



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101128911 B

(45) 授权公告日 2010.09.08

(21) 申请号 200680006343.2

(22) 申请日 2006.02.28

(30) 优先权数据

60/657,208 2005.02.28 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.08.28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2006/000421 2006.02.28

(87) PCT申请的公布数据

W02006/097804 EN 2006.09.21

(73) 专利权人 爱普斯碧德股份有限公司

地址 瑞士苏黎世

(72) 发明人 汉斯·范·卡伊奈尔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王以平

(51) Int. Cl.

H01J 37/32 (2006.01)

C30B 23/08 (2006.01)

C30B 29/40 (2006.01)

C23C 14/32 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 01/65590 A2, 2001.09.07, 全文.

审查员 张月

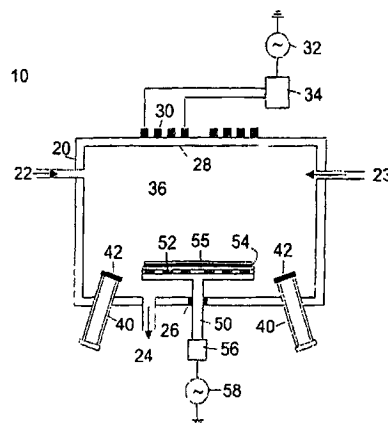
权利要求书 4 页 说明书 10 页 附图 4 页

### (54) 发明名称

用于高密度、低能量等离子增强气相外延的系统和工艺

### (57) 摘要

一种用于化合物半导体层的快速外延淀积的装置和工艺,包括用于等离子增强气相外延的低能量、高密度等离子发生装置。该工艺在一个步骤中提供了,在淀积室内组合一个或多个具有非金属元素的气体的金属蒸汽。然后在密集的低能量等离子中高度地激活气体。接下来,使金属蒸汽与高活性气体反应,并将反应生成物淀积在与浸入在等离子中的支持体相连通的被加热的衬底上。该工艺是无碳的,而且尤其适合在大面积硅衬底上,在大于 10nm/s 的生长速率和低于 1000°C 的衬底温度下的氮化物半导体的外延生长。该工序既不要求含碳的气体,也不要求释放氢的气体,无需有毒载体或反应性气体,因此是环保的。



1. 一种用于快速外延半导体淀积的真空系统 (10), 该系统包括:

- a. 压力控制的淀积室 (20、200);
- b. 在淀积室中的衬底保持体 (50、230), 用于固定并加热衬底 (54、400);
- c. 用于将物质蒸汽化为蒸汽粒子并将该蒸汽粒子提供给淀积室的源 (40、40'、62、62'、300、300'), 该物质包括元素形式的金属、金属合金和作为掺杂剂的物质;
- d. 气体提供系统 (22'、23'、240'), 用于向淀积室提供气体;
- e. 等离子源 (31、100), 适用于对淀积室 (20、200) 提供合适的等离子; 以及
- f. 磁场产生器 (70、250), 适用于产生用于在淀积室 (20、200) 中使等离子 (36、140) 的分布成形的磁场,

其中, 所述系统 (10) 适用于在淀积室 (20、200) 中扩散地传播气体和蒸汽粒子, 上述气体和蒸汽粒子被等离子 (36、140) 激活以反应并利用低能量等离子增强汽相外延在固定在衬底保持体 (50、230) 上的被加热的衬底 (54、400) 上形成一致的外延层 (55)。

2. 根据权利要求 1 所述的真空系统, 其中, 等离子源 (31) 是从包括电子回旋谐振 (ECR) 等离子源、感应耦合等离子 (ICP) 源、或低压电弧放电源的组中选择的。

3. 根据权利要求 1 所述的真空系统, 其中, 用于将物质蒸汽化以提供元素形式的金属以及金属合金的蒸汽的源是从包括泻流单元 (40、300) 和溅射源 (62) 的能够释放蒸汽流的源的组中选择的。

4. 根据权利要求 1 所述的真空系统, 其中, 掺杂剂的源是从包括泻流单元 (40')、溅射源 (62') 和反应气体源 (23') 的源的组中选择的。

5. 根据权利要求 1 所述的真空系统, 其中, 利用气体提供系统 (22') 提供给淀积区域的气体是无毒的、非反应性气体, 包括氩和氮。

6. 根据权利要求 1 所述的真空系统, 其中, 在外延淀积过程中所维持的压力在  $10^{-4} \sim 1\text{mbar}$  的范围内选择。

7. 根据权利要求 2 所述的真空系统, 其中, ICP 源 (31) 包括螺线感应耦合器 (30)。

8. 根据权利要求 2 所述的真空系统, 其中, 等离子源 (100) 为包含一个或多个热离子阴极 (130) 的直流等离子源;

其中, 等离子源内的阴极组件与可透过等离子的阳极 (110) 相连通。

9. 根据权利要求 8 所述的真空系统, 其中, 直流等离子源为大面积源 (100)。

10. 根据权利要求 1 所述的真空系统, 其中, 利用等离子激活的气体在淀积区域内与等离子激活的金属蒸汽反应, 由此在固定在加热的衬底保持体 (50、230) 上的被加热的衬底 (54、400) 上形成外延模板层 (55、410), 该模板层的质量足以用于随后的氮化物半导体层外延。

11. 根据权利要求 1 所述的真空系统, 其中, 氮气通过气体提供系统 (22'、240') 被提供给淀积区域, 并由等离子激活, 并可以在淀积区域内与等离子激活的、从包含 Ga、In 和 Al 的金属的组中所选择的金属蒸汽反应, 从而在固定在加热的衬底保持体上的衬底上形成外延氮化物半导体层。

12. 根据权利要求 1 所述的真空系统, 其中, 掺杂剂的源 (40'、60'、300'、23') 包含从含 Si、Mg、Zn、Be 和 Cd 的元素的组中所选择的元素。

13. 根据权利要求 1 所述的真空系统, 其中, 在外延淀积期间所保持的压力保持在

$10^{-3} \sim 10^{-1}$  mbar 范围内。

14. 根据权利要求 1 所述的真空系统,还包括可以阻断金属和掺杂物蒸汽的流的闸板(42、80、310)。

15. 根据权利要求 1 所述的真空系统,其中,至少一个用于将物质蒸汽化为蒸汽粒子并将该蒸汽粒子提供给淀积室的源被差动抽吸(320)。

16. 根据权利要求 1 所述的真空系统,其中,对所使用的每种蒸汽化的金属设置多于一个的源(40、40'、62、62'、300、300');用于相同金属的源适合于在工作中产生不同流量的蒸汽粒子。

17. 根据权利要求 4 所述的真空系统,其中,该真空系统适于将掺杂气体(23')提供到淀积室内。

18. 根据权利要求 4 所述的真空系统,其中,该真空系统适于将以惰性气体稀释的硅烷提供到淀积室。

19. 根据权利要求 2 所述的真空系统,其中,等离子源(100)是低电压电弧放电源,其中电弧电压小于 30V,以使撞击衬底的离子具有小于 20V 的能量。

20. 根据权利要求 1 所述的真空系统,其中,设置有助于在衬底(55、400)处改变磁场强度的装置(70),从而能够快速改变在衬底上的等离子密度。

21. 一种包含使用权利要求 1 所述的真空系统制造的无氢外延的氮层的半导体。

22. 根据权利要求 21 所述的包含外延氮化物层的半导体,该外延氮化物层是在  $0.1\text{nm/s} \sim 10\text{nm/s}$  的生长速率下淀积的。

