



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103456603 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201310401102. X

CN 101573804 A, 2009. 11. 04,

(22) 申请日 2013. 09. 05

潘惠平, 成枫锋, 李琳, 洪瑞华, 姚淑德. 蓝宝石衬底上生长的 $Ga_{2+x}O_{3-x}$ 薄膜的结构分析. 《物理学报》. 2013, 第 62 卷 (第 4 期), 第 048801-1-048801-6 页.

(73) 专利权人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市高新园区凌工路 2 号

审查员 王真真

(72) 发明人 夏晓川 柳阳 申人升 梁红伟
杜国同 胡礼中

(74) 专利代理机构 大连星海专利事务所 21208
代理人 裴毓英

(51) Int. Cl.

H01L 21/02(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开昭 5247377 A, 1977. 04. 15,

JP 特开昭 5247377 A, 1977. 04. 15,

CN 1833310 A, 2006. 09. 13,

CN 1795541 A, 2006. 06. 28,

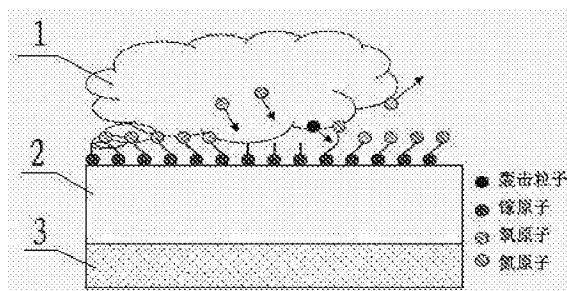
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法及氧化镓膜

(57) 摘要

本发明提供一种在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法及氧化镓膜, 在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法包括以下步骤: 选取镓系半导体衬底, 并清理镓系半导体衬底表面; 然后在含有氧分压的气氛中, 采用外部能量对镓系半导体衬底进行处理, 将镓系半导体衬底表面区域的镓原子与其它组分原子形成的化学键打开, 使得镓原子与气氛中的氧原子结合形成镓氧键; 最后采用氧化镓膜生长技术在处理后的镓系半导体衬底上生长氧化镓膜。本发明在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法步骤科学、合理, 解决了现有技术的诸多问题, 有效降低了异质外延生长氧化镓膜的缺陷密度。



1. 一种在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法,其特征在于,包括以下步骤:
步骤 1) 选取镓系半导体衬底,并清理镓系半导体衬底表面;
步骤 2) 在含有氧分压的气氛中,采用外部能量对镓系半导体衬底进行处理,将镓系半导体衬底表面区域的镓原子与其它组分原子形成的化学键打开,使得镓原子与气氛中的氧原子结合形成镓氧键;
步骤 3) 采用氧化镓膜生长技术在处理后的镓系半导体衬底上生长氧化镓膜。
2. 根据权利要求 1 所述在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法,其特征在于,所述清理镓系半导体衬底表面是清除镓系半导体衬底表面吸附的有机和无机杂质,以及衬底表面因反应而覆盖的化合物层。
3. 根据权利要求 1 所述在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法,其特征在于,所述清理方式包括化学清洗和 / 或物理清洗。
4. 根据权利要求 1 所述在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法,其特征在于,所述能量为离子束轰击、高能粒子辐照、电磁场和热辐射中的一种或多种。
5. 根据权利要求 1 所述在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法,其特征在于,所述步骤 2) 调控处理的温度 50-1200℃、气压为 10^{-2} - 10^3 torr、时间为 1-120min、能量的强度等效于为衬底表面每个镓原子提供能量 10^1 - 10^2 eV。
6. 根据权利要求 1 所述在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法,其特征在于,所述氧化镓膜生长技术为可控外延速度的氧化镓膜生长技术。
7. 根据权利要求 6 所述在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法,其特征在于,所述可控外延速度的氧化镓膜生长技术的控制精度达原子层级别。
8. 根据权利要求 1 或 6 所述在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法,其特征在于,所述氧化镓膜生长技术为磁控溅射、原子层外延、分子束外延和金属有机物化学气相沉积技术中的一种。
9. 根据权利要求 1 所述在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法,其特征在于,所述步骤 3) 的温度为 300-1200℃、反应室气压为 10^{-9} - 10^3 torr、氧源与镓源的摩尔流量比为 10^1 - 10^5 。
10. 一种氧化镓膜,其特征在于,采用权利要求 1-9 任意一项所述在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法制备而成。

