(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101661910 B
(45)授权公告日 2012.07.18

(21)申请号 200910170653.3
(22)申请日 2004.08.06
(30)优先权数据
2003-365867 2003.10.27 JP
(62)分案原申请数据
200480031798.0 2004.08.06
(73)专利权人 住友电气工业株式会社
地址 日本大阪府大阪市
(72)发明人 中山雅博 松本直树
(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
代理人 孙志湧 穆德骏
(51)Int.Cl.
H01L 23/00(2006.01)
H01L 33/00(2006.01)
H01S 5/00(2006.01)
H01L 21/306(2006.01)
(56)对比文件
US 5814157 A,1998.12.29,
US 5814157 A,1998.12.29,
US 6468347 B1,2002.10.22,
US 6468347 B1,2002.10.22,
审查员 高铭洁

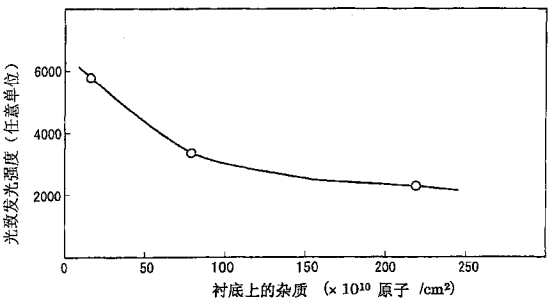
权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 1 页

(54)发明名称

氮化镓半导体衬底和蓝色发光器件

(57)摘要

本发明涉及氮化镓半导体衬底和蓝色发光器件。当氮化物半导体单晶晶片被抛光时，产生加工－变换层。为了除去加工－变换层，需要刻蚀。但是，氮化物半导体材料在化学上是惰性的，不存在适合的刻蚀。尽管提出了例如，氢氧化钾或硫酸作为GaN刻蚀剂，但是它们从Ga表面腐蚀地除去材料是弱的。为了除去加工－变换层，进行利用卤素等离子体的干法刻蚀。可以用卤素等离子体刻蚀掉Ga表面。然而，由于该干法刻蚀，再次产生由于金属颗粒的表面污染的问题。为了解决该问题，执行湿法刻蚀，利用诸如$HF+H_2O_2$，$H_2SO_4+H_2O_2$，$HCl+H_2O_2$或HNO_3的溶液作为刻蚀剂，该刻蚀剂没有选择性，具有刻蚀能力和具有1.2V或更高的氧化还原电位。



CN 101661910 B

1. 一种氮化镓半导体衬底，该氮化镓半导体衬底在其表面上包括有选自 Si、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn 和 Al 中的至少一种元素的金属污染，其中，所述金属污染的总量是 0 至 10×10^{11} 原子 /cm^2，并且其中，所述氮化镓半导体衬底不具有加工 - 变换层。

2. 一种氮化镓半导体衬底，该氮化镓半导体衬底在其表面上包含 85 颗粒 /cm^2 或更少的颗粒量。

3. 根据权利要求 2 所述的氮化镓半导体衬底，其中，该氮化镓半导体衬底在其表面上包括有金属污染，并且所述金属污染的总量是 0 至 10×10^{11} 原子 /cm^2。

4. 一种蓝色发光器件，其中，该蓝色发光器件是通过利用氮化镓半导体衬底作为衬底来制造的，并且所述氮化镓半导体衬底在其表面上包含 0 至 10×10^{11} 原子 /cm^2 的金属污染，其中所述氮化镓半导体衬底不具有加工 - 变换层。

5. 根据权利要求 4 所述的蓝色发光器件，其中，所述蓝色发光器件是 LED 或者 LD。

6. 一种蓝色发光器件，其中，该蓝色发光器件是通过利用氮化镓半导体衬底作为衬底来制造的，并且所述氮化镓半导体衬底在其表面上包含 85 颗粒 /cm^2 或更少的颗粒量。

7. 根据权利要求 6 所述的蓝色发光器件，其中，所述蓝色发光器件是 LED 或者 LD。

氮化镓半导体衬底和蓝色发光器件

[0001] 本申请是国际申请日为2004年8月6日、中国国家申请号为2004800317980、申请人为“住友电气工业株式会社”、且发明名称为“氮化镓半导体衬底及其制造方法”的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及氮化镓(GaN)半导体衬底，以及涉及刻蚀外延衬底－其上外延地生长了GaN、InGaN和AlGaN膜的GaN衬底的方法，以及涉及由这种方法刻蚀的GaN衬底。

背景技术

[0003] 在蓝色发光器件技术中，典型地通过在蓝宝石衬底上外延地生长包括n-型和p-型GaN和InGaN层的薄膜以形成p-n结，向下刻蚀该薄膜至n-型GaN层，在n-型GaN上设置n-电极和在p区上设置p-电极以得到用划片机切割为单个芯片的单元发光二极管以制造LED芯片，将管座(stems)粘附到芯片，用导线将p-电极和n-电极连接到引线，以及用帽盖覆盖该组件，来制造蓝色LED器件。该工艺具有已证实的性能记录并被广泛地采用。

[0004] 利用蓝宝石衬底，很好的确立制造方法；以低成本和没有供应的不稳定性，衬底具有已证实的性能纪录。然而，由于蓝宝石没有解理，它不能被自然劈开分为芯片，而是代替地，必须用划片机机械地切割。因为蓝宝石是坚硬的、坚固材料，来自该切割操作的产量是不利的。因为蓝宝石是绝缘体，必须在衬底的底部设置电极－在GaN膜的顶上必须设置n-电极，以及需要两次引线键合。而且，N-电极需要的额外表面积是一个问题，在于它对缩小尺寸有限制。

[0005] 面对这样的背景，GaN单晶体有希望作为用于InGaN基蓝色发光器件的衬底。已知加热GaN不会使它液化，因此GaN晶体不能由液相生长，而是使用在制造GaN膜中采用的汽相方法。可利用的方法包括HVPE、MOCVD和MOC，这些方法是其中在起始衬底提供汽相前体，以形成GaN或其他氮化物基薄膜的技术。

[0006] 汽相技术已被采用和改进，以形成厚的、小位错GaN层，其中通过除去起始衬底，制造独立的GaN膜。由于起始衬底使用蓝宝石，因此带来除去蓝宝石的困难，本申请人利用(111)GaAs衬底。GaAs起始衬底可以用王水刻蚀掉。

[0007] 当可以以此方式获得GaN单晶体时，用于使该晶体成为具有镜面抛光的晶片的抛光、刻蚀和相关技术不被研制。因此，现阶段是其中在晶体上按照原样生长薄膜，没有抛光或刻蚀。依据GaN晶片，可以通过汽相生长在异质衬底上形成的仅仅是c-面晶体，其中在表面中出现c-面((0001)面)。

[0008] 至于所涉及的c面，有两种，(0001)面和$(00\bar{1})$面。这些是其中Ga被露出的表面，和其中N被露出的表面。这两种表面的生化性能是完全不同的。Ga表面在化学上是惰性的，几乎不经历任何化学影响，以及在物理上是极其坚固的，难以使用研磨剂抛光。N表面在物理上是脆弱的，且可以被抛光，以及存在可以用化学剂刻蚀的晶面。

[0009] GaN的刻蚀是不能被简单地处理的具有挑战性的问题。已设计了各种技术：将电

极粘附到晶体并刻蚀晶体，同时使电流穿过它，以及刻蚀该晶体，同时用紫外线轰击它。尽管如此，认为其上有可能被刻蚀的表面通常是 N 表面，而刻蚀和抛光 Ga 表面是困难的。

[0010] 然而，为了制造具有镜面抛光的晶片，抛光是必不可少的。尽管抛光工序本身是困难的，在其中以某种方式管理 GaN 晶片抛光的情况下，由于该抛光，在晶片上将出现加工变换层。这是抛光研磨剂和压盘成分侵入晶片表面和外来物进入该表面的晶片部分，损害晶体结构。

[0011] 一旦嵌在里面，必须尽一切办法除去该加工变换 (process-transformed) 层，因此必须执行刻蚀。但是，至今为止，没有 GaN 刻蚀技术。一般，GaN 不能用化学活性物质刻蚀。加工变换层是相当厚的；因此，不能通过湿法刻蚀除去加工变换层。

[0012] L.H.Peng 等的" Deep ultraviolet enhanced wet chemical etching ofgallium nitride, " Applied Physics Letters, Volume 72, Issue 8(1998)，报道了通过在晶体上提供铂电极，以及将它浸泡在 H_3PO_4 溶液或 KOH 溶液中，将该样品暴露于来自汞灯的光，以及施加电压到样品，在 GaN 晶体上执行光增强的刻蚀，该汞灯输出 254nm 波长的紫外光。这意味着所谓的光电化学刻蚀技术是可能的；但是，由于它们的结果没有被重复测试，关于通过该技术是否实际地湿法刻蚀 GaN 存在一定的疑问。

