



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1877877 B

(45) 授权公告日 2010.05.12

(21) 申请号 200610087778.6

H01S 5/343(2006.01)

(22) 申请日 2006.06.06

H01S 5/00(2006.01)

(30) 优先权数据

2005-164915 2005.06.06 JP

2006-048100 2006.02.24 JP

(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 上松康二 佐藤史隆 弘田龙

中畑成二 中幡英章

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 李香兰

(56) 对比文件

US 6576533 B2, 2003.06.10, 全文.

JP 特开平 8-64791 A, 1996.03.08, 全文.

JP 特开 2005-12171 A, 2005.01.13, 全文.

JP 特开 2002-208757 A, 2002.07.26, 全文.

JP 特开 2001-257166 A, 2001.09.21, 全文.

US 6716655 B2, 2004.04.06, 全文.

CN 1533593 A, 2004.09.29, 全文.

JP 特开 2004-59363 A, 2004.02.26, 全文.

审查员 陈浩

(51) Int. Cl.

H01L 33/00(2006.01)

H01L 29/30(2006.01)

H01L 21/205(2006.01)

C30B 29/38(2006.01)

H01S 5/323(2006.01)

权利要求书 5 页 说明书 44 页 附图 28 页

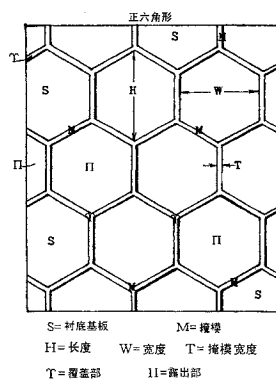
(54) 发明名称

氮化物半导体基板及其制造方法

(57) 摘要

提供物半导体基板的制造方法和基板,能够不从集结位错的部分再次释放位错,位错终结部以外的部分为低位错密度,扩展低位错的部分的面积。在衬底基板上附加覆盖部(γ)形成闭合曲线的掩模,使氮化物半导体气相生长,在露出部(Π)上形成被小面围住的凸型的小面丘,将形成露出部(Π)的轮廓线的覆盖部(γ)作为凹部,在维持露出部(Π)的小面丘和覆盖部(γ)的凹部的同时使其结晶生长,靠小面的作用向外侧驱赶位错,使其向轮廓线即覆盖部(γ)集结,在覆盖部(γ)上生成缺陷集合区域(H),在露出部(Π)上小面下形成低缺陷单晶区域(Z)。在制作成器件后,可用加热的 KOH、NaOH 溶化缺陷集合区域(H),分离成多角形芯片。

CN 1877877 B



1. 一种氮化物半导体基板,其特征是,具有表面和背面,并包括:缺陷集合区域(H),其具有宽度(T'),以具有该宽度(T')的网状重复连续设置,集合从表面向背面贯通的缺陷,所述缺陷集合区域(H)的两侧是边界(K),所述宽度(T')是所述两侧边界(K)的间隔;低缺陷单晶区域(Z),其被形成闭合曲线的缺陷集合区域(H)的边界(K)包围,为低缺陷的单晶,从表面达到背面。

2. 一种氮化物半导体基板,其特征是,具有表面和背面,并包括:缺陷集合区域(H),其具有宽度(T'),以具有该宽度(T')的网状重复连续设置,集合从表面向背面贯通的缺陷,所述缺陷集合区域(H)的两侧是边界(K),所述宽度(T')是所述两侧边界(K)的间隔;低缺陷单晶区域(Z),其被形成闭合曲线的缺陷集合区域(H)的边界(K)包围,为低缺陷的单晶,从表面达到背面;C面生长区域(Y),其位于低缺陷单晶区域(Z)的中央部,由与低缺陷单晶区域(Z)方位相同的单晶且低缺陷的将(0001)面称作C面的(0001)面生长。

3. 如权利要求1或2所述的氮化物半导体基板,其特征是:所述低缺陷单晶区域(Z)的边上两点间最大距离的范围为0.1mm~20mm,所述缺陷集合区域(H)的宽度(T')为0.003mm~0.2mm。

4. 如权利要求1所述的氮化物半导体基板,其特征是:所述低缺陷单晶区域(Z)是多角形,所述缺陷集合区域(H)是连续的多角形的网状轮廓线,被缺陷集合区域(H)分离的多个低缺陷单晶区域(Z)重复存在。

5. 如权利要求2所述的氮化物半导体基板,其特征是:所述低缺陷单晶区域(Z)是多角形,所述缺陷集合区域(H)是连续的多角形的网状轮廓线,被缺陷集合区域(H)分离的多个低缺陷单晶区域(Z)以及把(0001)面称作C面的(0001)面生长区域(Y)重复存在。

6. 如权利要求1或2所述的氮化物半导体基板,其特征是:缺陷集合区域(H),是具有与周围的低缺陷单晶区域(Z)的结晶方位相反的方位的单晶。

7. 如权利要求1或2所述的氮化物半导体基板,其特征是:缺陷集合区域(H)是多晶体。

8. 如权利要求1或2所述的氮化物半导体基板,其特征是:从多角形的低缺陷单晶区域(Z)的重心到围住低缺陷单晶区域(Z)的闭合曲线的最长距离L2和最短距离L1的比率L2/L1在5以下。

9. 如权利要求1或2所述的氮化物半导体基板,其特征是:缺陷集合区域(H)及边界(K)为正多角形状,正多角形边界(K)的边上两点间最大距离的范围为0.1mm~5mm,缺陷集合区域(H)的宽度(T)为0.01mm~0.1mm。

10. 如权利要求1或2所述的氮化物半导体基板,其特征是:缺陷集合区域(H)及边界(K)是所有内角均为120°的六角形状,六角形的边与<10-10>方向平行。

11. 如权利要求1或2所述的氮化物半导体基板,其特征是:缺陷集合区域(H)及边界(K)是所有内角均为120°的六角形状,六角形的边与<11-20>方向平行。

12. 如权利要求1或2所述的氮化物半导体基板,其特征是:缺陷集合区域(H)及边界(K)是所有内角均为90°的四角形状,四角形的两边与<10-10>方向平行或垂直。

13. 如权利要求1或2所述的氮化物半导体基板,其特征是:缺陷集合区域(H)及边界(K)是所有内角均为90°的四角形状,四角形的所有的边与<10-10>方向形成45°。

14. 如权利要求1或2所述的氮化物半导体基板,其特征是:缺陷集合区域(H)及边界

(K) 是正三角形,正三角形的所有边与 $\langle 10-10 \rangle$ 方向平行。

15. 如权利要求 1 或 2 所述的氮化物半导体基板,其特征是:氮化物半导体是 $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$,其中 x, y 满足 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, x+y \leq 1$ 。

16. 如权利要求 1 或 2 所述的氮化物半导体基板,其特征是:由低缺陷单晶区域 (Z) 的 X 射线衍射形成的 (0004) 面的峰值半值宽度在 30 秒以下。

17. 如权利要求 1 或 2 所述的氮化物半导体基板,其特征是:在低缺陷单晶区域 (Z),位错密度在 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 以下。

18. 一种氮化物半导体基板的制造方法,其特征是:在单晶衬底基板上形成具有 0.05mm ~ 0.3mm 宽的覆盖部的边上两点间最大距离的范围为 0.1mm ~ 20mm 的闭合曲线网状掩模,并使氮化物半导体晶体气相生长,在未被掩模覆盖的衬底基板露出部上形成由被闭合曲线围住的小面构成的凸型的小面丘,在不易晶体生长的所述覆盖部形成沿着闭合曲线的凹部,不埋没小面地使其结晶生长,与生长的进行一同地沿着小面倾斜面驱赶所述露出部上的晶体包含的位错而使位错向外侧的所述覆盖部上集结,在所述覆盖部上形成在两侧具有两边界 (K) 的位错积聚的缺陷集合区域 (H),在所述露出部上的小面丘的部分成为低位错的单晶即低缺陷单晶区域 (Z),缺陷集合区域 (H) 形成为多晶体或方位与低缺陷单晶区域 (Z) 反转的单晶,一边维持所述露出部上的小面丘和所述覆盖部上的凹部一边使晶体生长,使所述露出部上的小面丘的低缺陷单晶区域 (Z) 低位错化,生长包含网状的缺陷集合区域 (H) 和被网状的缺陷集合区域 (H) 包围的低缺陷单晶区域 (Z) 且具有凹凸结构的氮化物半导体晶体,切片并研磨氮化物半导体晶体。

19. 如权利要求 18 所述的氮化物半导体基板的制造方法,其特征是:在低缺陷单晶区域 (Z) 的内部不存在将 (0001) 面称作 C 面的 (0001) 面生长的晶体部分即 C 面生长区域 (Y)。

20. 如权利要求 18 所述的氮化物半导体基板的制造方法,其特征是:在低缺陷单晶区域 (Z) 的中心还存在将 (0001) 面称作 C 面的 (0001) 面生长的晶体部分即 C 面生长区域 (Y)。

21. 如权利要求 18 或 19 所述的氮化物半导体基板的制造方法,其特征是:掩模材料是 SiO_2 、Pt、W、Ti 中的任何一种。

22. 如权利要求 18 或 19 所述的氮化物半导体基板的制造方法,其特征是:衬底基板是 GaAs(111) 单晶基板、6h-SiC 单晶基板、Si(111) 单晶基板中的任何一种。

23. 如权利要求 18 所述的氮化物半导体基板的制造方法,其特征是:决定网状的所述覆盖部的形状的闭合曲线是正三角形、正方形、长方形、菱形、平行四边形、所有内角为 120 度的六角形等中的任何一种多角形。

24. 如权利要求 18 所述的氮化物半导体基板的制造方法,其特征是:决定网状的所述覆盖部的形状的闭合曲线,是正三角形、正方形、正六角形等中的任何一种,边上两点间最大距离的范围为 0.4mm ~ 2.3mm。

25. 如权利要求 18 所述的氮化物半导体基板的制造方法,其特征是:在所述露出部上生成的小面丘的小面是 $\{11-22\}$ 、 $\{10-11\}$ 、 $\{-1-122\}$ 、 $\{-1011\}$ 、 $\{11-21\}$ 、 $\{10-12\}$ 、 $\{-1-121\}$ 、 $\{-1012\}$ 中的任何一种。

26. 一种氮化物半导体基板的制造方法,其特征是:在单晶衬底基板上形成一个或多

个由具有 $50\mu\text{m} \sim 3\text{mm}$ 宽的覆盖部的边上两点间最大距离的范围为 $5\text{mm} \sim 100\text{mm}$ 的正三角形、菱形、平行四边形或等角六角形等中的任何一种多角形的闭合曲线构成的网状掩模,使氮化物半导体晶体气相生长,在未被掩模覆盖的衬底基板的露出部上形成由被闭合曲线围住的小面构成的凸型的小面丘,不易晶体生长的所述覆盖部作为沿着闭合曲线的凹部,不埋没小面地使其结晶生长,与生长的进行一同地沿着小面倾斜面驱赶所述露出部上的晶体包含的位错而使位错向外侧的所述覆盖部上集结,在所述覆盖部上形成在两侧具有边界(K)的集合了位错的缺陷集合区域(H),所述露出部上的小面丘的部分作为低位错的单晶即低缺陷单晶区域(Z),缺陷集合区域(H)形成多晶体或方位与低缺陷单晶区域(Z)反转的单晶,一边维持所述露出部上的小面丘和所述覆盖部上的凹部一边使晶体生长,使所述露出部上的小面丘的低缺陷单晶区域(Z)低位错化,在被由缺陷集合区域(H)构成的闭合曲线围住的所述露出部上,使包含低缺陷单晶区域(Z)的具有凹凸结构的氮化物半导体晶体生长,并切取在所述露出部中的多角形闭合曲线内接的缺陷极低单晶内接圆的内部的晶体,使成为不含缺陷集合区域(H)的、具有柱状的凹凸的极低缺陷单晶体,以与所述露出部的多角形包含的小面的边正交的方向的宽度为小面的半径作为 r ,以小面表面相对于(0001)面即C面的倾斜角作为 Θ ,由 $Q_c = 2r \cos \Theta$ 求出所有的小面的临界高度 Q_c ,求出针对所有小面的临界高度 Q_c 内的最大临界高度 Q_{cmax} ,并在从衬底基板和氮化物半导体晶体的边界到最大临界高度 Q_{cmax} 以上的高度 h ,平行地在2面切割具有柱状的凹凸结构的晶体,形成薄片的晶体,成为不含缺陷集合区域(H)的基板。

27. 如权利要求26所述的氮化物半导体基板的制造方法,其特征是:衬底基板是(111)面GaAs单晶,形成具有与 $\langle 11-2 \rangle$ 方向平行的边的由正三角形、菱形、平行四边形或等角六角形的闭合曲线构成的网状的所述掩模,沿着多角形的边,生成 $\{11-2n\}$ 的小面,其中 n 为正整数。

28. 如权利要求26所述的氮化物半导体基板的制造方法,其特征是:衬底基板是(111)面的GaAs单晶,形成具有与 $\langle 10-1 \rangle$ 方向平行的边的由正三角形、菱形、平行四边形或等角六角形的闭合曲线构成的网状的所述掩模,沿着多角形的边,生成 $\{10-1n\}$ 的小面,其中 n 为正整数。

29. 如权利要求26所述的氮化物半导体基板的制造方法,其特征是:衬底基板是(0001)面的GaN单晶,形成具有与 $\langle 1-100 \rangle$ 方向平行的边的由正三角形、菱形、平行四边形或等角六角形的闭合曲线构成的网状的所述掩模,沿着多角形的边,生成 $\{11-2n\}$ 的小面,其中 n 为正整数。

30. 如权利要求26所述的氮化物半导体基板的制造方法,其特征是:衬底基板是(0001)面的GaN单晶,形成具有与 $\langle 11-20 \rangle$ 方向平行的边的由正三角形、菱形、平行四边形或等角六角形的闭合曲线构成的网状的所述掩模,沿着多角形的边,生成 $\{10-1n\}$ 的小面,其中 n 为正整数。

31. 如权利要求26所述的氮化物半导体基板的制造方法,其特征是:衬底基板是(0001)面的蓝宝石单晶,形成具有与 $\langle 11-20 \rangle$ 方向平行的边的由正三角形、菱形、平行四边形或等角六角形的闭合曲线构成的网状的所述掩模,沿着多角形的边,生成 $\{11-2n\}$ 的小面,其中 n 为正整数。

32. 如权利要求26所述的氮化物半导体基板的制造方法,其特征是:衬底基板是

(0001) 面的蓝宝石单晶, 形成具有与 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向平行的边的由正三角形、菱形、平行四边形或等角六角形的闭合曲线构成的网状的所述掩模, 沿着多角形的边, 生成 $\{10\bar{1}n\}$ 的小面, 其中 n 为正整数。

33. 如权利要求 27、29 或 31 所述的氮化物半导体基板的制造方法, 其特征是: 所述掩模的闭合曲线形状是正三角形, 只有 $\{11\bar{2}n\}$ 的等价的 3 面的小面 $(11\bar{2}n)$ 、 $(\bar{2}11n)$ 、 $(1\bar{2}1n)$ 的组, 或其他等价的 3 面 $(\bar{1}\bar{2}1n)$ 、 $(2\bar{1}\bar{1}n)$ 、 $(\bar{1}2\bar{1}n)$ 的组的其中一组沿着掩模边出现, (0001) 面即 C 面消失, 其中 n 为正整数。

34. 如权利要求 28、30 或 32 所述的氮化物半导体基板的制造方法, 其特征是: 所述掩模的闭合曲线形状是正三角形, 只有 $\{1\bar{1}0n\}$ 的等价的 3 面的小面 $(1\bar{1}0n)$ 、 $(01\bar{1}n)$ 、 $(\bar{1}01n)$ 的组, 或其他等价的 3 面 $(\bar{1}10n)$ 、 $(0\bar{1}1n)$ 、 $(10\bar{1}n)$ 的组的其中一组沿着掩模边出现, (0001) 面即 C 面消失, 其中 n 为正整数。

35. 如权利要求 27、29 或 31 所述的氮化物半导体基板的制造方法, 其特征是: 所述掩模的闭合曲线形状是正三角形, 只有 $\{11\bar{2}n\}$ 的等价的 3 面的小面 $(11\bar{2}n)$ 、 $(\bar{2}11n)$ 、 $(1\bar{2}1n)$ 的组在掩模边出现, 等价的另外 3 面的小面 $(11\bar{2}n')$ 、 $(\bar{2}11n')$ 、 $(1\bar{2}1n')$ 从所述正三角形的角或作为小面和小面交差的菱线中途发生, (0001) 面即 C 面残留, 其中 n 为正整数, n' 为比 n 大的整数。

36. 如权利要求 28、30 或 32 所述的氮化物半导体基板的制造方法, 其特征是: 所述掩模的闭合曲线形状是正三角形, 只有 $\{1\bar{1}0n\}$ 的等价的 3 面的小面 $(1\bar{1}0n)$ 、 $(01\bar{1}n)$ 、 $(\bar{1}01n)$ 的组在掩模边出现, 等价的另外 3 面的小面 $(\bar{1}10n')$ 、 $(0\bar{1}1n')$ 、 $(10\bar{1}n')$ 从所述正三角形的角或作为所述小面和小面交差的菱线中途发生, (0001) 面即 C 面残留, 其中 n 为正整数, n' 为比 n 大的整数。

37. 如权利要求 27、29 或 31 所述的氮化物半导体基板的制造方法, 其特征是: 所述掩模的闭合曲线形状是平行四边形或菱形, 只有 $\{11\bar{2}n\}$ 的等价的 2 面的小面 $(11\bar{2}n)$ 、 $(\bar{2}11n)$ 和另外的等价的 2 面的小面 $(\bar{1}\bar{1}2n)$ 、 $(2\bar{1}\bar{1}n)$ 合计 4 面沿着掩模边出现, (0001) 面即 C 面消失, 其中 n 为正整数。

38. 如权利要求 28、30 或 32 所述的氮化物半导体基板的制造方法, 其特征是: 所述掩模的闭合曲线形状是平行四边形或菱形, 只有 $\{1\bar{1}0n\}$ 的等价的 2 面的小面 $(1\bar{1}0n)$ 、 $(01\bar{1}n)$ 和另外的等价的 2 面的小面 $(\bar{1}10n)$ 、 $(0\bar{1}1n)$ 合计 4 面沿着掩模边出现, (0001) 面即 C 面消失, 其中 n 为正整数。

39. 如权利要求 27、29 或 31 所述的氮化物半导体基板的制造方法, 其特征是: 所述掩模的闭合曲线形状是平行四边形或菱形, 只有 $\{11\bar{2}n\}$ 的等价的 2 面的小面 $(11\bar{2}n)$ 、 $(\bar{2}11n)$ 和另外的等价的 2 面的小面 $(\bar{1}\bar{1}2n)$ 、 $(2\bar{1}\bar{1}n)$ 沿着掩模边出现, 另外的小面 $(\bar{1}01n')$ 、 $(10\bar{1}n')$ 从所述平行四边形或菱形的角或作为所述小面和小面交差的菱线中途发生, (0001) 面即 C 面残留, 其中 n 为正整数, n' 为比 n 大的整数。

40. 如权利要求 28、30 或 32 所述的氮化物半导体基板的制造方法, 其特征是: 所述掩模的闭合曲线形状是平行四边形或菱形, 只有 $\{1\bar{1}0n\}$ 的等价的 2 面的小面 $(1\bar{1}0n)$ 、 $(01\bar{1}n)$ 和另外的等价的 2 面的小面 $(\bar{1}10n)$ 、 $(0\bar{1}1n)$ 沿着掩模边出现, 另外的小面 $(\bar{1}2\bar{1}n')$ 、 $(1\bar{2}1n')$ 从所述平行四边形或菱形的角或作为所述小面和小面交差的菱线中途发生, (0001) 面即 C 面残留, 其中 n 为正整数, n' 为比 n 大的整数。

41. 如权利要求 27、29 或 31 所述的氮化物半导体基板的制造方法,其特征是:所述掩模的闭合曲线形状是正六边形,只有 $\{11-2n\}$ 的等价的小面 $(11-2n)$ 、 $(-211n)$ 、 $(1-21n)$ 和另外的等价的小面 $(-1-12n)$ 、 $(2-1-1n)$ 、 $(-12-1n)$ 合计 6 面沿着掩模边出现, (0001) 面即 C 面消失,其中 n 为正整数。

42. 如权利要求 28、30 或 32 所述的氮化物半导体基板的制造方法,其特征是:所述掩模的闭合曲线形状是正六边形,只有 $\{1-10n\}$ 的等价的小面 $(1-10n)$ 、 $(01-1n)$ 、 $(-101n)$ 和另外的等价的小面 $(-110n)$ 、 $(0-11n)$ 、 $(10-1n)$ 合计 6 面沿着掩模边出现, (0001) 面即 C 面消失,其中 n 为正整数。

