

[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 200480000646.4

[51] Int. Cl.

C30B 29/40 (2006.01)

C30B 29/38 (2006.01)

H01L 21/205 (2006.01)

H01L 21/302 (2006.01)

H01L 21/20 (2006.01)

H01L 33/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1318661C

[51] Int. Cl. (续)

H01S 5/30 (2006.01)

[22] 申请日 2004.4.1

[21] 申请号 200480000646.4

[30] 优先权

[32] 2003.5.8 [33] JP [31] 129829/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/004811 2004.4.1

[87] 国际公布 WO2004/099472 日 2004.11.18

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.5

[73] 专利权人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 中畑成二 上松康二 弘田龙

[56] 参考文献

JP2001102316A 2001.4.13

CN1389904A 2003.1.8

CN1379484A 2002.11.13

US5868837A 1999.2.9

CN1219614A 1999.6.16

JP2003-7616A 2003.1.10

审查员 贾连锁

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 程金山

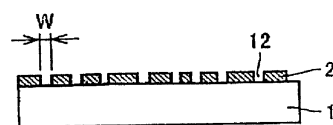
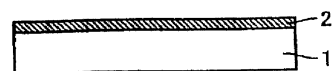
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称

III-V 族晶体及其生产方法

[57] 摘要

一种可以采用各种各样的基质生产出没有裂纹的高质量 III-V 族晶体的方法，该方法成本低而且容易简单。一种生产 III-V 族晶体的方法，其特征在于包括：在基质上(1)沉积金属膜(2)的步骤；在含有形成图案的化合物的气氛下热处理金属膜(2)的步骤；以及在热处理后的金属膜上生长 III-V 族晶体(4)的步骤。另外一种生产 III-V 族晶体的方法，其特征在于包括：在热处理后的金属膜上生长 III-V 族化合物缓冲膜(12)的步骤；在 III-V 族化合物缓冲膜上生长 III-V 族晶体的步骤。



1. 一种生产 III-V 族晶体的方法，其特征在于包括：在基质上沉积金属膜的步骤；在其中存在有形成图案的化合物的气氛下热处理所述金属膜的步骤；以及在热处理后的金属膜上生长 III-V 族晶体的步骤。

2. 一种生产 III-V 族晶体的方法，其特征在于包括：在基质上沉积金属膜的步骤；在其中存在有形成图案的化合物的气氛下热处理所述金属膜的步骤；在热处理后的金属膜上生长 III-V 族化合物缓冲膜的步骤；以及在 III-V 族化合物缓冲膜上生长 III-V 族晶体的步骤。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的一种生产 III-V 晶体的方法，其特征在于通过在其中存在有形成图案的化合物的气氛下热处理所述金属膜而在所述金属膜中形成的孔或凹槽具有 2 nm~5000 nm 的平均宽度，以及 5%~80% 的孔隙率，所述孔隙率为孔或凹槽相对于所述基质总表面积所占据的表面积的百分比。

4. 如权利要求 1 所述的一种生产 III-V 族晶体的方法，其特征在于所述基质是硅、蓝宝石、SiC、ZrB₂、或 III-V 族化合物。

5. 如权利要求 1 所述的一种生产 III-V 族晶体的方法，其特征在于所述金属膜含有钛或钒。

6. 如权利要求 1 所述的一种生产 III-V 族晶体的方法，其特征在于使所述金属膜的厚度为 10 nm~1000 nm。

7. 如权利要求 1 所述的一种生产 III-V 族晶体的方法，其特征在于所述热处理在 800°C~1200°C 下进行 0.5~20 分钟。

III-V 族晶体及其生产方法

技术领域

本发明涉及 III-V 族化合物的晶体以及所述晶体的生产方法，更具体而言，涉及即使使用各种各样的基质，也能生产出没有出现裂纹的高质量 III-V 族晶体的方法。

背景技术

III-V 族化合物晶体如 GaN 晶体在不同于晶体材料的基质如蓝宝石基质或硅（Si）基质上的生长，由于性质差异如它们的晶格常数和热膨胀系数的不同而引起了在晶体与基质之间的应力，由此导致了弯曲和裂纹；因此该方法不能生产出高质量的 III-V 族晶体。