[0013] 即使这种问题被排除，利用该技术，必须在 GaN 晶体上形成电极，以及在刻蚀完成之后，该金属电极必须被除去。不完全去除冒着该 GaN 晶体将被金属污染的风险。因此，除涉及的劳动之外，还有其中可能有杂质的质量问题。由于该技术需要电极形成 / 去除，其制造方法不适合批量生产。

[0014] D.A.Stocker 等人的" Crystallographic wet chemical etching ofGaN"，Applied Physics Letters, Volume 73, Issue 18(1998)，报道了通过将 GaN 晶体衬底浸泡在 H_3PO_4 或 KOH 溶液中，刻蚀该 GaN 晶体衬底，在该溶液中，乙二醇是溶剂，以及将样品加热到 90℃ -180℃。该刻蚀强烈地取决于晶体取向。作者注意到，在 (0001) 面，晶体一般不被刻蚀，而 $\{10\bar{1}3\}$，$\{10\bar{1}2\}$，$\{10\bar{1}0\}$ 和 $\{10\bar{1}1\}$ 面容易被刻蚀。因为通过汽相生长技术获得的 GaN 晶体的表面是 (0001)，因此它们不被刻蚀；然而由于在有任何不均匀的地方该晶体被刻蚀，替代的表面变得粗糙，以致不能获得光滑的平坦表面。尽管在该文献中没有产生区别，但是不被刻蚀的大部分表面将是 Ga 表面，不是 N 表面。

[0015] J.A.Bardwell 等人的" Ultraviolet photoenhanced wet etching of GaNin $K_2S_2O_8$ solution, " Journal of Applied Physics, Volume 89, Issue 7(2001)，提出不同于 L.H.Peng 等人的上述文献，GaN 晶体表面的湿法刻蚀不在 GaN 晶体上形成电极，通过将作为氧化剂的 $K_2S_2O_8$ 添加到 KOH，并将该样品暴露于紫外线。通过紫外线照射产生硫酸根 (Sulfateradical) 和羟基，这些原子团用作有力的 (potent) 氧化剂，由此形成氧化镓 Ga_2O_3。作者提出接着通过 KOH 溶解氧化镓 Ga_2O_3 的机理。然而，采用来自低压汞灯的紫外线，产生Teflon®（聚四氟乙烯）或 SUS- 级钢的事实，这些材料可以承受 UV 射线，在清洗装备的结构部件中是不可避免的。所得的缺点是成本增加。具体，汞灯发射的 UV 射线产生构成物质、腐蚀金属、绝缘体和塑料的元素原子团，以及使它们磨损。因此普通的清洗装备不能被采用，这意味着该技术不是以批量生产为目标。

[0016] 日本未审查的专利申请公开号 2001-322899 提出了通过抛光、干法刻蚀和湿法清洗晶片，制造没有划痕、优越的表面平坦性的未沾污氮化镓基半导体衬底。但是，该出版物

没有提及有关衬底表面的金属污染。这是因为其目的是平整衬底；由于其目的不是减小衬底表面的污染，因此目标不同于本发明。

[0017] 在日本未审查的专利申请公开号 2002-43270 中，由于用有机溶剂清洗导致碳氢化合物粘附到衬底表面，在低于其沸点的温度下有机溶剂被保持。通过碱清洗或酸清洗处理该衬底，或使它经历 UV 臭氧清洗，粘附到该表面的碳氢化合物被除去。这仅仅期望去除碳氢化合物，而利用本发明，其中把由于金属的杂质作为一个问题，目的是从衬底表面除去金属。

[0018] 日本未审查的专利申请公开号 2003-249426 提出了一种方法，其中 SiC 衬底被抛光和平整，以及通过用气体簇离子束溅射该衬底，表面杂质被降低至不超过 $10^{11}cm^{-2}$（原子 / cm^2）。然而，在该说明书没有提及关于残余杂质中的元素的范畴，也没有提及评价杂质浓度的方法。

发明内容

[0019] 通过汽相生长，可制造独立的 GaN 晶体衬底，但是抛光、刻蚀和同样的表面 - 处理技术使衬底成为具有镜面抛光的晶片，用于还有待于建立的器件制造。

[0020] 在本发明中，提出卤素等离子体干法刻蚀 GaN，以便除去由抛光该晶体产生的加工 - 变换层。本发明人最新发现了一种通过干法刻蚀表面地除去 GaN 的方法。该方法是使用氯等离子体的一种反应离子刻蚀 (RIE)。之后将详细描述该工艺。

[0021] 据发现通过干法刻蚀可以除去由抛光产生的加工 - 变换层。但是，同时，发现由于该干法刻蚀，金属微粒和金属氧化物、硅化物或类似的金属化合物的微粒粘附到衬底表面，变为新的污染源。该微粒之后将被描述，但是金属包括 Si、Mn、Fe、Cr 和 Ni，因而不能通过干法刻蚀来除去。

[0022] 于是，在本发明中，决定在干法刻蚀之后进行基于化学的湿法刻蚀。这样做的目的与去除加工 - 变换层的普通刻蚀不一样，而是除去通过干法刻蚀工序重新产生的金属残留物。尽管注意到在之前几乎没有能刻蚀 GaN 的表面化学剂，但是因为在此情况下，GaN 本身的刻蚀不是必需的，以及代替该目的，是为了除去粘附到该表面的金属，因此单独刻蚀是充分的。

[0023] 然而，还有不仅仅由干法刻蚀产生的金属残留物的其他问题。

[0024] 该其他问题是本申请人制造的 GaN 没有均匀的 Ga 表面和均匀的 N 表面。本申请人采用通过一种技术生长晶体 GaN 的方法（它们暂时地称为“条纹生长方法”），其中为了减小位错密度，在晶体内有意地产生条纹形式的缺陷 - 聚集区，使得缺陷在那里聚集。本申请人明白这些缺陷聚集条纹区是单晶区，其中 GaN 晶轴被反向。这意味着产生复杂的晶体，其中条纹区中的晶轴是倒立的，以及非条纹区中的晶轴是竖直的。因此，由本申请人制造的 GaN 严格来说不是单晶体。

[0025] 但是，除该条纹区之外，该 GaN 是单晶体，以及因为不必使用条纹区，因此它们不妨碍器件制造。尽管那些可以是该情况，由本申请人制造的 GaN 是这样的：非条纹表面是 Ga 表面和条纹表面是 N 表面，以及通过形成有与 N 表面交替的 Ga 表面，因此是复杂的。

[0026] 在抛光中 Ga 表面和 N 表面不同，以及在刻蚀中 Ga 表面和 N 表面不同。即使依据执行湿法刻蚀，使用化学剂，使得 Ga 表面和 N 表面的刻蚀速度的显著不同将导致凹陷的表

面。换句话说，这意味着不必使用具有刻蚀选择性的化学剂。

[0027] 至于抛光，可用无研磨剂的方法，其中晶片被夹在上下压盘之间，同时在它们之间分配包含疏松研磨剂的抛光浆料，该上和下压盘在相反的方向旋转，以研磨该晶片。尽管可用的研磨剂包括金刚石、SiC 和硅石，假定 GaN 具有高硬度，那么使用金刚石研磨剂。即使利用金刚石研磨剂，研磨不能被十分简单地执行。假定研磨剂的尺寸越粗糙，则抛光速度越快，执行多次抛光，研磨剂尺寸被逐渐地减小。

[0028] 例如，使用压盘是典型的抛光方法，压盘是圆形铸铁板，其上铺开抛光布，但是对于 GaN，由于划痕将被另外引入该表面，不使用松散的研磨工艺，代替，利用牢固的研磨工艺。牢固的研磨工艺是其中嵌入诸如金刚石的研磨剂到金属或其他适合材料的基板中的恒定高度。使研磨剂的高度恒定是为了实现均匀的抛光速度，以便不会引入划痕或其他表面瑕疵。具体地，可以利用其中金刚石研磨剂被嵌入铜 (Cu) 基盘中的压盘来抛光 GaN 衬底。

[0029] 在汽相制造中，当生长 GaN 晶体时，随着表面的粗糙，也将弯曲。通过消除弯曲作为一个目标的抛光设计，可以减轻弯曲。由于消除弯曲的抛光不是本发明的目的，这里将不再详细描述这种抛光。除铜以外，压盘基板也可以具有诸如铁或 Sn 的材料 - 所需要的是为了嵌入研磨剂，该材料是软的。

[0030] 抛光本身不是本发明的目的。尽管通过抛光工序可以获得光滑的平坦表面，但是下降趋势是重新产生加工变换层的问题。无论什么晶片类型，即使 Si 晶片或 GaAs 晶片，加工 - 变换层的产生都是一个问题。然而，通过湿法刻蚀清除该加工 - 变换层消除了该问题。