43. 如权利要求 27、29 或 31 所述的氮化物半导体基板的制造方法,其特征是:所述掩模的闭合曲线形状是等角六边形,只有 $\{11-2n\}$ 的等价的小面 $(11-2n)$ 、 $(-211n)$ 、 $(1-21n)$ 和另外的等价的小面 $(-1-12n)$ 、 $(2-1-1n)$ 、 $(-12-1n)$ 沿着掩模边出现,另外的小面 $(-101n')$ 、 $(1-10n')$ 、 $(01-1n')$ 、 $(10-1n')$ 、 $(-110n')$ 、 $(0-11n')$ 从所述等角六角形的角或所述小面和小面交差的菱线的中途发生, (0001) 面即 C 面残留,其中 n 为正整数, n' 为比 n 大的整数。

44. 如权利要求 28、30 或 32 所述的氮化物半导体基板的制造方法,其特征是:掩模的闭合曲线形状是等角六边形,只有 $\{1-10n\}$ 的等价的小面 $(1-10n)$ 、 $(01-1n)$ 、 $(-101n)$ 、和另外的等价的小面 $(-110n)$ 、 $(0-11n)$ 、 $(10-1n)$ 沿着掩模边出现,另外的小面 $(-12-1n')$ 、 $(-1-12n')$ 、 $(2-1-1n')$ 、 $(1-21n')$ 、 $(11-2n')$ 、 $(-211n')$ 从所述等角六角形的角或作为所述小面和小面交差的菱线的中途发生, (0001) 面即 C 面残留,其中 n 为正整数, n' 为比 n 大的整数。

氮化物半导体基板及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明的目的是提供一种具有规则正确地纵横分散一定形状的低缺陷单晶区域，用网状的缺陷集合区域覆盖这些低缺陷单晶区域的之间的结构的氮化物半导体基板及其制造方法。半导体基板是用于在其上制作元器件的基础元件。通常希望在整面上组成、结构都均匀相同，可是本发明提供一种虽是半导体基板，但其组成结构都可根据部位不同的、不均匀的半导体基板。此点与通常的半导体基板不同。

[0002] 所谓的氮化物半导体，指的是氮化镓 GaN、AlGaN、InGaN、AlN、InN 等。也称为 3-5 族氮化物半导体。所谓基板是在制作元件时作为衬底的基板，也称为晶片。

[0003] 采用 GaN、InGaN 的发光元件，作为蓝色 LED、蓝色 LD 开始实用化。以往的蓝色元件的基板采用蓝宝石单晶。蓝宝石能够容易生长单晶，容易得到，廉价，在物理化学上稳定，能够在其上生长 GaN、InGaN、AlGaN 薄膜。与这些氮化物的基因巧合好。适合作为蓝色发光元件的基板。因此，通过在蓝宝石基板上气相生长（MOCVD 法等）薄的 GaN、InGaN、AlGaN 等薄膜，能够制作发光元件。虽然位错密度（EPD）很多都在 10^{10}cm^{-2} 的程度，但也不因此而劣化。可大量生产使用如此的蓝色发光元件。

[0004] 但是蓝宝石无劈开性，是绝缘体。存在与氮化镓的失配大的缺陷。由于没有劈开性，所以不能自然劈开，导致成本高。在用作半导体激光器时，存在不能通过自然劈开制作谐振器的缺陷。

[0005] 即使是在是发光二极管（LED）时，由于是绝缘体，因此不能在基板的底面上形成 n 电极，需要向侧方露出 n 型 GaN 薄膜，在此处设置 n 电极，用键合丝与引线连接。还存在元件结构复杂，工序增多，元件形状变大的缺陷。

[0006] 因此，作为 GaN 系的发光元件的基板有想采用氮化镓（GaN）基板的强烈要求。可是，难制造位错密度（EPD）低的高质量的氮化镓单晶基板。即使加热 GaN，或 AlN、InN 等氮化物半导体材料，也不能形成熔液。因此，不能用切克劳斯基法或布里斯曼法制作晶体。

[0007] 能够用 MOCVD 法在蓝宝石基板（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）上制作薄的氮化镓膜。这原本是用于形成薄膜的技术。MOCVD 法用 TMG 或 TEG 等有机金属和氨（ NH_3 ）等制作 GaN 薄膜。由于原状使用位错密度高，所以为了减小位错密度，采用 ELO（Epitaxial Lateral Overgrowth）法。其是在衬底基板上形成具有多个细小的孤立窗的连续掩模 M，在其上气相生长 GaN 的方法。掩模覆盖部 γ 连续相同。未被掩模覆盖的部分称为“非覆盖部”是正确的表示，但由于在“覆盖部”和“非覆盖部”中难区别，所以未被掩模覆盖的部分在以下表示为露出部 II。由于露出部 II 在其后堆积晶体，因此并不是始终露出。由于如果按无掩模 M 的意思称为“非覆盖部”，明确与“覆盖部”区别，所以称为露出部 II。以后都采用称为“覆盖部 γ ”、“露出部 II”的区别。

[0008] 图 20 表示 ELO 的掩模 M/衬底基板 S。在衬底基板 S 的整个上面形成 SiO_2 等，通过光刻法、蚀刻形成小孔。在 ELO 中露出部 II 是小窗口。覆盖部 γ 压倒地宽大。露出部 II（窗口）面积 S_2 大大小于覆盖部 γ 面积 S_1 （ $S_1 > S_2$ ）。从露出部进行晶体生长，如果晶粒越过掩模，由于生长方向变为横向，所以位错也向横向，它们在掩模上合为一体，大大减

少位错。在来自邻接窗口的晶体合为一体后,使表面平坦。以后,以表面作为平坦 C 面,一边维持平坦的 C 面一边生长薄膜。图 21 表示 ELO 的生长情况。ELO 是以保持平坦的 C 面的方式生长的。实际上难一边保持平坦的 C 面一边生长,观察表面,如果偏离平坦就变更条件,以形成平坦面的方式不断地进行控制。

[0009] ELO 是在生长初期通过冲撞减少位错的技术,对于薄膜(厚度 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 的范围)有效。当在蓝宝石基板上用 ELO 生长 $1 \mu\text{m} \sim 4 \mu\text{m}$ 的 GaN、InGaN 薄膜,用作 LED 时,虽然位错密度在 $10^9 \sim 10^{11}\text{cm}^{-2}$ 的范围,但与蓝宝石的基因巧合好,也不会引起发光劣化。

[0010] 但是 ELO 法对于厚的晶体生长几乎不有效。即使用 ELO 法制作厚的 GaN,也从衬底基板剥离,即使不剥离位错密度过大于 $10^9 \sim 10^{11}\text{cm}^{-2}$ 。基板生长需要 ELO 法以外的新方法。

背景技术

[0011] 本申请人为制作加厚的 GaN 的低位错的基板而开创的,是应称为小面生长法的方法。该生长法也经过本申请人的多次改进达到历史性的发展。有由本申请人先前进行的 3 阶段的小面 (facet) 生长法。下面依次说明这些方法。

[0012] 专利文献 1 :特开 2001-102307 (特愿平 11-273882)

[0013] 专利文献 1 不是使 C 面生长,而是故意在多面生产小面,以不埋没小面的方式维持小面到生长结束。图 22 是衬底基板 S 的图示。不设掩模。在其上气相生长 GaN 晶体。在多种情况下在表面自然生成小面 Φ 。以往,以如果发生小面就将其除去的方式控制条件,但此处,以生产小面的方式维持小面。与以往的生长方法相反。小面 Φ 是低面指数 ((khmn) 的 k、h、m、n 称为 0、1、2 程度) 晶体面,形成凹部 (凹坑)。

[0014] 图 23 表示在表面生产小面凹坑的样子。小面集中的为六角锥、十二角锥的精制型凹坑。如此的小面凹坑大多无序地存在表面上。作为整体向 c 轴方向生长,但在小面凹坑内向小面的法线方向生长。与生长一同小面内的位错向小面交叉线集结,然后向凹坑的底部集结。在凹坑底部产生位错的线束即线状缺陷。位错是连续的丝样的线,不消失,但集结在凹坑底部。因此,其它部分成为低位错。如此,通过适当控制生长条件,分散产生凹坑。为了区别,称为分散型小面生长法。在 C 面上分散存在凹坑。位置、尺寸都参差不齐。

[0015] 由于分散 (random) 型小面生长法是缺陷 (位错) 分散存在的基板,所以存在难使用的问题。此外,由于多数位错没有被控制在凹坑底部,所以也有时与生长一同再次被分散。在分散型小面生长法中存在如此的缺陷。

[0016] 专利文献 2 :特开 2003-165799 (特愿 2002-230925)

[0017] 专利文献 2 提出,为了正确地确定小面凹坑的位置,预先在衬底基板上点状形成圆形 (点状状) 孤立的覆盖部,从其上面气相生长 GaN 的方法。图 24 表示在衬底基板 S 上设置点状孤立掩模 M 的状态。覆盖部 γ 的面积 S_1 小于露出部 Π 的面积 S_2 ($S_1 < S_2$)。这是与 ELO 法相反的关系。在小面生长法中必须 $S_1 < S_2$,与 ELO 相反。此外,在小面法中,掩模远大于 ELO 的窗口间距。如果使晶体生长,就在露出部 Π 开始晶体生长,但是覆盖部 γ 生长延迟。由于生长时间错开,所以在孤立掩模 (覆盖部 γ) 上肯定形成有底的小面凹坑。

[0018] 由于小面向法线方向生长,所以在露出部 Π 存在的位错 D 从小面的倾斜面向边界线集结,然后沿着边界,朝凹坑的底部移动。由于所有的位错都进行如此的运动,所以位错

向小面凹坑的底部集结。位错集结在凹坑底部。这是由于与生长一同视点升高,所以形成如此的状态,但也能够简单地表示为,如果将视点固定在生长界面上,位错“沿小面滑落,向小面凹坑的底部集结”。以下有时也使用如此的表示。如此,孤立掩模 M 的上方(覆盖部 γ)凹坑的底部成为位错集结的缺陷集合区域 H。与露出部 Π 上的小面的斜面接触的部分成为位错少的单晶区域。将其取名为“低缺陷单晶区域 Z”。

[0019] 位于凹坑外面的部分维持平坦的 C 面地生长。这是位错少的单晶的区域,称为 C 面生长区域 Y。同心状形成 HZY 结构。由于一边维持小面凹坑一边生长,所以在晶体生长结束时成为在表面凹凸多的坑坑洼洼的晶体。与 C 面平行地横切断(切片)该晶体,作为刮刀切割晶片。然后研磨两面,形成镜面晶片。图 26 表示晶片的平面结构,为同心的 ZHY 结构。Z、H、Y 都是从表面贯通到背面的区域。由于点状分布孤立的的小的覆盖部(掩模),所以可称为点状型小面生长法。

[0020] 在点状(dot)型小面生长法中,以点状掩模为中心产生圆锥形的凹坑。向凹坑底部吸收约束位错。不从凹坑底部的缺陷集合区域 H 二度开放一度被约束的位错。这适合点状底部附近的小面下的区域成为低位错(低缺陷单晶区域 Z)。

[0021] 但是,由于如果点状分布孤立掩模,就以其为中心形成凹坑,所以不包含在凹坑的部分(C 面生长区域 Y)的面积增大。C 面生长区域 Y 虽是单晶,但位错减少不充分。此外,C 面生长区域 Y 的电阻增高,不一定适合作为 n 型的基板。

[0022] 另外,还存在即使规则正确地分布点状,也不能用相同的条件在基板上制作很多元器件的问题。其称为点状型。在蓝宝石生长法中发明了分散型和点状型两种类型。

[0023] 专利文献 3:特开 2003-183100(特愿 2002-269387)

[0024] 专利文献 3,是在衬底基板上形成直线状平行的多个覆盖部 γ ,从其上生长 GaN。图 27 表示在衬底基板 S 上设置平行直线掩模 M 的状态。掩模 M 的覆盖部 γ 有几十根之多,但是只图示一部分。晶体生长从露出部 Π 开始。覆盖部 γ 的晶粒的形成迟缓。由于晶体生长开始时间、晶体生长速度不同,所以成为 V 型槽状的晶体生长。掩模覆盖部 γ 的面积 S_1 小于露出部 Π 的面积 S_2 ($S_1 < S_2$)。

[0025] 由于掩模覆盖部是平行的,所以小面的集结最初不造出角锥形凹坑,形成平行的 V 型槽。V 型槽的底部与覆盖部 γ (掩模 M)一致。在露出部 Π 上形成朝向相反的倾斜壁。露出部 Π 上的 V 型槽的 2 个倾斜壁是小面 Φ 。V 型槽只具有两个小面。其不同于具有 6 个或 12 个小面的点状型。

[0026] 不埋没 V 型槽地维持小面生长。由于小面向法线方向生长,所以在小面上的位错从小面上滑落,位错集结在 V 型槽的底部,在倾斜壁下生长的部分成为低位错的单晶。这是在槽底具有缺陷集合区域 H,在其两侧具有低缺陷单晶区域 Z,除低缺陷单晶区域 Z 以外在横向还具有 C 面生长区域 Y 的结构,具有 HZYHZY... 的周期性结构。由于能够直线状生长低缺陷单晶区域 Z,所以在制作元器件时方便。图 28 表示具有如此的结构的小面生长中途的晶体的状态。

[0027] 此外如果减小掩模的间距 p ,能够只用小面表面构成 V 型槽,也能够不存在 C 面生长区域 Y。这样就有掩模间距在 $p = 800 \mu\text{m}$ 以下的限制。在从 $800 \mu\text{m}$ 以上到 $2000 \mu\text{m}$ 的间距范围,在小面具有位错减少效果。但是,如果在 $p = 2000 \mu\text{m}$ 以上,位错减少效果消失。

[0028] 因此,专利文献 3 的掩模间距在 2mm 以下。而且,由于其形成平行的掩模、平行的

H、Z、Y 的平行结构,因此还存在晶片容易裂的缺陷。其由于 H、Z、Y 都是平行的,所以也称为条形。

[0029] 叙述了 3 种小面生长法。专利文献 1 的分散型无掩模 ($S1 = 0$),成为分散的凹坑配置。专利文献 2 是孤立点状的掩模 ($S1 < S2$),称为点状型,但是 H 规则正确地存在,Z 同心状存在其周围。专利文献 3 使用平行直线状掩模 ($S1 < S2$),称为条形,但是平行地具有 HZYHYZHYZH... 的重复结构。

[0030] 专利文献 3 的条形小面生长法是有用的,能够得到低位错的 GaN 基板。但是其也存在几种问题。

[0031] (1) 由于直线状排列缺陷集合区域 H,所以在与缺陷集合区域 H 垂直的方向未出现小面 Φ 。因此缺陷减少不充分。由于缺陷相对于生长面垂直地弯曲,所以在小面 Φ 未出现的地方缺陷未减少。如专利文献 2 所述,在是孤立点状掩模(点状型)时,由于形成角锥状的小面凹坑,所以在凹坑存在各种面指数的小面 Φ ,向底部集结位错 D 的力强,但是在是条形时制作 V 型槽,小面的倾向只有 2 种,使位错 D 向 V 型槽的底部集结的力不足。因此有时位错减少效果不足。

[0032] (2) 在是端面不需要镜面的芯片(LD 以外)时,需要切割等加工工序。在利用切割从晶片切下芯片时,切割对元器件带来损伤。因切割而劣化元器件。在切割等切断中,从端面混入伴随加工(金刚石或 SiC 等的硬质磨粒)的缺陷,因其增殖引起元器件劣化。

[0033] (3) 在从 3 维的箱中取出光时,单位体积的表面积越大,与外部接触的比例越高,与四角形相比三角形是有利的。在是发光元件(LED)时,端面越多光的取出量越增加。因此,对于增加光取出量,三角形优于四角形。此外有时也优选六角形的元件。难制作如此的异形的元件。

[0034] (4) 使用刃具的切割能够切出四角形,但是难切出切断方向变化的三角形或六角形。如果硬用切割切断成四角形以外的多角形,就会大量产生无用的部分。如果用切割进行四角形以外的多角形芯片的切出,不能从晶片切出多个芯片。如果能用切割以外的手段进行元件分离,也能够制作异型的元器件。

[0035] (5) 低缺陷单晶区域 Z 和缺陷集合区域 H 的合计,在专利文献 3 时,记述为必须在 2mm 以下($10 \mu\text{m} \sim 2000 \mu\text{m}$)。由于单晶区域的宽度在 2mm 以下,所以不能用于需要低位错且大面积的元器件。不管是考虑加长地取条形的长边,形成大面积,还是从电流的分布考虑,都优选接近圆形的。如果芯片一边在 2mm 以下,就不能作为大面积的元件(高亮度发光元件、功率元件等)用使用。

发明内容

[0036] 本发明的目的是解决上述问题。本发明的目的在于提供一种氮化物半导体,其能够用小面生长法更加降低位错密度,在其上形成发光元件(LED)时发光效率变得更高,在芯片分离中能够使用切割以外的方法,能够取出更大型的芯片。

[0037] 本发明,在衬底基板 S 上形成具有有限的宽度 T 的、形成闭合曲线的覆盖部 γ ,从其上小面生长氮化物半导体的晶体。先在露出部 Π 上生长晶体。在掩模覆盖部 γ 上小面生长迟缓。能够形成在覆盖部 γ 低、在露出部 Π 高的凸型的小面丘 Σ 。凸型的小面丘 Σ 的倾斜面(小面 Φ)上的位错 D 与生长一同从倾斜面(小面 Φ)滑落,集结在覆盖部 γ 上的

部分。覆盖部 γ 正上部分成为缺陷集中的缺陷集合区域 H。由于小面向法线方向生长,所以与生长一同,位于露出部 Π 上的小面部分的位错 D 从小面 Φ 滑落,陷入覆盖部 γ 上的缺陷集合区域 H,被缺陷集合区域 H 捕获、约束。

[0038] 形成在闭合曲线覆盖部 γ 上的闭合曲线缺陷集合区域 H 成为位错的集结捕获场所。一度被捕获的位错不能二度离开缺陷集合区域 H。因此,与生长在覆盖部 γ 上的缺陷集合区域 H 邻接的部分成为低位错的单晶部分。在露出部 Π 上小面生长的部分称为低缺陷单晶区域 Z。由于小面生长的低缺陷单晶区域 Z 被缺陷集合区域 H 围住,所以位错的减少显著。

[0039] 有时也根据闭合曲线的尺寸或生长条件,在低缺陷单晶区域 Z 的正中形成 C 面生长的区域 Y。将其称为 C 面生长区域 Y。C 面生长区域 Y 也是单晶、低位错,是方位与低缺陷单晶区域 Z 相同的单晶。但是 C 面生长区域 Y 的电阻高,在想制作 n 型基板时有时不优选。能够根据掩模覆盖部 γ (闭合曲线) 的尺寸或条件缩减 C 面生长区域 Y,也能够完全使其消失。

[0040] 在本发明中,由于以形成闭合曲线的方式设置缺陷集合区域 H,其包围低缺陷单晶区域 Z 的全周,从全周引出位错 D,所以能够有效地向缺陷集合区域 H 拉取、捕获、集积低缺陷单晶区域 Z 的位错 D。由于从全周面引出位错,所以被闭合曲线围住的低缺陷单晶区域 Z 成为更低的低位错。

[0041] 缺陷集合区域 H 是位错集结的区域,但在优选的条件下,成为方位朝向与其它部分 (Z 或 Y) 相反的单晶。即成为结晶反转的单晶部分。此时,在与邻接的低缺陷单晶区域 Z 的之间产生方位反转形成的晶界。方位反转晶界在低缺陷集合区域 H 内紧紧地约束位错,以不使其再次释放。

[0042] 在条件不齐备的时候,缺陷集合区域 H 成为多晶体。即使在多晶体的情况下,也能够与邻接的低缺陷单晶区域 Z 的之间形成晶界。这不是由反转形成的晶界,但不向外侧释放一度集积在缺陷集合区域 H 的位错。即在缺陷集合区域 H 和邻接的低缺陷单晶区域 Z 的之间产生明确的边界 K。其是晶界。由于晶界,一度进入缺陷集合区域 H 的位错不会再次向低缺陷单晶区域 Z 出入。

[0043] 本发明的一个特征是,缺陷集合区域 H 具有有限的宽度 T' ,缺陷集合区域 H 的两侧是边界 K、K。平行的边界 K、K 的间隔是缺陷集合区域 H 的宽度 T' 。为了向缺陷集合区域 H 提供有限的宽度 T' ,只要向最初描绘在衬底基板上的掩模覆盖部 γ (闭合曲线) 提供有限的宽度 T' 就可以。缺陷集合区域 H 的宽度 $T' < T$ 。也取决于厚度,但是 T' 与 T 具有 8 成或 9 成的比例关系。因此,能够根据掩模覆盖部 γ 的宽度 T 某种程度地确定形成在其上的缺陷集合区域 H 的宽度 T' 。

