

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02817479.8

[51] Int. Cl.

B29D 22/00 (2006.01)

B29D 23/00 (2006.01)

B32B 1/08 (2006.01)

B32B 3/02 (2006.01)

B32B 3/00 (2006.01)

C30B 23/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 9 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100420569C

[51] Int. Cl. (续)

C30B 25/00 (2006.01)

C30B 28/12 (2006.01)

C30B 28/14 (2006.01)

C30B 29/10 (2006.01)

C30B 29/38 (2006.01)

[22] 申请日 2002.8.12 [21] 申请号 02817479.8

[30] 优先权

[32] 2001.9.5 [33] US [31] 09/947,253

[86] 国际申请 PCT/US2002/025412 2002.8.12

[87] 国际公布 WO2003/020497 英 2003.3.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.5

[73] 专利权人 克利公司

地址 美国北卡罗来纳州

[72] 发明人 罗伯特·P·沃多

乔治·R·布兰德斯

迈克尔·A·蒂施勒

迈克尔·K·凯利

[56] 参考文献

US 5846844 1998.12.8

US 5334277 1994.8.2

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 张天舒 顾红霞

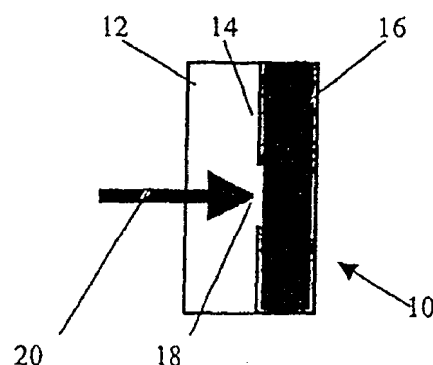
权利要求书 6 页 说明书 29 页 附图 4 页

[54] 发明名称

自支撑 (Al, Ga, In)N 以及形成自支撑 (Al, Ga, In)N 的分离方法

[57] 摘要

一种形成自支撑 (Al, Ga, In)N 制品 (10) 的方法, 其步骤包括: 提供外延相容的牺牲模板 (12); 在模板 (12) 上沉积单晶 (Al, Ga, In)N 材料 (16), 形成牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品 (10), 其中包括牺牲模板 (12) 与 (Al, Ga, In)N 材料 (16) 之间的界面 (14); 以及对牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品 (10) 进行界面改性, 使牺牲模板 (12) 与 (Al, Ga, In)N 材料 (16) 分离并得到自支撑 (Al, Ga, In)N 制品 (10), 通过这种方法制造的自支撑 (Al, Ga, In)N 制品 (10) 具有优异的形态特征, 并且适于用作基体, 例如, 用于制造微电子和/或光电装置以及装置的先驱结构。



1. 一种制备自支撑(Al, Ga, In)N 制品的方法, 包括如下步骤:

提供外延相容的牺牲模板;

在模板上沉积单晶(Al, Ga, In)N 材料, 以形成牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品, 其中包括牺牲模板与(Al, Ga, In)N 材料之间的界面; 以及

对牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品进行界面改性, 以便将牺牲模板与(Al, Ga, In)N 材料分离, 并得到自支撑(Al, Ga, In)N 制品,

其中, 对牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品进行界面改性的步骤包括下述步骤中的一种或多种:

将能量局限在界面上;

将界面加热到一个激活或引发物理或化学变化的温度;

将界面冷却到低于生长温度的温度;

在能量方面改性界面;

在能量方面激发界面;

在界面上提供中间层, 其中可以使用掺杂剂随意掺杂中间层;

在界面产生气体;

分解界面材料;

用声音能量冲击界面;

用从下面的组中选择的冲击介质冲击界面: 质子、离子和粒子束;

用激光束随意冲击界面, 所述激光能量为脉冲式;

rf 耦合到导电界面;

侵蚀界面;

选择性弱化界面材料; 和

对界面材料进行光降解。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于在模板上沉积单晶(Al, Ga, In)N 材料的步骤包括从下面的组中选择的工艺:

氢化物气相外延生长 (HVPE);

金属有机物气相外延生长 (MOVPE);

化学气相沉积 (CVD); 和
分子束外延生长 (MBE)。

3. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于在模板上沉积单晶(Al, Ga, In)N 材料步骤的温度的 500℃ 以内, 实施对牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品进行界面改性的步骤。

4. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于对牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品进行界面改性的步骤包括利用来自 Nd:YAG 激光的激光能量冲击界面, 所述激光的波长在 355nm 附近。

5. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于对牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品进行界面改性的步骤包括利用激光能量冲击界面, 并且所述激光能量具有的光子能量大于(Al, Ga, In)N 材料和牺牲模板材料中一种材料的能带隙, 并小于另一种材料的能带隙。

6. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于对牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品进行界面改性的步骤包括用激光能量冲击界面, 并且所述激光能量具有从下述组中选择的形状:

大礼帽型光束形状;

从具有高能量的光束中心到具有低能量的光束边缘的均匀的、圆柱形对称的过渡形状。

7. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于牺牲模板在其背面具有粗糙化的石英或进行了粗糙面加工。

8. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于对牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品进行界面改性的步骤包括利用激光能量冲击界面, 所述激光能量按照预定的扫描图案进行冲击, 包括激光束和/或牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品的平移运动。

9. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于对牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品进行界面改性的步骤包括利用激光能量冲击界面, 所述激光能量沿 (Al, Ga, In)N 晶面按照预定的扫描图案进行冲击, 其中 (Al, Ga, In)N 材料包括 c 面 GaN, 牺牲模板包括 c 面蓝宝石, 并且扫描图案包括沿 c 面 GaN 的 {11-20} 方向进行扫描。

10. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于在模板上沉积单晶 (Al, Ga, In)N 材料的步骤期间, 利用从下述材料构成的组中选择材料将牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品的背面密封: 硼硅酸盐玻璃, SiO_2 和 Si_3N_4 。

11. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于对牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品进行界面改性, 以便将牺牲模板与 (Al, Ga, In)N 材料分离并得到自支撑 (Al, Ga, In)N 制品的步骤, 是在输入裂化氮或 HCl 的处理环境中进行的。

12. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于在对牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品进行界面改性的步骤的开始, 牺牲模板上的 (Al, Ga, In)N 材料的厚度约在 50 到 1000 μm 的范围内。

13. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于对牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品进行界面改性, 以便将牺牲模板与 (Al, Ga, In)N 材料分离并得到自支撑 (Al, Ga, In)N 制品的步骤, 包括将牺牲模板与 (Al, Ga, In)N 材料部分分离, 其中未分离部分的面积小于界面上牺牲模板总面积的 50%, 并且还包含将牺牲模板/(Al, Ga, In)N 制品冷却到环境温度, 以完成牺牲模板与 (Al, Ga, In)N 材料的分离。

14. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于在对牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品进行界面改性, 以便将牺牲模板与 (Al, Ga, In)N 材料分离并得到自支撑 (Al, Ga, In)N 制品的步骤之后, 将自支撑 (Al, Ga, In)N 制品冷却

到环境温度。

15. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于在自支撑(Al, Ga, In)N 制品冷却到环境温度之前, 对牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品进行界面改性, 以便将牺牲模板与(Al, Ga, In)N 材料分离并得到自支撑(Al, Ga, In)N 制品。

16. 如权利要求 1 所述的方法, 还包括在高温下的分离过程中, 采用氨或其它含 N 物质来保护牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品的前面材料。

17. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于自支撑(Al, Ga, In)N 制品的厚度约为 1 到 1000 μm 。

18. 如权利要求 1 所述的方法, 还包括将自支撑(Al, Ga, In)N 制品制成厚度约为 100 到 1000 μm 的晶片。

19. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于牺牲模板构成牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品中的背面模板, 并且利用穿过所述背面模板的激光能量传输进行将激光能量冲击到界面上的步骤。

20. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品的背面沉积至少被从下面组中选择的步骤部分地抑制: 在沉积步骤过程中使用盖板; 利用熔化玻璃密封牺牲模板; 在所述沉积步骤过程中使用真空来固定地定位牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品, 而不暴露在(Al, Ga, In)N 材料下; 在所述沉积步骤过程中物理地牢固定位牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品, 而不暴露在(Al, Ga, In)N 材料下; 以及在牺牲模板上使用涂层, 以阻止在其背面的沉积。

21. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品在牺牲模板与(Al, Ga, In)N 材料之间含有至少一层中间层。

22. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于将模板与(Al, Ga, In)N 材料分离的步骤包括从下面组中选择的步骤：在高温下将牺牲模板与(Al, Ga, In)N 材料部分分离；使界面断裂以将牺牲模板与(Al, Ga, In)N 材料分离；以及在环境温度下完成牺牲模板与(Al, Ga, In)N 材料的分离。