[0031] 但是，就 GaN 而言，湿法刻蚀是不可能的。尽管可以使用从 N 表面腐蚀地除去材料的化学剂，但是没有能从 Ga 表面有效的腐蚀去除材料的化学剂。然而，不去除该加工变换层，则不能生成 GaN 晶片，也不可能将它们用于器件形成。因此必须寻求一种去除加工变换层的方法。

[0032] 本发明的第一目的是提供光滑的、平坦 GaN 晶片，其中源于抛光的加工 - 变换层被除去，以能够在晶片上形成器件。

[0033] 如果金属留在 GaN 晶片的表面上，金属原子污染该表面，那么当器件被制造时，外延晶体生长将是不完全的，这导致将造成诸如 p-n 结中的电流泄漏和不完全 / 暗电流故障的可能性，降低所制造的器件的发光效率。考虑这些原因，本发明的第二目的是提供具有良好表面的 GaN 晶片，实际上不含浅薄地粘附的金属残留物。

[0034] 本发明的第三目的是提供一种复杂的晶片，其中 Ga 表面和 N 表面被交替露出，然而不会出现由于晶向不同而导致的粗糙度。

[0035] 本发明的第四目的是获得一种可用的刻蚀方法，用于有效地除去源于抛光而产生的加工 - 变换层。

[0036] 本发明的第五目的是获得一种可用的湿法刻蚀法，以便不产生由于晶体取向的粗糙度，即使 GaN 晶片具有复杂的表面，其中 Ga 表面和 N 表面互相交替。

[0037] 本发明的第六目的是获得一种评估留在 GaN 衬底的表面上的金属的类型和数量的方法。

[0038] 本发明提供一种氮化镓半导体衬底，该氮化镓半导体衬底在其表面上包括有选自 Si、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn 和 Al 中的至少一种元素的金属污染，其中，所述金属污染的总量是 0 至 10×10^{11} 原子 /cm^2。

[0039] 另外，提供一种氮化镓半导体衬底，该氮化镓半导体衬底在其表面上包含 85 颗粒 /cm^2 或更少的颗粒量。

[0040] 另外，提供一种蓝色发光器件，其中，该蓝色发光器件是通过利用氮化镓半导体衬底作为衬底来制造的，并且所述氮化镓半导体衬底在其表面上包含 0 至 10×10^{11} 原子 /cm^2 的金属污染。

[0041] 另外，提供一种蓝色发光器件，其中，该蓝色发光器件是通过利用氮化镓半导体衬底作为衬底来制造的，并且所述氮化镓半导体衬底在其表面上包含 85 颗粒 /cm^2 或更少的颗粒量。

附图说明

[0042] 该图是曲线图，绘制了 GaN 衬底表面上的残留金属原子密度（$\times10^{10}$ 原子 /cm^2）的测量结果，以及通过在衬底上外延地生长 2μm 厚度的 GaN 层和 0.2μm 厚度的 InGaN 层并用来自 HeCd 激光器的 325nm 激光束轰击该衬底产生的光致发光。水平轴是金属原子密度，以及垂直轴是光致发光强度（任意比例刻度）。该光致发光理想地具有 2000 个刻度或更高，这对应于 100×10^{10} 原子 /cm^2 的金属原子密度。

具体实施方式

[0043] 本发明使用卤素等离子体干法刻蚀 GaN 的表面，以及使用氢氟酸 + 过氧化氢、硫酸 + 过氧化氢、氯化氢 + 过氧化氢、硝酸、氯化氢 + 臭氧等的水溶液湿法刻蚀该表面，以制造镜面抛光的 GaN 晶片，具有最小的金属污染和具有光滑的、平坦表面。因此，在本发明中，通过干法刻蚀除去由抛光产生的加工 - 变换层，以及通过湿法刻蚀除去由于干法刻蚀粘附的金属污染。

[0044] 例如，为了除去非金属显微碎片，使用碱，同时为了除去有机物质的晶片，使用有机溶剂。这些与 Si 晶片的情况相同。

[0045] 本发明人发现尽管 GaN 的 Ga 表面基本上不能用化学活性的物质腐蚀地刻蚀，但是通过使用卤素等离子的反应离子刻蚀 (RIE) 可以从晶体有效地刻蚀掉表面材料。

[0046] 卤素气体，如氯气、氟气、溴气、氯化氢或氟化氢或卤化氢气体被引入 RIE 室，该室被抽真空 (10^{-3} 至 10Pa)，以及通过在电极之间施加交流电源 (100W 至 1kW) 或通过引入微波能量 (200W 至 2kW) 到该室中，产生卤素等离子体。据发现产生的等离子体是富反应性的气态物质以及包含卤离子和卤原子团，以及能相等地刻蚀 N 表面和 Ga 表面。

[0047] 在该实施例例子中，采用利用氯气的 RIE，但是 GaN 衬底的表面刻蚀也可以用其他卤素或卤化氢气体。有时加工 - 变换层总计相当厚，它不能被湿法刻蚀除去，而是通过干法刻蚀，可以除去相当厚的加工 - 变换层。

[0048] 尽管加工 - 变换层问题可被解决，但是干法刻蚀丰富地散播反应等离子体在整个室中，因为衬底腐蚀，那么由于新的金属的衬底表面污染变为一个问题。由于承受等离子体的室由不锈钢制成，室壁表面被包含如 Fe、Ni、Cr 或 Al 的金属的等离子体刻蚀，室组分的颗粒被引入气体，停留并粘附到该衬底。

[0049] 此外，由于构成基座的金属可以粘附到衬底的表面，在干法刻蚀操作中夹持衬底的基座被等离子体表面地侵蚀。这种原子元素产生新的金属污染问题。

[0050] 如果金属被留下，因此粘附到衬底，那么即使它具有镜面抛光，该表面顶上外延生长的 GaN 或 InGaN 膜的晶格结构将被损害，破坏结晶性。因此，如果光电接收器被制造，以及如果激光器是，产生激光的阈值电流波动，那么将引起诸如暗电流增加和降低发光效率的问题。为了避开这种问题，衬底表面上的残留金属必须被减小，但是不可能通过干法刻蚀来做这些，必须采用湿法刻蚀。

[0051] 除这种金属以外，还必需从有机物质除去污点 (smudge)。此外，也可能发生抛光剂中的 SiO_2 和相关的化学物质粘附到衬底表面；因此，衬底也必须除去氧化硅。

[0052] 为了除去基于有机物质的污点，晶片被投入有机溶剂和并经声波处理。利用，例如，异丙醇剂作为有机溶剂。

[0053] 众所周知，氟化氢 (HF) 适于去除氧化硅 (SiO_2)。该问题是金属 (Fe，Cr，Ni，Mn，...) 远离非金属的硅。由于金属粘附到该表面，如果表面本身可以被除去一定的厚度，那么这些金属也可以被除去。

[0054] 如已经重复地陈述，例如，可以独立地和有效地侵蚀 GaN 的 Ga 表面的化学剂还有待于发现。然而，仅仅除去粘附到 GaN 的 Ga 表面和 N 表面的金属的困难不同于除去 GaN 本身的一部分的困难。金属将以金属的形式单独粘附到表面，或作为氧化物或硅化物，因而用现有的化学剂除去金属是可能的。这些形式中的金属应该在颗粒级别下被漂洗掉，或该金属应该被溶解和漂洗掉。

[0055] 由于杂质被除去，这些可以被称作“洗涤”。然而，如之后描述，由于该洗涤使用强酸或碱，称它为“湿法刻蚀”，毕竟看起来更合适。因此，下面，干法刻蚀之后的工序将被称为湿法刻蚀，以及组成该工序的每个操作步骤应该称作洗涤。

[0056] 在此存在另一个问题。本发明人制造的 c- 面 GaN 晶片在普通的检测中不是单晶体。在起始衬底上以条纹结构（或点 - 即，岛 - 结构）形成 SiO_2 的敷层，例如，用作缺陷 - 形成籽晶，然后进行 GaN 晶体生长。在籽晶上产生缺陷 - 聚集区，以及位错快速地聚集，在限制的缺陷 - 聚集区内聚积。由于该工序，缺陷 - 聚集区外面的部分成为小位错密度的高质量晶体。

[0057] 最初本发明人不确定缺陷 - 聚集区的晶体结构的性质是什么，但是现在理解缺陷 - 聚集区似乎是单晶体，其中晶轴被反向。因此，当通过本申请人的技术生长 c- 面晶体时，表面的主要部分是 (0001)Ga 表面，但是在籽晶部分的中心的缺陷 - 聚集区是 $(000\bar{1})$N 面。换句话说，该产品不是单晶体，而是其中 Ga 和 N 面相混合的晶体。