[0044] 本发明的主张是,缺陷集合区域 H、边界 K 描绘闭合曲线。如果相同单位重复出现,在制作元器件时方便。只要相同单位重复出现,也可以是使基本圆外接触的重复图形。此外,也可以是使基本椭圆外接触的重复图形。作为缺陷集合区域 H 的形状,也可以是圆、椭圆的重复。也可以是为了它们外接触而重复排列的图形。

[0045] 但是,在圆或椭圆的相同形状重复时,缺陷集合区域 H 的宽度 T' 不固定。如果是宽度 T' 也可以不固定,作为缺陷集合区域 H、边界 K 能够采用圆或椭圆。

[0046] 如果相同单位无角落地连续敷设平面,其必须以多角形作为单位。如果用相同形

状的多角形覆盖平面,多角形局限于正三角形、正方形、长方形、菱形、平行四边形、梯形、120度六角形。在本发明中,也可以将缺陷集合区域H或边界K的形状规定为正三角形、正方形、长方形、菱形、平行四边形、六角形、梯形等中的任何一种。图1~图6是预先在衬底基板上形成的网状掩模M的例子。此处也用 γ 表示覆盖部,用 Π 表示露出部。

[0047] 图1在衬底基板S上设置重复正六角形的网状掩模图形。掩模M的单位形状为六角形,表示长度W、高度U、覆盖部的宽度T等的定义。

[0048] 图2在衬底基板S上设置重复正三角形的网状掩模图形。掩模M的单位形状为三角形,由于内角为60度,所以能够无间隙地排列,重复相同的形状。表示长度W、高度U、覆盖部的宽度T等的定义。

[0049] 图3在衬底基板S上设置重复长方形的网状掩模图形。掩模M的单位形状为长方形,表示长度W、高度U、覆盖部的宽度T等的定义。

[0050] 图4在衬底基板S上设置重复长六角形的网状掩模图形。掩模M的单位形状为长六角形,表示长度W、高度U、覆盖部的宽度T等的定义。由于是内角为120度、具有2个长边和4个短边的长六角形,所以能够重复相同单位。

[0051] 图5在衬底基板S上设置重复平行四边形的网状掩模图形。掩模M的单位形状为平行四边形,表示长度W、高度U、覆盖部的宽度T等的定义。在是平行四边形时,无论角度是怎样的角度,都能够重复相同单位。

[0052] 图6在衬底基板S上设置重复梯形的网状掩模图形。掩模M的单位形状为梯形,表示长度W、高度U、覆盖部的宽度T等的定义。只要是底部相等的梯形就能够形成重复图形。即使是底部不相等的梯形,只要组合表背相反的2种梯形,也能够形成重复图形。

[0053] 由于氮化物半导体采用六方晶系,所以在是以C面作为表面的单晶的时候,在表面具有代表性的 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向(等价方向形成120度,有3个)、和 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向(等价方向形成120度,有3个)。劈开面为 $\{10\bar{1}0\}$ 。 $\{khmn\}$ 是面的集合表示、 $(khmn)$ 是面的个别表示。 $\{khmn\}$ 包括通过该晶体的对称操作能够实现的全部个别面。由于氮化物半导体没有反转对称性,所以 $\{khmn\}$ 和 $\{k\bar{h}\bar{m}\bar{n}\}$ 面是不同的面。 $\langle khmn \rangle$ 是方向的集合表示、 $[khmn]$ 是方向的个别表示。 $[khmn]$ 是 $(khmn)$ 面的外法线,长度按面间隔的倒数给出。因此,容易与 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向平行地劈开。

[0054] 也能够与 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 、 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向平行地取多角形的一个边,也能够形成某角度地从它们中取边。如果使多角形掩模方位与劈开面一致,能够沿着多角形的边劈开。但是如后述,由于本发明的基板具有不均匀性,沿着缺陷集合区域H,用加热KOH、NaOH湿法蚀刻,容易分离,所以不一定需要使劈开面与边一致。

[0055] 通过图7的俯视图、图8的纵剖面图,就设置正六角形网状掩模M的例子,说明本发明的小面生长法。由于使用网格掩模,所以为了与以前的分散型、点状、条形区别,将其称为网型。本发明的网型小面生长法,无论是图1~6中的哪种掩模都能采用,但此处以图1的正六角形掩模开始叙述。图1的掩模形成的阶段的纵剖面图相当于图8(1)。在衬底基板S上设置正六角形网状掩模。衬底基板S的上面分为露出部 Π 和覆盖部 γ 。

[0056] 如果气相生长氮化物半导体(GaN、InGaN、InN、AlN、AlGaIn),就在衬底基板S上的露出部 Π 生长晶核,从此处开始生长。不能在覆盖部 γ 上生长晶体。能够在露出部 Π 上生长六角梯形的晶体。六角梯形升高,如丘的一样。与覆盖部 γ 接触的部分成为倾斜的小面

Φ 。由于是在侧面具有小面的丘,所以称为露出部 Π 的升高小面丘 Σ 。图 7(1) 和图 8(2) 表示该状态。在小面丘 Σ 中,位错 D 朝上延伸。

[0057] 如果再进行生长,就在露出部 Π 增高小面丘 Σ 的高度。侧面的小面 Φ 扩展,顶部平坦 (C 面) 变窄。图 7(2) 表示顶部上的微小的残留 C 面的小面丘 Σ 。在覆盖部 γ 上还未生长晶体。有时残留 C 面,但也有时 C 面完全消失。优选没有 C 面。图 8(3) 表示完全消失 C 面的小面丘 Σ 。这是理想的状态。成为 6 个小面 Φ 在顶部合为一体的六角锥的小面丘 Σ 。位错 D 朝上延伸。位错 D 的上端与小面 Φ 斜交。由于按 $50^\circ \sim 60^\circ$ 的范围确定小面 Φ 的倾斜角,所以只在露出部 Π 内不比其增大。

[0058] 因此,如果再继续晶体生长,晶体也生长到覆盖部 γ 上。小面 Φ 的生长最初不是朝上,而朝成倾斜面的法线方向。位错 D 向法线方向转换方向延伸。位错 D 开始朝外延伸。图 7(3) 和图 8(4) 表示此状态。由于倾斜朝外连续的丝状的位错 D 延伸,因此不久被驱赶到覆盖部 γ 上。在覆盖部 γ 也堆积晶体,但由于位错 D 逐渐从侧方进入,所以此处能够形成位错 D 的线束。由于位错 D 不容易消失,所以连续存在。如图 8(4) 所示,成为朝上的位错,集结在覆盖部 γ 上。此处生成位错集结的缺陷集合区域 H。位错难消失或难重新发生。只按向缺陷集合区域 H 移动的程度,在露出部 Π 减少位于小面 Φ 下面的部分的位错 D。因此,露出部 Π 上小面 Φ 下的区域成为低位错。由于露出部 Π 上小面 Φ 下的区域为单晶、低位错,所以称为低缺陷单晶区域 Z。

[0059] 位错是因各种不规则性而产生的,但由于整体向 c 轴方向生长,因以 3 族和氮原子成相反关系的位错也多。由于如此的位错集结在缺陷集合区域 H,所以缺陷集合区域 H 多成为朝下具有 c 轴的单晶。因此,缺陷集合区域 H 多成为方位与其它部分相反的反转层。这是最希望的。在如此的情况下,在结晶方位反转的地方形成晶界。晶界防止一度进入缺陷集合区域 H 的位错 D 再次扩展。位错被紧紧地封闭在缺陷集合区域 H。

[0060] 在条件不齐备的时候,有时缺陷集合区域 H 成为多晶体。即使在此时,由于低缺陷单晶区域 Z 和缺陷集合区域 H 的结晶的方式不同,因此能够在边界上形成晶界。晶界存在于低缺陷单晶区域 Z 和缺陷集合区域 H 的之间。具有明确的边界 K (晶界),由此能够形成间隔两侧的明确的缺陷集合区域 H。由于具有边界 K、K,所以缺陷集合区域 H 捕获约束位错 D,不会二度释放。

[0061] 在结束晶体生长时,表面存在许多小面丘 Σ ,成为凹凸多的坑坑洼洼的晶体。图 9 是其局部纵剖面图。在表面具有小面丘 Σ ,侧面成为小面 Φ ,底部形成网状。在小面丘 Σ 的顶上残留平坦部。在晶体内部具有与小面 Φ 连接的低缺陷单晶区域 Z、与网底连接的缺陷集合区域 H、与平坦部连接的 C 面生长区域 Y。根据试样情况也有时没有 C 面生长区域 Y。

[0062] 如果横切断 (切片) 如此的富于凹凸的晶锭,就成为刮刀切割晶片。如果研磨该晶片就形成镜面晶片。图 10 表示镜面晶片的结构。在是 GaN 时,整体透明,如玻璃一样,无区别。

[0063] 肉眼看不见结构,但如果利用阴极发光 (CL),能够看见结构物。具有网状向表背延伸的缺陷集合区域 H、和以正六角形柱状向表背延伸的低缺陷单晶区域 Z。缺陷集合区域 H 和低缺陷单晶区域 Z 的之间成为边界 K。这是无 C 面生长区域 Y 的试样。

[0064] 成为缺陷集合区域 H 的基础的闭合曲线掩模覆盖部 γ 的宽度 T 规定为 0.05mm ~ 0.3mm 的范围。能够在覆盖部 γ 上形成缺陷集合区域 H,但其宽度 T' 小于覆盖部 γ 宽度

($T > T'$)。在掩模覆盖部 γ 宽度在 0.05mm ~ 0.3mm 的范围时,形成在其上的缺陷集合区域 H 的宽度 T' 在 0.03mm ~ 0.2mm 的范围。如果 T 小于 0.05mm,不能良好地在其上生长缺陷集合区域 H,在不稳定时,缺陷集合区域 H 消失。如果是 0.3mm 以上的缺陷集合区域 H,就具有低缺陷单晶区域 Z 的位错减少效果,但是由于缺陷集合区域 H 本身不能用于制作元器件,所以不太优选占用大的比率。因此将上限规定为 0.3mm。

[0065] 更优选掩模宽度 T 规定为 0.05mm ~ 0.2mm。形成在其上的缺陷集合区域 H 的宽度 T' 在 0.03mm ~ 0.1mm 的范围。这对于减小不进入元器件面积的缺陷集合区域 H,防止增加成本是有效的。

[0066] 缺陷集合区域 H、边界 K 是闭合曲线,但是从被其围住的低缺陷单晶区域 Z 的重心到闭合曲线的最长距离 L_2 和最短距离 L_1 的比率 L_2/L_1 在 5 以下。

[0067] 在将缺陷集合区域 H、边界 K 规定为长方形时,长边 / 短边的比率在 5 以下。

[0068] 在将缺陷集合区域 H、边界 K 规定为具有 60 度、120 度的内角的菱形时,由于 $L_2/L_1 = 2$,因此满足上述条件。

[0069] 如果将缺陷集合区域 H、边界 K 规定为具有 60 度、120 度的内角的平行四边形,可以说长边和短边的比值在 4.68 以下。

[0070] 在缺陷集合区域 H、边界 K 是三角形时,由于 $L_2/L_1 = 2$,所以满足规定为 5 以下的上述条件。

[0071] 在缺陷集合区域 H、边界 K 是正四角形时,由于 $L_2/L_1 = 1.4$,所以满足规定为 5 以下的上述条件。

[0072] 在缺陷集合区域 H、边界 K 是正六角形时,由于 $L_2/L_1 = 1.16$,所以满足规定为 5 以下的上述条件。

[0073] 缺陷集合区域 H 的闭合曲线边界 K 的最大直径为 0.1mm ~ 20mm。所谓最大直径,是边界 K 上的 2 点间距离的最大值。由于边界 K 在表面上是二维的闭合曲线,所以必须存在 2 点间距离的最大值。将其定义为最大直径。这也能够称为低缺陷单晶区域 Z 的最大直径。当然即使在 0.1mm 以下也能够低位错化,但是由于因缺陷集合区域 H 的宽度 T (0.05mm ~ 0.03mm) 占有相当的面积,所以如果低缺陷单晶区域 Z 的直径在 0.1mm 以下,经济上的损失大。此外,如果最大直径超过 20mm,即使减小最小边,被缺陷集合区域 H 围住的区域也过分扩展,有时不能使全部低位错化。其接近条形,出现此缺陷。

[0074] 此外,在将缺陷集合区域 H 和边界 K 规定为正多角形时,闭合曲线边界 K 的最大直径规定为 0.1mm ~ 5.0mm。

[0075] 在是分散型小面生长 (专利文献 1)、点状型小面生长法 (专利文献 2) 的时候,小面形成凹坑 (凹部、洞)。在平坦的 C 面的各处形成的凹坑 (洞) 是小面的集合,小面的倾斜以将位错捕获收入凹坑底部的方式发挥作用。

[0076] 可是,本发明的凹凸的关系是相反的。在生长面不是从开始就存在平坦的 C 面,从开始就存在的是闭合曲线即缺陷集合区域 H。缺陷集合区域 H 为高度的基准,小面形成的是从缺陷集合区域 H 向上升高的凸型的小面丘 Σ 。小面丘 Σ 的最大高度依赖于闭合曲线的广度。因此,如果扩展缺陷集合区域 H 的闭合曲线,能够增高小面丘 Σ 的最大高度。只要维持小面,就具有从小面丘 Σ 高的部分向低的部分移动位错的作用。

[0077] 因此,随着生长,轮廓线内部的位错也被拉到缺陷集合区域 H,减少位错。这与专

利文献 1、2 的凹型（凹坑、洞）的情况不同。由于凸型小面丘 Σ 向平面上突出，其向高处延伸，所以位错减少效果持续到低缺陷单晶区域 Z 的深底部。

[0078] 专利文献 3 的条形是专利文献 1、2 的凹型小面凹坑和本发明的凸型小面丘 Σ 的中间型。在是条形时，具有平行延伸的多个 V 型槽、 Λ 型脊，是既不能称为凹型也不能称为凸型的中间型。在条形时，小面在 V 型槽的两侧只各有一个，通过将其所含的位错拉入到 V 型槽的底部减少位错。由于在条的延长方向不存在缺陷集合区域 H，所以将位错拉到近前的力、封闭位错的力弱。

[0079] 如此，本发明包含在小面生长法的范畴，但是形成凸型的小面丘 Σ ，通过与生长一同从小面丘 Σ 淘汰位错，将小面生长的部分的位错集结、捕获、约束在形成周围闭合曲线的缺陷集合区域 H 内。由此，能够使小面生长部分的位错降到 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。

[0080] 本发明，具有除能够降低低缺陷单晶区域 Z 的位错外，还具有能够利用湿法蚀刻或干法蚀刻，沿着缺陷集合区域 H 分离元件的优异特征。能够不使用刀具从晶片进行芯片分离。在是六角形或三角形的芯片形状的时候，难用刀具切离芯片，但是由于能够用蚀刻分离，所以无论怎样的形状都容易分离元件。这也是本发明的显著的优点。

[0081] 由于在衬底基板上设置具有闭合曲线覆盖部 γ 的掩模后，气相生长氮化物半导体，所以在覆盖部 γ 上不形成闭合曲线地产生缺陷集合区域 H，其围住生长在露出部 Π 上的低缺陷单晶区域 Z。无论位于低缺陷单晶区域 Z 的何处，都就近存在缺陷集合区域 H。生长在露出部 Π 上的低缺陷单晶区域 Z 的位错线，与生长一同向最近的缺陷集合区域 H 一方弯曲，被拉到并吸收在该缺陷集合区域 H。由于低缺陷单晶区域 Z 被闭合曲线缺陷集合区域 H 包围，所以与条形小面生长相比，位错的降低效果大。

[0082] 缺陷集合区域 H 的部分在机械、化学、物理上弱于其它部分。这是因为缺陷集合区域 H 是包围的逆转的单晶或多晶体。无论哪种，在表面都露出 N（氮）面。在 GaN 或氮化物半导体中，Ga 面、InGa 面、Al 面等坚固，但是氮面（N 面）在化学物理上弱。低缺陷单晶区域 Z 或 C 面生长区域 Y 的表面是 Ga 面、InGa 面等 3 族元素排列的面，但缺陷集合区域 H 是氮面（N 面）。具有如此的不均匀性。

[0083] 这作为应是均匀的半导体元器件的基板，认为如缺陷一样，但同时也是长处。这是因为容易沿着缺陷集合区域 H 进行芯片分离。

[0084] 由于缺陷集合区域 H 是氮面（N 面）露出的反转单晶或多晶体，所以在化学上脆弱，能够利用湿法蚀刻干净地只除去该部分。因此，能够沿着缺陷集合区域 H 切断晶片，进行芯片分离。这是本发明的突出的特长。

[0085] 即使不进行机械切割，通过浸在适当的蚀刻液（例如加热的 KOH 等）中，也能够沿着缺陷集合区域 H 分离芯片。化学分离芯片的技术在以前的半导体技术中没有。如果是使用刀具的机械的切断，除只用直线运动切出的矩形（正方形、长方形）的芯片以外，不能良好地切出。因此，以前的所有的半导体芯片的形状都是矩形。由于能够沿着缺陷集合区域 H，利用湿法蚀刻分离芯片，所以本发明的基板无论是三角形，还是六角形，都能够容易从晶片分离具有 90° 以外的内角的芯片。

[0086] 切割分离芯片不但需要时间，而且成品率低，磨粒损伤端面，有时其引起缺陷增殖，不合适。但是由于本发明不是切割，而是通过浸在液体中进行芯片分离，所以既无切屑也无端面劣化的顾虑，是有效的芯片分离方法。

[0087] 在是发光二极管(LED)的时候,也有时端面越多越能增加光的取出量。三角形芯片的端面面积比四角形芯片大。有时六角形芯片比较好。由于本发明的基板能够利用液体蚀刻缺陷集合区域H,所以能够无切屑或无损失地切出三角形、六角形的芯片。能够制作高亮度高效率的发光二极管,是有用的发明。

[0088] 在是条形小面的时候,不能将H、Z、Y的结构的凹坑增大到2mm(2000 μ m)以上。这是因为,在V型槽的两侧小面只有2面,拉入位错的力弱。在本发明时,由于不仅在两侧,而且在前后也有缺陷集合区域H,所以拉入位错的作用被增强。因此,即使最大直径3mm~5mm的多角形,也具有位错减少效果。即使在是最大直径为20mm的六角形的时候,也具有位错减少效果。因此,可用作大型的发光元件或大型的功率器件的基板。

[0089] 在是条形小面的时候,由于具有平行的结构,所以还存在容易在平行的缺陷集合区域H产生裂纹,在湿法蚀刻中难操作的缺陷。在本发明中,由于形成错综复杂的多角形的缺陷集合区域H,因此各方向的应力增强,不易产生裂纹。

附图说明

[0090] 图1是为实行本发明的氮化物半导体生长方法而在衬底基板上设置正六角形网状的掩模的状态的衬底基板的局部的俯视图。S为衬底基板,M为掩模, Π 为露出部, γ 为覆盖部,U为正六角形掩模图形高度,W为正六角形掩模图形长度,T为掩模宽度。

[0091] 图2是为实行本发明的氮化物半导体生长方法而在衬底基板上设置正三角形网状的掩模的状态的衬底基板的局部的俯视图。S为衬底基板,M为掩模, Π 为露出部, γ 为覆盖部,U为正三角形掩模图形高度,W为正三角形掩模图形长度,T为掩模宽度。

[0092] 图3是为实行本发明的氮化物半导体生长方法而在衬底基板上设置长方形网状的掩模的状态的衬底基板的局部的俯视图。S为衬底基板,M为掩模, Π 为露出部, γ 为覆盖部。

[0093] 图4是为实行本发明的氮化物半导体生长方法而在衬底基板上设置长六角形网状的掩模的状态的衬底基板的局部的俯视图。S为衬底基板,M为掩模, Π 为露出部, γ 为覆盖部。

[0094] 图5是为实行本发明的氮化物半导体生长方法而在衬底基板上设置平行四边形网状的掩模的状态的衬底基板的局部的俯视图。S为衬底基板,M为掩模, Π 为露出部, γ 为覆盖部。

[0095] 图6是为实行本发明的氮化物半导体生长方法而在衬底基板上设置梯形网状的掩模的状态的衬底基板的局部的俯视图。S为衬底基板,M为掩模, Π 为露出部, γ 为覆盖部。

[0096] 图7是表示在衬底基板上形成正六角形网状掩模,在其上气相生长氮化物半导体晶体时的表面的晶体生长的状态的俯视图。图7(1)表示不在覆盖部 γ 进行晶体生长,在衬底基板S露出的露出部 Π 产生被小面 Φ 围住的凸晶体即小面丘 Σ 的状态。图7(2)表示被小面 Φ 围住的小面丘 Σ 再次增高,形成梯形状的状态。图7(3)是表示小面丘 Σ 增高,平坦部消失,形成六角锥,再次持续晶体生长,在覆盖部 γ 也开始晶体生长的状态的俯视图。