在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法及氧化镓膜

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体材料制备技术,尤其涉及一种在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法及氧化镓膜。

背景技术

[0002] 氧化镓材料具有单斜晶型,具有直接带隙结构,禁带宽度为 4.9eV,在发光、探测和电子器件等方面都有重要应用,是目前宽带隙半导体材料领域的研究热点。虽然目前已经能在实验室中制备出氧化镓单晶,但是其晶体质量还有待提高,目前实验室制备的氧化镓单晶体积往往非常小,而制备成本很高;更为重要的是在氧化镓同质单晶衬底上制备的氧化镓膜很难与其它半导体材料进行组合搭配,这就极大的限制了氧化镓膜的应用。

[0003] 为了解决上述问题,人们尝试将氧化镓膜制备在其它异质半导体衬底上,目前经常采用的衬底包括蓝宝石、氧化镁和硅等。但是,这些衬底与氧化镓材料的晶型不同,晶格失配大,导致在氧化镓膜在外延过程中会产生较大的应力,应力的释放会在异质外延生长的氧化镓膜内引入大量的缺陷,造成氧化镓膜的质量显著下降。所以,亟待一种能在镓系异质半导体衬底上制备高质量氧化镓膜的方法。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于,针对上述现有在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜存在质量较差的问题,提出一种在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法,该方法能有效地降低在氧化镓膜内由应力引起的缺陷密度。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法,包括以下步骤:

[0006] 1) 选取镓系半导体衬底,并清理镓系半导体衬底表面;

[0007] 2) 在含有氧分压的气氛中,采用外部能量对镓系半导体衬底进行处理,将镓系半导体衬底表面区域的镓原子与其它组分原子形成的化学键打开,使得镓原子与气氛中的氧原子结合形成镓氧键。

[0008] 3) 采用氧化镓膜生长技术在处理后的镓系半导体衬底上生长氧化镓膜。

[0009] 进一步地,所述清理镓系半导体衬底表面是清除镓系半导体衬底表面吸附的有机和无机杂质,以及衬底表面因反应而覆盖的化合物层。

[0010] 进一步地,所述清理方式包括化学清洗和 / 或物理清洗。

[0011] 进一步地,所述能量为离子束轰击、高能粒子辐照、电磁场和热辐射中的一种或多种。

[0012] 进一步地,所述步骤 2) 温度为 50-1200℃、气压为 10^{-2} - 10^3 torr、时间为 1-120min、能量的强度等效于为衬底表面每个镓原子提供能量 10^1 - 10^2 eV。

[0013] 进一步地,所述氧化镓膜生长技术为可控外延速度的氧化镓膜生长技术。

[0014] 进一步地,所述可控外延速度的氧化镓膜生长技术的控制精度达原子级别。

[0015] 进一步地,所述氧化镓膜生长技术为磁控溅射、原子层外延、分子束外延和金属有机物化学气相沉积技术中的一种。

[0016] 进一步地,所述步骤 3) 的温度为 300-1200℃、反应室气压为 10^{-9} - 10^3 torr、氧源与镓源的摩尔流量比为 10^{-1} - 10^5 。

[0017] 本发明的另一个目的是还公开了一种氧化镓膜,该氧化镓膜具有优良的结晶质量。

[0018] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种氧化镓膜采用上述在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法制备而成。

[0019] 本发明涉及在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法,生长前先对所选衬底的表面区域进行改性再构处理,利用衬底中的镓原子,通过预处理工艺在镓系异质半导体衬底上预先制备一薄层氧化镓膜。使用表面处理过的衬底进行后续外延生长氧化镓膜,可以达到同质生长效果,能有效地降低异质外延中由于晶格失配而在氧化镓膜内由应力引起的缺陷密度,制备得到的该氧化镓膜能很好的与其它半导体材料进行组合搭配,使氧化镓膜能有更广阔的应用。

附图说明

[0020] 图 1 为实施例 1 中利用氧离子束对氮化镓 / 蓝宝石复合衬底表面进行改性再构的示意图;

