(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2014 年 3 月 20 日 (20.03.2014)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2014/040446 A1

(51) 国际专利分类号:
C23C 16/34 (2006.01) *C30B 25/02* (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01) *C30B 29/38* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2013/078022

(22) 国际申请日: 2013 年 6 月 26 日 (26.06.2013)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201210344800.6 2012 年 9 月 17 日 (17.09.2012) CN

(71) 申请人: **南京大学 (NANJING UNIVERSITY)** [CN/CN]; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。

(72) 发明人: **修向前 (XIU, Xiangqian)**; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 **华雪梅 (HUA, Xuemei)**; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 **谢自力 (XIE, Zili)**; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 **张荣 (ZHANG, Rong)**; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 **韩平 (HAN, Ping)**; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 **陆海 (LU, Hai)**; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 **顾书林 (GU, Shulin)**; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 **施毅 (SHI, Yi)**; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 **郑有炓 (ZHENG, Youliao)**; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。

(74) 代理人: **南京瑞弘专利商标事务所（普通合伙） (NANJING RUIHONG PATENT AND TRADEMARK OFFICE (GENERAL PARTNERSHIP))**; 中国江苏省南京市玄武区太平门街 1 号 304 室, Jiangsu 210016 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,

[见续页]

(54) **Title**: METHOD FOR GROWING INN-BASED THIN FILM MATERIAL

(54) **发明名称** : 一种 InN 基薄膜材料生长方法

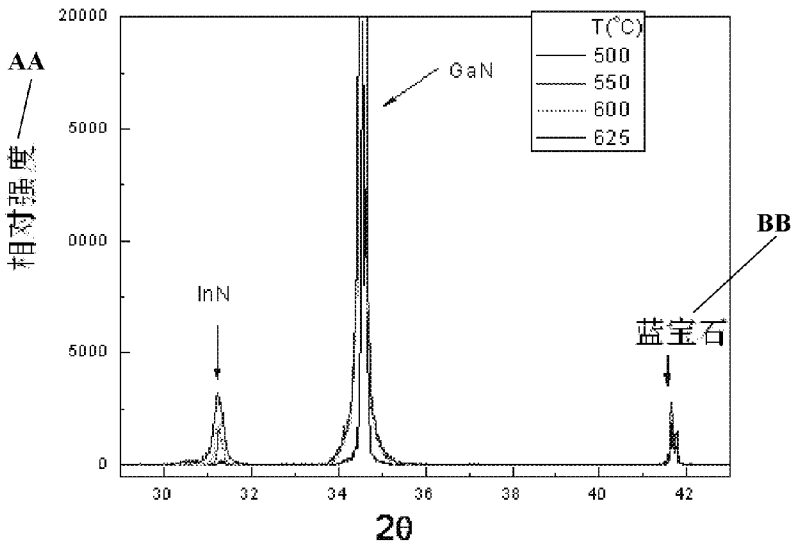


图 1 /FIG. 1

AA RELATIVE INTENSITY
BB SAPPHIRE

(57) **Abstract**: Disclosed is a growth method process for growing an InN thin film material or an InxGa1-xN alloy thin film material by hydride vapour-phase epitaxy using metal indium as an indium source.

(57) **摘要**: 一种采用金属铟作为铟源，用氢化物气相外延生长 InN 薄膜或 InxGa1-xN 合金薄膜材料生长方法工艺。

WO 2014/040446 A1

SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) **指定国** (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种 InN 基薄膜材料生长方法

技术领域

本发明涉及一种用氢化物气相外延生长 InN 薄膜或 $In_xGa_{1-x}N$ 合金薄膜材料生长方法。

背景技术

太阳能源是最为洁净的可再生能源，研究如何利用太阳能是发展能源技术的重要课题，而太阳能光伏电池是利用太阳能最为简洁方便的手段之一。目前，太阳能光伏电池主要以多晶硅、单晶硅和非晶硅薄膜太阳能电池为主。III 族氮化物中 $In_xGa_{1-x}N$ 合金材料的带隙连续可调，对应的光谱几乎完美覆盖整个太阳光谱，是实现高效率太阳能电池的理想材料体系。如果这一新材料体系被用来制备太阳电池，尤其是用来制备多节串联电池，只需要改变 $In_xGa_{1-x}N$ 合金材料中不同 In 和 Ga 金属的组分，即可以调节吸收不同波段的光子，调节吸收窗口。这给予设计和生长串联电池极大的自由度，有利于达到最佳的吸收波段组合。理论计算表明，不同组分的 InxGa1-xN 电池的节数做得足够多，理论上最大的转换效率可以达到 85％。因此，III 族氮化物太阳能电池极有可能成为第三代光伏技术的重要发展方向之一，需得到优先的研究和发展。