23. 根据权利要求 21 所述的包含外延氮化物层的半导体,该外延氮化物层是在  $1\text{nm/s} \sim 10\text{nm/s}$  的生长速率下淀积的。

24. 根据权利要求 21 所述的半导体,该半导体包含掺杂的外延氮化物层。

25. 根据权利要求 21 所述的包含外延氮化物层的半导体,该外延氮化物层是在低于  $1000^{\circ}\text{C}$  的温度下淀积于衬底上的。

26. 根据权利要求 21 所述的包含外延氮化物层的半导体,该外延氮化物层是在低于  $800^{\circ}\text{C}$  的温度下淀积于衬底上的。

27. 一种用于使用权利要求 1 所述的系统进行化合物半导体层的外延淀积的工艺,该工艺包括以下步骤:

a. 在淀积室内蒸发一种或几种金属,其中,等离子被保持在这样的密度和压力下,在该密度和压力下,气体粒子和金属粒子被激活,且粒子在等离子中扩散地传播;

b. 使金属蒸汽与非金属性元素的高活性气体反应,以在浸入到等离子中的加热的衬底上形成半导体层,来提供化合物半导体层的外延淀积。

28. 根据权利要求 27 所述的工艺,适合于等离子增强气相单晶外延,其中,在蒸发步骤中,

分别在适合的浓度和压力下,在装置的淀积室(20、200)内,将从含镓、铝和铟的金属的组中选择的金属蒸汽与作为  $\text{N}_2$  气体的氮相混合,以使气体粒子和金属粒子扩散地传播;

在反应步骤中,

在该装置的淀积室内,将该金属蒸汽和  $\text{N}_2$  气体暴露在合适的等离子(36、140)下,其中金属粒子和氮气被激活;

在等离子 (36、140) 中,使激活的蒸汽金属与激活的氮气相互反应;

在等离子中,在放置于等离子 (36、140) 中的半导体衬底 (54、400) 上形成并外延金属氮化物层 (55、410),以提供单晶氮化物半导体。

29. 根据权利要求 27 所述的工艺,适合于等离子增强气相单晶外延,其中,在蒸发步骤中,

分别在适合的浓度和压力下,在该装置的淀积室内,将蒸汽的镓和作为  $N_2$  气体的氮相混合,其中在该浓度和压力下,气体粒子和金属粒子在等离子中扩散地传播;

在该装置的淀积室内,将镓蒸汽和  $N_2$  气体暴露在等离子下,并将氮气激活;

在反应步骤中,

在等离子中使反应性蒸汽的镓和反应性的氮相互反应;据此

在等离子中,在放置于等离子中的半导体衬底上形成并外延氮化镓层,以提供单晶 GaN 半导体。

30. 一种利用根据权利要求 27 所述的工艺形成的外延金属氮化物层,其中,外延金属氮化物层形成了用于生长具有外延金属氮化物异质结构的有源层的模板;

用于形成有源层的方法从包括分子束外延、金属有机化学汽相淀积、和低能量等离子增强汽相外延的方法组中选择。

31. 一种利用根据权利要求 30 所述的工艺形成的外延金属氮化物异质结构,其中,外延金属氮化物异质结构包括用于形成器件的有源层的叠层,该器件从包括发光二极管、激光器、以及高频、大功率电子器件的组中选择。

32. 一种具有衬底的半导体,在该衬底上外延淀积了氮化物半导体层用于在尺寸大至 300mm 的衬底上的无碳生长,所述半导体是使用权利要求 27 所述的工艺制造的。

33. 一种用于使用权利要求 27 所述的系统进行等离子增强气相外延的等离子产生装置,该装置包括:

可抽真空的淀积室 (20、200),具有被设置为含等离子 (36、140) 且接受并保持与等离子 (36、140) 离子连通的半导体衬底 (54、400) 的室内部,在等离子 (36、140) 中气体粒子和金属粒子被激活并扩散地传播;

等离子发生器 (31、100),被设置为与淀积室 (22) 相连通以在室内部 (21) 产生并控制等离子 (36、140);

至少部分地被包含在室内部的淀积组件 (50、230),该淀积组件与淀积室电绝缘 (26),具有衬底保持体,适用于以与在室内部产生的等离子直接离子连通的方式保持半导体衬底 (54),并具有可控的热源 (52、230) 以将半导体衬底加热到 1100°C;

气体提供系统 (22'、23'、240'),被设置为可控地将气体添加到室内部,并调整室内部的气体的气体压力和气体混合物,气体提供系统具有用于将气体添加到室内部的至少一个进气口 (22、23、240);

抽吸系统,用于从室内部 (24'、210) 去除气体;

用于向室内部注入金属蒸汽的至少一个金属蒸汽源 (40、60、300);

用于向室内部注入掺杂剂的至少一个掺杂剂的源 (40'、60'、300);

可抽真空的淀积室 (20、200)、等离子发生器 (31、100)、淀积组件 (50、230)、气体提供系统 (22'、23'、240')、抽吸系统、至少一个金属蒸汽源 (40、60、300)、至少一个掺杂剂的源

(40'、60'、300) 的组合可工作以提供用于低能量等离子增强汽相外延的装置。

## 用于高密度、低能量等离子增强气相外延的系统和工艺

[0001] 相关申请

[0002] 本申请是要求于 2006 年 2 月 28 日提交的美国临时申请 No. US60/657, 208 的优先权的 PCT 申请, 在此引用其全部内容。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及外延生长工艺和涂布装置。更具体地, 本发明涉及用于通过从蒸汽或气态直接淀积的材料形成单晶的外延的装置和工艺。

### 背景技术

[0004] III-V 化合物半导体氮化镓 (GaN) 及其铝 (Al) 和铟 (In) 合金为高频和大功率电子应用的理想材料 (见 Brown 等, Solid-State El. 46, 1535 (2002), 在此引用其内容)。这些材料也是短波长发光二极管和激光器的理想材料 (见 Nakamura, Annu. Rev. Mater. Sci. 28, 125 (1998), Nakamura, Science 281, 956 (1998); Smith 等, J. Appl. Phys. 95, 8247 (2004), 在此引用其全部内容)。

[0005] 然而, 这些材料的一个主要缺点在于, 由于它们以体形式的生长所需的高温和高压的极端条件, 因而缺乏大型的单晶。合成大尺寸的 GaN 晶片的唯一途径是利用异质外延, 据此使厚的、自支持的 GaN 层生长在如蓝宝石或碳化硅 (SiC) 等支持衬底上, 而随后将该衬底去除。更薄的异质外延 III-V 氮化物层可以用于器件加工而无需去除衬底。