23. 如权利要求 1 所述的方法，还包括在自支撑(Al, Ga, In)N 制品上生长另外的(Al, Ga, In)N。

24. 一种制备微型电子装置的方法，包括如下步骤：

提供外延相容的牺牲模板；

在模板上沉积单晶(Al, Ga, In)N 材料，以形成牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品，其中包括牺牲模板与(Al, Ga, In)N 材料之间的界面；以及

对牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品进行界面改性，以便将牺牲模板与(Al, Ga, In)N 材料分离，并得到自支撑(Al, Ga, In)N 制品，

其中，对牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品进行界面改性的步骤包括下述步骤中的一种或多种：

将能量局限在界面上；

将界面加热到一个激活或引发物理或化学变化的温度；

将界面冷却到低于生长温度的温度；

在能量方面改性界面；

在能量方面激发界面；

在界面上提供中间层，其中可以使用掺杂剂随意掺杂中间层；

在界面产生气体；

分解界面材料；

用声音能量冲击界面；

用从下面的组中选择的冲击介质冲击界面：质子、离子和粒子束；

用激光束随意冲击界面，所述激光能量为脉冲式；

rf 耦合到导电界面；

侵蚀界面；

选择性弱化界面材料；和

对界面材料进行光降解；以及
形成包括所述自支撑(Al, Ga, In)N 制品的装置或装置先驱体结构。

自支撑(Al, Ga, In)N 以及形成自支撑(Al, Ga, In)N 的分离方法

发明领域

本发明一般地涉及形成自支撑制品的方法，以及由此形成的自支撑制品。特别是，本发明涉及自支撑(Al, Ga, In)N 制品，以及通过从基体材料或者(Al, Ga, In)N 在其上面生长的层上界面分离(Al, Ga, In)N 来制造自支撑(Al, Ga, In)N 制品的方法，以用于制造单独的(Al, Ga, In)N 材料，作为适于制造微电子或光电装置的自支撑体。

技术背景

美国专利 5,679, 152 描述了在外延上相容的牺牲模板上制造自支撑(Al, Ga, In)N 单晶制品，其中在模板上沉积了一层单晶(Al, Ga, In)N，并且在生长温度下或在生长温度附近去除牺牲模板，留下自支撑(Al, Ga, In)N。

此方法由于在使用异外延基体材料作为模板时没有与基体相关的热膨胀系数(TCE)的差异，得到低缺陷密度(例如， $<10^7$ 缺陷/cm²)的材料，这是因为模板是原位去除的。结果，避免了 TCE 错配引起的内应力，而这一问题通常伴随异外延材料的冷却并造成破裂和形态缺陷。

本发明涉及自支撑(Al, Ga, In)N 制品，以及通过在牺牲模板上生长(Al, Ga, In)N 材料并且从模板上界面分离(Al, Ga, In)N 材料，制造自支撑(Al, Ga, In)N 制品，从而得到具有设计质量的单晶(Al, Ga, In)N 自支撑制品。

发明概述

本发明在大的方面涉及制造自支撑制品的方法，该方法包括在基

体上沉积用于构成自支撑制品的材料，及制造包括基体与材料之间界面的材料 / 基体复合制品，并界面改性材料 / 基体复合制品，将基体与材料分离，得到自支撑制品。

在本发明的一个优选实施例中，在升高温度的情况下进行界面改性，例如升高温度到 500℃ 温度以内，在此温度下构成自支撑制品的材料在基体上形成，并且在材料 / 基体复合制品从高温冷却到如环境温度的较低温度之前进行界面改性。在这个实施例中，在基体上形成此结构的材料的温度可以是，例如，600℃ 或高于 600℃。

材料 / 基体复合制品的界面是基体材料与构成自支撑制品材料之间的三维区域。界面深度是界面改性过程的函数，并且界面的面积是由材料 / 基体复合制品的面积确定的。通常界面深度是 10^4 微米到 10^2 微米。

本发明一方面涉及制造自支撑(Al, Ga, In)N 的方法，该方法的步骤包括：

提供外延相容的牺牲模板；

在模板上沉积单晶(Al, Ga, In)N 材料，形成牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品，其包括牺牲模板与(Al, Ga, In)N 材料之间的界面；以及

将牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品界面改性，使牺牲模板与(Al, Ga, In)N 材料分离，并得到自支撑(Al, Ga, In)N 制品。

将牺牲模板(Al, Ga, In)N 复合制品界面改性，以便将牺牲模板与(Al, Ga, In)N 材料分离并得到自支撑(Al, Ga, In)N 制品，这可以以多种方式进行，下面将详细描述，例如，激发界面使界面材料分解，并且在(Al, Ga, In)N 材料从(Al, Ga, In)N 沉积在模板上的高温冷却到环境温度之前将模板与(Al, Ga, In)N 物理分离。

另外，采用界面改性使(Al, Ga, In)N 制品与模板分离可以通过加热和 / 或冷却界面，通过激光束冲击界面，通过使用易于分离的中间层，通过界面材料的其它分解方法，通过在界面上产生气体，通过声音照射界面，通过电子束照射界面，通过界面的 rf 耦合，通过侵蚀，通过界面材料的选择性弱化，或者通过其它的光学、声学、物理、化学、热或能量处理来进行。

这些方法相对于(Al, Ga, In)N 在模板上沉积的环境，可以是在原位或不在原位进行，参见下面的详细描述。

在一个优选的实施例中，界面改性包括通过复合制品的牺牲模板或(Al, Ga, In)N 材料对界面冲击激光能量。

采用界面改性来影响牺牲模板与(Al, Ga, In)N 材料的分离可以在高温下进行，例如(Al, Ga, In)N 材料在模板上的生长温度，或者在将牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品冷却到环境温度之后进行，或者在(Al, Ga, In)N 材料在模板上生长的温度以下的某些其它温度下进行。在这种方式下，本发明的方法可以原位进行，即，牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品保持在与(Al, Ga, In)N 材料沉积的环境相同的环境中，或者也可以是，本发明的方法可以以非原位的方式进行，其中将牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品从生长环境中取出并在另外环境中进行界面改性，以便分离牺牲模板与(Al, Ga, In)N。

在另一个方面，本发明涉及利用本发明的方法制造的自支撑制品。

在其它的方面，本发明涉及牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品，包括牺牲模板与(Al, Ga, In)N 之间的界面，其中制品的温度在(Al, Ga, In)N 生长温度 300℃的范围内，界面含有吸收的激光能量。

如同这里使用的，术语“环境温度”是指低于 40°C 的温度，例如室温（~25°C）。

如同这里使用的，术语“界面材料”是指下面任何一种材料：界面上或其附近的牺牲模板材料；界面上或其附近的未掺杂质或掺杂质的 (Al, Ga, In)N 材料；或者界面上或牺牲模板与 (Al, Ga, In)N 材料之间的一个或多个界面层材料。

这里使用的术语“(Al, Ga, In)N”广泛地构义，其包括 Al、Ga 和 In 的单元素的各种氮化物，以及这些 III 族金属元素的二元、三元和四元化合物。因此，术语 (Al, Ga, In)N 包括化合物 AlN、GaN 和 InN，以及三元化合物 AlGaIn、GaInN 和 AlInN，和四元化合物 AlGaInN，如同这个命名中包括的元素。当存在 (Al, Ga, In) 组成元素中的两种或多种时，所有可能的成分，包括化学计量比例以及非化学计量比例（相对于合成物中每种 (Al, Ga, In) 组成元素所占的相对摩尔分数），都可以在本发明宽的范围内使用。因此，可以理解的是，本发明在下面的讨论中主要参照 GaN 材料，而这些讨论可以应用于其它各种 (Al, Ga, In)N 材料的制备。

从下面的内容以及所附的权利要求中，可以更加充分理解本发明的各种其它方面、特征和实施例。

附图简述

图 1 示意性表示利用激光辐射加热 (Al, Ga, In)N—模板界面；

图 2—4 表示从牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品的顶部到底部（图 2 和 3）对其发射激光，形成分离的牺牲模板和自支撑 (Al, Ga, In)N 单晶片（图 4）；

图 5 是牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品的俯视图；

图 6 是图 5 的牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品在扫描激光照射操作期间的相应视图，其中激光束在制品上往复穿过，使牺牲模板与 (Al,

Ga, In)N 材料发生界面分离, 并得到(Al, Ga, In)N 晶片制品;

图 7 是图 6 的牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品在周边激光照射操作期间的相应视图, 其中激光束转变为圆形运动, 从制品的外围开始, 以阶梯状的直径缩小的圆形连续进行辐射;

图 8 示意性地表示牺牲模板 / 中间层 / (Al, Ga, In)N 复合制品, 其中冲击的激光能量被中间层吸收使其分解, 并将牺牲模板层与(Al, Ga, In)N 层分离;