[0097] 图8是表示在衬底基板上形成网状掩模,在其上气相生长氮化物半导体晶体时的表面的晶体生长的状态的纵剖面图。图8(1)是在衬底基板S上设置网状掩模M的纵剖面

图。γ 为覆盖部、Π 为露出部。图 8(2) 表示在氮化物半导体气相生长的初期,不在覆盖部 γ 引起氮化物半导体晶体生长,开始在衬底基板 S 露出的露出部 Π 产生被小面 Φ 围住的凸晶体即小面丘 Σ 的状态。图 8(3) 表示被小面 Φ 围住的小面丘 Σ 再次增高,平坦部消失,形成角锥台的小面丘 Σ 的状态。图 8(4) 是表示小面丘 Σ 增高,再次持续晶体生长,在覆盖部 γ 也开始晶体生长,另外在覆盖部 γ 形成集结位错的缺陷集合区域 H,在小面丘 Σ 的局部产生低位错单晶区域 Z 的状态的俯视图。在此例中,无 C 面生长区域 Y,但是有时也在小面丘 Σ 的正中形成 C 面生长区域 Y。

[0098] 图 9 是表示按本发明的方法,在衬底基板 S 上形成正六角形掩模 M,在其上气相生长氮化物半导体晶体,在掩模覆盖部 γ 形成集结位错的缺陷集合区域 H,在露出部 Π 形成被小面 Φ 围住的角锥台的小面丘 Σ,在小面 Φ 的下面产生低位错单晶区域 Z 的状态的立体剖面图。缺陷集合区域 H 和低位错单晶区域 Z 的边界 K 是晶界。在此例中,在小面丘 Σ 的顶上存在平坦的 C 面,在其下面存在 C 面生长区域 Y。有时也不形成 C 面生长区域 Y。

[0099] 图 10 是表示按本发明的方法,在衬底基板 S 上附加正六角形掩模,生长氮化物半导体,在覆盖部 γ 上形成集结为错的缺陷集合区域 H,在露出部 Π 形成低位错单晶区域 Z,制造具有凹凸的晶体,然后切片、研磨,形成基板的状态的用 CT 看的局部结构的立体图。

[0100] 图 11 是表示为实行本发明的氮化物半导体生长方法而在衬底基板上形成正三角形掩模(图形 A~E)的状态的俯视图。只写出一个正三角形,但实际上连续设置多个同等的网状掩模。表示掩模图形的长度 W、高度 U、掩模覆盖部宽度 T 的定义。

[0101] 图 12 是表示为实行本发明的氮化物半导体生长方法而在衬底基板上以边与 $\langle 10-10 \rangle$ 、 $\langle 11-20 \rangle$ 方向平行的方式形成正四角形掩模(图形 F)的状态的俯视图。只写出一个正四角形,但实际上连续设置多个同等的网状掩模。表示掩模图形的长度 W、高度 U、掩模覆盖部宽度 T 的定义。

[0102] 图 13 是表示为实行本发明的氮化物半导体生长方法而在衬底基板上以与 $\langle 10-10 \rangle$ 、 $\langle 11-20 \rangle$ 方向形成 45 度的方式形成正四角形掩模(图形 G)的状态的俯视图。只写出一个正四角形,但实际上连续设置多个同等的网状掩模。表示掩模图形的长度 W、高度 U、掩模覆盖部宽度 T 的定义。

[0103] 图 14 是表示为实行本发明的氮化物半导体生长方法而在衬底基板上形成正六角形掩模(图形 H、I)的状态的俯视图。只写出一个正六角形,但实际上连续设置多个同等的网状掩模。表示掩模图形的长度 W、高度 U、掩模覆盖部宽度 T 的定义。

[0104] 图 15 是表示为实行本发明的氮化物半导体生长方法而在衬底基板上形成长六角形掩模(图形 J)的状态的俯视图。只写出一个长六角形,但实际上连续设置多个同等的网状掩模。表示掩模图形的长度 W、高度 U、掩模覆盖部宽度 T 的定义。

[0105] 图 16 是在衬底基板上形成正六角形网状的掩模后,生长氮化物半导体,在露出部 Π 形成由小面 Φ 构成的凸型的小面丘,生长具有凹凸的晶体的状态的立体图。在露出部 Π 上小面 Φ 下形成低位错单晶区域 Z,在露出部 Π 上的平坦的 C 面下形成 C 面生长区域 Y,在覆盖部 γ 上形成缺陷集合区域 H。

[0106] 图 17 是在按本发明的方法在衬底基板上形成正六角形掩模后,使晶体生长,在露出部 Π 生长形成六角形的低位错单晶区域 Z,在覆盖部 γ 上生长形成缺陷集合区域 H,在形成具有凹凸的晶体后,切片、研磨晶体,形成平坦的基板,然后用 CL 观察基板,表示该基板

的结构的立体图。

[0107] 图 18 是表示用本发明的小面生长方法制造的氮化物半导体的低位错单晶区域 Z 上的 X 射线衍射的 (0004) 方向的衍射强度的曲线图。横轴是角度 (秒), 纵轴是 X 射线衍射强度。得知按本发明的方法制作的氮化镓晶体的 (0004) 方向衍射线强度的 FWHM 在 30 秒以下。

[0108] 图 19 是在用本发明的小面生长方法制造的 n 型 GaN 基板上, 外延生长 n-GaN、n-Al_{0.15}Ga_{0.85}N、n-In_{0.06}Ga_{0.94}N、p-Al_{0.15}Ga_{0.85}N、p-GaN, 在 n 型 GaN 基板上形成 Ti/Al 电极, 在 p-GaN 薄膜上形成 Ni/Au 电极的发光二极管 (LED) 的纵剖面图。

[0109] 图 20 是为进行在 GaN 薄膜时常用的 ELO 法而在衬底基板上形成掩模的状态的局部立体图。在掩模 M 上覆盖部 γ 大面积连接, 存在多个小的孤立露出部 Π 。

[0110] 图 21 是为进行在 GaN 薄膜时常用的 ELO 法而在衬底基板上形成掩模, 然后在其上气相生长 GaN 的状态的局部立体图。从狭窄的露出部 Π 出来的 GaN 晶体向横向沿着掩模覆盖部 γ 扩展, 在合成一体后, 在整面上进行平坦面的 C 面生长。ELO 晶体面平坦, 不存在小面。覆盖部面积大于露出部 Π 面积。

[0111] 图 22 是本申请人最初创始的无序小面生长法的无掩模的衬底基板 S 的局部立体图。

[0112] 图 23 是表示如果用本申请人最初创始的分散小面生长法生长氮化物半导体, 就在任意位置上形成多种尺寸的小面凹坑的立体图。

[0113] 图 24 是表示在本申请人第二次考察的点状型小面生长法中, 在衬底基板 S 上点状存在孤立掩模 M 的立体图。露出部 Π 面积远大于覆盖部 γ 面积。

[0114] 图 25 是该晶体 / 衬底基板的立体图, 表示在本申请人第二次考察的点状型小面生长法中, 在衬底基板 S 上点状存在孤立掩模 M, 如果使晶体生长, 就在孤立掩模上形成在表面具有小面的角锥凹部 (小面凹坑), 小面 Φ 的下面部分成为低位错单晶区域 Z, 覆盖部 γ 的部分成为集结位错的缺陷集合区域 Z。

[0115] 图 26 是表示切片、研磨用本申请人第二次考察的点状型小面生长法生长的 GaN 晶体, 形成基板, 同心存在通过基板的 CL 清晰可见的 H、Z、Y 的基板结构的俯视图。

[0116] 图 27 是表示在本申请人第三次考察的条形小面生长法中, 在衬底基板 S 上平行设置直线状掩模 M 的立体图。露出部 Π 面积远大于覆盖部 γ 面积。

[0117] 图 28 是该晶体 / 衬底基板的立体图, 表示在本申请人第三次考察的条形小面生长法中, 在衬底基板 S 上平行设置直线状掩模 M, 如果使晶体生长, 就在直线状平行掩模 M 上形成在表面具有小面的棱型 V 型槽, 小面 Φ 的下面部分成为低位错单晶区域 Z, C 面生长的部分成为 C 面生长区域 Y, 在 V 型槽的底部覆盖部 γ 上的部分成为集结位错的缺陷集合区域 H。

[0118] 图 29 是表示切片、研磨用本申请人第三次考察的条形小面生长法生长的 GaN 晶体, 形成基板, 直线平行存在通过基板的 CL 清晰可见的 H、Z、Y 的基板结构的俯视图。

[0119] 图 30 是实施例 5 的晶体的俯视图, 表示在蓝宝石 (0001) 基板上薄薄地沉积 GaN 模板层, 制作相对于 GaN 具有与 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向平行的边 (与蓝宝石的 $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ 方向平行) 的正三角形的掩模, 在其上加厚小面生长 GaN, 在掩模上制作缺陷集合区域 H, 在掩模内部制作被沿片小面 T2、T4、T6, 中间小面 S1、S3、S5, 和 C 面围住的正三角形凸状的 GaN 单晶。

[0120] 图 31 是图 30 上的 31-31 部分的剖面图。

[0121] 图 32 是实施例 6 的晶体的俯视图,表示在 GaAs(111)A 面基板上制作相对于 GaAs 具有与 $\langle -12-1 \rangle$ 方向平行的边的菱形的掩模,在其上加厚小面生长 GaN,在掩模上制作缺陷集合区域 H,在掩模内部制作被沿片小面 T1、T3、T4、T6,中间小面 S2、F10、S5、F7,和 C 面围住的菱形凸状的 GaN 单晶。

[0122] 图 33 是图 32 上的 33-33 部分的剖面图。

[0123] 图 34 是实施例 7 的晶体的俯视图,表示在 GaN(0001)A 面基板上制作相对于 GaN 具有与 $\langle 1-100 \rangle$ 方向平行的边的正六角形的掩模,在其上加厚小面生长 GaN,在掩模上制作缺陷集合区域 H,在掩模内部制作被沿片小面 T1、T2、T3、T4、T5、T6,中间小面 F7、F8、F9、F10、F11、F12,和 C 面围住的正六角形凸状的 GaN 单晶。

[0124] 图 35 是图 34 上的 35-35 部分的剖面图。每个小面具有临界高度 Q_c ,说明怎样计算临界高度 Q_c 。

[0125] 图 36 是表示在 (0001) 面 GaN 基板上附加闭合曲线掩模,在其上加厚生长 GaN 晶体,圆切 (10-10) 面的晶片的样子、和圆切 (1-210) 面的晶片的样子说明图。

[0126] 图 37 是表示在 (0001) 面 GaN 基板对位机构上附加闭合曲线掩模,在其上加厚生长 GaN 晶体,斜切晶体,圆切 (10-12) 面晶片的样子、和圆切 (1-212) 面晶片的样子说明图。

[0127] 图中:H-缺陷集合区域,Z-低缺陷单晶区域,Y-C 面生长区域,K-边界,D-位错,M-掩模, γ -覆盖部, Π -露出部,W-掩模单位图形长度,U-掩模单位图形高度,T-掩模图形宽度,S-衬底基板,EL0-外延横向过闭合法, Φ -小面, Σ -小面丘,C面-(0001)面,T1-(11-22),T2-(12-12),T3-(-2112),T4-(-1-122),T5-(1-212),T6-(2-1-12),F7-(10-15),F8-(01-15),F9-(-1105),F10-(-1015),F11-(0-115),F12-(1-105), Q_c -临界高度($2r/\sin 2\Theta$),S1-(11-25),S2-(-12-15),S3-(-2115),S4-(-1-125),S5-(1-215),S6-(2-1-15)。

具体实施方式

[0128] [氮化物半导体基板制造方法]

[0129] 准备衬底基板。能够以 GaAs(111)A 面基板、SiC 单晶基板、尖晶石单晶基板、Si 单晶基板、蓝宝石单晶基板等作为衬底基板。

[0130] 在衬底基板上形成具有宽度 T 并具有闭合曲线覆盖的网状的掩模。由于是网状,所以覆盖部 γ 连续成为一体。而且,覆盖部 γ 面积 S_1 小于露出部 Π 面积 S_2 ,为 $S_1 < S_2$ 。此关系是在小面生长法中必须成立的关系。EL0 是 $S_1 > S_2$,关系相反。

[0131] 掩模材料是 SiO_2 、SiN、Pt、W、Ti 等,但最好的是 SiO_2 。如果将掩模规定为 SiO_2 ,生长露出部 Π 上的缺陷集合区域 H 多成为反转单晶(方位与 Z 和 Y 逆转的单晶)。即使是 Pt、W 等金属的掩模,也能够覆盖部 γ 上制作缺陷集合区域 H,但多成为多晶体。即使是多晶体的缺陷集合区域 H,也形成晶界的边界 K,但在减少、捕获位错的作用的方面,反转单晶的缺陷集合区域 H 最大。因此 SiO_2 最好。对于 SiN,缺陷集合区域 H 消失,不是太好的掩模。尽管如此,也具有减少低位错单晶区域 Z 的位错的效果。

[0132] 因此,作为掩模的适用性,为 $\text{SiO}_2 > \text{W} > \text{Pt} > \text{SiN}$ 的顺序。掩模通过溅射、蒸镀

等形成,通过光刻法、蚀刻形成所要求的图形。

[0133] 掩模厚度在 20nm ~ 500nm 的范围。最好是在 50nm ~ 100nm 的范围。掩模厚度的薄厚不太影响晶体品质。

[0134] 覆盖部 γ 必须是闭合曲线。如果连接就形成网状。假设是将覆盖部 γ 的形状形成网状,重复相同图形的网格结构,局限于正三角形、正方形、长方形、120 度内的六角形。覆盖部 γ 宽度 T 为 0.03mm ~ 0.2mm。更优选宽度 T 为 0.05mm ~ 0.2mm。

[0135] 氮化物半导体的生长为 2 阶段生长,分为低温缓冲层形成和高温厚膜层形成。为了缓和与衬底基板的不和谐,首先制作薄的缓冲层。其是薄的层,在 50nm ~ 150nm 的范围。然后,气相生长 1mm ~ 5mm 厚的氮化物半导体膜。

[0136] 气相生长法,能够采用 HVPE 法、MOCVD 法、MOC 法、升华法等。下面就 GaN 进行说明。在采用 InGa_N、AlGa_N 等时,原料虽稍有不同,但仍能用大致相同的方法生长。

[0137] [HVPE 法(高干燥气相生长法)]

[0138] 作为 Ga 原料采用金属 Ga。氮原料是氨。在热壁型的反应炉的下方具有基座。在基座的上放置、加热衬底基板。在反应炉的上方具有 Ga 舟皿(Ga 贮槽),加热放置熔液。从上方向熔液吹喷氢气 +HCl 气体,生成 GaCl。其与氢气一同向下方流动,在加热的衬底基板的附近与氨反应,生长 GaN,其堆积在衬底基板上。其是具有成长速度快的长处,适合厚膜形成的方法。此外还具有难混入碳的优点。

[0139] [MOCVD 法(有机金属 CVD 法)]

[0140] 该方法是作为 GaN 薄膜生长法最普遍采用的方法。在热壁型的反应炉中,以氢作为载流子气体,向加热的衬底基板吹喷 TMG(三甲基镓)、TEG(三乙基镓)等 Ga 有机金属、和氨气。GaN 作为反应生成物堆积在衬底基板上。其是生长速度慢、膜厚容易控制,面向薄膜形成的方法。在是含有 In 或 Al 的氮化物半导体的时候,作为原料采用 TMI(三甲基镓)、TMA(三甲基铝)等。

[0141] [MOC 法(有机金属氯化物气相生长法)]

[0142] 作为 Ga 原料采用 TMG 等有机金属。作为氮原料采用氨。这与 MOCVD 法相同,但是不直接使 TMG 和氨反应。在热壁型的反应炉中,首先使 TMG 和 HCl 反应,生成 GaCl。通过使 GaCl 和氨反应生成 GaN,并将其堆积在衬底基板上。

[0143] [升华法]

[0144] 该方法以多晶体的 GaN 作为原料。在反应炉中,在区别原料的多晶体 GaN 和衬底基板的地方,加热多晶体 GaN,在多晶体和衬底基板的之间形成温度梯度。多晶体气化、移动,在衬底基板上堆积 GaN 薄膜。

[0145] 利用如此的方法的任何一种都能够进行本发明。

[0146] 在露出部 II (S2) 形成孤立的晶核,先在露出部 II 开始晶体生长。晶核通过相互接触结合在一起,形成膜。成为含有许多位错的膜。位错随着生长如丝一样向生长方向延伸,不容易消灭。由于与 ELO 相比露出部 II 宽大,所以要埋尽露出部 II (S2) 需要时间。在覆盖部 γ 不易开始晶体生长。因此,在露出部 II 产生晶体的丘。

[0147] 晶体丘的侧面是低面指数的小面。因此将该晶体丘称为小面丘 Σ 。在衬底基板是具有 3 次对称性的单晶的时候,GaN 等开始向 c 轴方向生长。只要平坦表面就成为 C 面,但不是全部平坦,在侧面产生小面。

[0148] 向 c 轴方向的生长时经常出现的小面是 {10-11}、{10-12}、{11-22}、{11-21} 等。小面扩展,角锥梯形的小面丘 Σ 逐渐接近角锥。在小面的正下面连续生长的部分成为单晶,逐渐成为低位错。不是从开始就是低位错,而是随着生长位错减少。因此称为低位错单晶区域 Z。

[0149] 只要小面丘 Σ 完全达到角锥就可以,但也不一定达到。残留在中心的台地维持 C 面地生长。将该部分称为 C 面生长区域 Y。如果在露出部 Π 进行晶体生长,达到足够的高度,就也开始在掩模覆盖部 γ 上晶体生长。其也有时是反转层(晶体方位与其它部分相反的单晶),也有时是多晶体。依掩模材料或成长条件而定。

[0150] 其后,继续晶体生长,但形成露出部 Π 上的小面丘 Σ 高,覆盖部 γ 上的小面丘 Σ 低的状态。网状的低地和网格内的高地以大致相同的速度增加厚度。因此,一边维持小面丘 Σ 的形状一边继续生长。如果将 a 轴长度设为 a、将 c 轴长度设为 c,相对于 {11-22} 小面的水平面(C面)的倾斜角为 $\cot^{-1}(a/c)$ 。相对于 {1-101} 小面的水平面(C面)的倾斜角为 $\cot^{-1}(3^{1/2}a/2c)$ 。由于这些是相当大的角度,在 $50^\circ \sim 60^\circ$ 的范围,因此形成相当急倾斜的小面丘 Σ 。

[0151] 贯通位错不消灭地与生长一同向生长方向延伸。在本发明时产生凸型小面丘 Σ 。由于凸型的倾斜的生长是倾斜面的法线的方向的生长,所以位错也向法线的方向延伸。由于是凸型小面丘 Σ ,所以法线朝外侧。位错也朝外延长。与生长一同向外侧驱出位错。不久位错滑落到小面丘 Σ 的末端。然后被吸入形成轮廓线的缺陷集合区域 H 中。由于缺陷集合区域 H 作为边界 K 具有晶界,所以一度吸入的位错不会再次出去。位于小面丘 Σ 的贯通位错从端部的位错依次沿小面滑落,集结在轮廓线即缺陷集合区域 H。

[0152] 为什么位错无矛盾地进入缺陷集合区域 H? 引起多少的疑问。位错有各式各样的位错,但是多是原子排列与周围反转的位错,由于如果其到达缺陷集合区域 H,原状集合,就形成反转层,所以无矛盾地被本来是反转层的缺陷集合区域 H 吸收。

[0153] 通过小面表面将位错驱赶到周边部的作用,与露出部的晶体形成薄膜,成为角锥台,形成小面同时开始。因此,认为无论在露出部的哪个部位位错的减少都相同,但并非如此。在露出部的中央部位错不增殖,只向左右移动,因此只减少位错。在露出部的中间部,由于位错沿小面滑落,滑向缺陷集合区域 H,所以位错减少,但是由于从上面滑落补充新的位错,所以位错不怎么减少。因此,虽然远离缺陷集合区域 H,但是在露出部的中央位错最低。中间部、周边部接近吸入位错的缺陷集合区域 H,但是由于从上面逐渐传来新的位错,因此不易达到低位错。按所说的理由,露出部的位错在中央部变得更低,在中间部、周边部变得更高。

[0154] 此外,也可以根据生长厚度变化位错密度。因为缺陷集合区域 H 与生长一同变质。有时根据掩模的宽度、掩模材质,随着生长进行缺陷集合区域 H 从反转层变化为多晶层。此外,有时缺陷集合区域 H 本体也消失。如果形成网状轮廓线的缺陷集合区域 H 消失,就失去其以后吸收捕获位错的力。如果缺陷集合区域 H 消灭,有时该部分的高度增高,小面的角度减小,小面消失。缺陷集合区域 H 的位错的捕获约束作用消失。因此,以后露出部上的晶体的位错不会减少,反而增加。

