

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 21/06 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02821830.2

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1280182C

[22] 申请日 2002.10.30 [21] 申请号 02821830.2

[30] 优先权

[32] 2001.11.2 [33] US [31] 10/001,575

[86] 国际申请 PCT/US2002/034792 2002.10.30

[87] 国际公布 WO2003/041138 英 2003.5.15

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.30

[71] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 马克·P·德伊夫林

戴维·C·彭德

休尔什·S·瓦高拉里 朴东实

审查员 史卫良

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 3 页

[54] 发明名称

烧结的多晶氮化镓

[57] 摘要

多晶氮化镓(GaN)的特征为镓的原子分数为约49%—55%，表观密度为约5.5—6.1g/cm³，维氏硬度高于约1GPa。多晶GaN可通过在约1150℃—1300℃温度和约1—10Kbar压力下经受热均匀施压(HIPing)的方式制备。另外，多晶氮化镓可通过在约1200℃—1800℃温度和约5—80Kbar压力下经受高压/高温(HP/HT)烧结的方式制备。



1. 多晶氮化镓 GaN, 其中镓的原子分数范围为 49%-55%, 表观密度为 $5.5\text{-}6.1\text{g/cm}^3$, 维氏硬度高于 1GPa.
2. 如权利要求 1 的 GaN, 其具有 0.2mm-1m 之间的厚度或最小尺寸。
3. 如权利要求 1 的 GaN, 其具有 1mm-1m 的直径或最大尺寸。
4. 如权利要求 1 的 GaN, 其具有平均粒度为 $0.01\text{-}50\mu\text{m}$ 的等轴晶粒。
5. 如权利要求 1 的 GaN, 其具有均方根粗糙度低于 $100\mu\text{m}$ 的基本上光滑的表面。
6. 如权利要求 5 的 GaN, 其具有均方根粗糙度低于 $20\mu\text{m}$ 的基本上光滑的表面。
7. 一种制造烧结的权利要求 1-6 中任一项的多晶氮化镓 GaN 的方法, 该方法包括以下步骤:
 - (a) 将一个或多个粉末或冷压丸剂形式的 GaN 装入并密封在非金属容器内;
 - (b) 使所述容器在 $1150^{\circ}\text{C}\text{-}1300^{\circ}\text{C}$ 的温度和 1-10Kbar 的压力下经受热均匀施压; 和
 - (c) 从所述容器中回收多晶 GaN。
8. 如权利要求 7 所述的方法, 其中所述非金属容器在密封前将空气抽空。
9. 如权利要求 7 所述的方法, 其中所述热均匀施压进行 2 分钟至 24 小时的时间。
10. 如权利要求 7 所述的方法, 其中所述回收步骤包括从所述烧结多晶 GaN 中研磨掉容器。
11. 如权利要求 7 所述的方法, 其中所述烧结多晶 GaN 具有 0.2mm-1m 的厚度或最小尺寸。
12. 如权利要求 7 所述的方法, 其中所述烧结多晶 GaN 具有 1mm-1m 的直径或最大尺寸。
13. 如权利要求 7 所述的方法, 其中所述烧结多晶 GaN 具有 $0.01\text{-}50\mu\text{m}$ 平均粒度的等轴晶粒。
14. 如权利要求 7 所述的方法, 其中所述烧结多晶 GaN 具有基本上光

滑的、均方根粗糙度低于 $100\mu\text{m}$ 的表面。

15. 如权利要求 14 所述的方法, 其中所述烧结多晶 GaN 具有基本上光滑的、均方根粗糙度低于 $20\mu\text{m}$ 的表面。

16. 如权利要求 7 所述的方法, 其中封装在所述容器中的所述 GaN 是粉末。

17. 如权利要求 7 所述的方法, 其中封装在所述容器中的所述 GaN 是冷压丸剂。

18. 一种制造烧结的权利要求 1-6 中任一项的多晶氮化镓 GaN 的方法, 该方法包括以下步骤:

(a) 将一个或多个粉末或冷压丸剂形式的 GaN 放到高压/高温反应室中;

(b) 将所述反应室放到高压/高温装置中;

(c) 将所述容器在 1200°C - 1800°C 的温度和 5-80Kbar 的压力下经受处理; 及

(d) 从所述反应室中回收多晶 GaN。

19. 如权利要求 18 的方法, 其中步骤(c)进行 2 分钟到 24 小时的时间。

20. 如权利要求 18 的方法, 其中所述回收步骤包括研磨。

21. 如权利要求 18 的方法, 其中所述烧结多晶 GaN 具有 0.2mm-1m 的厚度或最小尺寸。

22. 如权利要求 18 的方法, 其中所述烧结多晶 GaN 具有 1mm-1m 的直径或最大尺寸。

23. 如权利要求 18 的方法, 其中所述烧结多晶 GaN 具有 0.01 - $50\mu\text{m}$ 平均粒度的等轴晶粒。

24. 如权利要求 18 的方法, 其中所述烧结多晶 GaN 具有基本上光滑的、均方根粗糙度低于 $100\mu\text{m}$ 的表面。

25. 如权利要求 24 的方法, 其中所述烧结多晶 GaN 具有基本上光滑的、均方根粗糙度低于 $20\mu\text{m}$ 的表面。

26. 如权利要求 18 的方法, 其中封装在所述容器中的所述 GaN 是粉末。

27. 如权利要求 18 的方法, 其中封装在所述容器中的所述 GaN 是冷压丸剂。

烧结的多晶氮化镓

相关申请的交错文献

无

关于联邦资助研究的声明

本发明在 NIST 合约的支持下得以实施，合作协议编号为 70 NANB9H 3020。

背景技术

一般来说，本发明涉及多晶氮化镓(GaN)，更特别涉及烧结的多晶 GaN 和通过高压/高温(HP/HT)技术而进行其制备。

主要在 GaN 基光电子和电子设备迅速发展的促进之下，多晶 GaN 在很多应用中都发挥作用。这些应用包括，尤其是溅射靶和用于大量晶体生长的源物料。

制备多晶 GaN 的两个方法在现有技术中有报道。第一个方法中，将 GaN 粉末冷压成坯块。Balkas 等, J. Cryst. Growth, 208, 100(2000)。不幸的是，由于表观密度仅为约 2g/cm^3 ，远远低于理论密度(6.1g/cm^3)，因此冷压材料中很少或没有出现 GaN 晶粒间的化学键。由于剩余孔隙率和湿气敏感度，它勉强可用作溅射靶。由于它在有氮化镓溶剂存在的情况下，迅速分碎又成为粉末，因此它也不能用作晶体生长源。

在第二个方法中，使用化学气相沉积(CVD)以形成多晶 GaN 薄膜。在第二个方法中有几个提议。例如，美国专利 US6113985 提出从 Ga 金属源中用氯化氨传送 Ga 原子，并在基底上将其以多晶 GaN 形式沉积。Argoita 等指导了一种在含氮等离子体中处理 Ga 金属，从而在 Ga 金属的表面上形成多晶 GaN 薄膜的方法(Appl. Phys. Lett., 70, 179(1997))。但这些 CVD 类的方法非常昂贵，并且不能产生厚而密集的 GaN 部分。另外，经 CVD 生长的 GaN 晶粒大且是柱状的，降低了强度和断裂韧性。最后，经 CVD 生长的多晶 GaN 薄膜的表面粗糙，这在用作溅射靶时是不希望出现的。

因此，本领域仍需要制造具有足够密度等的多晶 GaN 部件，以使它们

适于各种工业应用。

本发明概述

多晶氮化镓(GaN)的特征为镓的原子分数范围为约 49 %-55 %，表观密度为约 5.5-6.1g/cm³，维氏硬度高于约 1GPa。GaN 中存在的剩余杂质，例如氧，能导致 Ga 原子分数稍微低于 50 %。