[0058] 由于这将被湿法刻蚀，使用化学剂，由此在刻蚀 Ga 和 N 面时的速率之间将有大的差异是不合需要的，因为该表面将代替竖着 (end up) 变为凹陷的。GaN 和 N 面上的刻蚀速率不同的特性被称作选择性，如所述。因为湿法刻蚀的目的是不刻蚀 GaN 晶体表面，而是溶解 / 除去表面残留的金属，如果化学剂不能腐蚀 Ga 表面，它不是一个缺点。相反地，最好 G- 表面刻蚀速度 S_{Ga} 和 N- 表面刻蚀速度 S_N 尽可能接近。理想地它们将是

[0059] $S_{Ga} = S_N$ (1)。

[0060] 这意味着没有选择性；如果两侧都是 0，它不会是问题。的确，因此将更好说所希望的是 N 表面不被腐蚀。这些正好与现在希望的 GaN 湿法 - 刻蚀材料的性能相反。

[0061] 至于湿法刻蚀的性能，迄今为止，关键要素是该工序无论如何强烈地腐蚀 GaN 的一部分，其中具有刻蚀 N 表面的强能力的化学剂已被发现，这些化学剂已被推荐作为 GaN 上

使用的刻蚀剂。然而，这些主要是具有强选择性的刻蚀剂，它们不是本发明需要的。具有选择性意味着

[0062] $S_{Ga} \neq S_N$ (2)，

[0063] 以及该差值是大的，意味着该刻蚀剂是强选择性的。为了发现哪种化学溶液是适合的，研究了各种酸和碱的 pH、选择性、GaN 刻蚀能力和难闻气味。这里“pH”限制被测试的化学溶液的浓度范围，并不是化学溶液本身的性能。这些限制可以给作摩尔浓度，以及由于摩尔浓度和 pH 是与每一种化学剂唯一相关的，在此它们提供一共性，使之由 pH 代表浓度。

[0064] 由于这里表示的是在给定 pH 下的化学剂的性能，酸的 pH 在酸性侧上更多，或碱的 pH 在碱性侧更多，与具有刻蚀能力的化学剂相比，高于该化学剂，意味着它们是同样适合的物质。至于“选择性”，在其中从 Ga 表面和从 N 表面腐蚀地除去材料的化学剂速度没有先前差异的情况中，称为没有选择性，以及在从 N 表面腐蚀地除去材料的化学剂显着地快于从 Ga 表面的速度的情况中，选择性被称为是高的（没有相反的情况）。

[0065] Ga 表面和 N 表面上的刻蚀能力不同。但是，由于它们不同的程度被表示为选择性，在此“刻蚀能力”意味着 Ga 表面上的刻蚀能力。至于难闻气味，尽管它与刻蚀作用无关，强烈的难闻气味对工作环境将是有害的。由于晶片将被批量生产，希望使用尽可能不难闻的化学剂进行该生产加工。因此，难闻气味是严重的因素。

[0066] 表 I

[0067] 化学溶液的 pH、选择性、刻蚀能力和难闻气味

[0068]

化学溶液	pH	选择性	刻蚀能力	难闻气味
KOH	10 至 12	强	无	无
NH_4OH	10 至 12	弱	弱	强
H_2O_2	3 至 4	无	弱	无
H_3PO_4	1	强	强	无
HF	1 至 3	无	弱	无
HNO_3	1	无	强	无
H_2SO_4	1	无	强	无
HCL	1	无	强	强

[0069] 由于氢氧化钾 (KOH) 是强选择性的，在本发明中它不适合用作湿法刻蚀的刻蚀剂。尽管它在 N 表面上是腐蚀性的，但是它在 Ga 表面上是非腐蚀性的。而氢氧化铵 (NH_4OH) 是弱选择性的，该溶液不能从 Ga 腐蚀地除去材料，以及是强烈地难闻的；因此它是不适合的。过氧化氢 (H_2O_2) 具有弱酸性作用，但是具有氧化能力。它没有选择性，是弱腐蚀性的以及是非难闻的；因此，除刻蚀能力条件之外，根据本发明，过氧化氢满足该刻蚀剂条件。由

此，这意味着如果与腐蚀性的其它化学剂物质一起使用，过氧化氢将具有成为适合的刻蚀剂的潜能。

[0070] 在上述文献中引入的磷酸（H_3PO_4），作为新发现的 GaN 的刻蚀剂，但是因为磷酸是强选择性的，在本发明中，它不适合用作刻蚀剂。氟化氢（HF）是非选择性的，是弱腐蚀性的，以及是非难闻的；因此，如果与腐蚀性的其它物质结合，氟化氢可以是本发明需要的刻蚀剂。

[0071] 硝酸（HNO_3）没有选择性，是强腐蚀性的，以及是非难闻的，因此具有用于本发明的刻蚀剂的资格。在此测试的是 pH ＝ 1，高浓度 HNO_3，这意味着，在高于那些浓度的 pH ≤ 1 浓度下，可以使用该酸。硫酸（H_2SO_4）没有选择性，是强腐蚀性的，以及是非难闻的，以及因此具有用于本发明的刻蚀剂的资格。

[0072] 盐酸（HCl）没有选择性，但是是腐蚀性的，以及因此涉及的那些条件是优良的，除了由于该酸释放的蒸气是难闻的，因此它不能称作最佳。该酸腐蚀 SUS- 级钢，且因此在该设备上可能发挥消极作用。但是依据性能，HCl 是可用的刻蚀剂。

[0073] 由于湿法刻蚀的目的不是从 GaN 除去腐蚀性地除去材料，而是清除掉由干法刻蚀粘附的金属（Fe，Cr，Mn，Zn，Ni，..）及其他碎片，不止侵蚀 GaN 的能力，该刻蚀剂希望的是金属电离作用，以将金属溶解在水溶液中。即使为一组，金属是多种多样的，每种对化学剂的抵抗性不同。

[0074] 以前不理解那种金属粘附，以及由于多种金属粘附到晶片表面，考虑这些或相对于单个金属没有更多意义。这意味着通常所希望的是能够溶解和清除金属，以及这些应该可评估，根据氧化还原电位是高的。具有高氧化还原电位的刻蚀剂通过将 Ga 氧化为 Ga_2O_3，将当然具有相当大的清除 Ga 的能力，意味着刻蚀剂除去 Ga 将是突出的。

[0075] 给出这些考虑，各种化学溶液的氧化还原电位被测量。由于氧化还原电位根据浓度而变化，该浓度又被注意。该氧化还原电位是在给定的浓度上的。在图表 II 中阐述了氧化还原电位的测量结果。

[0076] 表 II

[0077] 化学溶液的氧化还原电位

[0078] （电压对普通氢电极 [NHE]）

[0079]

化学溶液	电位 (V)
dHF(0.5％)	0.83
HCl(10％)	0.90
H_2SO_4(10％)	0.92
O_3(10ppm)/H_2O	1.22
dHF(0.5％)H_2O_2(10％)	1.67
H_2SO_4/H_2O_2(4 ： 1)120℃	1.85

[0080] 尽管 dHF 常常用来溶解玻璃，由于其氧化还原电位是低的，是 0.83V，它不除去金属颗粒和碎片，也不可能除去 Zn 或 Cu。不意外地，10％溶液中的 HCl 和 H_2SO_4 实际上不能真正除去金属。这些溶液中的简单酸性物没有氧化能力。10ppm 臭氧 (O_3) 溶液的氧化能力，在 1.22V 下是强的，该溶液可以使 Ga 成为 Ga_2O_3，而是不能除去金属，例如 Fe、Zn 和 Cu。尽管单独用氟化氢没有更多效力，但是其中稀释的氟化氢与过氧化氢结合的 dHF+H_2O_2 具有 1.67V 的氧化还原电位，并能够清除 Fe、Zn、Cu 及其他金属。其中过氧化氢以 4 ： 1 混合到硫酸中并被加热到 120℃的溶液，在 1.85V 时，也具有强氧化能力。

[0081] 为了溶解并除去金属、金属氧化物、金属硅化物，1.2V 或更高的氧化还原电位是必需的。优选地，具有 1.5V 或更高的电位的溶液是有利的。对于表 II 中的那些电位，氧化还原电位是在给定浓度下，以及增加浓度将也增加该电位，而减小浓度将减小氧化还原电位，亦即，该电位可以根据浓度来调整。因此，至少 1.2V 或至少 1.5V 的氧化还原电位仅仅是由化学剂和那些化学剂的浓度规定。

[0082] 因为氟化氢 (HF)，如由表 I 可以明显看到，没有选择性，但是有弱的刻蚀能力，其中它与过氧化氢 (H_2O_2) 结合的溶液的刻蚀能力被增强。由表 II，也将理解 dHF+H_2O_2 结合的高氧化还原电位。因此，HF+H_2O_2 是有希望的组合。