在Ⅲ族氮化物半导体材料中，氮化铟(InN)具有最小的电子有效质量、最高的电子迁移率、最大的峰值和饱和电子漂移速率和最小的禁带宽度，同时，也是利用 MOCVD 技术生长最为困难的。首先，InN 生长要求相当高的氮平衡蒸汽压，它比生长 GaN 和 AlN 高两个数量级；其次，InN 的分解温度较低，低生长温度带来氨气(NH3)分解效率很低，衬底表面沉积的原子迁移速度低，难于形成二维生长模式。另一方面，InN 的晶格常数大，与蓝宝石(0001)衬底在 a 方向上晶格失配达到 25%，这导致了 InN 薄膜中高密度的缺陷。

早期的报道中，InN 的制备方法普遍采用热蒸发或磁控溅射，并对材料的光学和电学性质进行研究，材料的禁带宽度长期被认为是在 1.89eV 左右。随着材料制备技术的更新，开始利用先进的 MOCVD 和 MBE 技术制备 InN 单晶薄膜材料。Yamamoto 等人最早利用 MOCVD，通过增强氨气分解技术，生长出高质量的 InN 薄膜；康奈尔大学 H.Lu 等人采用 MBE，制备出质量优异的 InN 材料，并且在 2002 年，与 Davydov、Y.Saito 等小组都发现 InN 的带隙宽度不在 1.89eV，利用光致荧光谱和光学透射谱数据显示 InN 的带隙宽度远小于 1.89eV，在 0.7eV 附近。确认 InN 的禁带宽度是非常有意义的工作，数值从以前认为的 1.89eV 到 0.7eV 变化，使得 $In_xGa_{1-x}N$ 材料材料体系对应的吸收和发射波

长可以从近紫外延伸到近红外区域，从而部分覆盖其他III-Ⅴ材料例如 GaAs、GaInP 的吸收和发射波长。

$In_xGa_{1-x}N$ 材料是由 GaN 材料和 InN 材料的合金，在理论上，可以通过调节 GaN 和 InN 材料的比例连续调节此合金在 3.4eV 和 0.7eV 之间任意数值，具有极大应用前景。然而，利用 MOCVD 生长 $In_xGa_{1-x}N$ 合金材料比较困难，原因在于 MOCVD 生长状态下，InN 的 N 平衡压强远高于 GaN 的 N 平衡压强，而且 InN 的分解温度远低于 GaN，这使得 GaN 和 InN 很难互熔，此外，GaN 和 InN 的晶格常数差别较大，由于这些特点，当 $In_xGa_{1-x}N$ 合金的 In 组分增加时，为防止 InN 分解，需要较低的生长温度，材料的相分离和 In 原子表面分凝现象严重，晶体位错密度较高。而且，低生长温度影响 Ga 和 In 原子在材料表面迁移，薄膜表面平整度不高。然而，由于此材料具有重要的应用和研究意义，围绕此材料的研究已经形成国际上的研究热点。