[0006] 用于 GaN 的异质外延的所有技术的一个共同问题在于, 在生长层上最初存在的高位错密度。该问题是由如蓝宝石、碳化硅和硅等可用衬底材料与 GaN 的晶格参数不同所导致的 (例如 Dadgar 等, Phys. Stat. Sol. (c) 0, 1583 (2003), 在此引用其全部内容)。作为高失配位错密度的结果, 异质外延的 GaN 层也趋向含有高密度的线位错 (TD; threading dislocation), 而无论这些线位错是否穿入任何有源层, 都会使器件性能恶化。许多方法已经用于将 TD 密度减小到器件制造可接受的数值, 如以各种形式生长的长缓冲层, 或使用掩模或不使用掩模的横向过生长 (例如 Davis 等, Proc. IEEE 90, 993 (2002), 在此引用其全部内容)。

[0007] 用于生长外延 III-V 氮化物层的主要方法为氢化物汽相外延 (HVPE)、金属有机物化学气相淀积 (MOCVD) 和分子束外延 (MBE)。在 HVPE 中, 将纯金属用作源材料, 并作为气态卤化物传送到反应区, 然后它们在该反应区与含氮的气体, 通常使用  $\text{NH}_3$ , 进行反应, 以在典型地被加热到高于  $1000^\circ\text{C}$  的衬底上形成外延层。HVPE 的优点在于, 它具有超过  $100\ \mu\text{m/h}$  的极高生长速率 (例如见授予 Nikolaev 等的美国专利 No. 6, 472, 300, 在此引用其全部内容)。由于其高生长速率, HVPE 通常用于生长几十微米厚的层, 而且特别用于作为在后续的 MOCVD 或 MBE 步骤中的衬底的自支持层的制造。

[0008] 但是, 很难由 HVPE 获得低速率和对尖锐界面的控制, 而且可能需要衬底在不同反应区之间的机械运动 (例如见授予 Tsvetkov 等的美国专利 No. 6, 706, 119, 在此引用其全部内容)。另外, 在反应区中的氢气的存在要求衬底在惰性气体环境中的退火, 特别地, 在要获

得以例如 Mg 杂质掺杂的高 p 型掺杂（例如见授予 Nikolaev 等的美国专利 No. 6, 472, 300, 在此引用其全部内容）。

[0009] MOCVD（或 MOVPE，即“金属有机物汽相外延”）是一种 CVD 技术，其中，在生长氮化物的情况下，金属有机前体与如氨等、含阴离子的反应气体一起使用。对昂贵的前体气体的需求，以及只有几  $\mu\text{m/h}$  的极低生长率是 MOCVD 的显著缺点。另外，通常在以高于  $1000^\circ\text{C}$  的温度淀积有源层叠层之前，要在更低的衬底温度下生长缓冲层以用于在蓝宝石、SiC 或 Si 上的 GaN 异质外延（例如见授予 Peczalski 等的美国专利 No. 6, 818, 061，在此引用其全部内容）。然而，MOCVD 是通常用于生长适于器件制造的有源层结构的技术（例如见 Wang 等，Appl. phys. Lett. 74, 3531 (1999) 和 Nakamura, Science 281, 956 (1998)，在此引用其全部内容）。

[0010] 通常的衬底与 GaN 之间的热膨胀系数上的大的差异，与在生长过程中的高衬底温度一起，构成了对获得无裂纹的外延层的主要障碍。裂纹的避免似乎需要很复杂的层间配置（例如见 Blasing 等，Appl. Phys. Lett. 81, 2722 (2002)，在此引用其全部内容）。HVPE 和 MOCVD 都是在大气压下或在某种减压下进行的淀积技术。反应器的几何形状和气体流在很大程度上决定着层的一致性。

[0011] 相反地，在 MBE 中，压力在高真空到超高真空范围内，而且平均自由程极大地超过了反应器的尺寸。金属在所谓的泻流单元（effusion cell）中被蒸发，分子束或原子束从该单元传播到被加热的衬底而不会在气相中被散射。对于氮化物的生长，必须使用产生活性氮的氮源。激活通常利用氮分子的等离子激发来获得。具有用于激活氮的远程的电子回旋谐振（ECR）等离子源的、用于外延生长氮化镓层的系统，已经在例如授予 Moustakas 等的美国专利 US Pat. Nr. 5, 633, 192 中进行了说明，在此引用其全部内容。由于镓（Ga）通常由泻流单元提供，因此，MBE 不需要在 MOCVD 中普遍需要的昂贵的金属有机物前体。另外，MBE 提供对层成分和界面陡峭度的良好控制（例如见 Elsass 等，Jpn. J. Appl. Phys. 39, L1023 (2000)，在此引用其全部内容）。但是，由于其  $1\mu\text{m/h}$  量级的低生长速率和复杂的装置，因此，MBE 并不被认为是对这种结构的半导体的大规模生产的适合技术。

[0012] 另一个可能适用于氮化物半导体的大规模生产的方法（例如见授予 von Känel 等的美国专利 No. 6, 454, 855，在此引用其全部内容）是低能量等离子增强化学汽相淀积（LEPECVD）。与氮的激活发生在远程的等离子源处的等离子辅助 MBE 相反，在 LEPECVD 中，密集的低能量等离子与衬底表面直接接触。低能量等离子由 DC 电弧放电产生，据此将金属有机物前体和氮激活（例如见授予 von Känel 等的美国专利 No. 6, 918, 352，在此引用其全部内容）。潜在地，LEPECVD 能够达到可与 HVPE 相比的生长速率（几十  $\mu\text{m/h}$ ），同时对生长速率的动态范围提供最优控制，从而能够获得良好的界面质量。另外，由于反应前体的激活是利用等离子而不是热能而获得的，因此，该工艺可以在更低的衬底温度下进行。用于 LEPECVD 的 DC 等离子源可以按比例缩放到 300mm 的衬底上（例如见申请人为 von Känel 等的 W02006/000846，在此引用其全部内容）。

[0013] 虽然术语“LEPECVD”已经被设计为与 DC 电弧放电相结合（见 Rosenblad 等，J. Vac. Sci. Technol. A16, 2785 (1998)，在此引用其全部内容），但是，这种 DC 电弧放电并不是产生适合于外延的低能量等离子体的唯一途径。根据现有技术，适合于外延生长的足够低能量的离子也可以由电子回旋谐振（ECR）等离子源产生（见 Heung-Sik Tae 等，Appl. Phys.