[0083] 尽管由表 I，硫酸 (H_2SO_4) 显得是有利的，其中它是非选择性的和强腐蚀性的，表 II 表明该酸的氧化还原电位是低的，表示其除去金属的能力稍微欠缺。硫酸 (H_2SO_4) 与 H_2O_2 结合增强氧化能力，由此依据选择性、Ga 刻蚀能力和除去金属的能力得到有效的溶液。

[0084] 表 I 表明由于硝酸 (HNO_3) 是非选择性的以及是高 Ga- 腐蚀性的，该酸是有益的选择。酸可以被单独采用，同时 HNO_3+H_2O_2 是有益的，其中添加了过氧化氢 (H_2O_2)。

[0085] 其中臭氧 (O_3) 被添加到 HCl、H_2SO_4 或 HNO_3 的溶液也是有益的，因为它们没有选择性，相当大的刻蚀能力以及高的氧化还原电位，这些酸是强酸。然而，由于臭氧本性上是气体，它没有很好的溶解到水溶液中，即使一旦溶解，它最终从该溶液离析；因此，臭氧的缺点是它难以被处理。由此，有利地作为用于湿法刻蚀的化学剂的溶液，包括：

[0086] HF+H_2O_2；

[0087] HCl+H_2O_2；

[0088] H_2SO_4+H_2O_2；

[0089] HNO_3+H_2O_2；

[0090] HF+O_3；

[0091] HCl+O_3；

[0092] H_2SO_4+Os；

[0093] HNO_3+O_3；以及

[0094] HNO_3。

[0095] 这些溶液用于除去粘附到 GaN 晶体表面上的金属。为此，其选择性（用于 N 表面 /Ga 表面）为零、其刻蚀能力强以及其氧化还原电位大的溶液被选择。

[0096] 然而，存在诸如非金属、各种碎片的物质将粘附到晶体表面的可能性。无论从那点看，这种物质不能用酸除去。然后，用于碎片除去的碱是必需的。该碱是，例如，氢氧化钾 (KOH) 或氢氧化铵 (NH_4OH)。由于 KOH 具有选择性，以及因为如果它在非常活泼的状态下使用，在 Ga 表面和 N 表面将出现不均匀，因此应该选择使溶液温度低和刻蚀时间短的条件，以

便粘附的碎片脱落，然而该溶液不刻蚀 Ga 表面。NH_4OH 也可以用来移去非金属微粒。该碱是有利的，因为它是弱选择性的和弱腐蚀性的，但是由于它是难闻的，因此必须设计它不被泄漏的装置。

[0097] 有机溶剂（例如，异丙醇）用来除去有机物质，这与 Si 晶片或相关物质的情况相同。

[0098] 如之后描述，表面颗粒密度是 10×10^{11} 原子 /cm^2 或更小是必要的。此外，更优选地该密度是 5×10^{11} 原子 /cm^2 或更小。

[0099] 为了获得这些级别，必须使用溶液，通过结合上述化学物质，具有 1.2V 或更高的氧化还原电位。更优选地该电位是 1.5V。

[0100] 通过汽相生长制造的 GaN 独立单晶晶片最后变为可能。目前是其中在晶片表面上不进行任何工序的情况下，通过 MOCVD、MBE 或其他外延生长技术在其上外延地生长 GaN、InGaN、AlGaN 等的薄膜的情况。包括抛光、刻蚀、研磨的 GaN 表面 - 处理技术，还有待于完善。本发明涉及刻蚀。由于先前阶段抛光而新产生加工 - 变换层，因此刻蚀是必要的，以便除去该层。GaN 的 Ga 表面难以被化学贯穿，以及实际上不能用化学活性物质刻蚀。

[0101] 给出这些因数，本发明通过采用卤素等离子体的干法刻蚀 (RIE 方法)，除去 GaN 晶片的表面上的加工 - 变换层。进行干法刻蚀导致金属颗粒、金属氧化物和金属硅化物重新粘附到晶片表面。因为由本申请人制造的 GaN 具有复杂的结构，其中 N 表面和 Ga 表面混合，其在 Ga 表面和表面上的刻蚀速率不同（具有选择性）的化学剂是不合适的。

[0102] 因此，利用没有选择性以及仍然可以除去金属的高氧化还原电位的化学物质。利用这种化学物质也允许金属微粒被干净地除去。这样做使之可以制造具有光滑的平坦表面的 GaN 晶片，没有加工 - 变换层，以及其表面是清洁的。

[0103] 由本发明制造的 GaN 单晶晶片作为用于蓝色发光装置的衬底是极其有用的。其中 InGaN 和 GaN 膜淀积在蓝宝石上的蓝色 LED 和蓝色 LD 已经被销售并广泛使用。蓝宝石衬底是低成本的，具有被证实的性能纪录，以及被稳定供应。但是由于蓝宝石没有解理，它不能基于自然解理分为芯片。因此用划片机切割蓝宝石的时间成本和麻烦的事实导致低的生产产量。

[0104] 在激光二极管 (LD) 实施中，振荡器部分必须被抛光为光滑的镜面。如果衬底是 GaN，那么劈开是可能的，这便于分为芯片和可以简单地形成用于 LD 振荡器的镜面。而且，由于蓝宝石的晶格常数不同于 InGaN 和 GaN，将预想到蓝宝石装置上的内应力是大的，导致高的缺陷密度。在 LD 实施中，由于高密度电流通过该装置，因此存在该缺陷将蔓延和损害装置的可能性。

[0105] 因此 GaN 衬底具有超过蓝宝石衬底的优点。由于 GaN 衬底还没有被投入实际使用，因此它们是昂贵的，如果技术发展和需求被刺激，该成本应该下降。

[0106] 实施例

[0107] 本发明的目的是为了使 GaN 衬底成为用于器件制造的初始晶片，以除去由抛光产生的加工 - 变换层和使衬底表面平坦。通过干法刻蚀除去加工 - 变换层和执行平面化。但是，由于该干法刻蚀，金属微粒和相似的碎片又粘附到该表面，以致单独的干法刻蚀是不足够的。此后，为了除去金属微粒污染，执行湿法刻蚀。但是尽管那样，湿法刻蚀必须除掉金属。湿法刻蚀使用各种刻蚀液进行。接下来阐述湿法刻蚀过程的五种不同范畴的试验例子。

[0108] 试验例 1- 湿法刻蚀仅仅是有机溶剂洗涤

[0109] 干法刻蚀和湿法洗涤结合，以处理 GaN 衬底。作为处理目标的 GaN 衬底是 50mmΦ 直径和 400μm 的厚度。

[0110] A. 干法刻蚀

[0111] 刻蚀室具有刻蚀剂气体引入端口和气体排出端口，气体排出端口具有真空排气装置，可以抽吸至真空，备有相对的上下电极，以及被配置为来自天线的高 RF 功率可以被引入该室内部。GaN 衬底被装载到已经预先抽吸到 10^{-4}Pa 压力的刻蚀室中。作为刻蚀剂气体的氯气 (Cl_2) 被引入刻蚀室内部，以及室内压力被控制为 0.2Pa。高 RF 功率被施加到上下电极，以产生等离子体，以及根据表 III 中的条件在衬底上进行基于氯等离子体的损坏去除的工序。

[0112] 表 III

[0113] 用于试验例 1 的干法刻蚀条件

[0114]

天线输出功率	800W
偏压输出功率	500W
刻蚀剂气体	氯气
刻蚀压力	0.2Pa
刻蚀时间	150s

[0115] B. 湿法洗涤 - 仅仅有机洗涤

[0116] B1. 有机洗涤：包含异丙醇的石英烧杯被放入加热到 50℃的水槽中，以及 GaN 衬底被浸泡在异丙醇中并洗涤 5 分钟。相同的 5 分钟洗涤被再一次重复 (5 分钟 ×2)。此后，GaN 衬底被取出并在异丙醇蒸气干燥机中干燥 (82℃)。

[0117] 试验例子 2- 湿法刻蚀是有机溶剂洗涤 + 碱洗涤

[0118] 干法刻蚀和湿法洗涤被结合，以处理 GaN 衬底 (50mmΦ 和 400μm 厚度)。湿法洗涤包括基于有机溶剂的洗涤和基于碱的洗涤。亦即，碱洗涤被增加到试验例 1；由于不能用碱洗涤完成该工序，最终有机洗涤被再次执行。

[0119] A. 干法刻蚀

[0120] 该干法刻蚀条件与试验例 1 的相同。

[0121] 例 1(表 III).