[0155] 如此生长的晶体是小面丘 Σ 存在于网格中的具有凹凸的晶体。图 16 是其简要立体图。小面丘 Σ 的斜面是低位错单晶区域 Z。顶面是 C 面生长区域 Y。低地的网是缺陷集

合区域 H。

[0156] 有凹凸就不能成为基板。切断（切片）成适当的厚度，然后作为刮刀切割晶片研磨，形成镜面晶片。

[0157] 镜面晶片如玻璃一样透明，用肉眼看不见网格结构。但是如果利用阴极发光（CL）法看，能够看见结构物。图 17 表示该结构。具有正六角形网状的缺陷集合区域 H，和被其围住的低位错单晶区域 Z。在低位错单晶区域 Z 的中心具有 C 面生长区域 Y。也有时没有 C 面生长区域 Y。

[0158] 位错密度的测定方法如下。将磷酸（ H_3PO_4 ）和硫酸（ H_2SO_4 ）的混合溶液加热到 $240^\circ C \sim 280^\circ C$ ，浸入 GaN/ 衬底基板。在试样表面的缺陷部分产生蚀刻凹坑。采用标准间隙微分干涉显微镜，计算一定面积内的蚀刻凹坑，求出蚀刻凹坑密度。

[0159] [芯片分离]

[0160] 在如此制作的半导体晶片上，用 MOCVD 法制作通常的 AlGaInN 系的 LED 结构，如果浸入氢氧化钠水溶液（NaOH :1 规定以上的浓度），只蚀刻缺陷集合区域 H，能只分离低位错单晶区域 Z+C 面生长区域 Y（都是低缺陷区域）。并且通过阴极发光（CL）评价，确认在用 MOCVD 法制作的活性层未增殖缺陷。

[0161] 同样，确认用氢氧化钾水溶液（KOH :1 规定以上的浓度）也能分离。尤其，如果将水溶液的温度规定在 $50^\circ C$ 以上，蚀刻速度就能加快。

[0162] 不仅湿法蚀刻，确认用干法蚀刻也能够分离。将准备的晶片再次放置在 HVPE 炉上，如果用氯化氢气处理，得知具有能够有选择地只蚀刻缺陷集合区域 H 的条件。适合的温度条件是从温度 $700^\circ C$ 到 $900^\circ C$ 。该温度与 $1050^\circ C$ 的生长温度相比是低温，是非常适合的。

[0163] 在干法蚀刻中，通常附加掩模，在保护了其它部分后，蚀刻掩模露出部，但如果采用该晶片，由于坯料本身具有选择性，所以不需要覆盖掩模或除去掩模。由于只蚀刻缺陷集合区域 H，所以容易沿着蚀刻部分进行芯片分离。

[0164] [可降低缺陷的理由]

[0165] 本发明与专利文献 3 的不同点在于，不是以 1 维的直线状而是以 2 维的多角形状配置该缺陷集合区域 H。通过如此配置缺陷集合区域 H，C 面生长区域 Y 减小，与条状配置时相比能够更加减少缺陷。其理由如以下所示。

[0166] 由于称为 C 面生长区域 Y 的，是在表面具有（0001）面（C 面）地生长出来的面，所以在出现小面表面地生长时，缺陷（位错）弯曲的效果几乎不发挥作用。在专利文献 3 的条形小面生长法中，即使调整生长的条件，尽量减小（0001）面，也必然出现 C 面生长区域 Y。

[0167] 其原因，是因为在表面被小面面围住的状态下，顶端呈非常尖的状态，在能量上不稳定。因此，无论怎样控制生长条件，都存在在上面只具有（0001）面生长的区域。C 面生长部分的缺陷可向低位错单晶区域 Z 移动。因此，如专利文献 3，在设置直线状一维缺陷集合区域 H 的图形中，直线状存在 C 面生长区域 Y，低位错单晶区域 Z 的缺陷的减少具有界限，不易达到 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 以下。

[0168] 可是如本发明，如果形成闭合曲线（优选以多角形状）地 2 维配置缺陷集合区域 H，与直线状配置缺陷集合区域 H 时相比，C 面生长区域 Y 减小。因此，被以多角形状配置的缺陷集合区域 H 围住的低位错单晶区域 Z 的缺陷密度，与直线状配置缺陷集合区域 H 时相比，能够以 1/10 的程度减小。低位错单晶区域 Z 的缺陷密度下降到 $1 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 。在条件更

好时,有时可进一步下降到 $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 。

[0169] 另外,在闭合曲线的形状,在是由圆形组合直线的形状(多角形)的情况下,尤其是在组合考虑衬底晶体的对称性的直线的形状的情况下(如果是六方晶的(0001)面,为三角形、菱形、梯形、六角形等),出现良好的小面表面,缺陷降低的效果高。

[0170] [可大面积的理由]

[0171] 由于生长采用气相(气体)反应,所以在气体不进入的区域不会引起生长。由于生长中出现的小面表面确定为大约 45° ,所以在直线状配置缺陷集合区域 H 的结构(专利文献 3:条形)中,表面的凹凸(槽深度)由图形的凹坑尺寸决定。例如在最大 2mm 的凹坑中,如果将小面的角度假设为 45° ,从最表面到谷底的深度接近大约 1mm。由于谷在晶片上出现在一个方向,所以对于在晶片中央部原料气体不进入,气体不泄漏等均匀的晶体生长,成为不良条件。

[0172] 但是,如本发明,如果以多角形配置缺陷集合区域 H,最大高度与直线状配置时相同,但由于气体跑气的方向存在于所有方向,因此即使高低差在 1mm 以上,也能无问题地生长。确认实际上即使是宽 5mm、高低差大约 2.5mm 的试样也能在面内大致均匀地生长。

[0173] [应用例]

[0174] 如果如此制造大面积(最大 20mm^2)、具有低缺陷(最小在 $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 以下)的氮化物半导体晶片,就可按以下用途制造更高品质的元件。

[0175] 发光元件(发光二极管、半导体激光器)、电子元件(整流器、双极性晶体管、场效应晶体管、HEMT)、半导体传感器(温度传感器、压力传感器、放射传感器、可视-紫外光检器)、SAW 器件、加速度传感器、MEMS 部件、压电振动子、谐振器、压电调节器

[0176] 其中在发光元件中,发现在注入高电流密度时($1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5 \text{A/cm}^2$),与缺陷密度 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 时相比,由本发明的基板制作的元器件具有几十~几百倍的使用寿命。作为氮化物系发光元件的劣化原因,如下:

[0177] (1) 活性层中的缺陷的增殖;

[0178] (2) 杂质元素通过缺陷的扩散等。

[0179] 本发明认为,通过采用本来缺陷少的晶片,能够大幅度抑制贯通活性层的缺陷,由此能够实现长寿命化。

[0180] 对于电子元件,尤其在高电压、大电流下具有效果。认为该元器件,由于担心缺陷成为电流的泄漏通路,所以缺陷密度与 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 时相比提高了还耐压特性。

[0181] 由于泄漏通路的存在对传感器也有重大的影响(成为喷嘴的部分),因此可根据本发明能够制作高灵敏度的传感器。

[0182] [实施例 1]

[0183] [实施例 1(蓝宝石模板衬底基板:图形·试样 A~J,图 11~15)]

[0184] 作为衬底基板,采用利用 MOCVD 法堆积 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 范围的 GaN 薄膜的直径 2 英寸的蓝宝石基板。将其称为蓝宝石模板。在蓝宝石模板上,通过溅射堆积 100nm 厚的 SiO_2 膜。通过通常的光刻法和蚀刻,制作 SiO_2 的掩模图形。因此,此处的结构为从上依次是 $\text{SiO}_2/\text{GaN}/$ 蓝宝石。图 11~图 15 表示图形的一个单位。这些图中只描绘一个单位,但实际上纵横尺寸形状相同的单位不交叉地重复。

[0185] [1. 图形 A~E(正三角形的重复图形,图 11)]

[0186] 图 11 是正三角形的掩模图形。其只图示一个图形,但实际上是无间隙地纵横排列相同的正三角形的重复图形。一边与 $\langle 10-10 \rangle$ 方向平行。由于 GaN 是具有三次对称性的六方晶系的单晶,所以等价的方向存在于 120° 的方向。因此,正三角形的边全部与 $\langle 10-10 \rangle$ 平行。方向的个别表现用中括号 [...] 表示,集合表现用角 $\langle \dots \rangle$ 表示。因此,上面的 3 边应与分别不同的 $[10-10]$ 、 $[01-10]$ 、 $[-1100]$ 方向平行。集合表现的 $\langle 10-10 \rangle$ 、 $\langle 01-10 \rangle$ 、 $\langle -1100 \rangle$ 方向包含全部上面的 3 个方向,表示相同的方向。

[0187] 如果在蓝宝石 C 面上生长 GaN,还仍以 C 面为表面生长晶体,但是晶体主轴旋转 90° 。与蓝宝石的 $[11-20]$ 方向平行的 GaN 方向为 $[10-10]$ 。在图 11 ~ 图 15 中,包含如此的情况,按 GaN 的结晶方位表现。

[0188] 用 W 表示图形的正三角形的一边的长度,用 U 表示高度。用 T 表示覆盖部 γ 的宽度。T 宽度的部分是 SiO_2 的覆盖部 γ 。内侧的正三角形部分是衬底基板 (GaN/ 蓝宝石) 露出的露出部。虽是正三角形,但通过变化尺寸制作了 6 种掩模图形。将各图形规定为图形 A、B、C、D、E。

[0189]	U(边)	W(高度)	T(宽度)
[0190] 图形 A	0.35mm	0.4mm	0.002mm
[0191] 图形 B	0.35mm	0.4mm	0.05mm
[0192] 图形 C	0.9mm	1mm	0.1mm
[0193] 图形 D	4.4mm	5mm	0.1mm
[0194] 图形 E	4.4mm	5mm	0.3mm

[0195] 这是 SiO_2 的覆盖部 γ 的尺寸。将在图形 A ~ E 上生长 GaN 晶体的试样作为试样 A ~ E。在覆盖部 γ 上形成缺陷集合区域 H。在露出部上主要生长低位错单晶区域 Z。有时也在中央部形成稍小的 C 面生长区域 Y。检查缺陷集合区域 H 是反转层,还是多晶体层,或是否消失,及检查在露出部晶体的端部和中央的位错密度。其结果示于表 1。这在叙述了晶体生长方法或位错密度测定方法后,按每个试样说明。

[0196] [2. 图形 F(正四边形的重复图形,图 12)]

[0197] 如图 12 所示,用 F 表示重复设计正方形覆盖部 γ 的图形。将一边 U 规定为 $\langle 10-10 \rangle$ 方向的长度。另一边 W 与 $\langle 11-20 \rangle$ 方向平行。图形 F 的尺寸如下。

[0198]	W	U	T
[0199] 图形 F	1mm	1mm	0.05mm

[0200] 这是按覆盖部 γ 的尺寸在覆盖部 γ 上形成缺陷集合区域 H。被覆盖部 γ 围住的内部的 $0.9\text{mm} \times 0.9\text{mm}$ 的正方形是露出部。在露出部上形成低位错单晶区域 Z。有时也形成 C 面生长区域 Y。

[0201] [3. 图形 G(菱形(正四角形)的重复图形,图 13)]

[0202] 如图 13 所示,用 G 表示重复设计菱形覆盖部 γ 的图形。由于是角度 90° 的菱形,所以是正方形,但是形成既不与 $\langle 10-10 \rangle$ 方向平行也不与 $\langle \dots \rangle$ 方向平行的,呈 45° 角度的图形。因此可以说是菱形。此时尺寸的定义与前面所述稍有不同。用 W 表示 $\langle 11-20 \rangle$ 方向的对角线长。用 U 表示 $\langle 10-10 \rangle$ 方向的对角线长。因此,1 边是在其中承以 $\cos 45^\circ$ 的边。图形 G 的尺寸如下。

[0203]	W	U	T
--------	---	---	---

[0204] 图形 G 1mm 1mm 0.05mm

[0205] 这是按覆盖部 γ 的尺寸在覆盖部 γ 上形成缺陷集合区域 H。覆盖部 γ 的外侧的尺寸为 0.707mm \times 0.707mm。被覆盖部 γ 围住的内部的 0.697mm \times 0.697mm 的正方形是露出部。在露出部上形成低位错单晶区域 Z。有时也形成 C 面生长区域 Y。

[0206] [4. 图形 H、I(正六角形的重复图形,图 14)]

[0207] 如图 14 所示,用 H、I 表示重复设计正六角形覆盖部 γ 的图形。由于是正六角形,因此也能够按边的长度表示尺寸,但是此处用 H 表示直径(对角线)的长度,用 W 表示平行对边的距离。宽度用 T 表示,与上面相同。图形 H、I 的尺寸如下。

[0208] W U T

[0209] 图形 H 0.1mm 0.09mm 0.05mm

[0210] 图形 I 2mm 2.3mm 0.05mm

[0211] 这是按覆盖部 γ 的尺寸在覆盖部 γ 上形成缺陷集合区域 H。被覆盖部 γ 围住的内部正六角形是露出部。在露出部上形成低位错单晶区域 Z。有时也形成 C 面生长区域 Y。图形 H、I 都是重复正六角形的图形,但是图形 I 是 20 倍大的图形。

[0212] [5. 图形 J(不等六角形的重复图形,图 15)]

[0213] 如图 15 所示,用 J 表示重复设计不等六角形覆盖部 γ 的图形。具有 120° 的内角,4 边短,平行 2 边长。长边与 <10-10> 方向平行。用 U 表示长的一方的直径,用 W 表示短的一方的直径。图形 J 的尺寸如下。

[0214] W U T

[0215] 图形 J 0.4mm 20mm 0.05mm

[0216] 这是按覆盖部 γ 的尺寸在覆盖部 γ 上形成缺陷集合区域 H。被覆盖部 γ 围住的内部的不等六角形是露出部。在露出部上形成低位错单晶区域 Z。有时也形成 C 面生长区域 Y。

[0217] GaN 晶体的生长采用 MOCVD 法或 HVPE 法。此处主要采用 HVPE 法进行。在纵长的热壁型炉的中央部设置电阻加热基座,在上方设置 Ga 贮槽,从上方导入氢气 +HCl、氢 + 氨气。在基座上放置形成刚才的掩模的衬底基板(SiO₂/GaN/蓝宝石),并加热到 1000°C 以上。将 Ga 贮槽的金属 Ga 加热到 800°C 以上,形成 Ga 熔液,向此处吹喷氢气 +HCl,生成 GaCl。GaCl 气体向下方流动,由于向此处吹入与基座上的衬底基板接触的氨气(H₂+NH₃),所以 GaCl 和氨反应,生成 GaN,其堆积在衬底基板上。

[0218] 图形(pattern)A 的生长条件

[0219] MOCVD 法

[0220] 基板温度 = 1030°C

[0221] NH₃/Ga = 2000

[0222] 生长时间 = 30 小时

[0223] 图形 B ~ J 的生长条件

[0224] HVPE 法

[0225] Ga 贮槽温度 = 800°C

[0226] 基板温度 = 1050°C

[0227] NH₃ 分压 2.5 \times 10⁻²atm(2.5kPa)

[0228] HCl 分压 0.02atm

[0229] 切片、研磨使 GaN 生长到 5mm 厚的试样,加工成晶片。将在图形 A ~ J 的掩模上形成 GaN 薄膜的试样称为样品 A ~ J。即,使图形名和样品名一致。显微镜观察晶片的表面,计算蚀刻凹坑数。在研磨面的原状下未出现蚀刻凹坑。

[0230] 将磷酸和硫酸的混合溶液加热到 240℃ ~ 280℃,浸入 GaN/ 衬底基板的试样。于是,在表面的缺陷部分产生蚀刻凹坑。采用标准间隙微分干涉显微镜,计算 0.1mm×0.1mm 的范围内的凹坑数。可计数的凹坑数的下限为 100000 个/cm²,上限为 10⁸cm⁻²。表 1 示出试样标号 A ~ W 和其掩模形状、尺寸、每生长厚度 (0.1mm、0.5mm、1mm、2mm、5mm) 的露出部 II 的端部和中央部的位错密度 (EPD)。

域 H 的发生。可能是因为图形 A 的覆盖部 γ 宽度为 $T = 0.002\text{mm}$, 过窄。HVPE 法的特长是生长快。但是如果过快, 小的覆盖部 γ 可能很快被 GaN 晶体埋没。因此, 不可能在 $2\mu\text{m}$ 左右的宽度 T 的区域产生缺陷集合区域 H。要在窄宽度 T 的覆盖部 γ 上生成缺陷集合区域 H, 必须某种程度地减慢生长速度。因此, 关于图形 A, 使用生长速度慢的 MOCVD 法生长, 研究了是否可形成缺陷集合区域 H。其结果表面, 如表 1 试样 A 栏所示, 如图形 A, 即使是细的覆盖部 γ 宽度的图形, 通过减慢生长速度, 也能够形成缺陷集合区域 H。

[0234] 在晶体厚度为 0.1mm 时, 缺陷集合区域 H 是反转层 (晶体方位与其它部分 Z、Y 相反的单晶), 在露出部 (Z、Y) 的中央的位错密度为 $1 \times 10^7\text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $1 \times 10^6\text{cm}^{-2}$ 。反转层即缺陷集合区域 H 的位错密度降低效果大。

[0235] 在晶体厚度为 0.5mm 时, 在露出部的中央的位错密度为 $5 \times 10^6\text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $3 \times 10^7\text{cm}^{-2}$ 。在端部位错比刚才增加。一度集束的位错分散、扩散。其原因在于缺陷集合区域 H 消失。由于原本覆盖部 γ 宽度 T 窄到 0.002mm, 所以缺陷集合区域 H 宽度 T' 窄, 与生长一同随着变瘦而消失。

[0236] [试样 B ($W = 0.35\text{mm}$ 、 $U = 0.4\text{mm}$ 、 $T = 0.05\text{mm}$, 正三角形)] 在正三角形掩模图形 B 上用 HVPE 法生长 GaN 薄膜。形成缺陷集合区域 H。因为覆盖部 γ 大于试样 A (0.05mm)。由于 HVPE 法的生长速度快, 所以未研究厚度为 0.1mm 时的位错密度 (EPD)。

[0237] 在晶体厚度为 0.5mm 时, 缺陷集合区域 H 为反转层, 在露出部 (Z、Y) 的中央的位错密度为 $3 \times 10^5\text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $1 \times 10^7\text{cm}^{-2}$ 。反转层即缺陷集合区域 H 的位错密度降低效果在中央部的位错密度突出。

[0238] 在晶体厚度为 1mm 时, 在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^4\text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $1 \times 10^6\text{cm}^{-2}$ 。在端部位错比刚才更加减少。在中央的 $1 \times 10^4\text{cm}^{-2}$, 表示极好的位错减少效果。根据本发明最初实现如此的低位错。缺陷集合区域 H 是反转层, 具有位错减少效果。

[0239] 在晶体厚度为 2mm 时, 缺陷集合区域 H 消失。在露出部的中央的位错密度为 $5 \times 10^5\text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $3 \times 10^7\text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才增加。由于缺陷集合区域 H 消失, 所以在露出部的位错增加。

[0240] 在晶体厚度为 5mm 时, 缺陷集合区域 H 已经没有。在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^6\text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $3 \times 10^7\text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才再次增加。由于缺陷集合区域 H 消失, 所以在露出部的位错再次增加。

[0241] [试样 C ($W = 0.9\text{mm}$ 、 $U = 1\text{mm}$ 、 $T = 0.1\text{mm}$, 正三角形)]

[0242] 在正三角形掩模图形 C 上用 HVPE 法生长 GaN 薄膜。形成缺陷集合区域 H。位错减少效果持续到膜厚 2mm。这是因为覆盖部 γ 大于试样 B (0.1mm)。

[0243] 在晶体厚度为 0.5mm 时, 缺陷集合区域 H 是反转层, 在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^6\text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $3 \times 10^7\text{cm}^{-2}$ 。

[0244] 在晶体厚度为 1mm 时, 在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^5\text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $1 \times 10^7\text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才再次减少。缺陷集合区域 H 是反转层, 具有位错减少效果。

[0245] 在晶体厚度为 2mm 时, 缺陷集合区域 H 依然是反转层。在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^4\text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $1 \times 10^6\text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才减少。尤其在中央部的 $1 \times 10^4\text{cm}^{-2}$, 表示本发明具有显著的位错减少效果。如此的低位错在以前的方法中是达不到的。由于形成缺陷集合区域 H, 所以位错更加减少。

[0246] 在晶体厚度为 5mm 时,缺陷集合区域 H 一部分是反转层,一部分消失。在露出部的中央的位错密度为 $5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才增加。由于缺陷集合区域 H 消失,所以在露出部的位错再次增加。

[0247] [试样 D(W = 4.4mm、U = 5mm、T = 0.1mm,正三角形)]