[0021] 图 2 为实施例 1 中采用金属有机物化学气相沉积技术在表面改造过的衬底上进行氧化镓膜外延的示意图;

[0022] 图 3 为实施例 1 中制备的氧化镓膜的 X 射线衍射测试图谱;

[0023] 图 4 为实施例 2 中利用热辐射方法对氮化镓 / 蓝宝石复合衬底表面进行改性再构的示意图;

[0024] 图 5 为实施例 2 中采用金属有机物化学气相沉积技术在表面改造过衬底上进行氧化镓膜外延的示意图;

[0025] 图 6 为实施例 2 中制备的氧化镓膜的 X 射线衍射测试图谱。

具体实施方式

[0026] 本发明公开了一种在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法,该方法能有效地降低在异质外延过程中由于晶格失配而在氧化镓膜内由应力引起的缺陷密度。具体地,本发明在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法包括以下步骤:

[0027] 1) 选取镓系半导体衬底,并清理镓系半导体衬底表面;

[0028] 2) 在含有氧分压的气氛(即含有氧原子的气氛)中,采用外部能量对镓系半导体衬底进行处理,将镓系半导体衬底表面区域的镓原子与其它组分原子形成的化学键打开,使得镓原子与气氛中的氧原子结合形成镓氧键。

[0029] 3) 采用氧化镓膜生长技术在处理后的镓系半导体衬底上生长氧化镓膜。

[0030] 所述清理镓系半导体衬底表面是清除镓系半导体衬底表面吸附的有机和无机杂质。本发明所述清理方式包括化学清洗和 / 或物理清洗。

[0031] 所述能量为离子束轰击、高能粒子辐照、电磁场和热辐射中的一种或多种。

[0032] 所述步骤 2) 调控处理的温度为 50-1200 °C, 优选为 650-950 °C; 气压为 10^{-2} - 10^3 torr, 优选为 1-5 torr 或 760 torr; 时间为 1-120 min, 优选为 5-30 min; 能量流能量的强度等效于为衬底表面每个镓原子提供能量 10^{-1} - 10^2 eV, 优选为 10-20 eV。本发明通过调控处理的温度、气压、时间和能量的强度来控制氧化镓薄层的结晶度、化学计量比、表面形貌和厚度。所述氧化镓膜生长技术为可控外延速度的氧化镓膜生长技术。所述可控外延速度的氧化镓膜生长技术的控制精度达到原子层级别。所述氧化镓膜生长技术为磁控溅射、原子层外延、分子束外延和金属有机物化学气相沉积技术中的一种。

[0033] 所述步骤 3) 的温度为 300-1200 °C, 优选为 650-900 °C; 反应室气压为 10^{-9} - 10^3 torr, 优选为 10^{-9} - 10^{-7} torr 或 1-5 torr 氧源与镓源的摩尔流量比为 10^{-1} - 10^5 , 优选为 1-100 或 5.0×10^3 - 5.0×10^4 。本发明通过优化温度、反应室气压、源供给方式和供给量实现高质量氧化镓膜的制备。

[0034] 本发明还公开了一种氧化镓膜, 该氧化镓膜采用上述在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法制备而成。该氧化镓膜具有优良的结晶质量(因为本方法在镓系半导体表面先生成一层氧化镓, 然后再进行外延生长属于同质外延, 基本消除晶格失配引起的应力, 进而引起的缺陷就少), 能很好的与其它半导体材料进行组合搭配, 使氧化镓膜能有更广阔的应用。

[0035] 以下通过具体实施例进一步说明本发明。

[0036] 实施例 1

[0037] 图 1 为实施例 1 中利用氧离子束对氮化镓 / 蓝宝石复合衬底表面进行改性再构的示意图; 图 2 为实施例 1 中采用金属有机物化学气相沉积技术在表面改造过的衬底上进行氧化镓膜外延的示意图; 图 3 为实施例 1 中制备的氧化镓膜的 X 射线衍射测试图谱。

[0038] 参看图 1 和图 2, 本实施例公开了一种利用金属有机物化学气相沉积设备在蓝宝石 3 / 氮化镓 2 复合衬底上制备氧化镓膜的方法, 该方法采用能量为氧等离子体, 具体包含以下步骤:

[0039] 步骤 1: 选择使用蓝宝石 3 衬底上外延了氮化镓 2 层的复合衬底, 将衬底表面进行清理, 主要针对表面吸附的有机和无机杂质, 以及衬底表面因反应而覆盖的非组分化合物层; 清理方式包括化学和物理两种。

[0040] 步骤 2: 在室温下, 在氧等离子体 1 环境下, 对复合衬底进行轰击, 其中氧气流量 20 sccm, 功率为 50W, 反应室压强为 0.5 Pa, 作用时间为 300s。使得氮化镓表层的镓氮键断裂, 氮原子脱离出去, 镓原子能够与氧原子结合, 形成镓氧键, 从而在氮化镓衬底表面制备一薄层氧化镓膜 5。通过反应室压强、氧等离子体作用时间和轰击功率来控制氧化镓薄层的结晶度、化学计量比、表面形貌和厚度。

[0041] 步骤 3: 通入镓源和氧源 4, 利用金属有机物化学气相沉积设备, 在经上述两步骤制备出的复合衬底上继续外延生长氧化镓膜。调节三甲基镓源温度为 -10 °C、源瓶压力为 800 torr 和载气(高纯氩气)流量 20 sccm, 辅气(高纯氩气)流量为 500 sccm; 调节氧气流量为 900 sccm; 控制生长温度为 700 °C, 生长速度为 0.4 μ m/h, 生长 1 小时, 而后关闭系统降温取片, 即得到制备完成的氧化镓膜。

[0042] 对本实施例制备得到的氧化镓膜进行表征, 样品的 X 射线衍射测试结果如图 3 所示, 从图中可以初步看到氧化镓膜具有 (-202) 取向性。

[0043] 实施例 2

[0044] 图 4 为实施例 2 中利用热辐射方法对氮化镓 / 蓝宝石复合衬底表面进行改性再构的示意图 ;图 5 为实施例 2 中采用金属有机物化学气相沉积技术在表面改造过衬底上进行氧化镓膜外延的示意图 ;图 6 为实施例 2 中制备的氧化镓膜的 X 射线衍射测试图谱。

[0045] 参看图 4 和图 5, 本实施例公开了一种利用金属有机物化学气相沉积设备在蓝宝石 3/ 氮化镓 2 复合衬底上制备氧化镓膜的方法, 该方法采用能量为热辐射, 具体包含以下步骤 :

[0046] 步骤 1 :选择使用蓝宝石 3 衬底上外延了氮化镓 2 层的复合衬底, 将衬底表面进行清理, 主要针对表面吸附的有机和无机杂质, 以及衬底表面因反应而覆盖的非组分化合物层 ;清理方式包括化学和物理两种。

[0047] 步骤 2 :将蓝宝石 3/ 氮化镓 2 复合衬底放入热退火炉中, 在 750℃ 高纯氧气氛围下, 进行 30min 热处理 6, 氮化镓 2 表层的镓氮键断裂, 氮原子脱离出去, 镓原子能够与氧原子结合, 形成镓氧键, 从而在氮化镓衬底表面制备一薄层氧化镓膜 5。通过压强、氧气流量、热处理温度和时间来控制氧化镓薄层的结晶度、化学计量比、表面形貌和厚度。

[0048] 步骤 3 :通入镓源和氧源 4, 利用金属有机物化学气相沉积设备, 在经上述两步骤制备出的复合衬底上继续外延生长氧化镓膜。调节三甲基镓源温度为 -10℃、源瓶压力为 800torr 和载气(高纯氩气)流量 20sccm, 辅气(高纯氩气)流量为 500sccm ;调节氧气流量为 900sccm ;控制生长温度为 700℃, 生长速度为 0.4 μm/h, 生长 1 小时, 而后关闭系统降温取片, 即得到制备完成的氧化镓膜。

[0049] 对本实施例制备得到的氧化镓膜进行表征, 样品的 X 射线衍射测试结果如图 6 所示, 从图中可以看到氧化镓膜具有(-402)取向性。

[0050] 本发明不局限于上述实施例所记载的在镓系异质半导体衬底上制备氧化镓膜的方法及氧化镓膜, 衬底清洗方式的改变、能量种类的改变、制备氧化镓膜方法或反应条件的改变均在本发明的保护范围之内。