鉴于这个问题，而进行了一种用于减轻晶体与基质之间的应力的方法，即，通过如下步骤：在蓝宝石基质上沉积氧化硅（如 SiO_2 ）膜；通过如光刻法技术形成氧化硅膜的图案，然后再在这些有图案的基质上生长 III-V 族晶体。然而，该方法也存在问题，因为它需要使氧化硅膜形成图案，这意味着生产成本高。

已提议的其它技术有：在基质如蓝宝石上通过金属有机化学蒸汽沉积（MOVCD）技术生长 GaN 层，然后在 GaN 层上沉积金属膜，并进行热处理以使在 GaN 层上形成孔隙；然后生长 GaN 晶体。（例如，参见日本未审查专利申请公开号 2002-343728。）然而，由于通过 MOCVD 生长 GaN 层导致了非常高的生产成本，因此使用该方法也存在问题。

被提议的另外技术有：将金属膜沉积在蓝宝石等基质上，然后进行 GaN 晶体生长。（例如，参见日本未审查专利申请公开号 2002-284600。）然而，该方法的问题在于：由于 GaN 晶体在具有不同于 GaN 晶体的晶格常数的金属膜上生长，因此所得 GaN 晶体的质量受损。

发明内容

用于解决上述问题的本发明一个目的是通过简单、低成本的生产方法获得高质量的 III-V 族晶体，并提供该生产方法。

为完成前述目的，本发明生产 III-V 族化合物的方法特征在于包括如下步骤：在基质上沉积金属膜的步骤；在其中存在有形成图案的化合物的气氛下热处理该金属膜的步骤；以及热处理后在金属膜上生长 III-V 族晶体的步骤。此外，本发明的特征可以在于本方法还可以包括热处理步骤后，在热处理后的金属膜上生长 III-V 族化合物缓冲膜的步骤；以及在 III-V 族化合物缓冲膜上生长 III-V 族晶体的步骤。

附图说明

图 1 说明了一种根据本发明生产 III-V 族晶体的方法；

图 2 说明了另一种根据本发明生产 III-V 族晶体的方法；

图 3A 是说明在金属膜上形成的孔或凹槽的一种代表结构的示意图，而图 3B 是说明在金属膜上形成的孔或凹槽的另一种代表结构的示意图。

具体实施方式

具体实施方案 1

参考图 1，本发明的生产 III-V 族晶体的一种方法的特征在于包括如下步骤：在图 1A 示出的基质 1 上沉积金属膜 2 的步骤；如图 1B 所表示的那样，在其中存在有形成图案的化合物的气氛下热处理金属膜 2 的步骤；以及如图 1C 所表示的那样，在热处理后的金属膜上生长 III-V 族晶体 4 的步骤。

具体地，参考图 1 和图 3，本发明的生产 III-V 族晶体的方法通过下列步骤进行。首先，如图 1A 所示，使用如汽相沉积或溅射的技术在基质 1 上沉积金属膜 2。接着，金属膜 2 在形成图案的化合物的参与的气氛下进行热处理，由此金属膜 2 变成如图 1B 示出的不确定形状的图案，形成了如图 3A 和 3B 所示的呈腐蚀图案(也可称为虫咬(worm-eaten)图案)的孔或凹槽 12，并在孔或凹槽 12 的底部暴露出基质 1。随后，如图 1C 所示，使用如氢化物汽相取向附生(HVPE)的技术使 III-V 族晶体 4 生长到金属