[0122] GaN 衬底被放入刻蚀室中，刻蚀室已被预先抽吸至 10^{-4}Pa 的压力；作为刻蚀剂气体的氯气 (Cl_2) 被引入该室中，其内部压力被设为 0.2Pa，以及高 RF 功率被施加到上下电极，以产生等离子体，干法刻蚀 GaN 衬底表面。

[0123] B. 湿法洗涤 - 有机洗涤和碱洗涤

[0124] B1. 有机洗涤：包含异丙醇的石英烧杯被放入加热到 50℃的水槽中，以及该 GaN 衬底被浸泡在异丙醇中并洗涤 5 分钟。相同的 5 分钟洗涤被再次重复 (5 分钟 ×2)。此后，GaN 衬底被取出并在异丙醇蒸气干燥机中干燥 (82℃)。

[0125] B2. 碱洗涤 :GaN 晶体衬底被浸入加热到 45℃的 KOH 水溶液中并调整为 pH ＝ 11 至 12,在 990kHz 的频率下用超声波间接地处理,以及洗涤液通过再循环过滤器,被洗涤 3 分钟。然后在超纯水中溢流漂洗该 GaN 衬底。

[0126] 该超声洗涤是洗涤液经历超声振动以引起在溶液中引起空穴和去除表面 - 粘附的颗粒的工序,首先采用 1kHz 或类似的低频波,以及逐渐地采用高频波。假定更细的碎片应该用较高的频率除去,那么采用约 1MHz 的高振动频率下的超声振动。这些是因为在金属颗粒当中微小颗粒占优势,该金属颗粒是超声洗涤的目标。

[0127] B3. 有机洗涤 :与初始有机洗涤相同。包含异丙醇的烧杯被放入 50℃水槽中,该 GaN 基板被放入洗涤液中并进行 5 分钟洗涤两次。此后,该 GaN 衬底被取出并在异丙醇蒸气干燥机中在 82℃下干燥。

[0128] 试验例 3- 湿法刻蚀是有机溶剂洗涤 + 酸洗涤 + 碱洗涤

[0129] 干法刻蚀和湿法洗涤被结合,以处理 GaN 衬底 (50mmΦ 和 400μm 厚度)。湿法洗涤是有机洗涤、酸洗涤和碱洗涤的组合。亦即,酸 (HF) 洗涤被加到试验例 2 ;但是,由于该工序不能用碱洗涤完成,最终有机洗涤被执行两次。

[0130] A. 干法刻蚀

[0131] 干法刻蚀条件与试验例 1 的相同 (表 III)。

[0132] GaN 衬底被放入到刻蚀室中,刻蚀室已被预先抽吸至 10^{-4}Pa 的压力 ;作为刻蚀剂气体的氯 (Cl_2) 气体被引入刻蚀室内部,其内部压力被设为 0.2Pa,以及高 RF 功率被施加到上下电极,以产生等离子体和干法刻蚀 GaN 衬底表面。

[0133] B. 湿法洗涤 - 有机洗涤、酸洗涤和碱洗涤

[0134] 湿法洗涤是其中酸洗涤 (氢氟酸, HF) 被加到试验例 2 的工序。用于有机洗涤和碱洗涤的条件与试验例 2 的相同。

[0135] B1. 有机洗涤 :- 包含异丙醇的石英烧杯被放入加热到 50℃的水槽中,以及 GaN 衬底被浸泡在异丙醇中并洗涤 5 分钟。相同的 5 分钟洗涤被再次重复 (5 分钟 ×2)。此后,GaN 衬底被取出并在异丙醇蒸气干燥机 (82℃) 中干燥。

[0136] B2. 酸洗涤 :在Teflon® (聚四氟乙烯) 容器中包含的 pH ＝ 2 至 3 的室温 dHF 水溶液中浸渍 GaN 衬底 5 分钟。同样的洗涤被重复两次 (5 分钟 ×2 次)。然后在超纯水中溢流漂洗该衬底。

[0137] B3. 碱洗涤 :在加热到 45℃并调整为 pH ＝ 11 至 12 的 KOH 水溶液中浸入 GaN 晶体衬底,在 990kHz 的频率下,用超声波间接地处理,以及洗涤液通过再循环过滤器,被洗涤 3 分钟。然后在超纯水中溢流漂洗该 GaN 衬底。

[0138] B4. 有机洗涤 :与最初的有机洗涤相同。包含异丙醇的该石英烧杯被放入 50℃的水槽中,以及 GaN 衬底被放入洗涤液中并进行两次 5 分钟洗涤。此后,该 GaN 衬底被取出并在异丙醇蒸气干燥机中在 82℃下干燥。

[0139] 试验例 4- 湿法刻蚀是有机溶剂洗涤 + 酸洗涤 + 碱洗涤

[0140] 干法刻蚀和湿法洗涤被结合以处理 GaN 衬底 (50mmΦ 和 400μm 厚度)。该湿法洗涤是有机洗涤、酸洗涤和碱洗涤的组合。酸的类型略微不同于试验例 3,是添加了过氧化氢 (H_2O_2) 的氢氟酸 (HF)。增加 H_2O_2 是为了使酸性更高。此后,在含水的氢氧化铵 (NH_4OH) 溶液中碱洗涤该衬底。由于该工序不能用碱洗涤完成,最后有机洗涤被执行两次。与试验例

3 的不同点是酸洗涤液是 $HF+H_2O_2$，碱洗涤不是 KOH，而是 NH_4OH。

[0141] A. 干法刻蚀

[0142] 该干法刻蚀条件与试验例 1（表 III）的相同。

[0143] GaN 衬底被放入刻蚀室中，刻蚀室已被预先抽吸至 10^{-4}Pa 的压力；作为刻蚀剂气体的氯（Cl_2）气体被引入刻蚀室内部，其内部压力被设为 0.2Pa，以及高 RF 功率被施加到上下电极，以产生等离子体和干法刻蚀该 GaN 衬底表面。

[0144] B. 湿法洗涤 - 有机洗涤，酸洗涤和碱洗涤

[0145] 湿法洗涤是其中在试验例 3 的酸洗涤中增加过氧化氢（H_2O_2）的工序。有机洗涤和碱洗涤的条件与试验例 1，2 和 3 的相同。

[0146] B1. 有机洗涤：包含异丙醇的石英烧杯被放入加热到 50℃的水槽中，以及 GaN 衬底被浸泡在异丙醇中并洗涤 5 分钟。相同的 5 分钟洗涤被再次重复（5 分钟 ×2）。此后，GaN 衬底被取出并在异丙醇蒸气干燥机（82℃）中干燥。

[0147] B2. 酸洗涤：在Teflon®（聚四氟乙烯）容器中包含的 pH ＝ 2 至 3 的室温 1％ $HF+7\%\ H_2O_2$ 水溶液中浸渍 GaN 衬底 5 分钟。同样的洗涤被重复两次（5 分钟 ×2 次）。然后在超纯水中溢流漂洗该衬底。

[0148] B3. 碱洗涤：在加热到 50℃并调整为 pH ＝ 11 至 12 的 NH_4OH 水溶液中浸入 GaN 晶体衬底，在 990kHz 的频率下，用超声波间接地处理，以及洗涤液通过再循环过滤器，被洗涤 3 分钟。然后在超纯水中溢流漂洗该 GaN 衬底。

[0149] B4. 有机洗涤：与最初的有机洗涤相同。包含异丙醇的石英烧杯被放入 50℃的水槽中，以及该 GaN 衬底被放入洗涤液中并进行两次 5 分钟洗涤。此后，该 GaN 衬底被取出并在异丙醇蒸气干燥机中在 82℃下干燥。

[0150] 试验例 5- 湿法刻蚀是有机溶剂洗涤 +2- 阶段酸洗涤 + 碱洗涤

[0151] 干法刻蚀和湿法洗涤被结合以处理 GaN 衬底（50mmΦ 和 400μm 厚度）。该湿法洗涤是有机洗涤、二阶段酸洗涤和碱洗涤的组合。对于酸洗涤，除利用 $HF+H_2O_2$ 的洗涤之外，增加利用硫酸（H_2SO_4）的酸洗涤。在硫酸洗涤的增加中，该例子不同于试验例 4。增加硫酸洗涤是因为它推测利用具有强氧化能力的酸应该能够更清洁地除去粘附的金属。

[0152] 此后，在含水的氢氧化铵（NH_4OH）溶液中碱洗涤该衬底。由于该工序不能用碱洗涤完成，最终有机洗涤被执行两次。

[0153] A. 干法刻蚀

[0154] 该干法刻蚀条件与试验例 1（表 III）的相同。

[0155] GaN 衬底被放入刻蚀室中，该刻蚀室已被预先抽吸至 10^{-4}Pa 的压力；作为刻蚀剂气体的氯（Cl_2）气体被引入刻蚀室内部，其内部压力被设为 0.2Pa，以及高 RF 功率被施加到上下电极，以产生等离子体和干法刻蚀该 GaN 衬底表面。