InN 基材料和 GaN 的生长一样也有很多种方法，如金属有机物气相外延（MOCVD）、分子束外延（MBE）等，但是此类设备价格成本高，源材料价格高昂。

本发明给出了一种采用金属铟（In）做 In 源，用氢化物气相外延（HVPE）设备生长 InN 或 InxGa1-xN 合金薄膜材料的方法及工艺。

发明内容

本发明目的是：用金属铟作为 In 源，在氢化物气相外延生长设备中生长 InN 薄膜和 InxGa1-xN 合金薄膜材料。

本发明的技术方案是，制备 InN 基薄膜的方法，其特征是利用氢化物气相外延（HVPE）设备生长 InN 薄膜。蓝宝石或者 GaN/蓝宝石复合衬底清洗后，放入 HVPE 生长系统中，开始生长 InN 薄膜；生长区温度：500–650℃；高纯 N_2 作为载气，总 N_2 载气流量 1-5slm；铟源采用高纯金属铟和高纯 HCl 反应生成氯化铟，金属源区温度 700-900℃； HCl 流量：1-20sccm，HCl 的氮气载气流量 10-1000sccm。高纯氨气作为氮源，NH_3 流量：50–500sccm；生长时间 10-120 分钟。

制备 InxGa1-xN 合金薄膜时，在上述条件的基础上，镓源采用高纯金属铟和高纯 HCl 反应生成氯化镓，金属源区温度 700-900℃。HCl 流量：1-20sccm，HCl 的氮气载气流量 10-1000sccm。

本发明采用用高纯金属铟和高纯金属镓混合物与 HCl 反应生成氯化铟和氯化镓，与高纯氨气反应，生长温度 500-650℃时，可以得到 $In_xGa_{1-x}N$ 合金薄膜。改变混合金属源中金属铟和镓的比列，可以得到 In 含量不同的 $In_xGa_{1-x}N$ 薄膜。注意：此处，铟和镓金属混合源的比例不等同于 $In_xGa_{1-x}N$ 合金薄膜中的铟镓比例。一般来说，合金薄膜中的 In

比例要低于混合金属源中的铟比例。

本发明有益效果是：本发明给出了一种工艺简单、成本低廉的 InN 薄膜和 $In_xGa_{1-x}N$ 合金薄膜的生长方法和工艺。膜厚度可以达到微米量级。

附图说明

图 1 为本发明实施例的产物 XRD 分析。给出不同温度生长的 GaN/蓝宝石衬底上 HVPE 生长 InN 的 XRD 分析。

具体实施方式

本发明方法和工艺：蓝宝石或者 GaN/蓝宝石复合衬底清洗后，放入 HVPE 生长系统中，开始生长 InN 薄膜或 InxGa1-xN 合金薄膜。

实施例一，HVPE 技术制备 InN 薄膜薄膜，包括下面几步：

1、 蓝宝石衬底或者 GaN/蓝宝石复合衬底的清洗和处理。将样品依次在去离子水、乙醇和去离子水中进行超声清洗，除去表面残留的污染物，用氮气吹干。

2、 上述衬底放入氢化物气相外延系统反应腔内，开始低温生长 InN 薄膜。生长温度 500-650℃。高纯 N_2 作为载气，总 N_2 载气流量 1-5slm；高纯金属铟和高纯 HCl 反应生成氯化铟作为铟源，HCl 流量：5、10、20sccm 均可，HCl 的氮气载气流量 100--400sccm 最为常用。高纯氨气作为氮源，NH_3 流量：50-2000sccm；生长时间 30 分钟。生长结果见实例附图 1，生长温度：500℃、550℃、600℃和 625℃四个温度条件均可。HCl 的载气流量 10-1000sccm。生长温度尤其是 550℃至 600℃。

3、 按照步骤 2 生长完成后降温取出样品，即获得 InN 薄膜。在降温过程中，一直保持氨气气氛。

实施例二、HVPE 技术制备 InN 薄膜和 InxGa1-xN 合金薄膜：

按照步骤 1、2、3 中的参数，将金属铟源，替换为高纯金属铟和高纯金属镓混合物，与 HCl 反应，得到氯化铟和氯化镓；其中高纯金属镓和高纯 HCl 反应生成氯化镓作为镓源，HCl 流量：5、10、20sccm 均可，HCl 的氮气载气流量 100--400sccm 最为常用。虽然铟和镓金属混合源的摩尔比是确定的，但是氯化铟比氯化镓的摩尔比例不确定，需通过控制 HCl 流量等来实现。氯化铟和氯化镓再与氨气反应，可以得到 $In_xGa_{1-x}N$ 合金薄膜。改变混合金属源中铟和镓的浓度比例，可以得到不同 In 浓度 x 的 $In_xGa_{1-x}N$ 合金薄膜。此处，铟和镓金属混合源的比例不等同于 $In_xGa_{1-x}N$ 合金薄膜中的铟镓比例。