膜 2 上, 在该膜 2 中随着热处理而形成了呈腐蚀图案的孔或凹槽。

在此, 图 3A 和 3B 中的每个都示意说明了在形成图案的化合物参与的气氛下通过热处理金属膜 2 在金属膜 2 中形成的呈腐蚀图案的孔或凹槽的代表结构。当孔或凹槽的数量小时, 趋向于形成如图 3A 的结构, 而随着孔或凹槽的数量增加, 则趋向于形成图 3B 的结构。

通过这样的生产方法, 高质量的 III-V 族晶体 4 可以生长, 因为从图 1 可看出 III-V 族晶体 4 能够获得来自基质 1 的信息如基质 1 的晶格常数。而且在金属膜中, 呈腐蚀轮廓的孔或凹槽 12 的图案的形成减轻了 III-V 晶体 4 和金属膜 2 之间的应力, 阻止了 III-V 族晶体 4 形成裂纹。此外, 由于 III-V 晶体能够通过汽相取向附生 (VPE) 技术如上述的 HVPE 技术, 而不是通过高成本的 MOCVD 技术生产, 因此降低了生产成本。

参考图 1 和 3, 在本发明的 III-V 族晶体生产方法中, 优选在形成图案的化合物参与的气氛下通过热处理金属膜而在金属膜中形成的孔或凹槽具有 2~5000 nm 的平均宽度 W, 以及孔隙率 (即孔或凹槽占有的表面积) 优选为基质总面积的 5~80%。如果孔或凹槽的平均宽度 W 小于 2 nm, 则这样形成的孔或凹槽不能到达基质, 这使晶体难于读取来自基质的信息 (即, 呈现出基质特性)。另一方面, 如果孔或凹槽的平均宽度 W 超过 5000 nm, 则难于减小 III-V 族晶体和基质之间的应力。假设这些观点成立, 那么还优选孔或凹槽的平均宽度 W 为 5~1000 nm。此外, 如果孔隙率小于 5% 的基质总面积, 其中 III-V 族晶体与基质接触的表面积小, 这将阻碍读取来自基质的信息的 III-V 族晶体的生长。相反如果孔隙率超过 80%, 则金属膜缺少的程度过大将阻碍在 III-V 族晶体与基质之间的应力的减小。假设这些观点成立, 那么还优选孔隙率为 10~50% 的基质总面积。此处, 根据下式 (1), 孔隙率定义为孔或凹槽相对于基质总面积的面积百分比:

$$\text{孔隙率 (\%)} = (\text{孔或凹槽占有面积}) / (\text{基质总面积}) \times 100 \quad (1)$$

至于此处的基质, 无论与被生长的 III-V 族晶体种类相同还是不同, 只要该基质的使用不与本发明的目的相冲突, 就可以使用各种各样的基质。例如, 优选硅、蓝宝石、SiC、ZrB₂、III-V 族化合物, 这因为这些化合物晶体的晶格常数与 III-V 族晶体的晶格常数相似, 因此容易生产出高质量的晶体。应该指出的是用于基质的 III-V 族化合物不需要与在该基质

上生长的 III-V 族晶体的化合物相同。

尽管对于金属膜没有限制,但是从易于形成图案考虑,优选含有钛(Ti)或钒(V)的金属膜,它包括如 Ti、Ti-Al、V 和 V-Al 的金属和它们的合金。

尽管金属膜的厚度没有特别限制,但优选 10~1000 nm。小于 10nm 的膜厚会阻碍金属膜在形成图案的操作中停留,而膜厚超过 1000 nm 会阻碍在形成图案的操作中将基质暴露。根据这些因素,更优选金属膜的厚度为 30~500 nm。

使金属膜形成图案的化合物表示这样的一种化合物:当金属膜在该化合物参与的气氛下热处理时,在金属膜中形成呈腐蚀轮廓的不确定形状的孔或凹槽图案的化合物,该化合物的优选实例包括氨(NH₃)和氮(N₂)。