[0248] 在正三角形掩模图形 D 上用 HVPE 法生长 GaN 薄膜。形成缺陷集合区域 H,位错减少效果持续到膜厚 5mm。这是因为覆盖部 γ 大于试样 B、C(U = 5mm)。

[0249] 在晶体厚度为 0.5mm 时,缺陷集合区域 H 是反转层,在露出部的中央的位错密度为 $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $3 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。

[0250] 在晶体厚度为 1mm 时,在露出部的中央的位错密度为 $2 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $6 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才再次减少。缺陷集合区域 H 是反转层,具有位错减少效果。

[0251] 在晶体厚度为 2mm 时,缺陷集合区域 H 依然是反转层。在露出部的中央的位错密度为 $5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才减少。由于形成缺陷集合区域 H,所以位错更加减少。

[0252] 在晶体厚度为 5mm 时,缺陷集合区域 H 一部分是反转层,一部分消失。在露出部的中央的位错密度为 $5 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才再次减少。缺陷集合区域 H 的效果持续。

[0253] 比较试样 C 和试样 D 得出,掩模覆盖部 γ 网状图形越大,位错减少效果的产生越迟,但是即使增加膜厚度,降低效果也持续长时间。认为,如果网格图形大,由于露出部 (Z、Y) 和轮廓线的距离增加,位错的驱赶延迟,所以位错减少效果延迟。但是,由于如果网格图形大,即使增加膜厚,掩模覆盖部 γ 上的缺陷集合区域 H 也难消失,所以位错减少效果也持续长时间。在要求膜厚度厚的、低位错的晶体的时候,只要扩大网状图形就可以。

[0254] [试样 E(W = 4.4mm、U = 5mm、T = 0.3mm,正三角形)]

[0255] 在正三角形掩模图形 E 上用 HVPE 法生长 GaN 薄膜。形成缺陷集合区域 H,位错减少效果持续到膜厚 5mm。但是缺陷集合区域 H 不是反转层,而是多晶体。与试样 D 相比发现,缺陷集合区域 H 成为多晶体是因为覆盖部 γ 宽度 T 大 (0.3mm)。

[0256] 在晶体厚度为 0.5mm 时,缺陷集合区域 H 是多晶层。在露出部的中央的位错密度为 $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $3 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。无论缺陷集合区域 H 是多晶层,还是反转层,降低效果都不那么变化。

[0257] 在晶体厚度为 1mm 时,在露出部的中央的位错密度为 $2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才再次减少。由于缺陷集合区域 H 是多晶体,所以具有位错减少效果。

[0258] 在晶体厚度为 2mm 时,缺陷集合区域 H 是多晶体。在露出部的中央的位错密度为 $5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才减少。由于形成多晶体的缺陷集合区域 H,所以位错更加减少。

[0259] 在晶体厚度为 5mm 时,缺陷集合区域 H 是多晶体。在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$,在端部的位错密度为 $4 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才更加减少。缺陷集合区域 H 的效果持续。如果看试样 C、D、E,露出部上 (Z、Y) 的位错密度多在 10^6cm^{-2} 以下。尤其在中央部,降到 10^6cm^{-2} 以下,有时为 $10^5 \sim 10^4 \text{cm}^{-2}$ 。

[0260] [试样 F(W = 1mm、U = 1mm、T = 0.05mm,四角形)]

[0261] 在具有与 $\langle 10-10 \rangle$ 、 $\langle 11-20 \rangle$ 的平行边的四角形掩模图形 F 上,用 HVPE 法生长 GaN 薄膜。膜厚到 1mm,缺陷集合区域 H 一部分是反转层,一部分消失。在膜厚 2mm 以上时缺陷集合区域 H 消失。随之位错减少效果也消失,位错与膜厚一同增加。

[0262] 在晶体厚度为 0.5mm 时,缺陷集合区域 H 与 $\langle 10-10 \rangle$ 平行的部分成为反转层,与 $\langle 10-20 \rangle$ 平行的部分消失。在露出部的中央的位错密度为 $2 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $3 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。由于在部分上具有缺陷集合区域 H,所以具有位错减少效果。

[0263] 在晶体厚度为 1mm 时,缺陷集合区域 H 与 $\langle 10-10 \rangle$ 平行的部分成为反转层,与 $\langle 10-20 \rangle$ 平行的部分消失。在露出部的中央的位错密度为 $5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $2 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才更加减少。缺陷集合区域 H 部分残留,具有其位错减少效果。

[0264] 在晶体厚度为 2mm 时,缺陷集合区域 H 消失。在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $2 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。位错稍微增加。因为缺陷集合区域 H 消失。

[0265] 在晶体厚度为 5mm 时,缺陷集合区域 H 不存在。在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $8 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才更加增加。没有缺陷集合区域 H,位错增加。

[0266] 如果比较试样 C、D、E、F,作为露出部 II 的多角形,与正方形相比,正三角形更适合。即使是正四角形网状掩模,也能够使露出部上 (Z、Y) 中央部的位错密度降到 10^6cm^{-2} 以下。

[0267] [试样 G (W = 1mm、U = 1mm、T = 0.05mm,四角形)]

[0268] 在具有与 $\langle 10-10 \rangle$ 、 $\langle 11-20 \rangle$ 形成 45° 的角度的边的四角形掩模图形 G 上,用 HVPE 法生长 GaN 薄膜。膜厚到 1mm,缺陷集合区域 H 是反转层,具有位错减少效果。在膜厚 2mm 以上时缺陷集合区域 H 消失,位错减少效果也消失,位错与膜厚一同增加。

[0269] 在晶体厚度为 0.5mm 时,与 $\langle 10-10 \rangle$ 、 $\langle 11-20 \rangle$ 形成 45° 的角度的缺陷集合区域 H 成为反转层。在露出部的中央的位错密度为 $2 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $4 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。由于具有反转层缺陷集合区域 H,所以具有位错减少效果。

[0270] 在晶体厚度为 1mm 时,与 $\langle 10-10 \rangle$ 、 $\langle 11-20 \rangle$ 形成 45° 的角度的缺陷集合区域 H 成为反转层。在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才更加减少。缺陷集合区域 H 作为反转层存在,具有位错减少效果。

[0271] 在晶体厚度为 2mm 时,缺陷集合区域 H 消失。在露出部的中央的位错密度为 $5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。位错稍微增加。因为缺陷集合区域 H 消失。

[0272] 在晶体厚度为 5mm 时,缺陷集合区域 H 不存在。在露出部的中央的位错密度为 $8 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $1 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才更加增加。没有缺陷集合区域 H,位错增加。

[0273] 如果比较试样 F、G,作为露出部 II 的多角形,在选择正方形时,与四边与 $\langle 10-10 \rangle$ 、 $\langle 11-20 \rangle$ 方向平行时相比,非平行时的位错减少效果、缺陷集合区域续存效果更好。尤其得知,与 $\langle 11-20 \rangle$ 方向平行的覆盖部 γ 容易消失。其原因不清。

[0274] [试样 H (W = 0.1mm、U = 0.09mm、T = 0.05mm,正六角形)]

[0275] 在正六角形掩模图形 H 上,用 HVPE 法生长 GaN 薄膜。膜厚到 1mm,缺陷集合区域 H 作为反转层存在,具有位错减少效果。在 2mm 时缺陷集合区域 H 消失,位错转向增加。

[0276] 在晶体厚度为 0.5mm 时,缺陷集合区域 H 成为反转层。在露出部的中央的位错密度为 $8 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$,在 0.5mm 的膜厚时不易得到如此的低位错。端部的位错密度为 $3 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。

由于具有反转层缺陷集合区域 H, 所以具有位错减少效果。

[0277] 在晶体厚度为 1mm 时, 缺陷集合区域 H 成为反转层。在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$, 位错被除去, 是低位错。在端部的位错密度为 $5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才更加减少。具有缺陷集合区域 H, 具有位错减少效果。

[0278] 在晶体厚度为 2mm 时, 缺陷集合区域 H 消失。在露出部的中央的位错密度为 $8 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。位错以与膜厚 0.5mm 时同样的程度增加。因为缺陷集合区域 H 消失。

[0279] 在晶体厚度为 5mm 时, 缺陷集合区域 H 不存在。在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $3 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才更加增加。没有缺陷集合区域 H, 位错增加。

[0280] 如果比较试样 C、D、E、F、G, 作为露出部 II 的多角形, 正三角形比正方形更适合, 正六角形比正三角形更适合。在是正六角形网状掩膜时, 能够使位错减少到 $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 。

[0281] [试样 I (W = 2mm、U = 2.3mm、T = 0.05mm, 正六角形)]

[0282] 在正六角形掩模图形 I 上, 用 HVPE 法生长 GaN 薄膜。膜厚到 1mm, 缺陷集合区域 H 作为反转层存在, 具有位错减少效果。在 2mm 时缺陷集合区域 H 消失, 位错转向增加。

[0283] 在晶体厚度为 0.5mm 时, 缺陷集合区域 H 成为反转层。在露出部中央的位错密度为 $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $4 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。由于具有反转层缺陷集合区域 H, 所以具有位错减少效果。

[0284] 在晶体厚度为 1mm 时, 缺陷集合区域 H 成为反转层。在露出部的中央的位错密度为 $2 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $6 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才更加减少。具有缺陷集合区域 H, 其具有位错减少效果。

[0285] 在晶体厚度为 2mm 时, 缺陷集合区域 H 消失。在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。即使缺陷集合区域 H 消失, 中央部的位错密度也减小。

[0286] 在晶体厚度为 5mm 时, 缺陷集合区域 H 不存在。在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才更加增加。没有缺陷集合区域 H, 位错增加。

[0287] [试样 J (W = 0.4mm、U = 20mm、T = 0.05mm, 长六角形)]

[0288] 在长六角形掩模图形 J 上, 用 HVPE 法生长 GaN 薄膜。细长比为 50 倍。膜厚到 5mm, 缺陷集合区域 H 作为反转层存在, 具有位错减少效果。

[0289] 在晶体厚度为 0.5mm 时, 缺陷集合区域 H 成为反转层。在露出部中央的位错密度为 $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $2 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。由于具有反转层缺陷集合区域 H, 所以具有位错减少效果。

[0290] 在晶体厚度为 1mm 时, 缺陷集合区域 H 为反转层。在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才更加减少。具有缺陷集合区域 H, 其具有位错减少效果。

[0291] 在晶体厚度为 2mm 时, 缺陷集合区域 H 为反转层。在露出部的中央的位错密度为 $8 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $3 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。通过缺陷集合区域 H 的作用, 位错密度减小。

[0292] 在晶体厚度为 5mm 时, 缺陷集合区域 H 为反转层。在露出部的中央的位错密度为

$7 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $3 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才稍微减少。缺陷集合区域 H 的效果持续。

[0293] 如果比较试样 H、I、J, 得知掩膜图形越大, 到膜厚增厚到相当的厚度, 缺陷集合区域 H 越续存, 位错减少效果越持续。

[0294] 掩膜覆盖宽度 T 越窄, 生长后缺陷集合区域 H 变得越窄, 随着生长厚度增加, 缺陷集合区域 H 变窄。另外, 如果膜厚再增加, 缺陷集合区域 H 消失。

[0295] 记载为“消失”的部分, 是作为面缺陷的缺陷集合区域 H 变得不存在的区域。但是, 对于也在该 (覆盖部 γ 上) 部分使缺陷集合无变化。但是如果不是面缺陷, 缺陷的封闭效果低。因此形成面缺陷的缺陷集合区域 H, 对于减少缺陷是有效的。

[0296] 如果使掩膜覆盖部 γ 与 GaN 的 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向平行, 能够良好地产生含有面缺陷的缺陷集合区域 H。用四边形的图形 F、G 确认此状态。

[0297] 不是与 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 非常平行, 只要是从该方向在 $\pm 15^\circ$ 的范围的角度, 就能很好地产生缺陷集合区域 H。用四角形的 90° 图形确认此状态。

[0298] 在六角形时, 在正六角形的图形中, 含有面缺陷的缺陷集合区域 H 对生长厚度的依赖性高。但是, 如果脱离正六角形, 缺陷集合区域 H 对生长厚度的依赖性就减小。

[0299] [实施例 2]

[0300] [实施例 2 (GaAs、Si、蓝宝石、SiC 衬底基板 : 试样 K ~ N)]

[0301] 衬底基板, 不是蓝宝石模板, 而是 GaAs (111)A (试样 K)、Si (试样 L)、SiC (试样 M)、蓝宝石 (试样 N) 衬底基板等。在衬底基板上附加掩模, 生长 GaN, 研究了缺陷集合区域 H 的形成情况。

[0302] 在这些衬底基板上, 通过溅射堆积 100nm 厚的 SiO_2 膜, 用通常的光刻法和蚀刻制作 SiO_2 掩模图形 K、L、M、N。掩模图形相同, 都是正六角形, 但是衬底基板不同。

[0303]	W	U	T
[0304] 图形 K (GaAs 衬底基板)	1	1.2	0.05
[0305] 图形 L (Si 衬底基板)	1	1.2	0.05
[0306] 图形 M (6h-SiC)	1	1.2	0.05
[0307] 图形 N (蓝宝石)	1	1.2	0.05

[0308] 在各个衬底基板上用 HVPE 法生长由低温堆积层 (缓冲层) 和高温堆积层 (外延层) 构成的 GaN 薄膜。

[0309] (A. GaN 低温堆积层的形成)

[0310] 低温 HVPE 法	Ga 温度	800°C
[0311]	衬底基板温度	490°C
[0312]	NH_3 分压	0.2atm (20kPa)
[0313]	HCl 分压	2.0×10^{-3} atm (200Pa)
[0314]	生长时间	15 分钟
[0315]	GaN 膜厚	50nm

[0316] (B. GaN 高温堆积层的形成)

[0317] 高温 HVPE 法	Ga 温度	800°C
[0318]	衬底基板温度	1010°C

[0319]	NH ₃ 分压	0.2atm(20kPa)
[0320]	HCl 分压	2.5×10^{-2} atm(2.5kPa)
[0321]	生长时间	11 小时

[0322] 无论采用哪种衬底基板,都生成缺陷集合区域。在 GaAs(111)A、蓝宝石、SiC 衬底基板中,都能够在掩模覆盖部 γ 上形成含有面缺陷的缺陷集合区域 H。

[0323] 但是,在是 Si 衬底基板的时候,不能生成含有面缺陷的缺陷集合区域 H。这是因为 Si 和 Ga 反应,生长界面的控制不能按目的进行。

[0324] 图 16 表示以 GaAs(111) 面作为衬底基板制作的氮化镓晶体的刚生长后的模式立体图。与正六角形的掩模覆盖部 γ 对应的正六角形部分成为缺陷集合区域 H,从被其围住的部分生长六角锥形状的 GaN。在 GaN 的六角锥的顶面少量存在水平部分。六角锥的倾斜面是小面表面。具有小面表面的部分是低位错单晶区域 Z。水平地生长的顶点部分是 C 面生长区域 Y。成为如此的实际上具有凹凸的晶体。确定倾斜面的角度。由于形成具有与露出部 II 相同的尺寸的六角锥,所以上顶部应达到相当的高度。虽达到相当的高度,但从平面突出的部分不能作为基板。横向切片如此的具有凹凸的加厚晶体,形成刮刀切割晶片,研磨形成平滑的面。

[0325] 图 17 表示研磨晶片的立体图。在表面上形成正六角形的低位错单晶区域 Z。该部分的位错密度低,是优良的单晶。沿着正六角形的边的部分是缺陷集合区域 H。缺陷集合区域 H 比掩模覆盖部 γ 的宽度 T 稍窄。在低位错单晶区域 Z 的正六角形的中心存在 C 面生长区域 Y。其大体是六角形,但是形状或尺寸参差不齐。实际上并不是能看见如此的区别。GaN 晶片,在用肉眼看时感觉如玻璃一样。最初通过阴极发光 (CL) 才能显出如此的区别。

[0326] [试样 K(GaAs :W = 1mm、U = 1.2mm、T = 0.05mm,正六角形)]

[0327] 以衬底基板为 GaAs、Si、SiC、蓝宝石的方式使试样 K ~ N 不一样。在试样 K 中,在 GaAs 衬底基板上的正六角形掩模图形 K 上,用 HVPE 法生长 GaN 薄膜。膜厚到 1mm,缺陷集合区域 H 作为反转层存在,具有位错减少效果。即使膜厚增加,缺陷集合区域 H 消失,也在中央部减少位错。在周边部,即使位错转为增加也具有延迟效果,在中央部的降低倾向只持续一会儿。

[0328] 在晶体厚度为 0.5mm 时,缺陷集合区域 H 为反转层。在露出部中央的位错密度为 $2 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $3 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。由于具有反转层缺陷集合区域 H,所以具有位错减少效果。

[0329] 在晶体厚度为 1mm 时,缺陷集合区域 H 为反转层。在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。位错比刚才更加减少。具有缺陷集合区域 H,其具有位错减少效果。

[0330] 在晶体厚度为 2mm 时,缺陷集合区域 H 消失。在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$,由于降低效果暂时持续在中央部,所以形成如此的低位错。端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。通过缺陷集合区域 H 的作用,位错密度减小。

[0331] 在厚度为 2mm 时,由于缺陷集合区域 H 消失,所以中止生长。如果比较试样 K 和试样 I,发现为了降低位错密度,作为衬底基板,GaAs 比 GaN/ 蓝宝石更有效。

[0332] [试样 L(Si :W = 1mm、H = 1.2mm、T = 0.05mm,正六角形)]

[0333] 在试样 L 中,在 Si 衬底基板上的正六角形掩模图形 L 上,用 HVPE 法生长 GaN 薄膜。

覆盖部 γ 上的闭合的缺陷集合区域 H 从开始就不存在,但是具有覆盖部 γ 形成的位错减少效果。Si 不能制作缺陷集合区域 H,作为衬底基板不怎么好。

[0334] 在晶体厚度为 0.5mm 时,缺陷集合区域 H 不存在。具有边界 K 的反转层、多晶层的区域没有。覆盖部 γ 上是方位与周围相同的接近单晶的区域。但是由于小面存在,所以具有向覆盖部 γ 驱赶位错的效果。在露出部中央的位错密度为 $3 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $4 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。没有反转层缺陷集合区域 H,但是具有覆盖部 γ 形成的位错减少效果。

[0335] 在晶体厚度为 1mm 时,缺陷集合区域 H 不存在。在露出部的中央的位错密度为 $3 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $3 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。具有覆盖部 γ 形成的位错减少效果。

[0336] 在晶体厚度为 2mm 时,没有缺陷集合区域 H。在露出部的中央的位错密度为 $3 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $2 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。由于没有缺陷集合区域 H,只有小面的驱赶作用,所以位错在露出部 Π 的中央减少,在端部不减少。

[0337] [试样 M(6h-SiC:W = 1mm、U = 1.2mm、T = 0.05mm,正六角形)]

[0338] 在试样 M 中,在 6h-SiC 衬底基板上的正六角形掩模图形 M 上,用 HVPE 法生长 GaN 薄膜。所谓“6h-”指的是六方晶。缺陷集合区域 H 作为反转层存在到 1mm 膜厚,但是在 2mm 时消失。由于露出部 Π 中央具有延迟效果,所以位错密度持续减小到膜厚 2mm。以 6h-SiC 作为衬底基板能够制作缺陷集合区域 H。作为衬底基板的适用性,位于 GaAs 和 Si 的之间。

[0339] 在晶体厚度为 0.5mm 时,缺陷集合区域 H 为反转层。在露出部中央的位错密度为 $2 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $4 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。具有反转层缺陷集合区域 H 形成的位错减少效果。

[0340] 在晶体厚度为 1mm 时,缺陷集合区域 H 为反转层。在露出部的中央的位错密度为 $2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $2 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。具有缺陷集合区域 H 形成的位错减少效果。

[0341] 在晶体厚度为 2mm 时,没有缺陷集合区域 H。在露出部的中央的位错密度为 $2 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。由于没有缺陷集合区域 H,只有小面的驱赶作用,所以位错在露出部 Π 的中央减少,但在端部不减少。

[0342] [试样 N(蓝宝石:W = 1mm、U = 1.2mm、T = 0.05mm,正六角形)]

[0343] 在试样 N 中,在蓝宝石衬底基板上的正六角形掩模图形 N 上,用 HVPE 法生长 GaN 薄膜。试样 A ~ J 的衬底基板也含有蓝宝石,但是是在蓝宝石上生长 $2 \mu\text{m}$ 厚的 GaN 薄膜的模板基板。试样 N 的衬底基板是在没有 GaN 薄膜的蓝宝石衬底基板上附加掩模,生长 GaN 的衬底基板。缺陷集合区域 H 作为反转层存在到 1mm 膜厚,但是在 2mm 时消失。由于露出部 Π 中央具有延迟效果,所以位错密度持续减小到膜厚 2mm。以蓝宝石作为衬底基板能够制作缺陷集合区域 H。作为衬底基板的适用性,优于 GaAs、SiC 和 Si。