[0051] 最后应说明的是 :以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案, 而非对其限制 ;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明, 本领域的普通技术人员应当理解 :其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改, 或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换 ;而这些修改或者替换, 并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

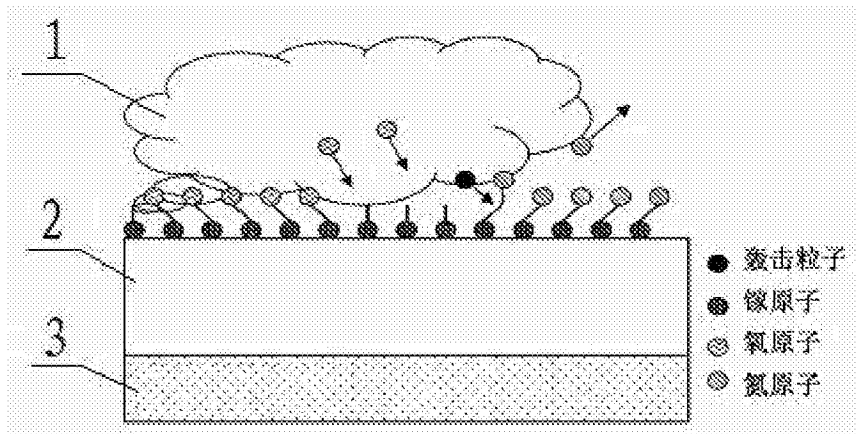


图 1

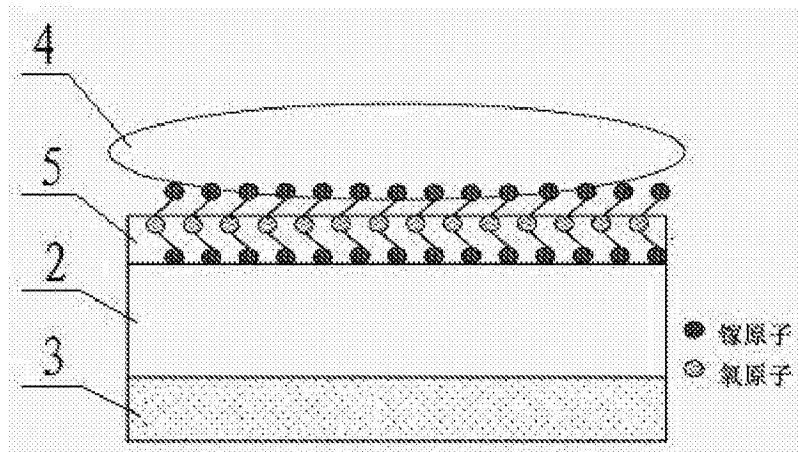


图 2

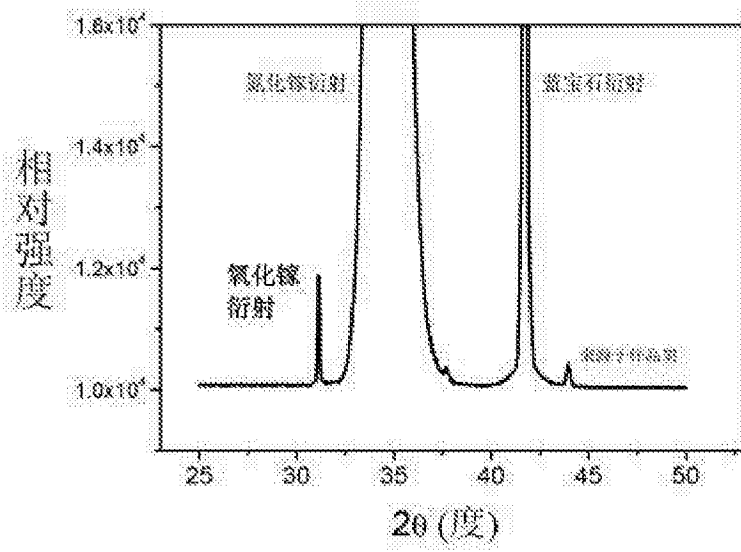


图 3

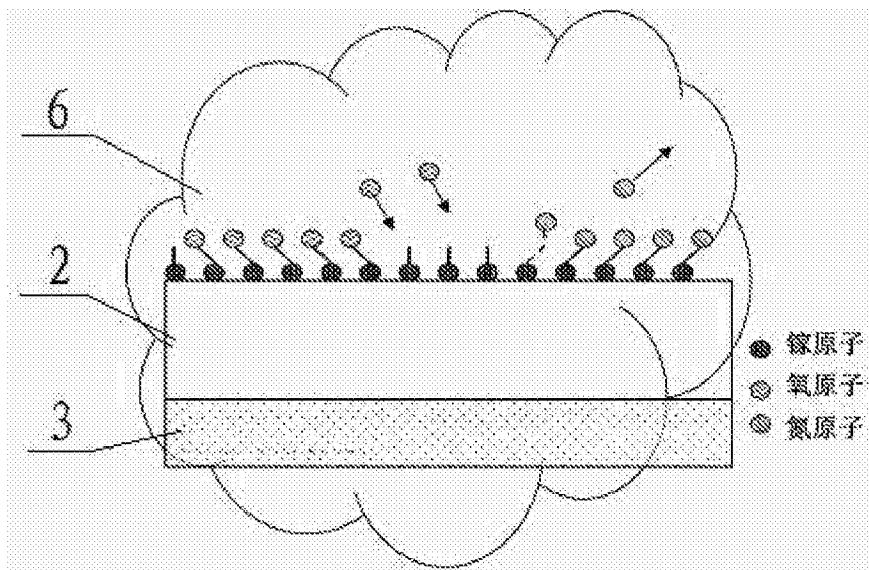


图 4

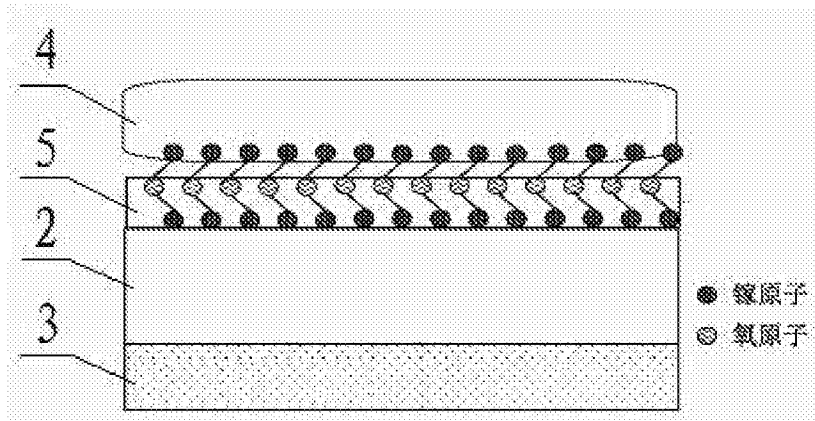


图 5

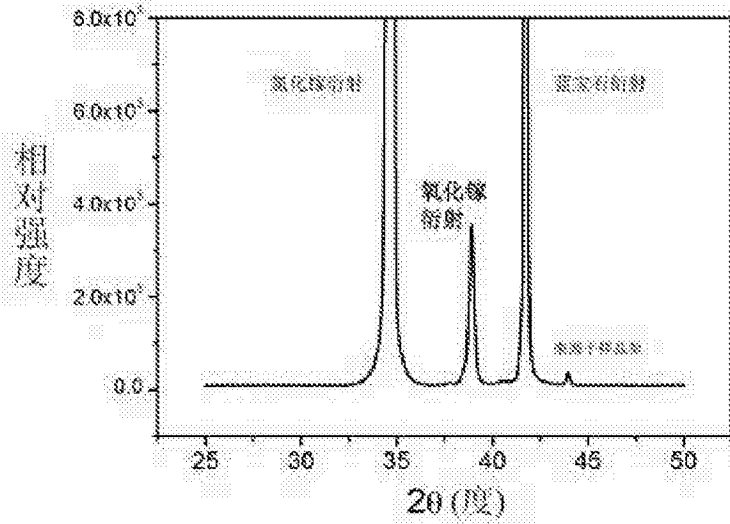


图 6