优选在形成图案的化合物参与气氛中热处理金属膜的热处理条件为 800~1200°C 温度下持续 0.5~20 分钟。如果热处理温度低于 800°C 或热处理时间小于 0.5 分钟,则金属膜形成图案不充分;如果热处理温度超过 1200°C 或热处理时间超过 20 分钟,则金属膜过度形成图案。根据这些因素,优选热处理时间为 900~1100°C,以及热处理时间为 0.5~10 分钟。

上述的简单且低成本的生产方法能生产出高质量的 III-V 族晶体。此外,如果上述的 III-V 族晶体是 Ga_xAl_yIn_{1-x-y}N (0≤x≤1, 0≤y≤1),由于在目前没有其它特别有用的生产方法用于生产这类晶体,因此本方法被证明是价值不可估量的生产技术。

具体实施方案 2

参考图 2,本发明生产 III-V 晶体的另一个方法的特征在于包括:在如图 2A 所示的基质 1 上沉积金属膜 2 的步骤;如图 2B 所示的在其中存在有形成图案的化合物的气氛中热处理金属膜的步骤;在如图 2C 所示,在热处理后的金属膜 2 上生长 III-V 族化合物缓冲膜 3 的步骤;以及如图 2D 所示,在 III-V 族化合物缓冲膜 3 上生长 III-V 族晶体 4 的步骤。

具体地,参考图 2 和 3,本发明的生产 III-V 族晶体的另一方法通过如下步骤进行。首先,如图 2A 所示,使用如气相沉积或溅射的技术在基质 1 上沉积金属膜 2。接着,在其中存在有形成图案的化合物的气氛下,对

金属膜 2 热处理, 由此金属膜 2 形成如图 2B 所示的不确定形状的图案, 即形成了如图 3A 和图 3B 所示呈腐蚀外形(worm-eaten contour)的孔或凹槽 12, 以使基质 1 在孔或凹槽 12 的底部暴露。

接着, 例如使用 HVPE 技术, 如图 2C 所示的 III-V 族化合物缓冲膜 3 在后热处理的金属膜 2 上生长, 在膜 2 中形成了呈腐蚀外形的孔或凹槽。此处, 术语“III-V 族化合物缓冲膜”3 指在比用于生长晶体的温度低的温度下生长的 III-V 族化合物的无定型膜。随后, 如图 2D 所示, 使用如 HVPE 技术, 在 III-V 族化合物缓冲膜 3 上生长 III-V 族晶体 4。

在如上所述的具体实施方案 2 中, 在其中形成了呈腐蚀图案的孔或凹槽的金属膜 2 上的形成可以减小在基质 1 和后来在 III-V 族化合物缓冲膜 3 上形成的 III-V 族晶体 4 之间的应力。而且, 因为在生长中的 III-V 族晶体 4 获得了不是来自基质 1 而是来自无定型 III-V 膜的信息, 所以可生产出更高质量的 III-V 族晶体(该晶体没有获得非必要的晶体信息)。

实施例

上述的具体实施方案 1 和 2 在具体实施例的基础上进一步描述。

实施例 1

参照图 1。在具体实施方案 1 的基础上, 如图 1A 所示, 使用蓝宝石基底作为基质 1, 通过气相沉积技术在基质 1 上沉积 30 nm 厚的金属 Ti 膜作为金属膜 2。接着, 如在图 1B 表示的, 金属膜 2 在 1000°C 的 NH_3 气氛中热处理 0.5 分钟。使用扫描电子显微镜(SEM)观察温度降低后的金属膜 2 的表面。发现了如图 3A 所示的呈腐蚀图案的孔或凹槽; 孔或凹槽的平均宽度 W 为 8nm, 孔隙率为 12%。此外, 使用 Ga 和 NH_3 作为原料, 通过 HVPE 技术, 如图 1C 所示的 III-V 族晶体 4 在 1000°C 持续生长 5 小时, 形成了没有裂纹的晶体。所得晶体通过 XRD 测试发现是具有很高质量的 GaN 晶体, 在 XRD 中半宽度(半-最大宽度处的全宽, 即 FWHM(full width at half-maximum))为 120 arsec。结果在表 I 列出。