图 9 示意性表示牺牲模板 / 中间层 / (Al, Ga, In)N 复合制品, 其中中间层吸收冲击的激光能量, 使其附近的(Al, Ga, In)N 材料退化, 将牺牲模板与(Al, Ga, In)N 产品层分离;

图 10 示意性表示通过 HVPE 生长(Al, Ga, In)N 以及从牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品背面(穿过模板)将激光发射到复合制品上的设备;

图 11 示意性表示使用晶片支架上的盖板的部分生长和分离系统。

发明详述以及优选的实施例

以下美国专利和美国专利申请的内容在此引用其各自的全部内容作为参考:

美国专利申请 No. 08/188,469, 申请日为 1994 年 1 月 27 日, 发明人为 Michael A. Tischler 等人, 现授权为美国专利 5,679, 152;

美国专利申请 No. 08/955,168, 申请日为 1997 年 10 月 21 日, 发明人为 Michael A. Tischler 等人;

美国专利申请 No. 08/984,473, 申请日为 1997 年 12 月 3 日, 发明人为 Robert P. Vaudo 等人, 现授权为美国专利 6,156, 581;

美国专利申请 No. 09/179,049, 申请日为 1998 年 10 月 26 日, 发明人为 Robert P. Vaudo 等人;

美国专利申请 No. 09/524,062, 申请日为 2000 年 3 月 13 日, 发明人为 Robert P. Vaudo 等人;

美国专利申请 No. 09/605,195, 申请日为 2000 年 6 月 28 日, 发

明人为 Jeffrey S. Flynn 等人;

美国专利申请 No. 09/929,789, 申请日为 2001 年 8 月 14 日, 发明人为 Michael A. Tischler 等人; 以及

美国专利申请 No. 09/933,943, 申请日为 2001 年 8 月 21 日, 发明人为 Michael A. Tischler 等人。

本发明一方面涉及制备自支撑(Al, Ga, In)N 材料的方法, 包括: 提供外延相容的牺牲模板; 在模板上沉积单晶(Al, Ga, In)N 材料; 以及通过(Al, Ga, In)N—模板的界面改性将牺牲模板与(Al, Ga, In)N 材料分离。

界面改性可以以很多适合方式中的任何一种来进行, 例如, 通过在(Al, Ga, In)N 材料冷却到环境温度之前加热(Al, Ga, In)N—模板界面, 通过激光束冲击界面, 通过使用易于分离的中间层, 通过将界面材料的分解, 通过在界面上产生气体, 通过声音照射界面, 通过电子束照射界面, 通过界面的 rf 耦合, 通过侵蚀, 通过界面材料的选择性弱化, 或者通过其它的光学、声学、物理、化学、热或能量处理。声学处理可以包括直接传递到界面上的声音能量, 界面上的界面材料优选的是易于分离的, 例如, 借助于特殊的声音能量吸收型中间层。化学处理可以包括界面材料的光降解, 例如置于界面上的光敏材料, 在光激发条件下释放出自由基以催化界面分解反应; 或者是化学侵蚀, 其中界面材料优选地易受输入到牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品的环境中的侵蚀剂侵蚀。对于本领域的一般技术人员, 在阅读下面的内容后, 将牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品中的牺牲模板与(Al, Ga, In)N 材料分离的多种方法, 将变得显而易见。

在本发明的方法中, (Al, Ga, In)N 的沉积可以通过任何适合的方法进行, 包括氢化物气相外延生长 (HVPE)、金属有机物气相外延生长 (MOVPE)、化学气相沉积 (CVD) 以及分子束外延生长 (MBE), 但不限于此。美国专利 5,679, 152, 美国专利 6,156, 581, 美国专利申

请 No. 09/179,049 和美国专利申请 No. 09/524,062 描述了制备(Al, Ga, In)N 单晶材料的方法,其厚度足以达到从模板上分离后的自我支持(即自支撑)程度。

本发明方法制备的自支撑(Al, Ga, In)N 制品适于用作基体,用于制备微电子和 / 或光电子装置或者装置的先驱体结构。本发明的自支撑(Al, Ga, In)N 制品具有三维(x, y, z)特征,在本发明的一个实施例中,x, y 方向的每个尺寸至少为 100 微米,z 方向至少为 1 μ m。在本发明另一个优选的实施例中,单晶自支撑(Al, Ga, In)N 制品是圆柱形的或圆盘形的,其直径为 d 以及厚度为 z,其中 d 至少为 100 μ m,z 至少为 1 μ m。在一个特别优选的实施例中,每个 d 和 z 尺寸至少为 200 μ m。在又一个实施例中,单晶自支撑(Al, Ga, In)N 制品的厚度 z 至少为 100 微米,直径至少为 2.5 厘米。

像背景部分中讨论的一样,在冷却到环境温度之前去除牺牲材料的一个特别优势在于,避免了 TCE 差别引起的缺陷和裂纹。为了最大程度发挥这个优势,在生长温度的 $\pm 300^{\circ}\text{C}$ 之内执行分离操作是有利的。但是,分离温度也可以控制在生长温度、比生长温度低的温度或者比生长温度高的温度,以便处理 TCE 差别,使材料中的热应力达到最低程度(或予以控制)。生长过程的其它条件(例如,压力)可以选择性地在分离步骤进行控制,本领域的一般技术人员根据这里的内容能恰当地和容易地确定这些。

在分离过程,(Al, Ga, In)N 中,(Al, Ga, In)N—模板界面被局部加热到引起一种材料的分解,导致两种材料(模板材料和(Al, Ga, In)N 材料)的分离。

加热(Al, Ga, In)N—模板界面的优选方法是使用激光照射,如图 1 的示意性表示。复合结构 10 包括牺牲模板 12,(Al, Ga, In)N 材料 16 在其上面生长,模板材料和(Al, Ga, In)N 材料之间形成界面 14。相干

光束 20, 例如, 由 Nd : YAG 激光 (图 1 中未图示) 产生的, 其传播透过牺牲模板 12, 牺牲模板 12 对于选定的激光照射是透光的; 然后冲击到 (Al, Ga, In)N 材料, 而 (Al, Ga, In)N 材料对于选定的激光 (Nd : YAG (355 nm) 的第 3 谐波仅仅被 AlGaInN 材料吸收, 大约 $E_g < 3.49\text{eV}$) 在界面 14 的冲击区 18 是不透光的。在与牺牲模板的界面处不透光的 (Al, Ga, In)N 材料中吸收的激光能量, 导致界面处材料的化学和 / 或物理变化。所造成的界面材料的退化影响牺牲模板与 (Al, Ga, In)N 材料的分离。

在一个说明性的实施例中, 牺牲模板由兰宝石制成, 足够光束功率密度的高能激光束直接穿透过兰宝石并在 (Al, Ga, In)N 材料中吸收, 使 (Al, Ga, In)N 的薄界面层中产生热分解, 从而 (Al, Ga, In)N 与模板分开, 成为自支撑 (Al, Ga, In)N 晶体。在这个实施例中, 光源的能量大于 (Al, Ga, In)N 材料的能带隙, 从而能被有效地吸收; 但小于兰宝石的能带隙, 从而光透过兰宝石。例如, Nd : YAG 激光 (355 nm) 的第 3 谐波适于 GaN—兰宝石系统, 在 1000°C 的分离阈值大于 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。激光能量的阈值 (引起热分解或其它物理和 / 或化学降解变化) 取决于很多因素, 包括光束大小和能量分布, 波长和吸收的激光能量, 进行分离的温度以及可分解材料的分解温度, 但不限于此。

使 (Al, Ga, In)N 和模板层达到充分分离所采用的有用的激光束主要特征是:

(i) 激光的光子能量较大, 大于 (Al, Ga, In)N 和牺牲模板材料之一的能带隙, 而小于另一种材料的能带隙;

(ii) 激光的功率密度足够高, 能引起界面材料的化学和 / 或物理变化, 从而至少能减弱牺牲模板与 (Al, Ga, In)N 材料之间的界面结合力;

(iii) 所用照射的短脉冲, 减小进入材料的热扩散深度 (界面以外), 减小由吸收的激光能量产生的冲击波, 并且一般地减小得到的 (Al, Ga, In)N 材料中物理和 / 或化学变化量, 从而将单晶 (Al, Ga, In)N 产

品材料的损坏降低到最低程度；

(iv) 与所用照射的脉冲，以及所用照射光束在牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品上的选择性扫描一起作用，利用能有效分离晶体区的脉冲率；以及

(v) 尽管大多数的光束外形都可以使用（高斯型（Gaussein），大礼帽型（Top Hat），等等），但均匀的、圆柱形对称的以及从高能量到低能量逐渐过渡的光束外形是所期望的。