Lett. 64, 1021 (1994), 在此引用其全部内容)。例如, 在授予 Katsuya Watanabe 等的美国专利 5, 580, 420 中已经对适用于利用等离子增强 CVD 在大面积衬底上外延生长的 ECR 等离子源进行了说明, 在此引用其全部内容。但是, 在工业半导体工艺中, 大型 ECR 源被用于刻蚀而不是外延。在 III-V 氮化物的情况下得到了极高的刻蚀速率 (例如见 Varituli 等, Appl. Phys. Lett. 69, 1426 (1996), 在此引用其全部内容)。

[0014] 其他的高密度、低能量等离子源是感应耦合等离子 (ICP) 源。这些源较 ECR 源具有许多的优点, 如易于按比例缩放为大的晶片直径而且成本低。对于不同种类 ICP 的评价, 可以参考 Hopwood, Plasma Sources Sci. Technol. 1, 109 (1992), 在此引用其全部内容。用于等离子工艺的最常用的变种是螺旋 (helical) 感应耦合器, 其中线圈绕在等离子导管上 (例如, 见 Steinberg 等, 美国专利 No. 4, 368, 092, 在此引用其全部内容), 以及具有螺线 (spiral) 形式的扁平线圈的螺线感应耦合器 (例如, 见授予 Ogle 的美国专利 No. 4, 948, 458, 在此引用其全部内容)。基于螺线感应耦合器的等离子源具有较高的等离子均匀性, 有利于按比例缩放到大的衬底尺寸 (例如, 见 Collison 等, J. Vac. Sci. Technol. A16, 100 (1998), 在此引用其全部内容)。

[0015] 虽然 ICP 源通常工作在 13.56MHz 的频率下, 但在更低频率下的工作已被公开用于减小电容耦合并因此导致更低的离子能量 (见授予 Ma 等的美国专利 No. 5, 783, 101, 在此引用其全部内容)。

[0016] ECR 源和 ICP 源通常都用于刻蚀。利用 ICP 源, 也同样获得了对 GaN 的极高刻蚀速率 (见 Shul 等, Appl. Phys. Lett. 69, 1119 (1996), 在此引用其全部内容)。但是, 这些源很少用于半导体质量的材料的外延生长。目前, 已经建议对硅的离子镀外延淀积使用电屏蔽 ICP 源。该方法具有需要在淀积室内部的金属性准直仪的明显缺陷 (见授予 Johnson 的美国专利 No. 6, 811, 611, 在此引用其全部内容)。

[0017] ICP 源也可以用于处理室的有效清洁, 所述处理室例如通常用于采用远程等离子源的热 CVD 的室 (见授予 Steger 的美国专利 No. 5, 788, 799, 在此引用其全部内容)。室的清洁对于微粒污染物必须保持得尽量低的半导体工艺尤其重要。处理室配备有等离子源, 例如 ICP 源, 当然不需要用于有效清洁的额外的远程源 (见授予 Nemoto 等的美国专利 No. 6, 992, 011, 在此引用其全部内容)。

[0018] 无论等离子源是否用于产生用于等离子增强化学汽相淀积的低能量等离子, 当应用于 III-V 化合物半导体的生长时, 与 MOCVD 相比, 更易于发生碳掺入生长层的情况。碳掺入是由在 MOCVD 中使用有机前体而引起, 而且对 LEPECVD 有益 (见授予 vonKänel 等的美国专利 No. 6, 454, 855, 在此引用其全部内容)。由于碳作为掺杂物, 在 LEPECVD 中用于裂化前体的强等离子能够显著地将无意的碳摄取增强到对于器件应用无法接受的程度 (例如见 Green 等, J. Appl. Phys. 95, 8456 (2004), 在此引用其全部内容)。

[0019] 本发明的目的在于避免上述现有技术的缺陷, 诸如碳和氢的掺入、高衬底温度、以及低淀积速率。现有技术的另外一个主要限制是较小的晶片尺寸 (对于蓝宝石衬底, 在生产中为 2 英寸, 已演示可达 6 英寸)。将硅晶片规模增加到 300mm (或更大) 是本发明的目的之一。



## 发明内容

[0020] 本发明是用于在半导体支持衬底上快速外延淀积化合物半导体层的新的低能量、高密度等离子装置和工艺。本发明通过在淀积工艺期间,可控制地改变组分反应物和/或它们的浓度,来提供各种化合物层的淀积。在工艺的第一步骤中,将一种或几种金属蒸发,并将金属蒸汽注入到装置的淀积室内部。蒸汽化可以通过使用例如与淀积室内部相连通的泻流单元或溅射靶来实现。因此,在将金属蒸汽(例如镓)注入到室内时,非金属性的、通常是不活泼的、无毒的气体( $N_2$ 形式的氮)也被注入到室内。在几乎同时进行的第二步骤中,利用多个等离子产生机制中的任意一种(如电子回旋谐振(ECR)等离子、感应耦合等离子(ICP)或DC电弧放电等离子)来产生密集的低能量等离子并维持在淀积室内。当完全浸入等离子中时,非金属性气体被高度激活,并与金属蒸汽反应并在等离子中支持的被加热的半导体衬底上形成外延半导体层(例如GaN)。由于没有有机前体反应器,本发明提供了无碳工艺,尤其适合在大面积硅衬底上制造半导体层的应用。此外,由于没有任何有毒载体或反应物气体,本工艺也是非常环保的。

## 附图说明

[0021] 图1是具有感应耦合等离子(ICP)源以及泻流单元的低能量等离子增强汽相外延(LEPEVPE)系统的侧视图。

[0022] 图2是在暴露于低能量等离子下的衬底上生长膜的示意图。

[0023] 图3是受磁场约束的等离子体的示意图。

[0024] 图4是具有ICP源和泻流单元的LEPEVPE系统的变更的侧视示意图,其中衬底是朝下的。

[0025] 图5是具有ICP源和溅射源的LEPEVPE系统的侧视图。

[0026] 图6是本发明的具有DC等离子源和泻流单元的LEPEVPE的系统的示意图。

## 具体实施方式

[0027] 本发明是包含用于III-V半导体的外延生长的装置和工艺的系统,该III-V半导体特别地是III族氮化物,如GaN、GaAlN,以及GaInN。该装置提供了低能量、高密度等离子,用于在半导体支持体上的半导体层的增强等离子气相外延。本系统可以经济地制造适用于高频功率放大器、紫色、蓝色以及白色LED(照明)、以及蓝色和紫外线半导体激光器的异质结构。

[0028] 参考图1,装置10包括真空淀积室20,该淀积室20具有与诸如涡轮分子泵等的、固定在排气线路24上的真空抽吸系统(未图示)相连通的室内部21。选择淀积室20与抽吸系统,以与半导体的超洁净加工相兼容。例如,没有处理气体的超高真空的系统是合适的。利用气体进口22,将惰性以及通常不活泼的气体、如氩和氮、以及适用于处理的任何其他气体提供给淀积室20。 $N_2$ 形式的氮是通常的不活泼气体。但是,当暴露于本装置的等离子场时, $N_2$ 形式的氮被转化为原子形式的N,并变得高活性和反应性。淀积室20具有电介质窗28,射频波穿过该窗利用螺线形线圈组件30与室内部21相耦合。该螺线形线圈组件30与阻抗匹配网32和射频发生器34相连通。从螺线形线圈发射的射频波在室20的内部21内激发密集的低密度等离子。例如,由JE Plasma Consult, GmbH in Wuppertal, Germany

获得的感应耦合等离子源 ICP-P200 在  $10^{-4} \sim 10^{-2}$  mbar 之间的气压范围内和达 1kW 的功率下可产生能量小于 20eV 的氩和氮离子。