实施例 2~12

使用表 I 所示的测试条件, 通过与实施例 1 相同的过程生长 III-V 族晶体。所得结果归纳在表 I 中。

表 I

基质种类		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
金属膜	种类	蓝宝石	蓝宝石	GaAs	蓝宝石	Si	AlN	ZrB ₂	GaN	SiC	蓝宝石	蓝宝石	Si
	(组分: 摩尔%)	Ti	Ti	Ti	Ti	Ti	Ti	Ti	Ti (90) Al (10)	V	V	Ti	Ti
热处理	膜厚 (nm)	30	200	200	200	200	500	200	300	200	200	200	200
	气氛	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	N ₂	NH ₃ (40) H ₂ (60)	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃
	(组分: 摩尔%)	1000	800	1000	1000	1100	1200	1000	1000	1000	1000	1000	1100
孔/凹槽宽度 (nm)	温度 (°C)	0.5	10	6	3	3	10	3	3	3	2	3	3
	持续时间 (分钟)	8	10	110	31	280	900	32	26	29	18	31	280
孔隙率 (%)	12	25	34	22	45	75	22	18	11	8	22	38	
	原料 1 (组分: 摩尔%)	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga (80) Al (10) In (10)	Al	Ga (70) Al (30)	
晶体生长	原料 2 (组分: 摩尔%)	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃
	温度 (°C)	1000	1100	1000	1000	1100	1000	1000	1000	1100	1000	1000	1100
	持续时间 (小时)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
裂纹发生		没有	没有	没有	没有	没有	没有	没有	没有	没有	没有	没有	没有
晶体组成 (XRD 确定)		GaN	GaN	GaN	GaN	GaN	GaN	GaN	GaN	GaN	Ga _{0.8} Al _{0.1} In _{0.1} N	AlN	Ga _{0.7} Al _{0.3} N
XRD FWHM (arsec)		120	120	103	110	105	108	118	135	138	150	115	97

实施例 13

参考图 2。在具体实施方案 2 的基础上,如图 2A 所示,使用蓝宝石基底作为基质 1,通过气相沉积技术在基质 1 上沉积作为金属膜 2 的 200 nm 厚的金属 Ti 膜。接着,如图 2B 所示,金属膜 2 在 1000°C 的 NH_3 气氛中热处理 3 分钟。使用 SEM 观察在温度降低后的金属膜 2 的表面。发现了如图 3A 所示的呈腐蚀图案的孔或凹槽;孔或凹槽的平均宽度 W 为 31nm,孔隙率为 22%。接着如图 2C 所示的 III-V 族化合物缓冲膜 3 在 500°C 持续生长 0.5 小时。然后,使用 Ga 和 NH_3 作为原料,如图 2D 所示的 III-V 族晶体 4 通过 HVPE 技术在 1000°C 下持续生长 5 小时,形成没有裂纹的晶体。所得晶体由 XRD 测定发现为高质量的 GaN 晶体,在 XRD 中具有 80arsec 的 FWHM。结果在表 II 列出。