除了光束外形以外，所用的光束质量越好（较好校准的以及接近理想高斯光束外形），光束在穿过光学元件达到样品之前运动时可保持适当形状的时间越长。这个因素是重要的，例如，如果必须或需要将激光定位在离生长反应器较远的距离或者使用一个激光单元来适应多种(Al, Ga, In)N 生长室（反应器）。靠近牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品（晶片）的光束均化器或散射体能用于使光束外形边缘不特别。粗糙化的石英或模板背面的粗糙加工面能用于实现激光照射能量的选择性光束均匀度，上述激光照射能量是聚焦在牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品上的。

为了分离出比光束直径大的面积，激光束可以横过牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品扫描，如图 2、3 和 4 所示。

通过为释放的气体（界面材料分解产生的，是所用照射冲击产生的结果）提供通道，使之逸出牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品，从而很好地实现扫描。在所用激光能量下(Al, Ga, In)N 的热分解将释放出作为分解反应产物的 N_2 。但是， N_2 陷在界面上，将导致产生裂纹的非均匀应力。因此，扫描最好从晶片的边缘开始，并逐渐向内运动，从而使释放的 N_2 容易逸出。

图 2 表示牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品 10，其中相干光束 20 透过牺牲模板 12 传输，从制品 10 的顶部沿箭头 A 所示方向向下运动，

从而冲击区 18 分解形成槽。随着光束 20 向界面 14 运动，作为分解产物的 N_2 通过冲击区 18 的槽逸出牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 制品 10。

图 3 表示牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 制品 10，此时相干光束 20 结束其运动到达制品的底部边缘，完成界面 14 的分解，将牺牲模板 12 与 (Al, Ga, In)N 层 16 分开，从而使后者形成自支撑 (Al, Ga, In)N 晶片产品，如图 4 所示。

在冲击影响牺牲模板与 (Al, Ga, In)N 材料分离期间，激光束的扫描图包括激光束沿适于分离操作的预定图的平移。例如，激光束可以方便地前后扫描，和 / 或沿圆周运动（对于大多数晶片这是圆形图）。扫描的完成是通过物理地移动晶片，通过偏转激光束，或者是二者的结合。在牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 界面的脉冲激光照射中，激光脉冲之间的步进尺寸可以从界面上激光束斑尺寸的 1 到 200%，但更优选的是从分离阈值以上的激光束斑尺寸的 10 到 50%。

尽管通过在 (Al, Ga, In)N 材料在牺牲模板上生长的温度附近执行激光分离，使应变减小到最低程度，但在本发明的广泛实践中也可以在低于生长温度的较低温度下执行激光分离操作，例如，在环境温度下。因为在明显低于生长温度的温度下照射牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 界面，使模板和 (Al, Ga, In)N 材料分离，因为沿 (Al, Ga, In)N 晶面的激光扫描减少了残余应变导致的裂纹。这种沿晶面的扫描在高温下可能是重要的，但当复合体处于应力下的条件时更重要。

作为一个例子，在 c 面蓝宝石上生长的 c 面 GaN，当在牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 制品冷却到室温并重新加热到生长温度附近的温度进行激光分离时，沿 $GaN\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 面扫描减少了裂纹的发生率和程度。一般需要平行于 (Al, Ga, In)N 的 a 面或沿低指数面扫描。

尽管光束扫描是有用的，但如果能得到具有足够大光束尺寸和功

率密度的激光来覆盖样品，就可以对整个样品单独使用光束脉冲分离。

图 5 是牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 制品 30 的俯视图。

图 6 是牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品在扫描激光照射操作期间的相应视图，其中激光束在制品上往复穿过，使牺牲模板与 (Al, Ga, In)N 材料发生界面分离，并得到 (Al, Ga, In)N 晶片制品。

图 7 是牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品在圆周激光照射操作期间的相应视图，其中激光束沿圆周运动，从制品 30 的外围开始，以阶梯状的直径缩小的圆弧形连续进行，如图所示。

激光分离过程需要激光到达 (Al, Ga, In)N 与模板材料之间的界面。为了达到这个目的，激光照射必须穿过 (Al, Ga, In)N 与模板材料中的一个，并被这些材料中的另一个吸收。对于 (Al, Ga, In)N 生长，激光照射的路径取决于牺牲模板的性质。

例如，如果模板是诸如蓝宝石的材料，具有比 (Al, Ga, In)N 大的能带隙，激光束能穿透蓝宝石（称为材料背面层，因为这“一侧”在生长过程中是“背面”或支持层），(Al, Ga, In)N 材料吸收激光束。

但是，当模板具有比 (Al, Ga, In)N 低的能带隙时（例如，Si、GaAs、SiC、InP、低能带隙 (Al, Ga, In)N 等），激光束能穿透 (Al, Ga, In)N 材料并且被牺牲模板吸收。吸收的光产生加热，使一种材料产生化学变化。一般地，具有比 (Al, Ga, In)N 材料大的能带隙能量的模板是被照射的背面。构成牺牲模板的说明性材料包括蓝宝石、大能带隙的 (Al, Ga, In)N、尖晶石，等等，但不限于此。

另外，在 (Al, Ga, In)N / 模板界面上可以使用一种或多种中间层

来吸收光。这种中间层的适合材料包括那些由于邻近层加热而更容易分解的材料，提高或促进(Al, Ga, In)N生长的材料，或者二者的综合。如果采用能带隙比(Al, Ga, In)N层和模板小的激光能量吸收层，激光能穿透牺牲模板 / (Al, Ga, In)N复合制品的任一个表面。例如，在兰宝石表面上生长10微米的InGaN层，接着在InGaN层上生长厚的GaN层。易于在InGaN层中吸收的以用于使InGaN层发生化学或物理变化的光，也容易穿透GaN或兰宝石层。

通过严重掺杂的(Al, Ga, In)N层，有效地减小能带隙，也可以形成中间层。例如，可以使用掺杂剂Si、O或Ge形成明显的n型掺杂的(Al, Ga, In)N层，更容易吸收入射的照射。另外，可以使用掺杂剂Mg、Zn、Be，形成明显p型掺杂的(Al, Ga, In)N层，更容易吸收入射辐射。为了这个目的，掺杂剂浓度超过 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 是优选的。高度缺陷区，例如在兰宝石上的GaN中发现的，能使能带隙减小。

被照射的模板的后侧或前侧可以是均匀的，或者它们也可以是形成图案的，从而允许特定区域内的激光分离。牺牲模板形成图案或者使用形成图案的中间层可以用于例如达到横向外延过度生长(LEO)，这作为一项减少缺陷的工艺，或者便于在优选方向上滑动或开裂。

选择中间层，例如，使它们可以被选择性地侵蚀或分解，以将生长的(Al, Ga, In)N与牺牲模板分离。另外，可以选择中间层以连接到热源或相反，以便于有助于分离(Al, Ga, In)N材料的化学或物理变化方式。

例如，图8示意性地表示牺牲模板 / (Al, Ga, In)N复合制品，其中包括牺牲模板层38和(Al, Ga, In)N层42，二者被中间层40隔开。激光束36照射到中间层上，使中间层分解，并将牺牲模板层38与(Al, Ga, In)N层42分离。

图 9 示意性地表示牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品, 其中包括牺牲模板层 38 和 (Al, Ga, In)N 层 42, 二者被中间层 40 隔开。照射到中间层上的激光束 36 被中间层吸收。但是, 在此实施例中, 中间层吸收的激光束能量导致中间层附近的 (Al, Ga, In)N 材料分解。这种 (Al, Ga, In)N 材料的分解使牺牲模板层 38 与 (Al, Ga, In)N 层 42 分离。

在分离过程, 需要光束照射到 (Al, Ga, In)N-模板界面上, 这意味着激光必须根据模板材料和激光从牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品的 (Al, Ga, In)N 一侧或模板一侧照射到界面上。因此需要选择用于分离的模板材料和激光能量使穿过牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品的模板 (从模板一侧照射牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品) 或穿过 (Al, Ga, In)N 材料 (从 (Al, Ga, In)N 一侧照射牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品) 的激光束通道不明显阻碍 (吸收或反射) 光束。例如, 如果采用 UV 激光照射牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品的模板一侧, 则需要模板对于激光产生的 UV 照射是高度透光的。

激光束通道通过周围环境, 即产生的激光束与牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品之间的环境, 也必须考虑, 以保证照射到制品上的光束具有合适的特征 (强度), 使模板与 (Al, Ga, In)N 分离。并且, 激光束的入射角不能太小, 以致于光束被干涉表面反射。

在一个例证性的实施例中, 采用 UV 激光, 在牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品的背面直接采用有益的 UV 透明石英, 并且传播 UV 激光照射。另外, 可以使用兰宝石、AlN 或其它对用于分离的光是透明的材料, 但这些材料必须与其在生长室 (反应器) 内的位置相容。例如, 牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品可以放置在 HVPE 反应器中, 并可以暴露在腐蚀性气体中和高温下, 因此模板材料必须是与反应器环境相容的 (例如, 保持用于支撑在其上面生长的 (Al, Ga, In)N 材料的结构强度, 以及直接作用在复合制品界面区的照射能量的透射率)。