[0029] 淀积组件 50 通过绝缘体 26 与淀积室 20 电绝缘。利用诸如电阻加热器或灯加热器的加热装置 52 从背面加热一个或多个衬底支持体 54。衬底支持体 54 与靠近电介质窗 28 的最高等离子密度的位置相隔若干透入深度（典型地 5-20）。透入深度对根据本发明所用的工作压力而言为 1cm 量级。淀积组件 50 可以接地也可以电浮置。此外，组件 50 也可以与 DC 偏置电源相连接，或者也可以通过电阻匹配网 56 与 RF 发生器 58 耦合，引起 DC 自偏置。这些措施是为了控制衬底 54 相对于等离子体的电势。这样，与衬底 54 表面正交的电场分量可以与控制等离子体 36 的参数独立地控制。撞击在衬底上的离子的能量也可以被调整以用于优化的外延生长条件。

[0030] 此外，淀积室 20 具有一个或多个金属蒸汽发射器 40（所述实施方式中的泻流单元），诸如 Ga、In 和 Al 等的金属可以从发射器蒸发并将其蒸汽注入到室内部 21 中。对于这些金属，用于分子束外延（MBE）的标准泻流单元的温度可以容易地进行调整，以允许比通常技术中高得多的蒸发速率。例如，发现镓单元的温度增加 200°C 就足以将 MBE 中的典型的 1 单层/sec 的 GaAs 生长速率提高 100 倍。与 MBE 相似，快速动作闸板 42 是可控制的，以完全阻断来自蒸汽发射器 40 的流量。

[0031] 在外延淀积期间，射频电源被施加到感应线圈 30 上，并选择室 20 内的气压，以将加热的衬底 54 完全暴露在低能量等离子体下。典型地，室 20 内的气压范围在  $10^{-4}$  mbar  $\sim$  1.0 mbar 间，优选地，压力在  $10^{-2}$  mbar  $\sim$   $10^{-1}$  mbar 的范围内。在这种条件下，从泻流单元 40 得到的活性氮和金属蒸汽都利用在等离子体中的扩散传播而移动。与氮反应的金属原子在热衬底 54 上形成外延氮化物层。

[0032] 参考图 2，可以看到在暴露于低能量等离子体 36 下的衬底 54 上的正在生长的膜 55。在等离子体中的离子密度从电介质窗 28 到衬底 54 指数地减小。例如，对于等离子体源“ICP-P200”而言，当使用在 10 sccm 的气流下的  $10^{-1}$  mbar 氮压力、和 1000W 的 rf- 功率时，在氮等离子体中的离子密度在位于电介质窗 28 下约 10cm 的衬底处仍可以超过  $10^{11} \text{cm}^{-3}$ 。为了保持低的离子能量，有益的是，当使用大致低于  $10^{-1}$  mbar 的氮分压时，通过允许利用气体进口 22 使受控制的 Ar 气流与氮气一起进入到真空室 20 内，来使总的气压保持固定在例如  $10^{-1}$  mbar 左右。

[0033] 作为在密集的等离子体 36 中的反应种的有效激活和低能量离子对衬底表面 54 的强烈轰击的结果，与 MOCVD 的典型的 1000°C 及更高的衬底温度相比，可以显著降低衬底温度。由于典型衬底（蓝宝石、碳化硅或硅）的不同的热膨胀系数所造成的层裂纹的问题也有望被显著减小。

[0034] 参考图 3，表示了真空室 20 的一部分，其中，为了约束等离子体 36 并增加其密度和一致性，可选地，室配备有线圈或永磁体 70。由这些线圈或永磁体所产生的磁场有助于使等离子体成形。即使在  $10^{-3} \sim 10^{-2}$  特斯拉量级的弱电场也被认为足以获得有益效果。

[0035] 在本发明的优选实施方式中，对于外延氮化物半导体的生长根本不使用反应性气体。附加的单元 40a 可以包含优选地以元素形式使用的掺杂种，例如作为受主杂质的 Mg、Zn 和类似金属。相似地，也可以由附加单元 40a 提供作为施主的掺杂物，例如硅。这些发射器 40a（泻流单元）也具有允许快速并完全地阻断杂质蒸汽的快速动作闸板 42。为了允许按

比例缩放到 300mm 和可能更大的晶片,衬底支持体 54 优选为硅。但是,本发明的新技术也可同等地用于对于现有技术所采用的其他衬底。

[0036] 用于金属蒸发的泻流单元与密集的、低能量的适用于外延层淀积的等离子的组合,已经在前面进行了说明。新的工艺被称为低能量等离子增强汽相淀积 (LEPEVPE)。LEPEVPE 是在与其他已知工艺、包括使用 DC 等离子放电和反应气相前体的 LEPECVD 完全不同的条件下进行的工艺。

[0037] 在本发明的一个实施方式中,为了取消在内部与热金属的热反应和在连接到淀积室的连接管中的扩散输送,蒸汽发射器 300 的区域被差动抽吸 (图 6 中的 320)。在本发明的优选实施方式中,每种蒸发金属使用了多于一个的蒸汽发射器 40 和 40a (泻流单元)。每个单元可以在不同的温度下工作,据此,通过从一个单元切换到另一个,可以允许容易地快速改变生长速率或掺杂密度。

[0038] 在本发明的另一个实施方式中,对于那些优选以气体形式添加的掺杂元素,附加的气体管线 23 用于将掺杂气体输入到淀积室。优选将这些掺杂气体,诸如用于 n 型掺杂的硅烷,稀释到非反应性气体例如氩中。通过对每种掺杂气体使用多于一个的气体管线,可以增加掺杂的动态范围。在仅使用固体源型的蒸汽发射器 40a 用于掺杂的优选实施方式中,该工艺无氢地工作。由于无氢工艺不需要利用热退火来激活任何掺杂物,因此,本实施方式尤其适用于 p 掺杂的 GaN 层。由于它不需要任何含碳的前体气体,因此,本发明的工艺是无碳的。

[0039] 在图 1 所示的本发明的优选实施方式中,衬底支持体 54 组件是面向上方的。这种配置通常用于半导体工艺中,有利于晶片处理和淀积组件或衬底固定器 50 的设计。根据本发明,LEPEVPE 的特征在于,高密度、低能量等离子与衬底支持体 54 的表面直接接触。衬底支持体 54 的表面处于低能量离子的强烈轰击下,该离子的能量可以通过适当地选择衬底偏置来调整。这与使用典型的只传送原子团而在衬底表面的离子密度低到可以忽略的远程等离子源的等离子处理方法有显著不同。利用低能量离子的重衬底轰击已经显示出有助于在低于 500°C 的衬底温度下以高于 5nm/s 的极高生长率来外延生长具有器件质量的半导体层 (例如见 von K ä nel 等, Appl. Phys. Lett. 80, 2922 (2002), 在此引用其全部内容)。根据本发明,可以通过将现有晶片处理工具 (未图示) 与 LEPEVPE 相结合而获得非常高的产量。