制造多晶 GaN 产品的一个方法包括将 GaN 或者以疏松粉末状或者以冷压丸剂状封装到已将空气抽空的非金属容器内。该容器在约 1150℃-1300℃ 的温度范围和约 1-10Kbar 的压力范围下经受热均匀施压(HIPing)。然后从容器中回收多晶 GaN 产品。

另一个制造多晶氮化镓(GaN)产品的方法包括将以疏松粉末状或者以冷压丸剂状的 GaN 装入非金属容器中，然后将该容器放置到高压/高温(HP/HT)反应室中。该反应室置于 HP/HT 装置中。然后该容器在约 1200℃-1800℃ 的温度范围和约 5-80Kbar 的压力范围下经受处理。然后从容器中回收多晶 GaN 产品。

本发明的优点包括能制造多种尺寸和形状的多晶 GaN。另一个优点是能制造表面基本光滑的多晶 GaN。又一个优点是能制造等轴晶粒的多晶 GaN。再一个优点是能制造硬且坚固的多晶 GaN。基于本发明的说明书，这些以及其他优点对本领域的熟练人员来说将是非常明显的。

附图简述

为了更充分理解本发明的性质和优点，将结合下列相应附图对本发明进行下述更详细的描述，其中

图 1 是在密封的 Vycor[®]玻璃安瓿(左侧)中的冷压 GaN 丸剂和挤压的 Vycor[®]玻璃室(右侧)中的热均匀施压的 GaN 部分(多晶 GaN)的照片；

图 2 是显示根据本发明的热均匀施压法制造的烧结多晶 GaN 显微结构(断裂部分)的扫描电子显微镜照片(放大 1500 倍)；

图 3 是显示根据本发明在 1500℃，58Kbar 下烧结制造的烧结多晶 GaN 显微结构(断裂部分)的扫描电子显微镜照片(放大 5000 倍)；

图 4 是显示根据本发明在 1500℃，50Kbar 下烧结制造的烧结多晶 GaN 表面的扫描电子显微镜照片(放大 5000 倍)；

图 5 是通过现有技术的 CVD 法制造的多晶 GaN 显微结构的扫描电子显微镜照片(放大 282 倍);

图 1 和 2 对应于实施例 1, 图 3 和 4 对应于实施例 2, 图 5 对应于实施例 3。结合实施例将对这些附图做详细描述。

本发明的详细描述

在制备多晶 GaN 中使用 Ga 金属作为液相烧结助剂, 烧结细小颗粒的 GaN 粉末。通过 GaN 粉末原料的部分热分解易于产生其体积分数为约 0.01 % -10 % 的 Ga 金属。另外, Ga 金属能简易地添加到 GaN 粉末中。阻止过量的 N₂ 气体释放, 并将 GaN 粉末封装在非金属容器中并对容器施压至高于 GaN 之上的 N₂ 平衡蒸汽压的水平上, 从而获得 GaN 粉末的固结, 如 Karpinski 等所报道的[J. Cryst. Growth, 66, 1(1984)]。

通过 GaN 粉末原料部分分解而形成的金属 Ga 在实际上可与任何金属合金化。因此, 容器用非金属制造。合适的容器材料包括一种或多种 Pyrex® 商标的玻璃、Vycor® 商标的玻璃、二氧化硅、氮化硼、氧化镁、氧化钙、氧化铝、氧化锆和氧化钇。