本发明实施例并非本发明的全部，本发明中所述具体实施案例仅为本发明的较佳实施案例而已，并非用来限定本发明的实施范围。即凡依本发明申请专利范围的内容所作的等效变化与修饰，都应作为本发明的技术范畴。

权 利 要 求 书

1、制备 InN 基薄膜的方法，其特征是,宝石或者 GaN/蓝宝石复合衬底清洗后，放入 HVPE 生长系统中，开始生长 InN 薄膜；生长区温度：500–650℃；高纯 N_2 作为载气，总 N_2 载气流量 1-5slm；铟源采用高纯金属铟和高纯 HCl 反应生成氯化铟，金属源区温度 700-900℃； HCl 流量：1-20sccm，HCl 的氮气载气流量 10-1000sccm;纯氨气作为氮源，NH_3 流量：50–500sccm；生长时间 10-120 分钟。

2、根据权利要求 1 所述的制备 InN 基薄膜的方法，其特征是，生长温度是 550℃至 600℃。

3、根据权利要求 1 所述的制备 InN 基薄膜的方法，其特征是生长 $In_xGa_{1-x}N$ 合金薄膜，用高纯金属铟和高纯金属镓混合源与 HCl 反应生成氯化铟和氯化镓，与高纯氨气反应; 温度 500- 750℃，金属源区温度 700-900℃。

4、根据权利要求 3 所述的制备 InN 基薄膜的方法，其特征是，生长 $In_xGa_{1-x}N$ 薄膜，不同摩尔数比的铟和高纯金属镓混合金属源会给出不同铟浓度的 $In_xGa_{1-x}N$ 合金薄膜；合金薄膜中的铟比例 x 要低于混合金属源中的铟比例。

5、根据权利要求 1 所述的制备 InN 基薄膜的方法，其特征是生长 $In_xGa_{1-x}N$ 合金薄膜时氯化铟与氯化镓的摩尔比例，通过控制 HCl 流量来实现。

6、根据权利要求 3 所述的制备 InN 基薄膜的方法，其特征是，HCl 流量 5-20sccm。

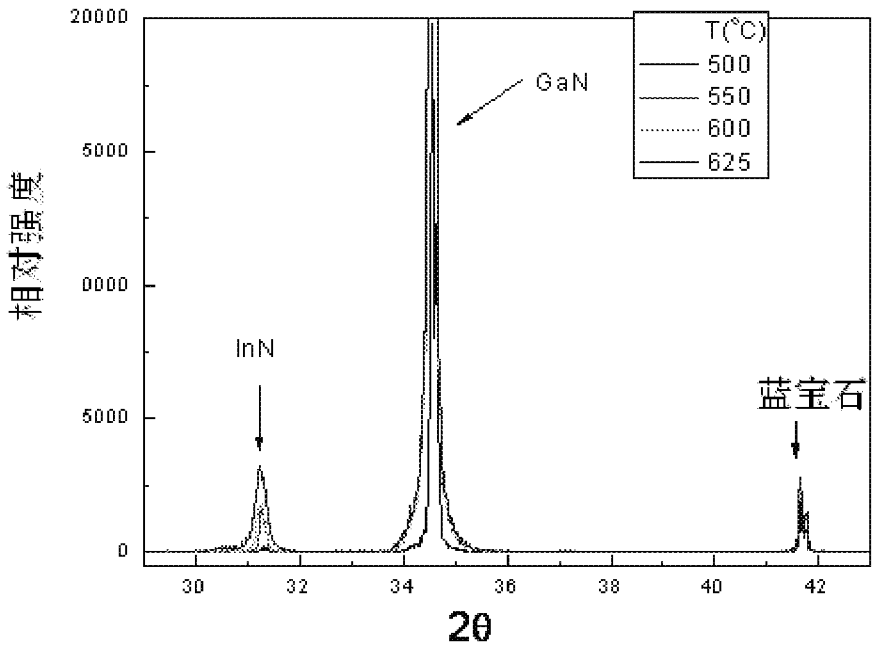

20000
5000
0000
5000
0
相对强度
InN
GaN
蓝宝石
T(°C)
500
550
600
625
30
32
34
36
38
40
42
2θ