[0040] 根据本发明,装置 10 可以用于在特殊处理的单晶衬底 54 上生长外延 III-V 半导体,特别是 III 族氮化物。衬底 54 的可能的表面处理可以包括现有技术的化学预洗;就地 (in-situ) 的热清洗或等离子清洗;接着进行适合于随后的氮半导体生长的、诸如氧化物、碳化物或低温氮化物之类外延模版的就地形成。

[0041] 参考图 4,示出了本发明系统的装置 10,在该装置中,衬底支持体 54 安装在室内部 21 的朝下的衬底固定器 50 的台面上,生长材料淀积在该衬底支持体 54 上。该配置的特征在于微粒污染物问题较少,其代价是晶片处理系统和衬底固定器 50 的设计更为复杂。如上所述,淀积室 20 可以配备有能够有助于对等离子进行成形的可选的线圈或永磁体,同样地可以具有泻流单元 40 等。

[0042] 参考图 5,示出了本发明的另一个实施方式,其中安装在室 20 内的淀积组件 50 上的衬底支持体 54 也是面向下方的。淀积室 20 可以配备有有助于对等离子进行成形的可选的线圈或永磁体 (见图 3)。

[0043] 在本实施方式中,利用保持溅射靶 62 的水冷却溅射源 60,将元素的金属蒸汽提供供给等离子。优选地,在 ICP 源的电介质窗 28 周围,设置同心环形或环段方式的溅射靶 60。溅射靶通过电阻匹配盒 64 与 RF 电源 66 相连接,据此,电源 66 提供交流电压,其频率优选与用于对 ICP 线圈 30 供电的发电机 34 所用的基本不同。这减小了在两种电源 34 与 66 间的不期望的干扰。在本发明的另一个实施方式中,溅射源 60 由 DC 电源供电。发现对典型的  $0.2 \times 10^{-2}$  mbar m 量级的压力-距离积,到达衬底的溅射粒子的热能化近似完全,因此使得电子级半导体材料可以利用溅射源来生长(例如见 Sutter 等, Appl. Phys. Lett. 67, 3954(1995), 在此引用其全部内容)。

[0044] 为了允许在淀积外延层之前进行溅射源 60 的清洗,室 20 可选地可以配备有可移动的闸板组件 82,该闸板组件 82 允许使闸板叶片 80 接近衬底 54 并位于衬底 54 下方,从而避免在预溅射期间任何溅射粒子到达衬底。

[0045] 在本发明的优选实施方式中,外延氮化物半导体生长不使用反应性气体。附加的溅射靶 60a 可以包含优选地以元素形式使用的掺杂种,诸如 Mg、Zn 以及类似的作为受主杂质的金属。类似地,可以由附加的溅射目标 60a 提供作为施主的杂质,例如硅。在本发明的另一个实施方式中,为了避免各个靶 60 之间的交叉污染,每个溅射枪 62 可以配备有可选的闸板(未图示)。

[0046] 在外延淀积期间,对施加于感应线圈 30 的射频电源和在室 20 内的气体压力进行选择,使得被加热的衬底 54 完全暴露在低能量等离子下。典型地,室 20 内部的气体压力范围在  $10^{-3} \sim 10^{-1}$  mbar 之间,更典型地,气体压力在  $10^{-2} \sim 10^{-1}$  mbar 之间。在这种条件下,活性氮和来自溅射枪 62 的金属蒸汽都利用在等离子中的扩散传播而移动,而该工艺如上所述地进行。

[0047] 在本发明的另一个实施方式中,溅射枪 62 可以与泻流单元 40 结合,据此,两个源优选地对称设置在电介质窗 28 周围。用来以元素形式蒸发反应物和掺杂物的泻流单元和溅射枪与适合于外延层淀积的密集低能量等离子组合尚未被提出。在本发明的优选实施方式中,对每种蒸发金属,使用多于一个的单溅射枪 62 和泻流单元 40。每个源可以以传输不同流量的金属蒸汽的方式被操作,据此,可以通过从一个源切换到另一个,容易地允许快速改变生长速率或掺杂密度。在又一个实施方式中,泻流单元 40 和溅射枪 62 可以用电子束蒸发器代替或补充。电子束蒸发器尤其适合在难以通过泻流单元 40 获得有效流量的低蒸气压力下蒸发元素。

[0048] 参考图 6,示出了本发明的另一个实施方式,其中、装置 10 包括具有热离子阴极 130、惰性气体入口 120 和集成或分离的阳极 110 的组件的大面积等离子源 100。优选地,阴极 130 与阳极 110 之间的电压差小于 30V,以使得撞击衬底的离子具有小于约 20V 的能量。将能够发射弧形等离子 140 的等离子源 100 附着到淀积室 200 上。具有预载室(load-lock) 220 的淀积室被例如通过阀 205 与室 200 相连通的涡轮分子真空泵 210 抽吸,并包含衬底加热器组件 230。用于注入诸如氮的惰性气体和诸如氢的其他气体的气体管线 240 与淀积室相连接。等离子密度可以通过改变由线圈 250 所产生的约束磁场而改变。

[0049] 此外,该室配备有将诸如 Ga、In 和 Al 等金属蒸汽化的泻流单元 300。附加的单元 300 可以包含诸如 Mg、Zn 和作为受主杂质的类似金属之类的优选以元素形式使用的掺杂种。泻流单元配备有允许完全阻断金属蒸汽的闸板 310。

[0050] 衬底 400 的加热器组件完全暴露在由等离子源的电弧放电产生的低能量等离子下,并通过透过性阳极 110 扩展到淀积室内。电弧放电由在等离子室 200 内部的热离子阴极 130 维持,并且可以在淀积室内以从  $10^{-4}$  mbar 到至少  $10^{-1}$  mbar 的宽压力范围而被操作,最典型的压力在  $10^{-2}$  mbar 的压力范围内。流过淀积室的等离子激活的氮与金属蒸汽反应,在衬底 400 上形成外延氮化物膜。

[0051] 泻流单元通常在超高真空下用于蒸汽化金属,例如在分子束外延系统中。这里,它们用于将金属蒸汽引入到在约  $10^{-2}$  mbar 的典型压力下产生的高密度低能量等离子中,在该压力下传输是扩散性的。因此,与其他工艺相比,LEPEVPE 是在完全不同的条件下进行的工艺。在本发明的一个实施方式中,泻流单元 300 的区域被差动抽吸 320,以取消与内部的热金属的热反应和在与淀积室连接的电子管中的扩散传输。

[0052] 在本发明的优选实施方式中,对每种蒸汽化的金属使用多于一个的泻流单元 300。每个单元可以在不同的温度下工作,据此,可以通过从一个单元切换到另一个单元而容易地允许生长速率或掺杂密度的快速改变。此外,通过改变由线圈 250 产生的磁场而获得的等离子密度的改变,能够进一步提高生长速率的动态范围。

[0053] 在本发明的另一个实施方式中,对于那些优选以气体形式添加的掺杂元素,附加气体管线 240a 用于将掺杂气体输入到淀积室。优选将这些掺杂气体,诸如用于 n 型掺杂的硅烷,稀释到非反应性气体例如氩中。通过对每种掺杂气体使用多于一个的气体管线,可以增加掺杂的动态范围。