GaN 的分解在约 900°C 下是可以忽略的。因此, 固结和烧结必须在超过大约 900°C 的温度下进行。外压可在热均匀压力(所说的 HIP)下施加。HIPing 代表“热均匀施压”。将试样放置到密封容器中经受压力和温度。一般的 HIP 装置中的最大压力是 ~2Kbar, 但是在特殊装置中最大压力可以高达 5 或 10Kbar。另外, 外压可通过配备有合适工具, 例如, 活塞圆柱压力机、带型压力机、多砧压力机或环型压力机的水压机来实施。传统的带型或模具型 (die-type) 的高压/高温 (HP/HT) 装置在例如, 美国专利 US2941241, US2941248, US2947617, US3609818, US3767371, US4289503, US4409193, US4673414, US4810479 和 US4954139 以及法国专利 FR2597087 中有描述。活塞圆柱压力机在例如, F. R. Boyd 和 J. L. England 于 J. Geophys. Res. 65, 741(1960)上发表的文章和美国专利 US4197066 中有描述。多砧压力机在例如, 美国专利 US2918699, US2947034, US3440687 以及 M. Wakatsuki 在 Jpn. J. Appl. Physics 10, 357(1971)上发表的文章中有描述。环形压力机在例如, E. S. Itskevich 在 Instrum. exper. techniques 42, 6(1999)上发表的文章中有描述。

当通过热均匀施压法制造多晶 GaN 时, GaN 原料粉末是选择性地冷压

过的,并放置在非金属容器内(例如 Vycor[®]玻璃),该容器放置在均匀压力下,其中压力升至超过约 20000psi(1.4Kbar),温度在约 1150℃-1300℃范围内。施压时间的范围是约 2 分钟到 24 小时。此后,温度随压力降低。多晶 GaN 产品的回收包括例如,研磨掉容器。

当通过水压机方法制造多晶 GaN 时, GaN 原料粉末在容器内封装,优选该容器也用作压力传递介质并在压力中放置。并且,增加压力到约 5-80Kbar,温度提到约 1200℃-1800℃之间。施压时间的范围是约 2 分钟到 8 小时。此后,温度随压力下降。多晶 GaN 产品的回收包括例如,研磨掉容器/压力传递介质。

多晶 GaN 产品可具有约 0.2mm-约 1m 的最小尺寸(厚度)和约 1mm-约 1m 的最大尺寸(直径)。多晶 GaN 产品的表观密度为约 5.5-约 6.1g/cm³(理论密度为 6.1 g/cm³)。多晶 GaN 产品将具有超过约 1GPa 的维氏硬度。多晶 GaN 产品的产品构型能从大的薄圆片到实心圆柱到平行六面体。多晶 GaN 产品的所有表面基本上是光滑的,例如均方根粗糙度小于约 100μm,并优选低于约 20μm。多晶 GaN 的晶粒是等轴的,而不是像 CVD 生长的薄膜那样是圆柱形的,并且平均尺寸为约 0.01μm-约 50μm。通过其耐断裂性和耐溶解性证明,多晶 GaN 产品也是硬且坚固的。

虽然参照优选实施方式对本发明做了描述,但本领域的技术人员将会理解在不偏离本发明范围的情况下,可以实施各种变换,并可用等同物代替其单元。另外,根据本发明的指导,在不脱离其实质范围的情况下,可进行多种改进以适应特殊的情况和材料。因此,本发明不局限于用作本发明最佳实施方式的特殊实施方案,而是包括落入所附权利要求范围内的所有实施方案。在本申请中,除特殊说明的情况外,所有单元都是米制,所有的量和百分比都是以重量为基准。并且,这里提到的所有引用文都在这里作为参考文献引入。

实施例

实施例 1

将市场上购得的 GaN 粉末(0.3g)压制成药片的形式,然后将其放置到 Vycor[®]牌玻璃的单端管内。将该管抽真空并通过火焰焊接将开口端密封。把密封管放到工业用的热均匀压力机内,以 5℃/分钟的速率加热到 1150℃,此时压力增加到 30000psi(2Kbar)。达到足够的压力之后,温度升高到 1200℃并

保持 30 分钟。然后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率降低温度，并降低压力到大气压。密封在 Vycor[®]管中的热均匀施压前和热均匀施压后的 GaN 丸剂示于图 1 中。

通过研磨掉石英玻璃容器将烧结的多晶 GaN 部分取出。烧结的多晶 GaN 部分是固体状且坚硬的，其测量的维氏硬度为 2.3GPa 。热均匀施压过的 GaN 部分的显微结构示于图 2。和许多直径为约 $1\mu\text{m}$ 或更小的晶粒一起，一些直径约 $10\text{-}20\mu\text{m}$ 的晶粒是可见的。

