARADA M, YANAGI H, et al. High-speed epitaxial growth of AlN above by hydride vapor phase epitaxy[J]. *J Cryst Growth*, 2007, 300(1): 42–44.
- [62] SU X J, HUANG J, ZHANG J P, et al. Microstructure and influence of buffer layer on threading dislocations in (0001) AlN/sapphire grown by hydride vapor phase epitaxy[J]. *J Cryst Growth*, 2019, 515: 72–77.
- [63] SON H, LEE Y, KIM J H, et al. Structural and optical properties of AlN grown on nanopillar/patterned SiO₂ by hydride vapor phase epitaxy[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 626: 66–69.
- [64] LEE G S, LEE C M, JEON H, et al. Growth of AlN layer on patterned sapphire substrate by hydride vapor phase epitaxy[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2016, 55(5S): 05FC02.
- [65] BALAJI M, CLAUDEL A, FELLMANN V, et al. Effects of AlN nucleation layers on the growth of AlN films using high temperature hydride vapor phase epitaxy[J]. *J Alloys Compd*, 2012, 526: 103–109.
- [66] XIAO S Y, JIANG N, SHOJIKI K, et al. Preparation of high-quality thick AlN layer on nanopatterned sapphire substrates with sputter-deposited annealed AlN film by hydride vapor-phase epitaxy[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2019, 58(SC): SC1003.
- [67] CHEN J J, SU X J, HUANG J, et al. Effect of flux rate on AlN epilayers grown by hydride vapor phase epitaxy[J]. *J Cryst Growth*, 2021, 555: 125960.
- [68] CHEN J J, HUANG J, SU X J, et al. Influence comparison of N₂ and NH₃ nitrogen sources on AlN films grown by halide vapor phase epitaxy[J]. *Chin Phys B*, 2020, 29(7): 076802.
- [69] BOICHOT R, COUDURIER N, MERCIER F, et al. Epitaxial growth of AlN on c-plane sapphire by High Temperature Hydride Vapor Phase Epitaxy: Influence of the gas phase N/Al ratio and low temperature protective layer[J]. *Surf Coat Technol*, 2013, 237: 118–125.
- [70] HUANG J, CHEN Q J, NIU M T, et al. Investigation on halide vapor phase epitaxial growth of AlN using N₂ as N source[J]. *J Cryst Growth*, 2020, 536: 125567.
- [71] WU P, FUNATO M, KAWAKAMI Y. Environmentally friendly method to grow wide-bandgap semiconductor aluminum nitride crystals: Elementary source vapor phase epitaxy[J]. *Sci Rep*, 2015, 5: 17405.
- [72] LI D D, CHEN J J, SU X J, et al. Preparation of AlN film grown on sputter-deposited and annealed AlN buffer layer via HVPE[J]. *Chin Phys B*, 2021, 30(3): 036801.
- [73] CHEN J F, HUANG J, LI D D, et al. Porous AlN films grown on C-face SiC by hydride vapor phase epitaxy[J]. *Chin Phys B*, 2022, 31(7): 076802.
- [74] CHEN J J, SU X J, HUANG J, et al. Effects of 6H-SiC substrate polarity on the morphology and microstructure of AlN films by HVPE with varied V/III ratio[J]. *J Cryst Growth*, 2019, 507: 196–199.
- [75] SUN M S, ZHANG J C, HUANG J, et al. AlN thin film grown on different substrates by hydride vapor phase epitaxy[J]. *J Cryst Growth*, 2016, 436: 62–67.
- [76] FUJIKURA H, KONNO T, KIMURA T, et al. AlN nanostructures and flat, void-less AlN templates formed by hydride vapor phase epitaxy on patterned sapphire substrates[J]. *Appl Phys Express*, 2020, 13(2): 025506.
- [77] USUI A, SUNAKAWA H, SAKAI A, et al. Thick GaN epitaxial growth with low dislocation density by hydride vapor phase epitaxy[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36(7B): L899.
- [78] IMURA M, NAKANO K, NARITA G, et al. Epitaxial lateral overgrowth of AlN on trench-patterned AlN layers[J]. *J Cryst Growth*, 2007, 298: 257–260.
- [79] LI X, ZHAO J Y, LIU T, et al. Growth of semi-polar (101 $\bar{3}$) AlN film on M-plane sapphire with high-temperature nitridation by HVPE[J]. *Materials*, 2021, 14(7): 1722.
- [80] KUMAGAI Y, ENATSU Y, ISHIZUKI M, et al. Investigation of void formation beneath thin AlN layers by decomposition of sapphire substrates for self-separation of thick AlN layers grown by HVPE[J]. *J Cryst Growth*, 2010, 312(18): 2530–2536.
- [81] HUANG J, NIU M T, ZHANG J C, et al. Reduction of threading dislocation density for AlN epilayer via a highly compressive-stressed buffer layer[J]. *J Cryst Growth*, 2017, 459: 159–162.
- [82] AKIYAMA K, ARAKI T, MURAKAMI H, et al. *In situ* gravimetric monitoring of decomposition rate on the surface of (0001) c-plane sapphire for the high temperature growth of AlN[J]. *Phys Status Solidi*, 2007, 4(7): 2297–2300.
- [83] SU X J, ZHANG J C, HUANG J, et al. Defect structure of high temperature hydride vapor phase epitaxy-grown epitaxial (0001) AlN/sapphire using growth mode modification process[J]. *J Cryst Growth*, 2017, 467: 82–87.
- [84] NAGASHIMA T, HARADA M, YANAGI H, et al. Improvement of AlN crystalline quality with high epitaxial growth rates by hydride vapor phase epitaxy[J]. *J Cryst Growth*, 2007, 305(2): 355–359.
- [85] ZHUANG D, EDGAR J H. Wet etching of GaN, AlN, and SiC: A review[J]. *Mater Sci Eng R Rep*, 2005, 48(1): 1–46.
- [86] DELMDAHL R, PÄTZEL R, BRUNE J. Large-area laser-lift-off processing in microelectronics[J]. *Phys Procedia*, 2013, 41: 241–248.
- [87] SPECK J S, BAKER T J, HASKELL B A. Wafer separation technique for the fabrication of free-standing (Al, In, Ga)N wafers: US20060234486[P]. 2006-10-19.
- [88] KIM H M, OH J E, KANG T W. Preparation of large area free-standing GaN substrates by HVPE using mechanical polishing liftoff method[J]. *Mater Lett*, 2001, 47(4–5): 276–280.
- [89] KUMAGAI Y, KUBOTA Y, NAGASHIMA T, et al. Preparation of a freestanding AlN substrate from a thick AlN layer grown by hydride vapor phase epitaxy on a bulk AlN substrate prepared by physical vapor transport[J]. *Appl Phys Express*, 2012, 5(5): 055504.