[0344] 在晶体厚度为 0.5mm 时,缺陷集合区域 H 为反转层。在露出部中央的位错密度为 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $2 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。具有反转层缺陷集合区域 H 形成的位错减少效果。

[0345] 在晶体厚度为 1mm 时,缺陷集合区域 H 为反转层。在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。具有缺陷集合区域 H 形成的位错减少效果。

[0346] 在晶体厚度为 2mm 时,没有缺陷集合区域 H。在露出部的中央的位错密度为 $2 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。由于没有缺陷集合区域 H,只有小面的驱赶作用,所以位错在露出部 Π 的中央减少,但在端部不减少。

[0347] 通过比较试样 K ~ N 发现,从减少位错的观点出发,作为衬底基板,按优良顺序是蓝宝石 (α -Al₂O₃)、GaAs、SiC、Si。

[0348] 利用 X 射线衍射评价晶片 (试样 K) 的结晶性。对于 X 射线源,采用 Cu-K α 1 ($\lambda = 0.154056\text{nm}$)。作为 X 射线衍射装置,使用光谱 X'pert-MRD。以达到 0.25mm² 以下的方式,通过缝隙等调整照射在晶体上的 X 射线的面积。用 (004) 衍射测定衍射强度。

[0349] 所谓 (004) 是 3 指数法的表现,如果是 4 指数法为 (0004)。图 18 表示衍射强度曲线。横轴是角度 (秒),纵轴是计数。半值宽度 FWHM 在 30 秒以下。由图得知,其具有良好的结晶性,是以 GaAs 作为衬底基板,但是即使以 SiC 或蓝宝石作为衬底基板,同样也具有优异的结晶性。

[0350] 将上述晶片 (从 GaAs 衬底基板生长,切片研磨的) 放置在 MOCVD 装置中,以有机金属原料和氨等作为材料,制作了发光二极管 (LED)。

[0351] 图 19 表示层结构。是在 GaN 基板上具有 5 μm 的 n-GaN 缓冲层、150nm 的 n-Al_{0.15}Ga_{0.85}N 层、50nm 的 n-In_{0.06}Ga_{0.94}N 层、150nm 的 p-Al_{0.15}Ga_{0.85}N 层、500nm 的 p-GaN 层的结构。在表面上制作 Ni/Au 电极 (p 电极),在背面上制作 Ti/Al 电极 (n 电极)。在形成电极后,用蜡保护背面,在 KOH 溶液 (1 规定:100 $^{\circ}\text{C}$) 中浸入 4 小时,有选择地只蚀刻缺陷集合区域 H。由此形成六角形的 LED 芯片。将其作为 LED1。

[0352] 采用位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 的 GaN 晶片,制作具有图 19 的结构、具有相同发光面积的 LED2。

[0353] 用相同的条件对 LED1 和 LED2 通电,使其发光。在用 20mA 的电流驱动时,LED1 与 LED2 相比较,得到大约 1.2 倍的发光强度。

[0354] 通电 100mA 进行了寿命试验。发现 LED1 具有 LED2 的 10 倍以上的长寿命。

[0355] 这是通过减少根据本发明实施例 2 的 GaN 晶片的位错密度,形成优质的基板而取得的效果。

[0356] [实施例 3]

[0357] [实施例 3 (SiO₂、SiN、Pt、W 掩模:试样 O ~ R)]

[0358] 图形都相同,但是只变化掩模的材质。采用 SiO₂ 掩模 (试样 O)、Si₃N₄ 掩模 (试样 P)、Pt 掩模 (试样 Q)、W 掩模 (试样 R) 的材料。掩模厚度都是 100nm。

[0359]	W	U	T
[0360] 图形 O (SiO ₂)	1mm	1.2mm	0.05mm
[0361] 图形 P (Si ₃ N ₄)	1mm	1.2mm	0.05mm
[0362] 图形 Q (Pt)	1mm	1.2mm	0.05mm
[0363] 图形 R (W)	1mm	1.2mm	0.05mm

[0364] 在其上用低温形成薄的 GaN 缓冲层,用高温形成厚的 GaN 外延层。采用的条件如下。

[0365] (A. GaN 低温堆积层的形成)

[0366] 低温 HVPE 法	Ga 温度	800 $^{\circ}\text{C}$
[0367]	衬底基板温度	490 $^{\circ}\text{C}$
[0368]	NH ₃ 分压	0.2atm (20kPa)
[0369]	HCl 分压	$2.0 \times 10^{-3} \text{atm}$ (200Pa)

[0370]	生长时间	15 分钟
[0371]	GaN 膜厚	50nm
[0372]	(B. GaN 高温堆积层的形成)	
[0373]	高温 HVPE 法 Ga 温度	800℃
[0374]	衬底基板温度	1010℃
[0375]	NH ₃ 分压	0.2atm(20kPa)
[0376]	HCl 分压	2.5×10^{-2} atm(2.5kPa)
[0377]	生长时间	11 小时

[0378] 在掩模是 SiO₂ 时,在其上面形成包含面缺陷的缺陷集合区域 H。但是在以 Si₃N₄ 作为掩模时,不能产生面缺陷。因此在表 1 中写为“消失”。

[0379] 当在 Pt 掩模、W 掩模上生长 GaN 时,在掩模上形成缺陷集合区域 H,但是其不是单晶,而是多晶体。

[0380] 可以说,为了明确形成缺陷集合区域 H,使其成为方位与其它部分的单晶反转的反转层,其中最合适采用 SiO₂ 掩模。

[0381] [试样 O(SiO₂:W = 1mm、U = 1.2mm、T = 0.05mm,正六角形)]

[0382] 在实施例 3 的试样 O ~ R 中,衬底基板是 GaAs(111)A 面单晶,但是掩模材料为 SiO₂、Si₃N₄、Pt、W。

[0383] 在试样 O 中,在 GaAs 衬底基板上的正六角形 SiO₂ 掩模图形 O 上,用 HVPE 法生长 GaN 薄膜。缺陷集合区域 H 作为反转层存在到 1mm 膜厚,但在 2mm 时消失。由于露出部 II 中央具有延迟效果,所以位错密度持续减少到膜厚 2mm。

[0384] 在晶体厚度为 0.5mm 时,缺陷集合区域 H 为反转层。在露出部中央的位错密度为 $2 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $3 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。具有反转层缺陷集合区域 H 形成的位错减少效果。

[0385] 在晶体厚度为 1mm 时,缺陷集合区域 H 为反转层。在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。具有缺陷集合区域 H 形成的位错减少效果。

[0386] 在晶体厚度为 2mm 时,没有缺陷集合区域 H。在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。由于没有缺陷集合区域 H,只有小面的驱赶作用,所以在露出部 II 的中央位错减少,但在端部不减少。作为掩模材料优选 SiO₂。

[0387] [试样 P(Si₃N₄:W = 1mm、U = 1.2mm、T = 0.05mm,正六角形)]

[0388] 在试样 P 中,在 GaAs 衬底基板上的正六角形 Si₃N₄ 掩模图形 P 上,用 HVPE 法生长 GaN 薄膜。缺陷集合区域 H 从开始就没有形成,但是形成小面丘 Σ,由于具有向覆盖部 γ 传送位错的作用,因此能够某种程度地减少位错。

[0389] 在晶体厚度为 0.5mm 时,没有缺陷集合区域 H。在露出部中央的位错密度为 $2 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $2 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。具有小面丘 Σ 和覆盖部 γ 形成的位错减少效果。

[0390] 在晶体厚度为 1mm 时,没有缺陷集合区域 H。在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $2 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。具有小面丘 Σ 和覆盖部 γ 形成的位错减少效果。

[0391] 在晶体厚度为 2mm 时,没有缺陷集合区域 H。在露出部的中央的位错密度为

$6 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。由于没有缺陷集合区域 H, 只有小面的驱赶作用, 所以在露出部 II 的中央位错减少, 但在端部增加。由于不形成缺陷集合区域 H, 所以 Si_3N_4 作为掩模材料不太合适。

[0392] [试样 Q (Pt : W = 1mm、U = 1.2mm、T = 0.05mm, 正六角形)]

[0393] 在试样 Q 中, 在 GaAs 衬底基板上的正六角形 Pt 掩模图形 Q 上, 用 HVPE 法生长 GaN 薄膜。缺陷集合区域 H 作为多晶层存在到 2mm 膜厚。通过多晶体缺陷集合区域 H 的作用, 在露出部 II 中央、端部, 都与晶体生长一同 (随着膜厚增加) 减少位错。

[0394] 在晶体厚度为 0.5mm 时, 缺陷集合区域 H 为多晶体。在露出部中央的位错密度为 $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $5 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。具有缺陷集合区域 H 形成的位错减少效果。

[0395] 在晶体厚度为 1mm 时, 缺陷集合区域 H 为多晶体。在露出部的中央的位错密度为 $5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。具有缺陷集合区域 H 形成的位错减少效果。

[0396] 在晶体厚度为 2mm 时, 缺陷集合区域 H 为多晶体。在露出部的中央的位错密度为 $2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $2 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。由于存在缺陷集合区域 H, 所以位错无论在露出部 II 中央, 还是在端部都减少。

[0397] Pt 掩模不能使位错密度降到 $2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 以下, 但是由于维持多晶体的缺陷集合区域 H, 所以作为掩模材料是有效的。

[0398] [试样 R (W : W = 1mm、U = 1.2mm、T = 0.05mm, 正六角形)]

[0399] 在试样 R 中, 在 GaAs 衬底基板上的正六角形 W 掩模图形 Q 上, 用 HVPE 法生长 GaN 薄膜。缺陷集合区域 H 作为多晶层存在到 2mm 膜厚。通过多晶体缺陷集合区域 H 的作用, 在露出部 II 中央、端部, 都与晶体生长一同 (随着膜厚增加) 减少位错。

[0400] 在晶体厚度为 0.5mm 时, 缺陷集合区域 H 为多晶体。在露出部中央的位错密度为 $3 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $3 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。具有缺陷集合区域 H 形成的位错减少效果。

[0401] 在晶体厚度为 1mm 时, 缺陷集合区域 H 为多晶体。在露出部的中央的位错密度为 $3 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $3 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。具有缺陷集合区域 H 形成的位错减少效果。

[0402] 在晶体厚度为 2mm 时, 缺陷集合区域 H 为多晶体。在露出部的中央的位错密度为 $2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $2 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。由于存在缺陷集合区域 H, 所以位错无论在露出部 II 中央, 还是在端部都减少。

[0403] W 掩模不能使位错密度降到 $2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 以下, 但是由于维持多晶体的缺陷集合区域 H, 所以作为掩模材料是有效的。Pt 和 W 等金属掩模具有创造出多晶体的缺陷集合区域 H 的倾向。位错密度降低效果比 SiO_2 低, 但是具有即使膜厚增加, 降低效果也持续的优点。与 Pt 掩模相比, W 掩模在位错减少效果方面胜出。

[0404] [实施例 4]

[0405] [实施例 4 (AlN、InN 基板) 试样 S ~ W]

[0406] 以往, 以全部制作氮化镓 (GaN) 的基板为目的。除氮化镓以外, 也用该方法试制了包含 Al 的氮化物基板 (试样 T)、含有 In 的氮化物基板 (试样 U)。

[0407] 铝 (Al), 由于对 Si 的氧化膜 (SiO_2) 或氮化膜 (Si_3N_4) 无选择性, 所以即使在 SiO_2 或 SiN 图形上生长 Al 氮化物, 也不能期待 GaN 的小面生长。因此, 考虑一度形成掩模, 使 GaN 生长, 制作具有缺陷集合区域 H 和低位错单晶区域 Z 的 GaN, 以其作为衬底基板。

[0408] 所用的衬底基板, 是根据实施例 2 (试样 K) 制造的 GaN 晶片, 是通过在 GaAs (111)

A 表面上形成 SiO₂ 掩模,用 HVPE 法在其上形成 GaN 缓冲层、厚膜层,然后切片而成的。

[0409] 因此,如图 17 所示,是沿着正六角形的边具有缺陷集合区域 H,在正六角形内部具有低位错单晶区域 Z,在正六角形的中心部具有 C 面生长区域 Y 的 GaN 衬底基板。试样 S、T、U,是使用正六角形掩模按实施例 2 制作、切片研磨的具有 GaN(试样 K)的 H+Z+Y 的正六角形结构的晶片。

[0410]		W	U	T
[0411]	试样 S(GaN 衬底基板 K)	1mm	1.2mm	0.05mm
[0412]	试样 T(GaN 衬底基板 K)	1mm	1.2mm	0.05mm
[0413]	试样 U(GaN 衬底基板 K)	1mm	1.2mm	0.05mm

[0414] 试样 S、T、U,用 HVPE 分别生长 GaN、AlGa_{0.3}N、InGa_{0.3}N。试样 S、T、U 的生成也多通用 HVPE 法。

[0415] 即,实施例 4 的试样 S ~ W,是以切片研磨用实施例 2 的方法制作的试样 K 的 GaN 晶体而成的晶片为衬底基板,不附加掩模。试样 S 在 GaN 衬底基板上生长 GaN,试样 T 在 GaN 衬底基板上生长 AlGa_{0.3}N,试样 U 在 GaN 衬底基板上生长 InGa_{0.3}N。

[0416] 下面叙述试样 S。在基座上放置上述的(按实施例 2 制作的)GaN 基板。加热温度为 1050℃。向加热到 800℃的 Ga 贮槽吹入氯化氢气体,生成氯化镓,将氯化镓(GaCl)送入反应部(基座附近)。由于向反应部的加热到 1050℃的基座附近吹入氨(+氢),所以通过 GaCl 和氨的反应合成 GaN, GaN 生长在 GaN 衬底基板上。

[0417] (试样 S:GaN 高温堆积层的形成)

[0418]	高温 HVPE 法	Ga 温度	800℃
[0419]		GaCl	(← Ga+HCl)
[0420]		衬底基板温度	1050℃
[0421]		NH ₃ 分压	2.5×10 ⁻² atm(2.5kPa)
[0422]		HCl 分压	0.02atm(2kPa)
[0423]		生长时间	30 小时

[0424] 得知,新成长的 GaN,与原来的 GaN 一样,具有缺陷集合区域 H 地生长。即,在衬底基板的缺陷集合区域 H 的部分,缺陷集合区域 H 重新生长,在低位错单晶区域 Z 上生长低位错单晶区域 Z。因此形成正六角形的缺陷集合区域 H。

[0425] 下面叙述试样 T。在基座上放置上述的 GaN 基板。加热温度为 1050℃。将金属 Al 加热到 500℃~600℃,使氯化氢气体(用氢气稀释的)反应,送入反应部。生成氯化铝(AlCl₃),送给高温的反应部。同时向 Ga 贮槽(800℃)吹入氯化氢气体,生成氯化镓,将氯化镓(GaCl)也送入反应部。由于向反应部的加热到 1050℃的基座附近吹入氨(+氢),所以合成含有 Al 和 Ga 的氮化物(AlGa_{0.3}N)。AlGa_{0.3}N 生长在 GaN 衬底基板上。

[0426] (试样 T:AlGa_{0.3}N 高温堆积层的形成)

[0427]	高温 HVPE 法	Ga 温度	800℃
[0428]		GaCl	
[0429]		AlCl ₃	
[0430]		衬底基板温度	1050℃
[0431]		NH ₃ 分压	2.5×10 ⁻² atm(2.5kPa)

[0432] HCl 分压 0.02atm(2kPa)

[0433] 生长时间 30 小时

[0434] 得知,此时也在与原来的 GaN 的缺陷集合区域 H 相同的位置上形成新的 AlGaIn 晶体的缺陷集合区域 H,在原来的低位错单晶区域 Z 上形成新的 AlGaIn 晶体的低位错单晶区域 Z。即,为了变化晶体组成,接替缺陷集合区域 H。

[0435] 下面叙述试样 U。在基座上放置切片研磨按实施例 2 制作的 GaN 的 GaN 衬底基板,加热到 1050℃。将金属 In 加热到 100℃~120℃,使氯化氢气体反应,作为 InCl₃ 送入反应部。同时送入氯化镓 GaCl 的反应部。基座上的晶片被加热到 1050℃,氨和 GaCl、InCl₃ 反应,生成 InGaIn,堆积在晶片上。

[0436] (试样 U:InGaIn 高温堆积层的形成)

[0437] 高温 HVPE 法 Ga 温度 800℃

[0438] GaCl

[0439] AlCl₃

[0440] 衬底基板温度 1050℃

[0441] NH₃ 分压 2.5×10^{-2} atm(2.5kPa)

[0442] HCl 分压 0.02atm(2kPa)

[0443] 生长时间 30 小时

[0444] 得知,此时也在与原来的 GaN 的缺陷集合区域 H 相同的位置上形成新 InGaIn 晶体的缺陷集合区域 H,在原来的低位错单晶区域 Z 上形成新的 InGaIn 晶体的低位错单晶区域 Z。即,为了变化晶体组成,接替缺陷集合区域 H。

[0445] 切片·研磨按实施例 2 制作的 GaN 晶体,在(10-10)面(试样 V)和(11-22)面(试样 W)切断做好的 GaN 晶片,然后用 HVPE 法生长 GaN。

[0446] 在从(10-10)面切断的角形 GaN 晶片上再生长 GaN 的试样 V 上,缺陷集合区域 H 完全消失。因此,在该面方位,不能够用本发明的方法减少位错。

[0447] 在从(11-22)面切断的(试样 W)角形 GaN 晶片上再生长 GaN 的试样,存在缺陷集合区域 H,能够用本发明的方法进一步减少位错。但是,缺陷集合区域 H 不是反转层,而成为多晶体。(11-22)面不是与 C 面正交的面,而是小面表面的一个面。

[0448] [试样 S(在 GaN(W=1、U=1.2、T=0.05:试样 K 的衬底基板上形成 GaN)]

[0449] 在试样 S 中,在按试样 K 制作的、具有网状缺陷集合区域 H 和低位错单晶区域 Z 的 GaN/GaAs 衬底基板上,用 HVPE 法生长 GaN 薄膜。掩模不存在。尽管如此,缺陷集合区域 H 生长在衬底基板的缺陷集合区域 H 上,低位错单晶区域 Z 生长在衬底基板的低位错单晶区域 Z 上。即,形成复制衬底基板的 GaN 基板的 GaN 晶体。缺陷集合区域 H 作为反转层存在到 1mm 膜厚,在 2mm 时消失。

[0450] 在晶体厚度为 0.5mm 时,缺陷集合区域 H 为反转层,露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。具有反转层缺陷集合区域 H 形成的位错减少效果。

[0451] 在晶体厚度为 1mm 时,缺陷集合区域 H 为反转层,在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。具有缺陷集合区域 H 形成的位错减少效果。

[0452] 在晶体厚度为 2mm 时,缺陷集合区域 H 消失。在露出部的中央的位错密度为

$1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。由于缺陷集合区域 H 消失, 所以在周边部位错密度增加, 但是在中央部因延迟效果位错密度减小。

[0453] 试样 S 也成为作为元器件的基板实际采用本发明的基板时的参考。表面上没有掩模, 但是由于在内部具有缺陷集合区域 H、低位错单晶区域 Z 的结构, 所以如果在其上形成 GaN, 就原状复制衬底基板的结构。在缺陷集合区域 H 上形成缺陷集合区域 H, 在低位错单晶区域 Z 上形成低位错单晶区域 Z。在具有 C 面生长区域 Y 时, 在其上形成 C 面生长区域 Y。由于在本发明的基板中具有如此规定上部结构的作用, 因此在制作元器件时, 应充分考虑各向异性、周期性。

[0454] [试样 T (在 (试样 K 的) GaN 衬底基板上形成 AlGaN)]

[0455] 在试样 T 中, 在按试样 K 制作的、具有网状缺陷集合区域 H 和低位错单晶区域 Z 的 GaN/GaAs 衬底基板上, 用 HVPE 法生长 AlGaN 薄膜。掩模不存在。尽管如此, AlGaN 的缺陷集合区域 H 生长在 GaN 衬底基板的缺陷集合区域 H 上, AlGaN 低位错单晶区域 Z 生长在 GaN 衬底基板的低位错单晶区域 Z 上。即, 形成复制衬底基板的 GaN 基板的 AlGaN 混晶晶体。缺陷集合区域 H 作为反转层存在到 0.5mm 膜厚, 在 1mm 时消失。

[0456] 在晶体厚度为 0.5mm 时, 缺陷集合区域 H 为反转层, 露出部的中央的 AlGaN 位错密度为 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。具有反转层缺陷集合区域 H 形成的位错减少效果。

[0457] 在晶体厚度为 1mm 时, 缺陷集合区域 H 消失。在露出部的中央的位错密度为 $1 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。

[0458] 在晶体厚度为 2mm 时, 没有缺陷集合区域 H。在露出部的中央的位错密度为 $5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $2 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。由于缺陷集合区域 H 消失, 所以在周边部、中央部位错密度增加。