[0156] B. 湿法洗涤 - 有机洗涤，2- 阶段酸洗涤和碱洗涤

[0157] 该湿法洗涤是其中利用硫酸的酸洗涤（H_2SO_4）被增加到试验例 4 的工序。用于有机洗涤和碱洗涤的条件与试验例 4 的相同。

[0158] B1. 有机洗涤：包含异丙醇的石英烧杯被放入加热到 50℃的水槽中，以及 GaN 衬底被浸泡在异丙醇中并洗涤 5 分钟。相同的 5 分钟洗涤被再次重复（5 分钟 ×2）。此后，GaN 衬底被取出并在异丙醇蒸气干燥机（82℃）中干燥。

[0159] B2. 阶段 1 酸洗涤 :在Teflon®（聚四氟乙烯）容器中包含的 pH ＝ 2 至 3 的室温 1％ HF+7％ H_2O_2 水溶液中浸渍 GaN 衬底 5 分钟。同样的洗涤被重复两次 (5 分钟 ×2 次）。然后在超纯水中溢流漂洗该衬底。

[0160] B3. 阶段 2 酸洗涤 :在被加热到 90℃的 4 ： 1（相对体积）硫酸 (H_2SO_4) ：过氧化氢 (H_2O_2) 水溶液 (pH ＝ 2 至 3) 中，GaN 衬底被浸渍 30 分钟，同时该溶液通过过滤器循环。

[0161] B4. 碱洗涤 :在被加热到 45℃并调整为 pH ＝ 11 至 12 的 NH_4OH 水溶液中浸入 GaN 晶体衬底，在 990kHz 的频率下，用超声波间接地处理，以及洗涤液通过再循环过滤器，被洗涤 3 分钟。然后在超纯水中溢流漂洗该 GaN 衬底。

[0162] B5. 有机洗涤 :包含异丙醇的石英烧杯被放入 50℃的水槽中，以及该 GaN 衬底被放入洗涤液中并进行两次 5 分钟洗涤。此后，该 GaN 衬底被取出并在异丙醇蒸气干燥机中在 82℃下干燥。

[0163] 表 IV

[0164]

试验例 1	试验例 2	试验例 3	试验例 4	试验例 5
干法刻蚀	干法刻蚀	干法刻蚀	干法刻蚀	干法刻蚀
有机洗涤	有机洗涤	有机洗涤	有机洗涤	有机洗涤
	KOH 洗涤	dHF 洗涤	$HF+H_2O_2$	$HF+H_2O_2$
	有机洗涤	KOH 洗涤	NH_4OH	$H_2SO_4+H_2O_2$
		有机洗涤	有机洗涤	NH_4OH
				有机洗涤

[0165] 刻蚀 & 洗涤技术的评估

[0166] 关于不同实验条件的上述试验例子，评估晶片表面上的残留金属和粘附的颗粒。使用全反射 X 射线荧光光谱法 (TXRF) 来分析粘附到晶片表面的金属类型和数量。这是根据与表面成微倾斜角用多色的 x- 射线 (x- 射线包括各种连续的波长）轰击该样品表面的技术，由此该射线是全反射的 ;然后分析从表面向上传播的荧光 x- 射线，以发现表面上的原子类型和数量。

[0167] 其倾角相对于表面是 5 毫弧度 (0.28 度）或更小（即，其入射角是 89.78 度或更大）的 x- 射线被全反射，不进入样品。X 射线束包括各种波长的射线 ;x- 射线与晶片表面上的杂质交互作用，导致内壳电子跳越，所得的电子跃迁，以便填充该壳层，导致荧光 x- 射线的发射。该电子束 (beam) 撞击表面，因为比入射电子束更低能量的电子束被发射，因此它被称为“荧光”。由于发射的电子束是杂质的 x- 射线特征的集合，荧光 x- 射线被分裂和定量，以研究表面上存在的原子类型和数量。因为该电子束几乎平行于样品表面入射，因此来自样品母体物质中的原子的荧光 x- 射线是稀有的，其中特征 x- 射线由来自形成在表面上的杂质颗粒的原子发出。因此该射线被全反射。由于当 x- 射线激发的原子的内壳层中的电子被破坏时，外层电子从它们的轨道掉下，因此特征 x- 射线是发荧光的 x- 射线。特

征 x- 射线自然地具有比初始 x- 射线更长的波长，同时它们的能量是两个电子轨道之间的能量差。对于每个元素原子来说，该信息是唯一的，以及是已知的。特征 x 射线波谱被先期发现。如果重叠用于各种给定金属的公知特征 x 射线的总和能够得到分析的荧光 x 射线波谱，那么那些总和将给出表面残留金属的类型和密度。

[0168] 在表面有效地屏蔽来自母体的信号下，射线被全发射的事实，使之可以排他地获得该表面中存在的原子的信息。该光谱测定技术的另一个优点是非破坏性的 - 即使微量，也可以探测表面上关注的原子。

[0169] 在此，利用采用钨管的 x 射线源（波长＝ 0.1nm 至 1nm）以 0.05° 的倾斜角照射样品表面。除了由 TXRF 决定表面上存在的金属数量之外，在显微镜观察之下计算粘附到该表面的颗粒。由于该晶片用于器件制造，除残留金属是最小量之外，重要的是颗粒的数目也是最小的。

[0170] 表 V 给出 TXRF 分析的结果。样品表面中存在的金属是 Si、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn 和 Al。

[0171] 表 V

[0172] 金属量（10^{10} 原子 /cm^2）和后湿法刻蚀、干法刻蚀 GaN 衬底上的颗粒量（颗粒 /cm^2）

[0173]

	试验例 1	试验例 2	试验例 3	试验例 4	试验例 5
Si	2275.0	2174.0	174.0	58.0	
Cr	3.7	1.5		0.8	1.3
Mn	0.6	1.2	0.5		0.4
Fe	154.0	47.5	6.7	6.5	3.2
Ni	67.9	22.5	1.1	0.3	2.1
Cu	47.9	11.0	5.6	9.8	5.1
Zn	9.6	21.2	30.2	3.7	2.7
Al	267.0				
颗粒量	1225.0	103.0	85.0	21.0	24.0

[0174] 干法刻蚀之后金属杂质留在晶片表面上，意味着单独通过干法刻蚀工序不能获得清洁表面。

[0175] Fe、Cr 和 Ni 出现的原因是由于用于干法刻蚀的室由不锈钢制成，以及室壁被干法刻蚀工序腐蚀。金属以粉末形式四处散布。部分 Fe、Cr 和 Ni 将粘到 GaN 衬底的表面上。铝用于室的部件，因此铝将被氯气干法刻蚀，一部分污染晶片的表面。因此，Fe、Cr、Ni 和 Al 是从室壁脱离的原子。

[0176] 铜 (Cu) 看起来将不从室进入图片，而是在抛光过程中。GaN 晶片使用其中金刚石

砂粒被嵌入铜压盘中的装置来抛光。假定在抛光工序过程中由于铜原子因此与晶片表面接触，那么此时铜原子粘附到表面。锌 (Zn) 粘到 GaN 衬底表面上的原因不被理解。

[0177] 试验例 1 至 5 的工序之后，金属元素，如表 V 所示，存在于样品表面；但是由于初始 GaN 衬底不是相同的，不必遵循在其中残留元素的量较少的例子中，通过湿法刻蚀的金属去除效率更大，然而由表 V 结果可以理广义的术语效率。

[0178] 试验例 1 是干法刻蚀和湿法刻蚀的结合，湿法刻蚀仅仅是使用异丙醇的有机洗涤。在此情况下，存在 2×10^{13} 原子 /cm^2 硅，1×10^{12} 原子 /cm^2 铁。还有一些 2×10^{12} 原子 /cm^2 的铝。颗粒量在 1000 颗粒 /cm^2 下具有相当大的体积。

[0179] 试验例 2 采用异丙醇和含水的氢氧化铵 (KOH) 溶液，含水的氢氧化铵 (KOH) 溶液是强碱性的，用于湿法刻蚀。KOH 浓度被决定为 11 至 12 的 pH 值。将表明该浓度可以更高 (pH 更大)。由此颗粒量将是大约 100 颗粒 /cm^2，折合成试验例 1 的 1/10。碱性溶液被理解在减小颗粒方面是有效的；而且，该溶液将铝减小至它不可被暴露的级别 (在探测阈值下)。显然 KOH 洗涤对于除去铝是极其有效的。

[0180] 此外，通过碱洗涤，铁、Ni 和 Cu 也似乎被减小。铁和 Ni 可能来自室壁散布并粘到衬底上；室的主要成分是铁和 Ni，这些金属的表面粘结量是大的，以致减小铁和 Ni 的粘附是最重要的。然而，在该例子中，Si 数量是大约 2×10^{13} 原子 /cm^2，几乎与试验例 1 的相同，由此将看到通过 KOH 洗涤实际上不能减小 Si。因此，还需要减小 Si、Fe 和 Ni。这些结果表明仅仅用有机溶剂和强碱性的 KOH 的洗涤是不够的。