- [90] AKIYAMA K, MURAKAMI H, KUMAGAI Y, et al. *in situ* Gravimetric monitoring of decomposition rate on surface of (1012)R-plane sapphire for high-temperature growth of nonpolar AlN[J]. Jpn J Appl Phys, 2008, 47(5): 3434–3437.
- [91] LIU F, CHEN K F, XUE D F. How to fast grow large-size crystals?[J]. Innovation (Camb), 2023, 4(4): 100458.

Research Progress of Hydride Vapor Phase Epitaxy Technology for AlN Single Crystal

ZHANG Dian¹, ZHU Rongxin¹, YANG Xiaofeng¹, LIU Yijun²

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China; 2. Monalisa Group Co., LTD, Foshan 528211, Guangdong, China)

Extended Abstract

Aluminum nitride (AlN) crystal is one of the key frontier materials in semiconductors due to its superior properties such as ultra-wide band gap, deep ultraviolet transparency, high thermal conductivity, high sound velocity, and high temperature stability. AlN is an ideal substrate for gallium nitride (GaN)-based power semiconductor devices and deep ultraviolet photoelectronic devices, and is also a key material in deep ultraviolet photoelectronic and surface acoustic wave devices.

Different AlN crystal growth related technologies have been developed since 1960s. Among them, a PVT AlN crystal technology is relatively mature, and several manufacturers are able to provide 2 inch AlN wafers. However, a high growth temperature (*i.e.*, 2 300 °C) used in this PVT AlN technology makes the growth of larger PVT AlN wafer extremely hard, and induces some impurities doping and relevant absorption in the ultraviolet region. Moreover, PVT AlN is hard to fulfill controlled doping. These factors and extremely high cost restrict the application.

Hydride vapor phase epitaxy (HVPE) is considered an alternative to PVT AlN due to its potential advantages in terms of large-area wafer preparation, controlled doping and cost. Recent studies dealt with the preparation HVPE AlN. This review briefly introduced the crystal structure and fundamental properties, application scenarios, and requirements of AlN crystals. The growth technologies of AlN crystals were concisely categorized, and the HVPE method was elaborated in terms of principle, structure of the growth zone, temperature, atmosphere, substrates, process, application technology, advantages, and disadvantages. In addition, the main challenges for HVPE AlN technology were also proposed.