图 10 示意性表示原位激光分离设备,用于通过 HVPE 引导(Al, Ga, In)N 生长以及从复合制品背面(穿过模板)将激光发射到牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品上。

在图 10 的系统中,激光 50 与波板 52 和偏振器 54 排在一起,用于能量调制,以提供用于分离的适当特征的照射。激光束在图 10 中表示为大的示意性箭头。通过镜子 56 和相关的能量计 58 可以测量光束的能量,这仅在能量测量过程中使用。因此能量测量可用于表征激光束,从而采用适当的波板 52 和偏振器 54 的位置/设定用于能量调制。

在分离期间的正常操作中激光束照射到镜子 62 并反射到 x-y 扫描器 60。x-y 扫描器 60 选择性地移动激光束,引导它到达镜子 64,由此穿过装在(Al, Ga, In)N 生长反应器 66 中的基座 68。复合晶片制品放在基座 68 上,并包括在牺牲模板 72 上生长的(Al, Ga, In)N 层 70。

牺牲模板能透过激光束,从而穿过基座 68 的光束通过牺牲模板 72 照射到牺牲模板/(Al, Ga, In)N 界面。在界面吸收激光能量,使牺牲模板 72 与(Al, Ga, In)N 材料分离,得到自支撑(Al, Ga, In)N 单晶制品形式的(Al, Ga, In)N 材料。

生长反应器 66 可以制造和布置成执行上述的 HVPE,或者另外,也可以使用为另外的(Al, Ga, In)N 生长工艺制备和布置的生长反应器,例如,用于执行 MOVPE、CVD、MBE 或者用于在基体上沉积/生长(Al, Ga, In)N 材料的本领域公知的方法或工艺。

在图 10 的系统中利用 x-y 扫描仪 60 进行扫描,激光束的通道在基座 68 的牺牲模板/(Al, Ga, In)N 复合制品的整个横截面积上没有障碍。因此这也需要基座具有适当大的横截面积,从而光束能扫过模板上形成的整个(Al, Ga, In)N 生长区。另外,基座上的牺牲模板/(Al, Ga,

In)N 复合制品可以旋转和运动,使(Al, Ga, In)N 材料的整个生长区分离。也可以综合激光偏转和晶片运动(例如,牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品可以进行旋转,而激光束偏转从边缘扫描到中心)。为了控制热量从大基座开口处的损失,在基座下端可以放置一个或多个透明挡板。

由于将基座 68 用作牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品的支撑结构,因此优选地基座 68 对于激光束具有高透过性。对于紫外线激光,例如,基座可以 UV 透明石英制成,使光穿透到牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品。为了成为入射激光照射的非吸收剂,这种石英材料优选的是无气泡的并含有最小的颗粒。也可以采用其它的对于 UV 照射是透明的,或者至少是高透过率的制造材料(例如蓝宝石、AlN 等等)。对于其它类型的激光照射(如,红外、氙、受激准分子、CO₂ 等),用于制造基座的适合材料,对于本领域一般技术人员很容易确定。

在牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品中使用透明背面材料的另外优势在于,在牺牲模板上沉积(Al, Ga, In)N 期间可以直接监视生长过程,通过反馈控制装置和技术,这种监视可以用于控制生长过程。这种反馈闭环操作容易实施,用作(Al, Ga, In)N 生长和原位分离系统中的整个工艺控制子系统的一部分。

基座或其它反应器壁材料的表面,或者甚至是牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品的牺牲模板背面,可以被修饰后使其形状适应照射到复合制品的牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 界面上的光束。例如,这些表面可以粗糙化,使入射光束漫散射,或者使它们的形状变成一系列的微透镜,便于特殊区域的聚焦,或者可以将它们进行装饰,防止某些区域的发光。

在(Al, Ga, In)N 生长和分离系统的装配中,必须很仔细地进行光学选择和移动,从而使它们与激光波长相容,并且使牺牲模板与(Al, Ga,

In)N 材料互相分离的操作过程中反射最小。优选地应使反射最小，因为它们可以导致光束外形的干涉或负面变化。作为一种部分释放技术，干涉边缘也可以与光带一起用于执行分离，这将在下面详细讨论。

在(Al, Ga, In)N 生长和分离系统中，生长反应器具有用与生长环境相容的材料制成的合适结构，例如，生长环境可以包括温度达 1200 °C 的生长条件，诸如 NH_3 、HCl 和 GaCl 等气相反应物的存在，以及可以是低于大气压的、高于大气压的或者等于大气压的不同压力大小。

在使用背面照射进行分离操作时，(Al, Ga, In)N 在上面生长的模板必须对于激光照射是透明的，如前所述，并且模板和复合晶片制品支架（如，基座和其中使用的任何晶片安装或定位零件）必须保持为无激光吸收沉积，如同背面(Al, Ga, In)N 一样。

采用防止背面沉积的各种方法是有利的。

例如，图 10 中示意性地表示的系统，设计成使晶片停留在相同位置来进行生长和模板去除。这种布置将生长与模板去除操作之间的温度变化减小到最低程度。生长和模板去除过程的实施也可以通过在反应器的一个或多个室或部分中在牺牲模板上生长(Al, Ga, In)N 层，将得到的复合晶片制品运送到单独的模板去除室或区域。复合晶片制品可以在运送过程中进行加热，以便减小温度变化。

模板去除操作的实施可以按照上述背面照射方法的相应方式进行，将激光照射到牺牲模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品前面，其中使用适当的激光（以及激光照射能量的波长），例如，使激光束照射穿过(Al, Ga, In)N 并热分解中间层或模板。

作为另一种执行分离步骤的方法，可以生长具有不同化学计量比

（以及相应的不同能带隙）的几种不同的界面层，以使用可调谐激光分离几个层。

如上所述，模板的背面和复合晶片制品支架优选地保持无激光吸收沉积，并且在本发明的实施过程中，防止复合制品的侧面和顶表面边缘的沉积也是有利的，以便于 LILO 过程。如果沉积(Al, Ga, In)N 材料的相同气体到达牺牲模板的背面并且反应，产生的沉积将防止激光束到达分离界面。为了避免这种负面影响并且将背面沉积减小到最低程度，可以采用以下方法。

在一个方法中，利用真空、静电力或其它不阻碍或严重衰减激光照射的装置或技术，可以从背面将复合晶片制品牢固地夹持，将复合晶片制品足够牢固地夹持在平的复合晶片制品支架上，以阻止生长气体流与牺牲模板背面接触。

作为另一个方法，可以用惰性气体吹扫复合晶片制品中的牺牲模板背面，使生长气体远离牺牲模板的背面或者阻止背面的反应。

再一个方法是，诸如硼硅酸盐玻璃的材料，其对于激光照射是透明的，在生长和模板去除温度下软化或熔化，不能除去重要杂质的气体或者与生长过程的气体反应，可以用于密封背面，使之不接触生长过程气体（例如，源反应物气体，生长过程的产物气体，以及任何相关的载体、稀释剂等气体）。可以按复合晶片制品的形状提供合适的玻璃，或者在生长之前将玻璃涂覆在牺牲模板背面。玻璃材料也可以用于改变应力，并且可以相应地选择特殊 TCE 的玻璃，将应力降低到最低程度，或在复合晶片制品中引入适当应力。玻璃材料可以用于覆盖整个牺牲模板背面，或者它们可以用于覆盖牺牲模板的外周，从而作为密封。

在防止背面沉积的另外不同方法中，牺牲模板的背面和复合晶片

制品支架可以涂覆阻止沉积的材料，例如，利用溅射、蒸发或等离子强化的化学气相沉积（PECVD）涂覆 SiO_2 或 Si_3N_4 。通过将一种或多种生长气体元素吸附到固体表面减小到最低程度，可以将不希望的沉积减小到最低程度。另外，在分离之前可以去除阻挡层（例如，通过原位侵蚀或其它技术去除生长阻挡层），从而同时去除任何可以存在的沉积。

作为将背面沉积减小到最低程度的再一种方法，可以在牺牲模板和复合晶片制品的边缘放置生长气体流的物理阻挡物，用于阻挡气体的通道，并将不需要区域的沉积减小到最低程度。例如，可以使用盖板，它具有开口，使复合晶片制品前面发生生长，但阻止复合晶片制品背面产生的明显生长。有利形成和布置盖板，使激光到达生长区的界面，同时使分离操作中产生的气体释放。例如，在盖板上可以形成槽，为气体释放提供通道。

具有优势的是，一个实施例中的盖板是锥形的，用于在生长过程中提供遮挡效果并用于减小盖板上的 $(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{N}$ 沉积。