[0054] 由于不需要任何含碳的前体气体,因此,本发明的工艺是无碳的。在优选实施方式中,该工艺也是无氢地工作的。由于无氢工艺不需要利用热退火来激活任何掺杂物,因此,本实施方式尤其适用于 p 掺杂的 GaN 层。

[0055] 由于 LEPEVPE 为等离子激活工艺,因此,它可以在比其中因外延层和衬底的不同热膨胀系数而产生拉伸应力的其它竞争的技术更低衬底温度下进行,在从生长温度冷却时,上述拉伸应力经常引起不希望的裂纹的形成。

[0056] 附录 A 在此引用并依据以下文献

[0057] 美国专利文献

- |        |               |         |                  |
|--------|---------------|---------|------------------|
| [0058] | 6,472,300     | 10/2002 | Nikolaev et al.  |
| [0059] | 6,706,119     | 3/2004  | Tsvetkov et al.  |
| [0060] | 6,818,061     | 11/2004 | Peczalski et al. |
| [0061] | 5,633,192     | 5/1997  | Moustakas et al. |
| [0062] | 6,454,855     | 9/2002  | von Kanel et al. |
| [0063] | 6,918,352     | 7/2005  | von Kanel et al. |
| [0064] | 5,580,420     | 12/1996 | Watanabe et al.  |
| [0065] | 4,368,092     | 1/1983  | Steinberg et al. |
| [0066] | 4,948,458     | 8/1990  | Ogle             |
| [0067] | 6,811,611     | 11/2004 | Johnson          |
| [0068] | 5,788,799     | 8/1998  | Steger et al.    |
| [0069] | 其它专利文献        |         |                  |
| [0070] | W02006/000846 | 1/2006  | von Kanel et al. |

[0071] 其它出版物

[0072] J. D. Brown et al., " AlGaIn/GaN HFETs fabricated on 100-mm GaN on silicon (111) substrates ", Solid-State Electronics, Vol. 46, No. 10 (October 2002) pp. 1535-1539.

[0073] S. Nakamura, " InGaIn-based laser diodes ", Annual Reviews on Material Science, Vol. 28 (1998) pp. 125-152.

[0074] S. Nakamura, " The roles of structural imperfections in InGaIn-based blue light-emitting diodes and laser diodes ", Science, Vol. 281 (14 August 1998) pp. 956-961.

[0075] G. A. Smith et al., " 341 nm emission from hydride vapor-phase epitaxy ultraviolet light-emitting diodes ", Journal of Applied Physics, Vol. 95, No. 12 (15 June 2004) pp. 8247-8251.

[0076] R. F. Davis et al., " Gallium nitride materials—progress, status, and potential roadblocks "

[0077] Proceedings of the IEEE, Vol. 90, No. 6 (June 2002) pp. 993-1004.

[0078] A. Dadgar et al., " Metalorganic chemical vapor phase epitaxy of gallium-nitride on silicon ", physica status solidi (c), Vol. 0, No. 6 (September 2003) pp. 1583-1606.

[0079] T. Wang et al., " Electron mobility exceeding 104 cm<sup>2</sup>/Vs in an AlGaIn-GaN heterostructure grown on a sapphire substrate ", Applied Physics Letters, Volume 74, No. 23 (7 June 1999) pp. 3531-3533.

[0080] J. Biasing et al., " The origin of stress reduction by low-temperature AlN interlayers ", Applied Physics Letters, Vol. 81, No. 15 (7 October 2002) pp. 2722-2724.

[0081] C. R. Elsass, " Electron transport in AlGaIn/GaN heterostructures grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy ", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 39, Part 2, No. 10B (15 October 2000) pp. L1023-L1025.

[0082] C. Rosenblad et al., " Silicon epitaxy by low-energy plasma-enhanced chemical vapor deposition ", Journal of Vacuum Science and Technology A, Vol. 16, No. 5 (Sept/Oct 1998), pp. 2785-2790.

[0083] Heung-Sik Tae et al., " Low-temperature silicon homoepitaxy by ultrahigh vacuum electron cyclotron resonance chemical vapor deposition ", Applied Physics Letters, Vol. 64, No. 8 (21 February 1994) pp. 1021-1023.

[0084] C. B. Vartuli et al., " ICl/Ar electron cyclotron resonance plasma etching of III-V nitrides ", Applied Physics Letters, Vol. 69, No. 10 (2 September 1996), pp. 1426-1428.

[0085] W. Z. Collison et al., " Studies of the low-pressure inductively-coupled plasma etching for a larger wafer using plasma modeling and Langmuir probe ", Journal of Vacuum Science and Technology A, Vol. 16, No. 1 (Jan/Feb 1998), pp. 100-107.

[0086] R. J. Shul et al., " Inductively coupled plasma etching of GaN ", Applied Physics Letters, Vol. 69,

[0087] No. 8 (19 August 1996), pp. 1119-1121.

[0088] J. Hopwood, " Review of inductively coupled plasmas for plasmaprocessing", Plasma Source Science and Technology, Vol.1, No.2 (May1992) pp. 109-116.

[0089] D. S. Green et al., " Carbon doping of GaN with CBr<sub>4</sub> in radio-frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy ", Journal of Applied Physics, Vol.95, No.12 (15 June 2004) pp. 8456-8462.

[0090] H. von Kanel, " Very high hole mobilities in modulation-doped Ge quantum wells grown by low-energy plasma enhanced chemical vapor deposition ", Applied Physics Letters, Vol.80, No.16 (22 April 2002), pp. 2922-2924.

[0091] P. Sutter et al., " Quantum transport in sputtered, epitaxial Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> heterostructures, Applied Physics Letters, Vol.67, No.26 (25 December 1995), pp. 3954-3956.