The structural factors of HVPE growth zone (*i.e.*, the horizontal or vertical configuration, the location and direction of gas outlet, the position and direction of substrate, and the size of the growth chamber) are coupled with process factors (*i.e.*, flow rate, pressure and temperature), resulting in complicated flow and temperature fields. A reasonable flow field can create a uniform laminar flow pattern on the substrate surface, which is crucial for epitaxy, crystal quality and uniformity. For instance, a horizontal HVPE system, in which the gas flow direction is horizontal and perpendicular to the substrate surface, can produce a mirror-like AlN epilayer on a c-plane sapphire substrate at 1 100 °C with a growth rate of 1.1 μm·h⁻¹ and obtain FWHM of planes (0002) and (10 $\bar{1}0$) as low as 40 arcsec and 45 arcsec, respectively.

A higher growth temperature can accelerate chemical reaction on the substrate surface and epitaxy. Meanwhile, a high temperature can significantly increase the migration rate of active Al and N atoms in the growth plane, thus promoting two-dimensional growth and crystal quality. HVPE AlN epilayers grown at 1 550 °C with a growth rate of about 20 μm·h⁻¹ can obtain a FWHM of planes (0002) and (10 $\bar{1}2$) of 102 arcsec and 219 arcsec, respectively.

The V/III ratio affects the concentration of growth atoms, diffusion distance, reaction rate and growth mode, significantly affecting the crystal quality and surface morphology of HVPE AlN. In general, the V/III ratio of HVPE AlN growth process ranges from 10 to 300. AlN film grown under V/III ratio of 150 can obtain FWHM values of planes (0002) and (10 $\bar{1}0$) of 64 arcsec and 648 arcsec, respectively. When the V/III ratio is 150 and 300, the threading dislocation (TD) density can reach 8.9×10⁶ cm⁻² and 5.9×10⁷ cm⁻², respectively.

The materials, crystal orientation and polarity of substrate are a basis for the crystal quality, morphology and performance of HVPE AlN epilayer. Except for commonly used sapphire, Si and SiC substrate, GaN or AlN templates are used to further reduce TD density. Especially, an association of patterned substrates with a lateral epitaxial overgrowth technology is proven as an effective way in reducing TD density.

The optimization of growth process, such as surface nitridation of the substrate, buffer layer growth, adjustment of growth procedures, etc., is also investigated to improve the crystal quality of HVPE AlN epilayers.

As an alternative to PVT AlN wafers, HVPE AlN wafers can enter into application only if an effective lift-off technology is established. There are only three processes, namely, chemical etching, mechanical lift-off, and self-separation methods.

This review also introduces HTCVD AlN technique, which is developed and can be regarded as a prototype or a variant of HVPE AlN. It also has the same advantages as HVPE AlN. Moreover, HTCVD AlN can grow at 1 700 °C and avoid harmful Si and O doping of AlN crystal, which happens in HVPE AlN process, leading to a significant promotion of AlN crystal quality. In addition, the HTCVD also adopts a safe Ar carrier and a solid AlCl₃ source instead of explosive H₂ and corrosive HCl and Cl₂.

Summary and prospects There are still some problems in HVPE AlN that need to be solved in the future.

The most promising application of HVPE AlN is a large-area free-standing substrate, but the prerequisite for its realization is the development of effective lift-off technology. It is a long-standing challenge and a technical barrier for HVPE AlN application. A fundamental technological tactics to solve the lift-off problem is an idea regarding substrate technology, such as using patterned substrates with a large depth ratio, using template or buffer layers made of two-dimensional materials, or using the both.

Little work on HVPE AlN epilayers with a diameter of 2 inches, a thickness of 100 μm and a TD density of 10^6 cm^{-2} has been reported yet due to the limitations of heteroepitaxy and growth temperatures below 1 400 $^{\circ}\text{C}$. The coupled temperature and flow fields as well as the position of the gas-solid interface can affect the uniformity and crystal quality of the AlN epilayers. A problem is an intense stress field caused by heteroepitaxy, which varies with the size of the epilayer. HVPE AlN epilayers with a thickness of several microns can crack, and those with a thickness of several tens of microns can cause a substrate fracture. A solution to the stress problem also can be innovative substrate technologies such as patterned substrates and two-dimensional material buffer layers.

In addition, achieving n-type and p-type doping in HVPE AlN with a high carrier concentration and a high mobility remains a challenge. Specific issues such as nonpolar surface epitaxy and parasitic reactions also need further studies.

Keywords aluminum nitride crystal; semiconductor; crystal growth; hydride vapor phase epitaxy