图 11 示意性地表示在晶片支架 82 上使用盖板 80 的一部分生长和分离系统。牺牲模板 84 置于晶片支架 82 上，通过图 11 中箭头 G 所示的气流中输送源气体， $(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{N}$ 材料 86 在牺牲模板上生长。盖板 80 是锥形的，如图所示，使生长过程中产生的吸附材料的沉积 88 的定位方式是，不干扰激光能量传输到牺牲模板 84 与在模板上生长的 $(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{N}$ 材料之间的界面。通过这种安排，图 11 中箭头 L 所示的激光束没被干扰就穿过模板照射到界面上。从而，盖板阻挡了模板的负面生长结果，盖板从顶部开口开始的锥形表面（向下扩展的通道形状），将 $(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{N}$ 材料向盖板的结合减小到最低程度。

现在详细考虑牺牲模板，模板的顶表面，或者与模板相关的边缘遮蔽表面，其成型的方式为，在分离过程中有利于气体逸出，同时也

阻止模板表面上的生长。实现这个目的的一种方式是在模板表面边缘沉积一层 SiO_2 ，接着在 SiO_2 层上形成图案使模板材料露出，从而形成沟槽。如果形状比（沟槽的高度与宽度之比）足够大，沟槽中将形成很少或不形成 $(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{N}$ 。例如，沟槽的布置可以是形成一系列径向槽，有利于气体从界面区域逸出。另外，形成沟槽图案时，可以使槽分支，以便于分离过程中气体释放。

在产生生长的相同设备中执行分离过程，使分离操作时能达到较强的灵活性，以及便于控制执行分离操作的局部环境。

如果在超过 $(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{N}$ 材料分解温度（例如， GaN 为 800°C ）的温度下进行分离，在分离过程中的局部环境中可以产生并保持裂解氮（例如，原子 N 或 NH_3 ），用于保护复合晶片制品前面不发生热分解。在分离过程的局部环境中可以加入 HCl ，有助于界面上分解反应之后去除剩余的 III 族元素。

在分离操作中，分解可以发生在复合晶片制品背面，并阻止光到达界面。在这种情况下，可以采用连续激光操作以及用 HCl 侵蚀，以清除通向界面的通道。另外，可以在诸如 N_2 气氛的环境中适当地出现分离环境。

在有些情况下，如果在发现金属的区域已经成功分离，保持界面分解反应产生的 III 族金属是有利的。金属将从已经分离的区域反射激光，防止界面区域被强光照射进一步损坏。通过监视从反射表面反射的光，可以监视发射进展。

执行分离的设备中的压力可以控制，以便平衡分离过程的应力。例如，执行分离的室内低于大气压的条件，有助于气体从分离界面逸出。一般地，从约 10^{-6}Torr 到约 10^{10}Torr 范围的压力是与分离过程相容的，并且是优选的。较高的压力可能需要较高的分离温度（更强的加

热或激光能量)。在一个实施例中,分离操作中的局部压力可以是 $>1000\text{Torr}$,特别是当生长过程在高压下进行。

(Al, Ga, In)N材料和模板层的厚度可以调节,使包括模板和(AI, Ga, In)N 材料的复合晶片制品中的应力达到最小。应力通常存在于生长温度下的(AI, Ga, In)N-模板系统中,这是因为膜和模板具有不同的材料性质。一般地,薄的牺牲模板比厚层更容易出现应力缺陷和裂纹,因为薄层中积累的相对应力将导致裂纹,以便于释放应力。较厚的牺牲模板将稍微弯曲,更易于重复使用。

至于(AI, Ga, In)N 材料的厚度,在大厚度应力增大与小厚度缺少刚度和强度之间存在一个平衡。(AI, Ga, In)N-模板系统中存在的应力将随(AI, Ga, In)N 厚度的增大而增大,原因有多种因素,包括材料性能随离开模板距离的增大而变化。未开裂的厚膜更容易处理并且保持其形状而不损坏。

产品(AI, Ga, In)N 材料的自支撑性能与自支撑材料的面积有关。大面积的(AI, Ga, In)N 制品需要相对较大的厚度实现自支撑。一般地,当在异质模板(“异质”在这里是指与(AI, Ga, In)N 产品材料不同)上生长时,产品(AI, Ga, In)N 的材料质量随厚度的增大而提高。例如,对于直径为 2"的完全分离的产品晶片,需要(AI, Ga, In)N 材料在分离前的厚度超过 $50\mu\text{m}$ 。但是,较薄的薄膜能部分分离,从而部分被牺牲模板支撑。如果未分离的面积小于总面积的 50%,冷却到环境温度(例如,室温)产生的热应力能完成分离过程。

也可以通过在略低于热分解温度(阈值温度)的温度下(例如, $<5^{\circ}\text{C}$ 以下)局部加热牺牲模板 / (AI, Ga, In)N 复合制品,来形成便于分离的弱化界面。

另外,在生长之后可以通过化学或物理去除牺牲模板来协助分

离。将分离(Al, Ga, In)N 与牺牲模板材料的不同方法互相综合在一起也在本发明的范围内, 例如, 通过激光分离与化学侵蚀结合, 或者热 / 物理 / 化学步骤的其它结合。

分离过程相对于生长过程的时间可以改变, 使材料质量达到最好, 管理材料中产生的应力, 以及提高(Al, Ga, In)N 自支撑单晶产品的制造能力。为了制造单独的(Al, Ga, In)N 晶片, 分离过程可以在(Al, Ga, In)N 生长结束后执行, 例如, 当在牺牲基体上生长出 100 到 1000 μ m 的(Al, Ga, In)N 之后。分离可以在生长结束后或在生长过程中进行。

在生长过程中执行分离的灵活性使过程可以进行变化, 例如, 在(Al, Ga, In)N 厚度非常薄时部分分离材料, 接着继续生长。部分分离能在使足够的材料在生长过程中保持支撑(Al, Ga, In)N 材料的同时, 有利于应力释放。由于激光照射产生的热分解在界面释放气体分解产物, 利用低激光功率密度进行部分分离, 将减少气体产生并减少裂纹。部分分离的(Al, Ga, In)N 可以在生长结束后, 通过进一步激光分离、通过冷却过程中未分离材料的断裂、或者通过其它适合的热、机械和 / 或化学方法, 达到完全去除。

另外, 当在一个小的区域内(Al, Ga, In)N 厚度大于 20 μ m 时, 可以进行全部分离。也可以采用随后的加热 (或激光操作) 来结束分离, 或者当进一步的生长使(Al, Ga, In)N 再次附着到模板上或反应器零件上时再次进行分离材料。

在生长过程中和 / 或生长过程后, 可以重复热分离过程一次到多次, 如上所述, 可以使用 HCl 或其它适合的试剂去除在分解之后存在的剩余 III 族元素(Al, Ga, In), 因为它们可以阻挡激光进一步照射到模板 / (Al, Ga, In)N 制品的界面上。

除了生长过程中分离, 还可以临时中断生长而执行分离操作。在

整个生长一分离交替步骤中，这个顺序可以重复一次或多次。

由于在生长温度附近的分离释放了与外延生长有关的应力，可以较容易地生长出厚度非常大的(Al, Ga, In)N材料产品，超过1-100mm。然后将自支撑(Al, Ga, In)N制品处理成单个晶片，处理过程详见2000年3月13日提交的进行中美国专利申请 No. 09/524,062。

一般地，在生长达到约0.01~100mm时执行分离过程是有利的，这取决于所需的(Al, Ga, In)N产品。

尽管在生长温度或生长温度附近，在含有模板/(Al, Ga, In)N制品的反应器冷却到环境温度（如，室温）之前，执行分离过程是最优选的和有利的，但也可以在模板/(Al, Ga, In)N制品冷却到环境温度之后执行分离过程。

一般地，可以在任何适当的温度的执行分离操作，这对于本领域的一般技术人员根据本文公开内容可以容易地确定。

分离过程可以在高于、低于、等于或基本等于(Al, Ga, In)N在牺牲模板上生长的原始温度的高温下执行。为了提高性能，执行分离的适合温度在(Al, Ga, In)N材料在模板上的生长温度的400°C以内、300°C以内、250°C以内、200°C以内、150°C以内、100°C以内、75°C以内以及50°C以内。模板/(Al, Ga, In)N复合制品的高温条件的优势在于，至少部分避免TCE应力，从而在高温条件下分离得到无应力或基本无应力的(Al, Ga, In)N自支撑制品。保护AlGaInN不发生热分解是必需的，因为，例如，可以用于含N的周围环境。

如上所述，希望有害的光吸收或光衰减沉积不存在于模板/(Al, Ga, In)N复合制品的照射面或者其边缘，因为这种沉积干扰光照射到需要激光分离的制品上。优选地通过(Al, Ga, In)N在模板上的生长过