实施例 2

将市场上购得的 GaN 粉末(0.85g)压制成圆柱形丸剂的形式，测量其直径为 $0.440''(11.2\text{mm})$ 、厚度为 $0.165''(4.2\text{mm})$ 并且其密度为 $2.07\text{g}/\text{cm}^3$ 。将该丸剂放置在由六方形氮化硼(hBN)制成的容器中，并将该整个装备放置到带型装置中的高压/高温(HP/HT)室中。该 hBN 起压力传送介质的作用并阻止 GaN 丸剂的污染。

将室压在 3 分钟 20 秒内逐渐升至 58Kbar ，然后打开电源以加热该室。电源保持稳定 25 分钟以使 GaN 丸剂在 1500°C 进行烧结 15 分钟。通过在 1.5 分钟内将电源降至 0 的方式将 GaN 丸剂冷却。再稳定保持该压力 4 分钟，然后在 3 分钟 20 秒内将该压力降低到 0。从室中回收烧结的 GaN 坯块。该坯块的密度为 $5.9\text{g}/\text{cm}^3$ (用水浸渍法测量)。GaN 的理论密度为 $6.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。因此，通过 HP/HT 烧结制备的坯块的密度是理论密度的 97%。烧结的多晶 GaN 坯块的维氏硬度为 12.8GPa ，该硬度基本上与单晶 GaN 的 c-平面硬度相同[Drory 等, Appl. Phys. Lett., 69, 4044(1996)]。烧结的多晶 GaN 部分的显微结构示于图 3。该 GaN 晶粒是等轴的，并且基本上所有晶粒的直径都为约 $1\text{-}3\mu\text{m}$ 。烧结的 GaN 部分的自由面示于图 4。直径为约 $1\text{-}3\mu\text{m}$ 的许多晶粒是明显的，具有光滑特征的同时晶粒稍大，这可能是由于在烧结过程中颗粒贴着容器所致。可以观察到的均方根粗糙度为约 $5\text{-}20\mu\text{m}$ 。

实施例 3(现有技术)

根据 Suscavage 等人的指导形成多晶 GaN。将 1.0gGa 金属放到氧化铝舟皿中并将一部分用氧化铝板覆盖。两个氧化铝部件均封装到石英管中，并放入控制大气的管式炉内。将 $2.0\text{gNH}_4\text{Cl}$ 也放置到接近一端的管式炉内。用室内真空法将室抽真空，然后再充满氩气。将这些步骤再重复一遍。然后将该室放置在 1SCFH 流速的氩和 0.5SCFH 流速率的 NH_3 下。10 分钟后，将炉的温度升至 800°C 。当达到这一温度时，含有 NH_4Cl 的氧化铝坩锅用二级加热

器加热到 $\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。该系统在这些状态下保持 4 小时。然后将加热器关闭。在系列试验的结束时，从氧化铝坩锅和盖中移去多晶 GaN 薄膜。该薄膜的显微结构示于图 5。与通过烧结形成的多晶 GaN 相比，该薄膜具有圆柱形的显微结构和粗糙表面，并且存在大量大于 $100\mu\text{m}$ 的晶粒。