实施例 14~20

采用表 II 列出的测试条件,III-V 族晶体以与实施例 13 的相同过程生长。所得结果归纳在表 II。

表 II

		实施 例 13	实施 例 14	实施 例 15	实施 例 16	实施 例 17	实施 例 18	实施 例 19	实施 例 20
基质种类		蓝宝石	Si	GaAs	AlN	GaN	SiC	蓝宝石	Si
金属 膜	种类(组分:摩 尔%)	Ti	Ti	Ti	Ti	Ti (90) Al (10)	V	Ti	Ti
	膜厚 (nm)	200	200	200	500	300	200	200	200
热 处 理	气氛(组分: 摩尔%)	NH ₃	NH ₃	NH ₃	N ₂	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃
	温度 (°C)	1000	1100	1000	1200	1000	1000	1000	1100
	持续时间 (分钟)	3	3	6	10	3	3	3	3
孔/凹槽宽度 (nm)		31	280	110	900	26	29	31	280
孔隙率 (%)		22	45	34	75	18	11	22	38
缓 冲 膜 生 长	原料 1(组分: 摩尔%)	Ga	Ga	Al	Ga	Ga	Ga	Al	Ga (70) Al (30)
	原料 2(组分: 摩尔%)	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃
	温度 (°C)	500	500	500	500	500	500	500	500
	持续时间 (小 时)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
晶 体 生 长	原料 1(组分: 摩尔%)	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga	Al	Ga (70) Al (30)
	原料 2(组分: 摩尔%)	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃
	温度 (°C)	1000	1100	1000	1000	1000	1000	1000	1100
	持续时间 (小 时)	5	5	5	5	5	5	5	5
裂纹发生		没有	没有	没有	没有	没有	没有	没有	没有
晶体组成 (XRD-确 定)		GaN	GaN	GaN	GaN	GaN	GaN	AlN	Ga _{0.7} Al _{0.3} N
XRDFWHM (arsec)		80	65	72	85	88	92	90	78

从表 I 和 II 看出, 在所有实施例中可以得到没有裂纹的高质量的 III-V

族晶体。此外，从比较可知，例如实施例 4 与 13，以及实施例 11 与 19 之间的比较，XRD 分析得到的晶体 FWHM 分别从 110arsec 降低到 80arsec 以及从 115arsec 降低到 90arsec，而且在 III-V 族晶体之前的缓冲膜生长可以进一步改善晶体质量。

应该理解的是，现在已公开得具体实施方案和实施例是在各个方面的解释，而不是限制。本发明范围不是由前面的描述陈述，而是由本专利的权利要求的范围规定，本发明范围包括等价于本专利权利要求的意思以及在范围内的所有改进。

工业应用性

如前面所述，根据本发明，使用简单且低成本的生产方法，由在基质上沉积金属膜的步骤，在形成图案的化合物参与的气氛下热处理金属膜的步骤，以及热处理后在金属膜上生长 III-V 族晶体的步骤，可以生产出没有出现裂纹的高质量的 III-V 族晶体。