程中利用溅射或 PECVD SiO_2 或其它生长抑制剂将背面沉积减小到最低程度。在这种情况下抑制剂可以在分离之前化学去除。去除生长抑制剂层对于利用它去除任何的背面沉积具有额外的优点。 SiO_2 的厚度大于 50nm 是优选的，厚度大于 300nm 是最优选的。

对原位分离（例如，在执行生长过程的反应器中执行分离），通过上述方法阻止背面沉积以及模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品的边缘沉积是有利的。也可以进行非原位分离，其中从反应器中取出模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品，然后执行随后的分离。非原位分离取消了对不阻挡激光束的需要，而这是原位分离固有的。并且，采用非原位分离为使用过程和装置布置提供了额外的灵活性，以保护模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品边缘和背面部分。

在生长之后物理或化学清除模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品边缘，以便清除在复合制品边缘生长的厚 (Al, Ga, In)N，也可以用作一项处理技术，用于防止附着区产生 (Al, Ga, In)N 制品开裂。用于这种清除过度生长的物理技术包括，例如，研磨、切割或沿结晶面劈开，但不限于此。化学清除这种过度生长的实现可以通过侵蚀（在 H_3PO_4 或 HCl 中）沉积，或者使用 UV 光协助的侵蚀沉积进行，其中聚焦在特定区域的 UV 光提高了侵蚀的速率和程度。

在非原位分离时将激光能量照射到模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品界面上的激光参数与原位分离中的相似。

扫描图案，包括在模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品的边缘开始扫描，对于非原位分离时产生的气体的释放特别重要。由于在非原位分离时模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品中存在较多的应变，沿晶面的扫描比原位分离中进行的扫描更加重要。当可获得的激光具有足够的束斑尺寸和光束功率密度以用于分离所有区域时，使用单光束分离是有利的，而不必进行扫描。

太薄而不能自支撑的(Al, Ga, In)N 层, 可以在分离之前通过重力或结合到适当的物理支撑结构上而得到支撑。

非原位分离的优势在于, 容易到达模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品的前面和背面。能直接到达增大了非原位分离操作的模板和中间层的选择自由度。

在原位和非原位分离操作中, 减小应变和裂纹的中间层是非常有用的。中间层可以在模板进入生长反应器之前放到牺牲模板上, 或者也可以在(Al, Ga, In)N 材料主动生长开始之前在生长室中原位应用中间层。

在本发明的广泛实施中, 可以采用薄层的低于最低限度的 / 部分的分离, 形成残余表面人造物作为随后生长的种子。也可以采用厚层的低于最低限度的 / 部分的分离, 然后化学侵蚀弱化的界面, 作为提高产量的一项技术。在分离过程中从界面释放的气体能使膜开裂, 减小产量。使用低功率密度减小气体释放量, 以及在分离过程中减小晶片开裂的可能性。

分离之后, (Al, Ga, In)N 制品需要清洁, 去除界面分解过程产生的残余 III 族金属。在室温或高温下使用酸, 例如, HCl 或 HF, 对于这个目的是有效的。

为了避免分离或部分分离之后对(Al, Ga, In)N 材料的热冲击, 需要慢的冷却过程, 最好速度 $<10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 尽管为了提高生产率可以采用较快的冷却。适于获得具有所需特征的(Al, Ga, In)N 最终制品的冷却速率不是通过不适当的实验过程确定的, 而是通过时间-温度制度的经验关系、形貌特征和(Al, Ga, In)N 制品的最终使用检验来容易确定的。

尽管按照使用激光诱导分离对本发明进行了基本描述,但也可以使用其它形式的目标界面加热,例如,使用热、声、电子束照射、rf 耦合或多重光子过程(例如,进行2种不同波长的激光照射,或者通过UV 溢流结合使用对准激光,等等)。多重光子过程在以下的参考文献中有更详细的描述,例如,参见: Misawa, Hiroaki; Juodkasis, Saulius; Sun, Hong-Bo; Matsuo, Shigeki; Nishii, Junji, Formation of photonic crystals by femtosecond laser microfabrication, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (2000), 4088 (Laser Precision Microfabrication), 29-32; Kuebler, Stephen M.; Cumpston, Brian H.; Ananthavel, Sundaravel; Barlow, Stephen; Ehrlich, Jeffrey E.; Erskine, L. L.; Heikal, Ahmed A.; McCord-Maughon, D.; Qin, J.; Rockel, H.; Rumi, M.; Marder, S. R.; Perry, J. W. , Three-dimensional micro-fabrication using two-photon-activated chemistry, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (2000), 3937 (Micro- and Nano-photonic Materials and Devices), 97-105; Sun, Chi-Kuang; Huang, Yong-Liang; Liang, Jian-Chin; Wang, Jiun- Cheng; Gan, Kian-Giap; Kao, Fu-Jen; Keller, Stacia; Mack, Michael P.; Mishra, Umesh; Denbaars, Steven P. , Large near resonance third order nonlinearity in GaN, Opt. Quantum Electron. (2000), 32 (4/5), 619-640; and Neogi, Arup; Yoshida, Haruhiko; Mozume, Teruo; Georgiev, Nikolai; Akiyama, Tomoyuki; Wada, Osamu, Intersubband-transition-induced interband two-photon absorption by femtosecond optical excitation, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (2000), 3940 (Ultrafast Phenomena in Semiconductors IV), 91-97。

尽管这里局部界面加热已经作为一种改变模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品界面的物理和化学性质的方法进行了描述,但本发明是广泛构成的,包括使界面发生物理或化学变化的任何装置或方法,以便于 (Al, Ga, In)N 材料与牺牲模板的分离。例如,注入技术,如离子注入,在本发明的广泛实施时用于产生弱化断裂的区域。另外,均匀地加热或激发整个样品(不仅是局限在界面),但包括在较小水平加热或激发

下被弱化的中间层的方法，也被本发明所包括。作为再一种可行性，利用使界面更具有化学反应性的工艺或中间层，从而使界面区易于侵蚀掉，包括模板 / (Al, Ga, In)N 复合制品冷却到室温之前侵蚀，这也在本发明的广泛范围内。

虽然已经描述了单独的(Al, Ga, In)N层以及具有中间层的(Al, Ga, In)N层，但本发明不限于此，(Al, Ga, In)N制品也可包括在内，或者包括与其相关的制品以及外延生长层、装置结构、装置先驱体、其它沉积的材料或由这种材料制成的装置，只要它们不排除采用界面处理以使模板 / (Al, Ga, In)N复合制品的模板与(Al, Ga, In)N部分分离。上述的层、结构、先驱体和材料，可以在执行分离之前或之后沉积，只要作为(Al, Ga, In)N制品最终使用所必需的和 / 或适合于其最终使用即可。

另外，尽管这里参考在牺牲模板上形成的(Al, Ga, In)N材料对本发明进行了基本描述，但本发明广泛地包括不同相或不同类型材料之间具有界面的异类复合材料结构，其中界面易于激发或受到其它改性使界面区的材料分离成单独的组成部分，包括可以在高温下处理以用于界面改性的复合材料结构，将复合体从界面分离成组成部分，或者在高温处理并冷却后在环境温度下界面分离的相关复合材料结构。

本发明的特征和优点通过以下的实施例将更加完全地表示出来。

实施例 1

通过在兰宝石上 HVPE 生长 GaN，并在生长室中在 HVPE 生长温度附近激光分离 GaN/兰宝石复合制品，得到 400 μ m 厚的自支撑 GaN。

在此方法中，将牺牲 (0001) 兰宝石晶片装入 HVPE 反应器的生长室。将兰宝石加热到约 1000 $^{\circ}$ C，并将兰宝石的表面暴露在 GaCl 气

体和 NH_3 气体中 165 分钟。 GaCl 是由 HCl 流过熔化的 Ga 形成的， NH_3/GaCl 比为 23。

中断 GaCl 流动，并将 GaN -兰宝石复合体控制在生长温度附近以及处于大气压下，保持 NH_3 流动，用于保护 GaN 表面。

GaN 和兰宝石层的界面分层的分离照射是通过 Nd:YAG 激光产生的。 Nd:YAG 激光的第 3 谐波调节到 90mJ，使用激光能量计量仪和波板-偏振器组合。激光照射通过 UV 透过石英基座和兰宝石模板到达 GaN -兰宝石界面。

在照射期间， GaN -兰宝石复合体旋转，激光束是电子-光学调制的，以便光束从边缘扫描到中心，直到整个晶片都暴露出来。

GaN 和兰宝石冷却到室温。

从生长室中取出自支撑 GaN 和牺牲兰宝石。得到的自支撑 GaN 材料厚度约为 $400\mu\text{m}$ ，可见光透明并且没有裂纹，位错密度小于 10^7cm^{-2} ，(0004)双晶 X 射线摇摆曲线的半宽小于 200arcsec 。