图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/078022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C23C 16/-, C30B 25/-, C30B 29/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, InN, InGaN, GaInN, HVPE, HCl, NH3, indium nitride, indium gallium nitride, gallium indium nitride, hydrochloric acid, hydrochlorid?, hydrogen chlorid?, chlorhydric acid, ammonia, vapor phase epitaxy

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 102912315 A (UNIV. NANJING) 06 February 2013 (06.02.2013) claims 1-5	1-6
X	CN 101194053 A (SUMITOMO ELECTRIC IND. LTD.) 04 June 2008 (04.06.2008) description, page 3, paragraph [0003] to page 5, paragraph [0003] and page 9, paragraph [0009] to page 14, paragraph [0002]	1-6
X	US 7727333 B1 (TECHNOLOGIES AND DEVICES INTERNATIONAL, INC.) 01 June 2010 (01.06.2010) claims 1-22	1-6
A	CN 101289172 A (UNIV. NANJING) 22 October 2008 (22.10.2008) claims 1-4	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 September 2013 (09.09.2013)	10 October 2013 (10.10.2013)
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Yuntao Telephone No. (86-10) 82245613

Form PCT/ISA /210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/078022

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102912315 A	06.02.2013	None	
CN 101194053 A	04.06.2008	WO 2007023722 A1	01.03.2007
		EP 1930485 A1	11.06.2008
		KR 20080037606 A	30.04.2008
		US 2009032907 A1	05.02.2009
		JPWO 2007023722 A1	26.02.2009
		TW 200720497 A	01.06.2007
US 7727333 B1	01.06.2010	None	
CN 101289172 A	22.10.2008	CN 101289172 B	08.12.2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/078022

Continuation of: **A.. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C23C 16/34 (2006.01) i

C23C 16/44 (2006.01) i

C30B 25/02 (2006.01) i

C30B 29/38 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2013/078022

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC：C23C 16/-，C30B 25/-，C30B 29/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

WPI，EPODOC，CNPAT，CNKI，氮化铟，InN，氮化铟镓，氮化镓铟，铟镓氮，InGaN，GaInN，气相外延，HVPE，盐酸，氯化氢，氢氯酸，HCl，氨，NH3，indium nitride，indium gallium nitride，gallium indium nitride，hydrochloric acid，hydrochlorid?，hydrogen chlorid?，chlorhydric acid，ammonia，vapor phase epitaxy

C. 相关文件

类　型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN102912315A（南京大学），06. 2 月 2013（06.02.2013），权利要求 1-5	1-6
X	CN101194053A（住友电气工业株式会社），04. 6 月 2008（04.06.2008），说明书第 3 页第 3 段-第 5 页第 3 段，第 9 页第 9 段至第 14 页第 2 段	1-6
X	US7727333B1（TECHNOLOGIES AND DEVICES INTERNATIONAL, INC.），01. 6 月 2010（01.06.2010），权利要求 1-22	1-6
A	CN101289172A（南京大学），22. 10 月 2008（22.10.2008），权利要求 1-4	1-6

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。　　☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
09.9 月 2013（09.09.2013）	**10.10 月 2013 (10.10.2013)**
ISA/CN 的名称和邮寄地址： 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号：　(86-10)62019451	受权官员 王云涛 电话号码：(86-10) **82245613**

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/078022

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102912315A	06.02.2013	无	
CN101194053A	04.06.2008	WO2007023722A1	01.03.2007
		EP1930485A1	11.06.2008
		KR20080037606A	30.04.2008
		US2009032907A1	05.02.2009
		JPWO2007023722A1	26.02.2009
		TW200720497A	01.06.2007
US7727333B1	01.06.2010	无	
CN101289172A	22.10.2008	CN101289172B	08.12.2010

续：A. 主题的分类

C23C 16/34（2006.01）i

C23C 16/44（2006.01）i

C30B 25/02（2006.01）i

C30B 29/38（2006.01）i