图 1A

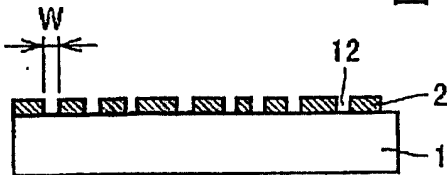


图 1B

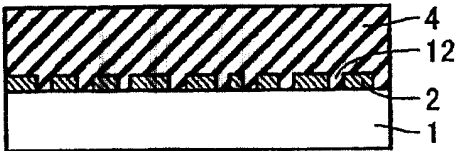


图 1C

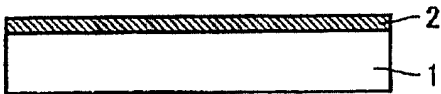


图 2A

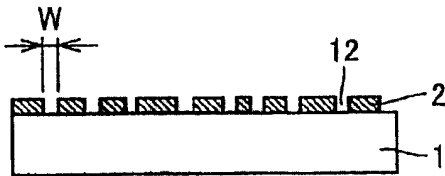


图 2B

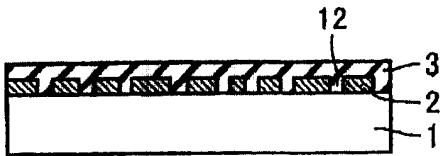


图 2C

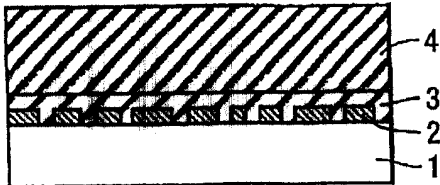


图 2D

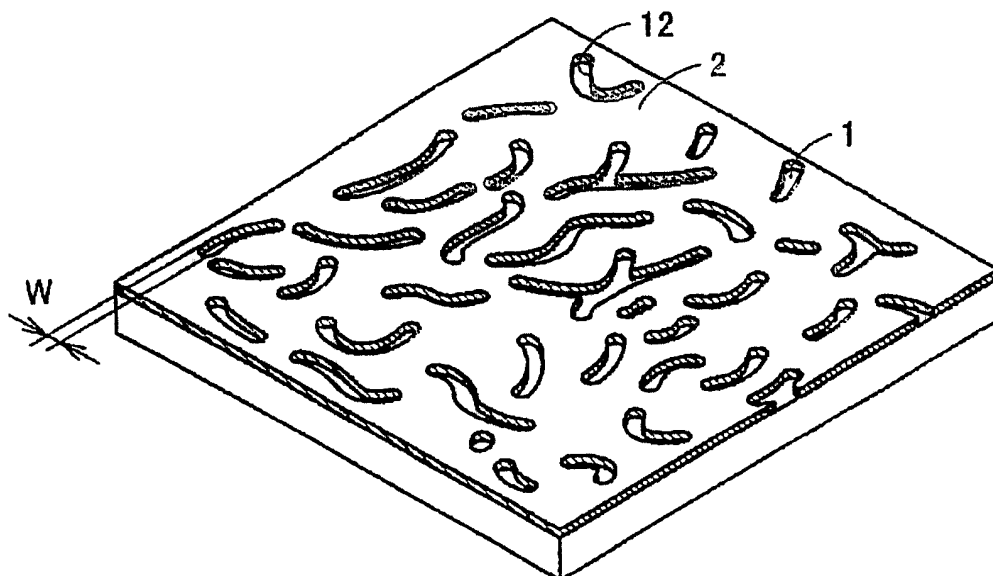


图 3A

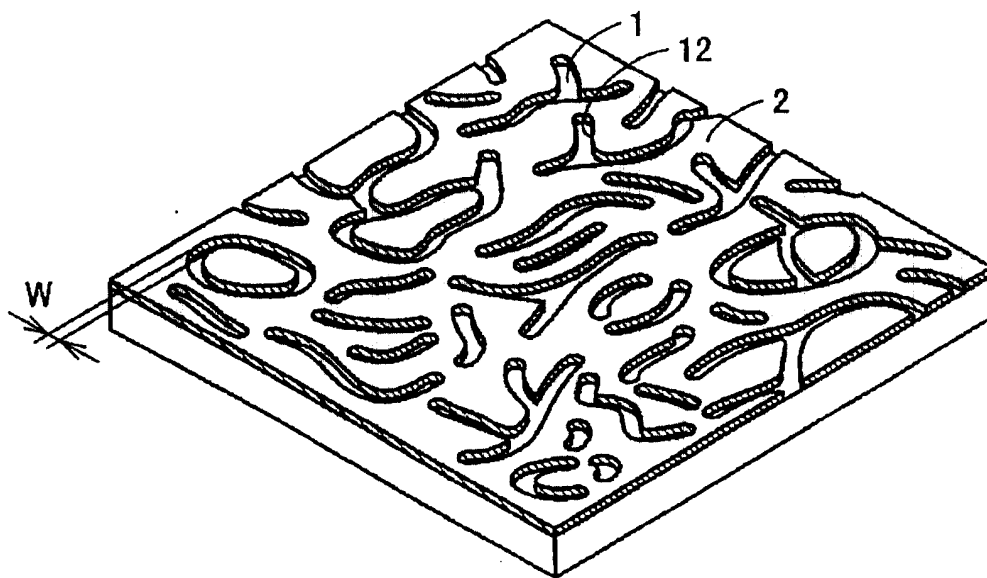


图 3B