实施例 2

在此实施例中，通过在兰宝石上 HVPE 生长 GaN ，并在高温下激光分离，得到直径 40mm 的自支撑 GaN 晶片。

执行以下的处理步骤：

(1) (0001)兰宝石晶片的背面溅射涂覆 300nm 的 SiO_2 ；晶片的边缘同时形成一些涂层，但防止 SiO_2 在晶片的前面(生长侧)沉积；

(2) 将溅射涂覆的牺牲(0001)兰宝石晶片装入水平 HVPE 反应器的生长室；

(3) 将兰宝石加热到约 1000°C ，将兰宝石的表面暴露在 GaCl 气

体和 NH_3 气体中 180 分钟, GaCl 是由 HCl 流过熔化的 Ga 形成的, 在此方法中 NH_3/GaCl 比为 35;

(4) 中断 GaCl 流动;

(5) 中断 NH_3 流动;

(6) 从生长室中取出 $\text{GaN}/\text{兰宝石}$ 复合体;

(7) 在从生长室中取出后, $\text{GaN}/\text{兰宝石}$ 复合体保持在室温下几天时间;

(8) 通过综合使用 HF 侵蚀 SiO_2 几小时以及物理研磨, 将沉积在兰宝石一侧和 GaN -兰宝石复合体边缘上的 GaN 去除;

(9) 将 $\text{GaN}/\text{兰宝石}$ 复合体装入真空室中, 使 GaN 表面位于 SiC 颗粒床内;

(10) 将 1cm 厚的石英盘放在 $\text{GaN}/\text{兰宝石}$ 复合体上, 使其粗化的表面(粗糙加工表面)靠近 $\text{GaN}/\text{兰宝石}$ 复合体, 以使激光束均匀;

(11) 将真空室抽空, 并充入 N_2 气体;

(12) 将 $\text{GaN}/\text{兰宝石}$ 复合体加热到约 900°C ;

(13) 使用激光能量计量仪和波板-偏振器组合, 将 Nd:YAG 激光的第 3 谐波照射调节到 100mJ, 接着通过石英窗口、石英盘和兰宝石将激光照射传播到真空室, 到达 $\text{GaN}/\text{兰宝石}$ 界面;

(14) 将激光束电子-光学调制, 使光束在晶片上照射, 光束从一个边缘开始, 平行扫描 GaN 的 $\{112\bar{0}\}$ 面, 直到整个晶片区域暴露出来;

(15) 将 GaN 和兰宝石冷却到室温;

(16) 将 GaN 和兰宝石放入稀释的 HF 溶液中 30 分钟, 然后从 HF 中取出自支撑 GaN , 并在去离子水中冲洗;

(17) 将 GaN 材料制成直径 40mm 的圆晶片, 其一个平面侧使用摩擦颗粒被标明 $\{112\bar{0}\}$ 方向;

(18) 使用 $9\mu\text{m}$ 和 $3\mu\text{m}$ 金刚石砂将晶片研磨到均匀厚度并机械抛光;

(19) 将晶片化学-机械抛光, 得到可进行外延生长的 GaN 晶片。

最终得到的直径 40mm 的自支撑 GaN 晶片厚度约 200 μm ，可见光透明并且没有裂纹，位错密度约 $2\times 10^7\text{cm}^{-2}$ ，均方根表面粗糙度小于 1nm。

虽然按照不同说明方面、特征和实施例对进行了说明性描述，但应该理解的是，在实施本发明时很多变化、修改和其它实施例也是可能的，因此本发明广泛地包括本发明精神和范围内的所有这种变化、修改和其它实施例。

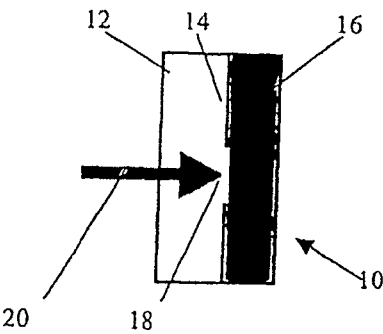


图1

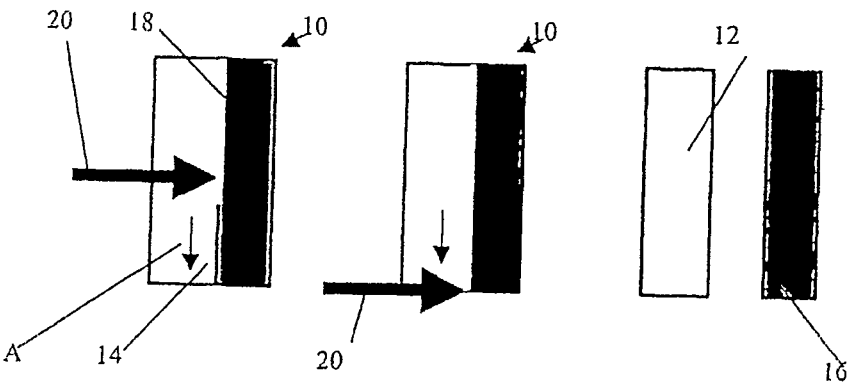
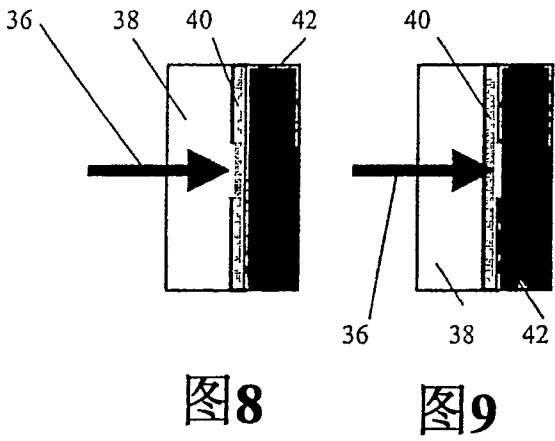
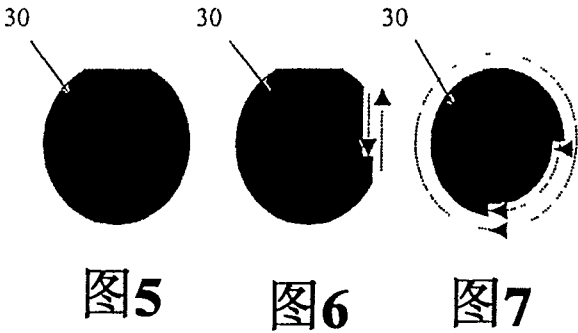


图2

图3

图4



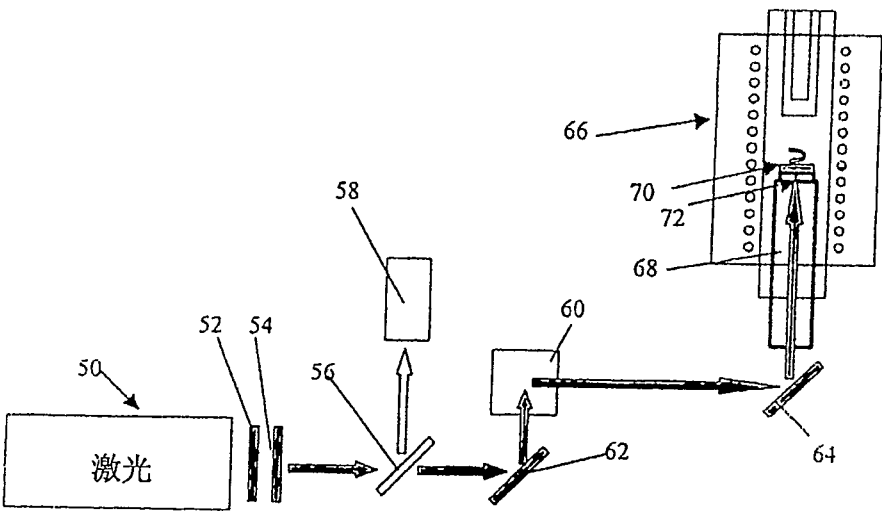


图10

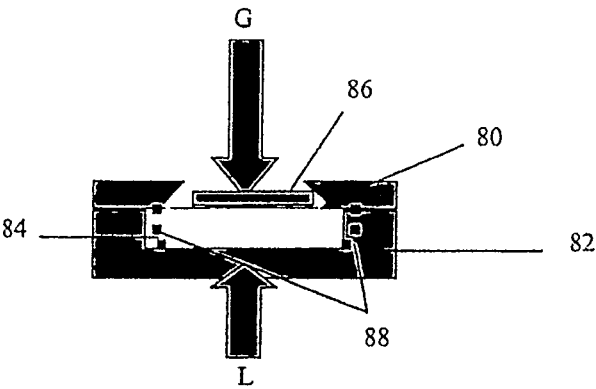


图11