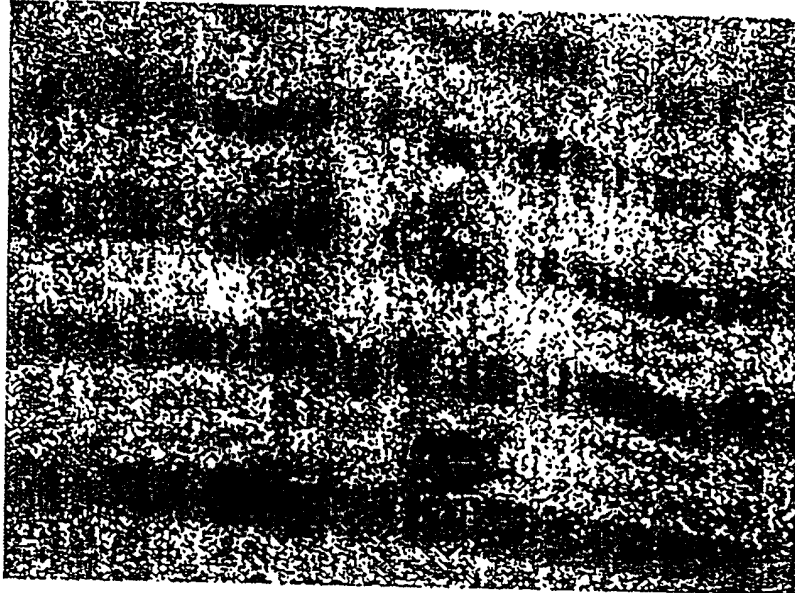


图 1

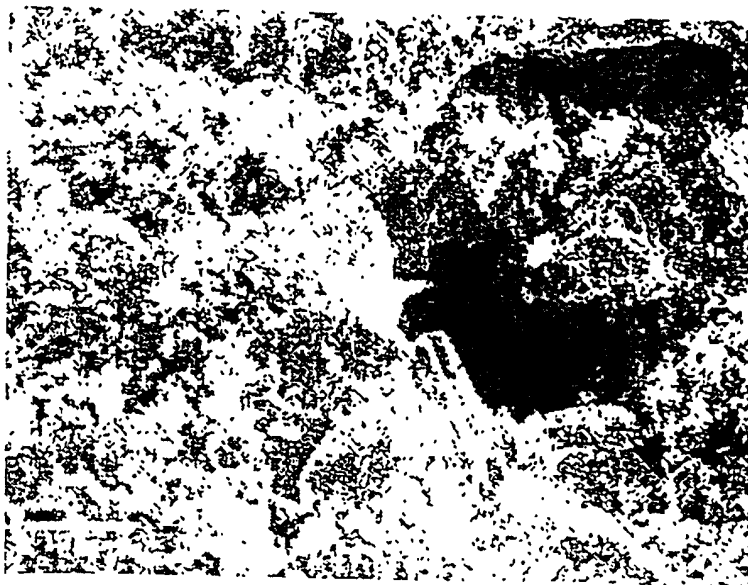


图 2

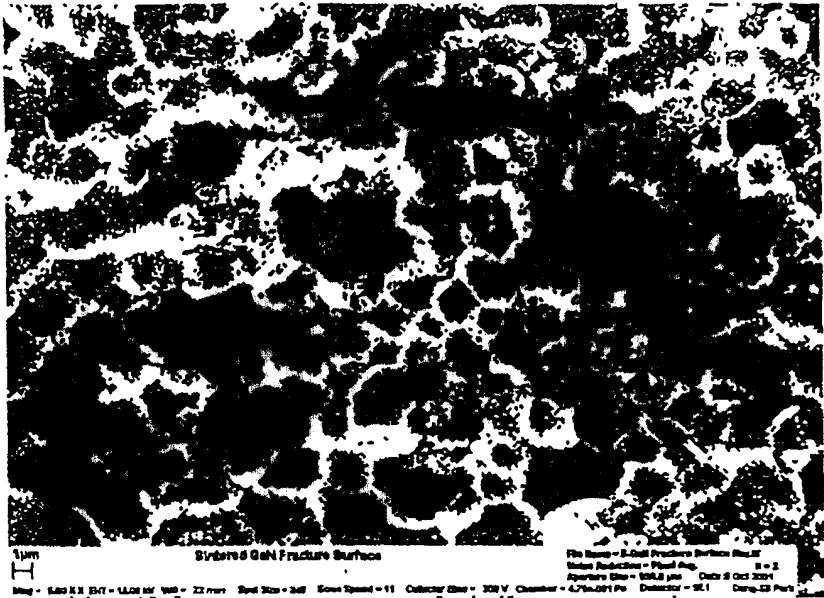


图 3



图 4



图 5