[0181] 试验例 3 还添加用于湿法刻蚀的氟化氢 (dHF) 洗涤。氟化氢浓度被限定为 2 至 3 的 pH 值，这是相当高的酸浓度。这导致 Si 的残留浓度被大大地减小。浓度下降至试验例 1 和 2 的约 1/10，这是突出的结果。Ni 和 Fe 也显著地减小，而铝在探测阈值下。尽管颗粒也减小，试验例 2 的计算不显著地下降。此外，Cr 下降到探测阈值下，以及尽管 Mn 不变化，在试验例 1，2 和 3 中，这不是一个问题，由于首先仅仅有微量。尽管在试验例 1，2 和 3 中 Zn 连续地增加，这似乎是因为酸或碱性溶液都不是非常有效的。

[0182] 用于湿法刻蚀的试验例 4 添加过氧化氢 (H_2O_2) 到氟化氢 (HF)，以提高氧化能力。此外，因为采用碱性溶液代替 KOH NH_4OH 时，除去 Si 更加有效。与试验例 3 相比较，Si 下降到约 1/3。如果包括非金属 Si 的金属元素的残留量是 100×10^{10} 原子 (at)/cm^2 或更小，那么晶片被充分地清洁，可用作器件衬底。与试验例 2 和 3 相比，其中 Zn 减小的效率也是明显的。与试验例 2 和 3 相比，铝少于探测阈值，颗粒量下降。

[0183] 在试验例 5 中，除氟化氢和过氧化氢 (H_2O_2) 之外，进行具有硫酸 (H_2SO_4)+H_2O_2 的洗涤。硫酸本质上是强氧化能力的酸；然而利用过氧化氢，氧化能力被增强，这假定对于金属成分的除去应该是特别有利的。该洗涤将 Si 减小至低于探测阈值，而 Fe、Cu、Zn 等处于它们可以被认为略微地减小的级别。由于初始样品是不相同的，因而不能通过比较数目直接简单地判断洗涤效率。

[0184] 光致发光分析

[0185] 根据用于制造发光器件的 GaN 衬底的性能，应该通过在衬底上淀积 InGaN、GaN 等的外延层，以形成 p-n 结，并粘附电极，LED 或 LED 将被制造，以及研究其发光性能。但是，这需要器件制造设备，以及由于对本发明人来说这种设备不可得到，这些不是它们可以简单地做的事情。

[0186] 然后，给定环境，在不掺杂的 GaN 衬底上，GaN 层被淀积至 2μm 的层厚度，以及在其上淀积 0.1μm InGaN 层，以及检查 InGaN 层的光致发光。

[0187] 来自 He-Cd 激光器的光产生 325nm 紫外光束，直接照射在样品上，以及用光电倍增器探测从样品发射的光（光致发光）的强度。全部光能被测量，而不分离光。因为用 325-nm 紫外光束照射具有大于带隙的能量的样品，因此价带中的 InGaN 电子被激发到导带中，以及激发的电子返回到价带，发射光。这是光致发光，用于例如研究薄膜的性能的情况，由于电子空穴对可以产生以及即使没有形成 p-n 结也发射光。

[0188] 如果 InGaN 膜具有低位错密度和理想的结晶性，那么杂质能级将是最小的和几乎没有非发光跃迁；因此光致发光强度将是强的。在顶上形成的 InGaN 是低位错密度，高质量晶体预示 GaN 衬底的表面是薄膜基体，是光滑的和没有金属污染，是有利的，这意味着该基体本身是可用的。当然，根据杂质金属的类型，在外延生长层施加的影响应该有差异，但是该差异的性质不被理解。金属污染量和光致发光被单独研究，以及发现它们之间的关系。

[0189] 因此，可以根据薄膜的光致发光评估衬底表面的质量。尽管它是间接的，该分析可用于评估衬底表面的质量。这不同于其中在衬底上制造具有 p-n 结的 LD 或 LED 的评估；但是因为该分析对用于衬底的简单和方便评估是有用的，以及可以容易地进行，在此它被利用。

[0190] 在表 VI 和图中给出该结果。图中的水平轴是 GaN 衬底表面上的金属原子密度（$\times 10^{10}$ 原子 /cm^2），而垂直轴是任意尺寸刻度的光致发光输出功率。如果光致发光是 3000 或更高，那么该样品可用作发光器件衬底。那些光致发光处于 100×10^{10} 原子 /cm^2 的金属原子密度级（$=10^{12}$ 原子 /cm^2），是临界杂质 - 金属密度。本发明提供所得的衬底，以便金属污染密度是 10^{12} 原子 /cm^2 或更小（$\leq 10^{12}$ 原子 /cm^2）。

[0191] 更好的是 50×10^{10} 原子 /cm^2 或更小的密度，此时光致发光是 4000 或更高。

[0192] 表 VI

[0193] 每个试验例子的光致发光输出

[0194]

	光致发光输出（任意单位）
试验例 1	1250
试验例 2	1420
试验例 3	2350
试验例 4	3330
试验例 5	5800

[0195] 为了将这些数据与先前提及的试验例子残留金属密度的相比较，其中在表面的所有金属（Si、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Al）的密度总和的数据如下：

[0196] 试验例 1 $=2825\times 10^{10}$ 原子 /cm^2，

[0197] 试验例 2 $=2279\times 10^{10}$ 原子 /cm^2，

[0198] 试验例 3 = 218×10^{10} 原子 /cm^2,

[0199] 试验例 4 = 79×10^{10} 原子 /cm^2,以及

[0200] 试验例 5 = 15×10^{10} 原子 /cm^2,

[0201] 这是试验例 4 和 5 适合金属原子量是 100×10^{10} 原子 /cm^2 或更小的条件的情况。试验例 4 利用 $HF+H_2O_2$,而试验例 5 利用 $HF+H_2O_2$ 和 $H_2SO_4+H_2O_2$。

[0202] 如先前描述,这些溶液根据它们没有选择性、具有刻蚀能力和具有 1.2V 或更高的氧化还原电位的条件来选择 ;这些是该溶液在有效地除去残留金属方面优秀的条件,以有效地清洁晶片表面。

[0203] 工业实用性

[0204] 根据本发明,由抛光 GaN 产生的加工 - 变换层被除去,能够获得具有光滑的、平坦表面的晶片 ;以及可以获得具有理想表面的 GaN 晶片,其上在视觉上不存在表面地粘附的残留金属。利用本发明的晶片制造的发光器件显示出高发光效率。

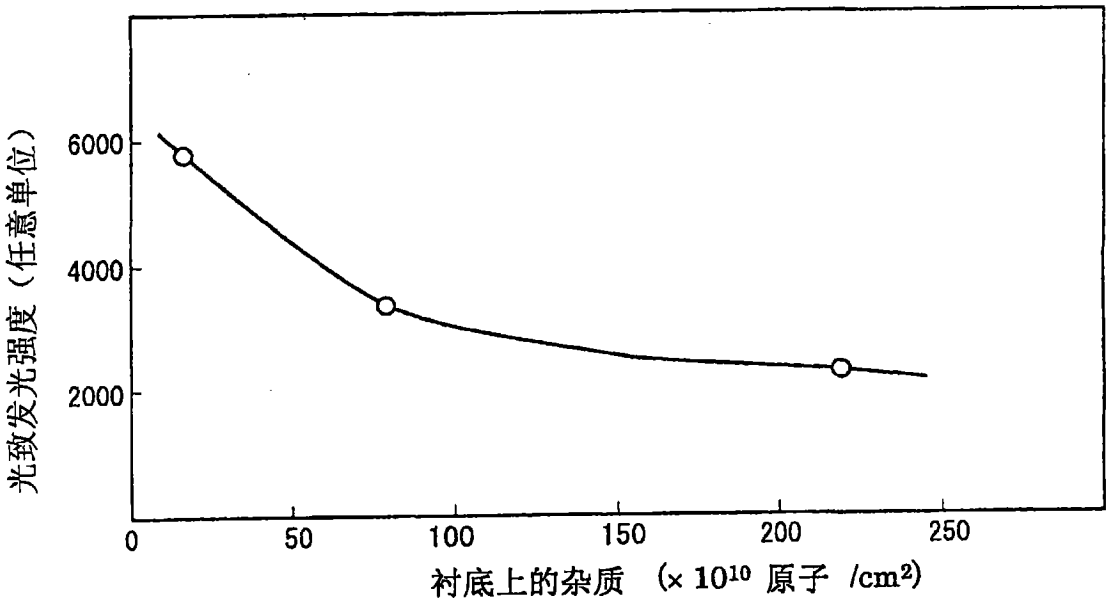

光致发光强度（任意单位）
6000
4000
2000
0
50
100
150
200
250
衬底上的杂质 (× 10¹⁰ 原子 /cm²)

图 1