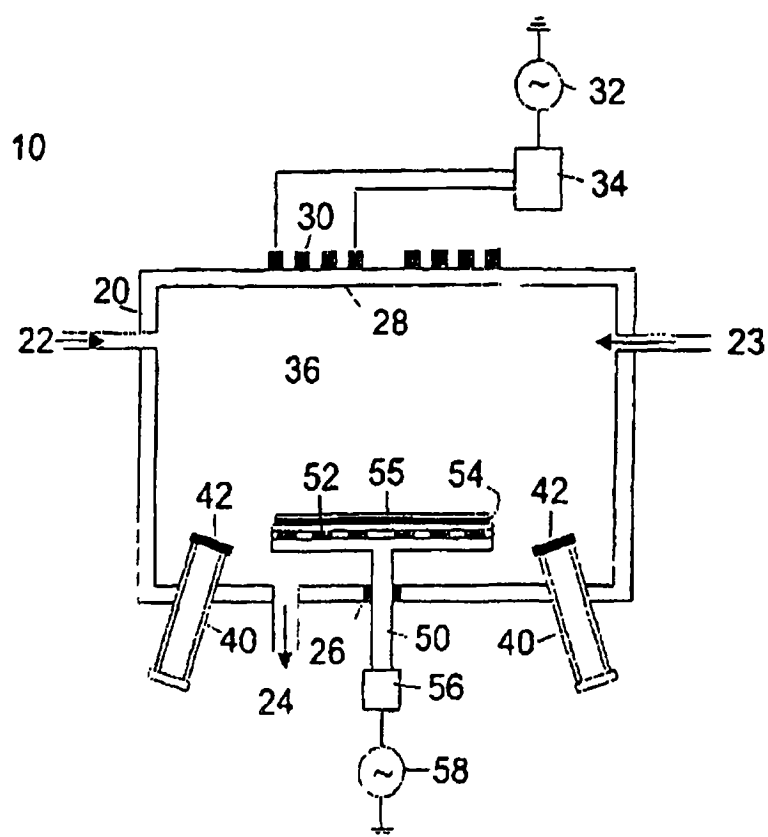


图 1

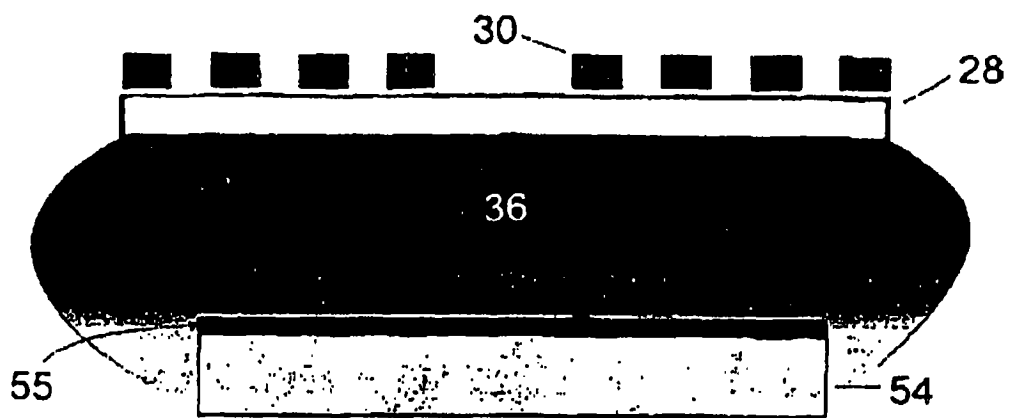


图 2





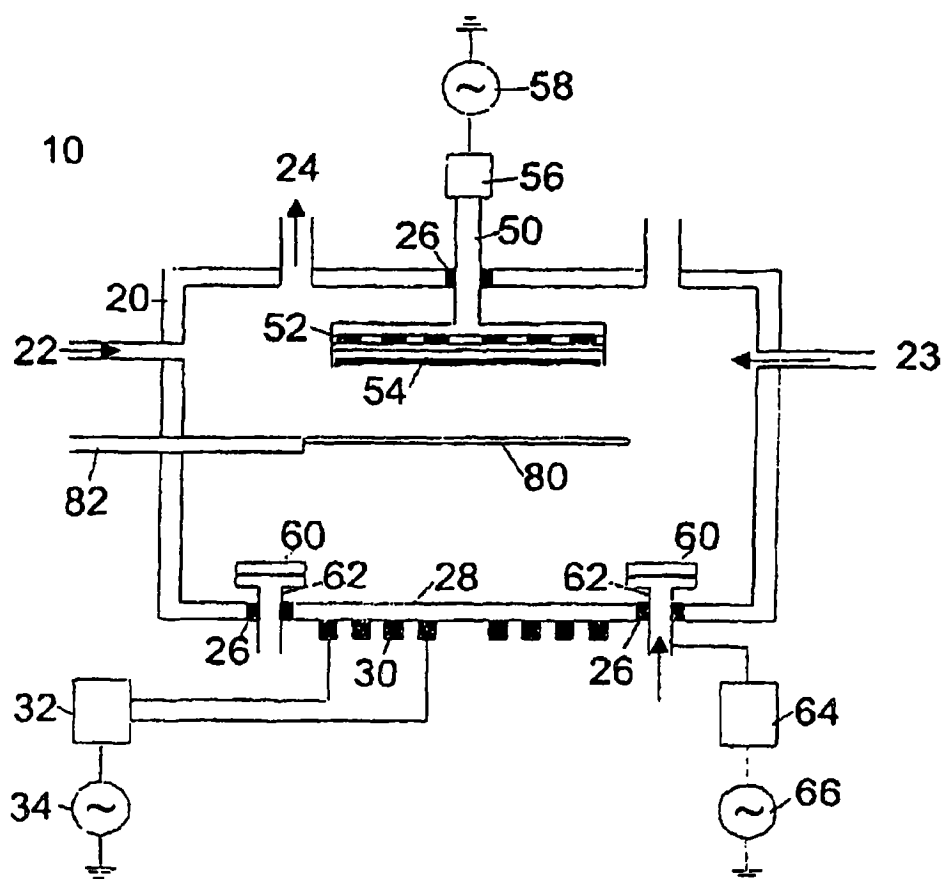


图 5

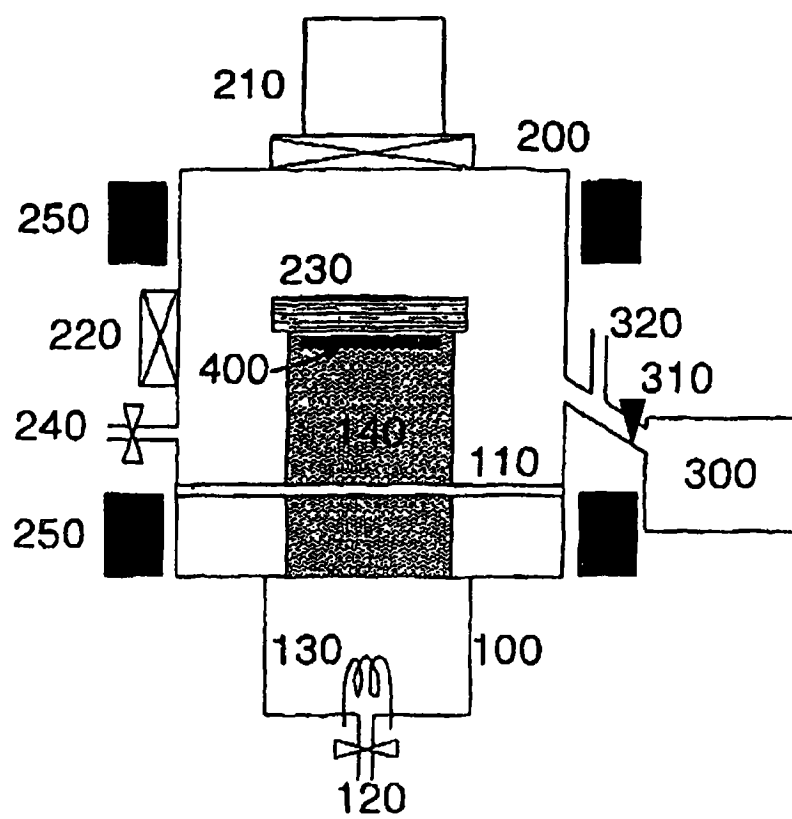


图 6