[0459] 试样 T 也成为作为元器件的基板实际采用本发明的基板时的参考。表面上没有掩模, 但是由于在内部具有缺陷集合区域 H、低位错单晶区域 Z 的结构, 所以如果在其上形成 AlGaN, 就原状复制衬底基板的结构。在缺陷集合区域 H 上形成缺陷集合区域 H, 在低位错单晶区域 Z 上形成低位错单晶区域 Z。在具有 C 面生长区域 Y 时, 在其上形成 C 面生长区域 Y。由于如此即使组成 (AlGaN) 多少不同, 在本发明的基板中也具有规定上部结构的作用, 因此在制作元器件时, 应充分考虑各向异性、周期性。

[0460] [试样 U (在 (试样 K 的) GaN 衬底基板上形成 InGaN)]

[0461] 在试样 U 中, 在按试样 K 制作的、具有网状缺陷集合区域 H 和低位错单晶区域 Z 的 GaN/GaAs 衬底基板上, 用 HVPE 法生长 InGaN 薄膜。掩模不存在。尽管如此, InGaN 缺陷集合区域 H 生长在 GaN 衬底基板的缺陷集合区域 H 上, InGaN 低位错单晶区域 Z 生长在 GaN 衬底基板的低位错单晶区域 Z 上。即, 形成复制衬底基板的 GaN 基板的 InGaN 混晶晶体。缺陷集合区域 H 作为反转层存在到 1mm 膜厚, 在 2mm 时消失。

[0462] 在晶体厚度为 0.5mm 时, 缺陷集合区域 H 为反转层, 露出部的中央的 InGaN 位错密度为 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。具有反转层缺陷集合区域 H 形成的位错减少效果。

[0463] 在晶体厚度为 1mm 时, 缺陷集合区域为反转层。在露出部的中央的 InGaN 位错密度为 $5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$, 在端部的位错密度为 $3 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。

[0464] 在晶体厚度为 2mm 时,没有缺陷集合区域 H。在露出部的中央的位错密度为 $2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $3 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。

[0465] 试样 U 也成为作为元器件的基板实际采用本发明的基板时的参考。表面上没有掩模,但是由于在内部具有缺陷集合区域 H、低位错单晶区域 Z 的结构,所以如果在其上形成 InGaN,就原状复制衬底基板的结构。在缺陷集合区域 H 上形成缺陷集合区域 H,在低位错单晶区域 Z 上形成低位错单晶区域 Z。在具有 C 面生长区域 Y 时,在其上形成 C 面生长区域 Y。由于如此即使组成 (InGaN) 多少不同,在本发明的基板中也具有规定上部结构的作用,因此在制作元器件时,应充分考虑各向异性、周期性。

[0466] [试样 V(在 (10-10) 面切断(试样 K 的)GaN 基板的衬底基板上形成 GaN)]

[0467] 在试样 V 中,以在 (10-10) 面切断按试样 K 制作的、具有网状缺陷集合区域 H 和低位错单晶区域 Z 的 GaN/GaAs 晶体的晶片作为衬底基板,再次生长 GaN。如果在该面上生长 GaN,缺陷集合区域 H 就消失。在该方位,本发明的位错减少机构不发挥作用。

[0468] 在晶体厚度为 0.5mm 时,缺陷集合区域 H 不存在。露出部的中央的 GaN 位错密度为 $2 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $2 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。由于没有反转层缺陷集合区域 H,所以没有位错减少效果。

[0469] 在晶体厚度为 1mm 时,缺陷集合区域 H 不存在。在露出部的中央的 GaN 位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。

[0470] 在晶体厚度为 2mm 时,没有缺陷集合区域 H。在露出部的中央的位错密度为 $8 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $8 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。如果衬底基板是按实施例 2 制作的,由于是低位错,所以生长在其上的晶体相应地减少位错,但是由于没有缺陷集合区域 H,所以也就没有由此而形成的位错减少效果。

[0471] [试样 W(在 (11-22) 面切断(试样 K 的)GaN 基板的衬底基板上形成 GaN)]

[0472] 在试样 W 中,以在 (11-22) 面切断按试样 K 制作的、具有网状缺陷集合区域 H 和低位错单晶区域 Z 的 GaN/GaAs 晶体的晶片作为衬底基板,再次生长 GaN。如果在该面上生长 GaN,缺陷集合区域 H 就作为多晶体出现。因有多晶体缺陷集合区域 H,具有位错减少效果。

[0473] 在晶体厚度为 0.5mm 时,缺陷集合区域 H 为多晶体。在露出部的中央的 GaN 位错密度为 $2 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $2 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。

[0474] 在晶体厚度为 1mm 时,缺陷集合区域 H 为多晶体。在露出部的中央的 GaN 位错密度为 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。

[0475] 在晶体厚度为 2mm 时,缺陷集合区域 H 为多晶体。在露出部的中央的位错密度为 $5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$,在端部的位错密度为 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。衬底基板原本是按实施例 2 制作的,由于是低位错,所以生长在其上的晶体相应地减少位错,但因缺陷集合区域 H 而具有追加的位错减少效果。

[0476] [实施例 5]

[0477] [实施例 5(图 30、图 31、蓝宝石基板、正三角形掩模、模板)]

[0478] 本发明的本质是,在衬底基板上形成重复同一多角形的掩模,在其上生长 GaN 晶体,在掩模上集中位错,形成缺陷集合区域 H,在掩模以外的部分制作低缺陷的区域。如果使用原状的 GaN 晶体,哪里都存在缺陷集合区域 H。以前所述的就是如此的例子。

[0479] 但是,由于知道具有缺陷集合区域 H 和低缺陷的区域(低位错单晶区域 Z 和 C 面

生长区域 Y) 的地方,所以能够通过生长宽掩模图形的大晶体,切除其一部分,得到完全没有缺陷集合区域 H 的晶体。

[0480] 由于知道掩模上成为缺陷集合区域 H,所以假设以多角形的中心为中心轴,与多角形掩模边内接的内接圆。在该内接圆内部,位于某种程度的高度的部分完全不含缺陷集合区域 H。即成为只有 Z+Y 或只有 Z 的高品质的 GaN 单晶。将该内接圆称为“缺陷极低单晶内接圆”。缺陷极低单晶内接圆的发现是本发明的又一个要点。如果与掩模无关地沿着纵曲面切断晶体,其就是缺陷极低单晶。虽没有按圆切取的必然性,但是由于半导体晶片为了便于操作,多形成圆形,所以此处也以圆形切取。这是为了形成圆形晶片。

[0481] 上面所述的“某种程度的高度”,是怎样的高度呢?通过图 35 简要说明。图 35 是图 34 的正六角形晶体的纵剖面图,但是即使在是其以外的多角形掩模时也相同。在图 35 中,在衬底基板上具有掩模 (Ti),在其间小面生长 GaN 晶体。将与小面的边正交的方向的宽度规定为该小面的半径 r 。 r 是小面的半径, $2r$ 不见得是掩模间距离。

[0482] 在小面的半径 r 内纵向生长晶体。位错也在半径 r 内纵向延伸。虚线表示位错。位错也向上延伸。在掩模上晶体端不升高,在露出部的晶体生长持续到形成某小面,完成小面。形成在露出部具有小面表面的人字形的晶体(用人字形实线表示)。用 Θ 表示与该小面的水平方向形成的角度。

[0483] 不埋没地生长小面。于是,在形成人字形晶体以后,晶体向小面表面的法线方向生长。所谓法线是与面正交的直线。位错也向小面法线的方向延伸。斜虚线表示有位错延伸的情况。位错与在掩模上延伸的晶体部分合流。晶体从相反侧也以相同的角度延伸。位错在掩模上方与来自两侧的晶体部分合流。因此,掩模上方成为位错集结的缺陷集合区域 H。

[0484] 从掩模端考虑从距离 x 点延伸的位错。向纵向只延伸 $x \tan \Theta$ 。此处到达用实线表示的小面。在此转向法线方向。弯曲角为 Θ 。位错和缺陷集合区域 H 的交叉角也为 Θ 。斜位错的长度为 $x \operatorname{cosec} \Theta$ 。所谓 $x \operatorname{cosec} \Theta$ 是 $\sin \Theta$ 的倒数。 $\operatorname{cosec} \Theta = 1/\sin \Theta$ 。斜位错的纵向的高度为长度乘以 $\cos \Theta$,为 $x \operatorname{cosec} \Theta \cos \Theta$ 。

[0485] 用 Q_c 表示位错被缺陷集合区域 H 吸收的最大高度。其是 $x = r$ 的位错达到的高度。 $Q_c = r \tan \Theta + r \operatorname{cosec} \Theta \cos \Theta = 2r/\sin 2\Theta = 2r \operatorname{cosec} 2\Theta$ 。即,掩模间直径乘以 $\operatorname{cosec} 2\Theta$ 的是最大高度 Q_c 。所谓乘以 $\operatorname{cosec} 2\Theta$,是用 $\sin 2$ 除。

[0486] 在 $\Theta = 45^\circ$, $Q_c = 2r$ 。即临界高度 Q_c 等于露出部的直径。如果 Θ 脱离 45° , Q_c 就大于直径。

[0487] 在具有多种小面时,由于倾斜角 Θ 最低的小面的半径 r 达到最大 (r_{\max}),所以作为最大临界高度 $Q_{c\max}$ 采用从该倾斜角 Θ 计算的 $2r_{\max}/\sin 2\Theta$ 。

[0488] 只要晶体内的高度是 $h > Q_{c\max}$,其就是缺陷极低单晶区域。

[0489] 实际上,位错不只是直着向上延伸,有时也弯曲,有时也发生在中途。因此,即使 $h > Q_{c\max}$ 也不是完全达到无位错,但是如图 35 所示,能够全部排除从衬底基板延伸的位错。

[0490] 理想的单晶是无缺陷,但是通过上述处理位错很少。因此让一步讲能够成为“缺陷极低单晶区域”。这只是 Z 和 Y,不存在 H。虽称为 Z 和 Y,但应注意,意思与以前所述的 Z 和 Y 不同,是理想的无位错的区域。

[0491] 因此,在达到 $h > Q_{c\max}$ 的缺陷极低单晶区域切取晶片 W。该晶片 W 是缺陷极低单晶内接圆的内部,而且由于位于临界高度 Q_c 以上,所以缺陷极低。如果切成与晶体成长方

向的直角,就成为(0001)面的缺陷极低晶片。

[0492] 但是,如图 35 所示,由于缺陷极低单晶区域具有高度,所以也能够向倾斜方向切取晶片。如此,能够制作具有任意的面方位的低位错氮化物半导体晶片。

[0493] 如此,需要明确低缺陷区域的方位(与 Θ 的关系)和广度(确定 $2r$)。

[0494] 在衬底基板是 GaAs(111) 基板、蓝宝石基板、GaN 基板时,掩模方位和生长在其上的 GaN 晶体的方位的关系不同。

[0495] 通过本发明者的多次实验得出以下结论。

[0496] 在掩模边与蓝宝石衬底基板的 $\langle 11-20 \rangle$ 方向平行时,得出,在与多角形的掩模边接触的部分,出现 $\{11-2n\}$ 小面。 n 是正整数。多是 $n = 2, 3, 4$ 。由此有时在内侧出现 $\{10-1n'\}$ 小面(n' 为正整数),有时也不出现。在多角形的画数少时,在对称性好时,不出现 $\{10-1n'\}$ 小面。在与掩模接触的部分不出现 $\{10-1n'\}$ 小面。这是因为小面很好地生长,但这怎么也不是例外。

[0497] 在掩模边与蓝宝石衬底基板的 $\langle 10-10 \rangle$ 方向平行时,得出,在与多角形的掩模边接触的部分,出现 $\{10-1n\}$ 小面。 n 是正整数。多是 $n = 2, 3, 4$ 。由此有时在内侧出现 $\{11-2n'\}$ 小面(n' 为正整数),有时也不出现。在多角形的画数少时,在对称性好时,不出现 $\{10-2n'\}$ 小面。在与掩模接触的部分不出现 $\{11-2n'\}$ 小面。

[0498] $\langle hkmn \rangle$ 是包括方位的表示、 $[hkmn]$ 是个别方位的表示、 $\{hkmn\}$ 是包括面的表示、 $(hkmn)$ 是个别面的表示。将括弧内的 4 个整数 h, k, m, n 称为面指数。数字间不加逗号。负数在数字上附加上线是矿物学的习惯。在说明书中不能附加上线。对于负数在前面附加负号。在前 3 个面指数的之间具有 $h+k+m = 0$ 的制约。将六方晶的轴作为 a 轴、 b 轴、 d 轴、 c 轴,面 $(hkmn)$ 表示按 a/h 切 a 轴、按 b/k 切 b 轴、按 d/m 切 d 轴、按 c/n 切 c 轴的平行的面的集合。包括面 $\{hkmn\}$ 表示通过对称操作能够与面 $(hkmn)$ 重合的所有面。称为方位的指的是与面正交的方向,应严格使用,不能混同。 $\{0001\}$ 和 $\{000-1\}$ 不等价。因此, $\{0001\}$ 面只包含(0001)面。

[0499] 蓝宝石是三方晶,对称性与 GaN 不同。但是方向面的表现与 GaN 相同,可用 4 指数表现。由于面和方位正交,所以与蓝宝石的 $\langle 11-20 \rangle$ 方向平行地形成 GaN 的 $\{11-2n\}$ 小面,是相对于蓝宝石 GaN 的晶轴在 c 轴周围扭转 90° 。如果分开看称为“ 90° 扭转”的性质,能够通过确定掩模方位,在蓝宝石基板上创造出所希望的方位的小面群。

[0500] 在附加具有与蓝宝石的 $\langle 11-20 \rangle$ 方向平行的边的多角形掩模时,多在掩模近旁形成 $\{11-22\}$ 或 $\{11-23\}$ GaN 小面。有时只是如此,但有时也在内部形成 $\{11-23\}$ 或 $\{11-24\}$ 、 $\{10-12\}$ 、 $\{10-13\}$ 小面等。

[0501] 明确确定与掩模近旁的 $\{11-22\}$ 或 $\{11-23\}$ 小面、和其内侧的 $\{11-12\}$ 、 $\{11-13\}$ 、... 小面等的接缝。

[0502] 有时也在 $\{11-2n\}$ 、 $\{10-1n'\}$ 小面群的内侧存在(0001)面即 C 面,有时也不存在。 $\{11-2n\}$ 小面的下面, $\{10-1n'\}$ 小面的下面,都成为位错密度低的低位错单晶区域 Z。

[0503] C 面即(0001)面的下面成为 C 面生长区域 Y。如果具有 C 面生长区域 Y,就在晶体中心形成平坦的顶面。如果没有 C 面生长区域 Y,晶体的中心轴就形成尖的顶点。

[0504] 是否残留 C 面依小面的形成情况而定。形成怎样的小面依赖生长条件,但是怎样的条件形成怎样的小面,在残留 C 面时用怎样的条件消失 C 面,现在还不太清楚。因此,C 面

的扩展度怎样预先不清楚。但是,如果确定能形成的小面,就可大体地确定 C 面的大小。详细情况见后述。

[0505] C 面生长区域 Y、低位错单晶区域 Z,在称为低位错方面共通。但是,不同之处在于 C 面生长区域 Y 的电阻高,低位错单晶区域 Z 的电阻低。在形成制作元器件的基板时,有时要求电阻低。此时优选低位错单晶区域 Z。

[0506] [实施例 5 的晶体制造方法]

[0507] 在直径 2 英寸的 C 面 (0001) 蓝宝石基板上,用 MOCVD 法生长 $2\mu\text{m}$ 厚的 GaN 层。将其称为模板。在衬底基板是碳化硅 (SiC:(0001) 面) 的时候,用 MOCVD 法薄薄地 (20nm 左右) 生长 AlN,然后通过以 $1\mu\text{m}$ 的厚度生长 GaN 层,能够形成模板。在硅 (111) 面是衬底基板的时候,按 20nm 左右生长 AlN,然后通过以 $1\mu\text{m}$ 的厚度生长 GaN 层,也能够形成模板。

[0508] 在模板的表面上用溅射法堆积 100nm 厚的 SiO_2 。用普通的光刻法和蚀刻加工技术,制作线宽 $100\mu\text{m}$ 、一边 5mm 的正三角形图形。正三角形的边与衬底的 GaN 模板晶体的 $\langle 1-100 \rangle$ 方向平行。

[0509] 将如此准备的晶片装入 HVPE 反应炉,在 1000°C 下,在氢气保护气氛中,导入 $\text{HCl}+\text{H}_2$ 气体和 NH_3 气体,生长 GaN。Ga 熔液和 HCl 反应,合成 GaCl。在 $\text{GaCl} = 2\text{kPa}$ 、 $\text{NH}_3 = 10\text{kPa}$ 的分压下导入原料气体。

[0510] 在此状态下,继续 300 小时的晶体生长。然后,从反应炉中取出试样。与 SiO_2 的正三角形的边接触的部分生成缺陷集合区域 H。被边围住的内侧的部分被 $\{11-22\}$ 小面覆盖,其内部被 $\{11-25\}$ 小面 ($n = 5$ 的理由后述) 和 (0001) 面覆盖。图 30 是其俯视图,图 31 是图 30 中的 31-31 部分的剖面图。

[0511] 假设与 $\{11-2n\}$ 的 C 面形成的角度为 Θ , $\tan\Theta = 2c/na$ 。c 是 c 轴的长度, $c = 0.51850\text{nm}$ 。a 是 a 轴的长度, $a = 0.31892\text{nm}$ 。 $\tan\Theta = 3.251/n$ 。

[0512] 按 $n = 1$, $\Theta = 72.9^\circ$

[0513] 按 $n = 2$, $\Theta = 58.4^\circ$

[0514] 按 $n = 3$, $\Theta = 47.3^\circ$

[0515] 按 $n = 4$, $\Theta = 39.1^\circ$

[0516] 按 $n = 5$, $\Theta = 33.0^\circ$

[0517] 用 T2、T4、T6 表示与 3 个边接触的沿边小面。用 S1、S2、S3 表示被沿边小面夹持的中间小面。以下表示面指数和与 C 面的倾斜角。

[0518] (生成中间小面时:图 30、图 31)

[0519] S1 = (11-25) 33.0°

[0520] T2 = (-12-12) 58.4°

[0521] S3 = (-2115) 33.0°

[0522] T4 = (-1-122) 58.4°

[0523] S5 = (1-215) 33.0°

[0524] T6 = (2-1-12) 58.4°

[0525] 在中央部残留 C 面 (0001)。

[0526] 由于与沿边小面 T2、T4、T6 的水平 (C 面) 的倾斜角为 58° ,所以也就是说 $\{-1-122\}$ ($n = 2$) 小面。由于与中间小面 S1、S3、S5 的倾斜角是 33° ,所以也就是说

{1-215} ($n = 5$) 小面。

[0527] 假设如果中间小面 S1、S3、S5 是 {1-213} ($n = 3$)、或 {1-214} ($n = 4$)，在中央部就残留三角形的 C 面。因此中间小面既不是 $n = 3$ 也不是 $n = 4$ 。

[0528] 由于中间小面 S1、S3、S5 是 {1-215} ($n = 5$)，所以倾斜角是 33.0° 。由于沿边小面的倾斜角是 58.4° ，所以能够计算残留在中央的 C 面的正三角形。得出 C 面正三角形的一边是掩模边的 0.125 倍。即中央 C 面正三角形的一边为 $5\text{mm} \times 0.125 = 0.63\text{mm}$ 。此外，从中央 C 面正三角形的 H 上面的高度是 1 边的 0.3514 倍。因此，从 C 面的 H 上面的高度为 $5\text{mm} \times 0.3514 = 1.757\text{mm}$ 。

[0529] 此外，中间小面 S1 和邻接的沿边小面 T2 的法线形成的角度为 47.8° 。即在面接缝的内角为 132.2° 。

[0530] 从沿边小面 T2、T4、T6 的边到内部的端部的水平距离相当于所述 (图 35) 的半径。 $r = 1.08\text{mm}$ 。临界高度 $Q_c = 1.08 \times 2 / \sin 116.8^\circ = 2.4\text{mm}$ 。

[0531] 从中间小面 S1、S3、S5 的角到内部的端部 (到 C 面) 的水平距离为半径。 $r = 2.70\text{mm}$ 。临界高度 $Q_c = 2.70 \times 2 / \sin 66^\circ = 5.92\text{mm}$ 。由于中间小面的临界高度高，所以该晶体的最大临界高度为 $Q_{c\max} = 5.92\text{mm}$ 。

[0532] 一般，由于 n 大的、倾斜角 Θ 小的小面一方的半径 r 大，所以临界高度高。因此根据中间小面确定最大临界高度 $Q_{c\max}$ 。

[0533] 以正三角形的中心轴为中心，在内接圆 (直径 2.9mm) 内部，将该晶体切成圆筒形 (直径 2.5mm)。然后，薄薄地切片临界高度 Q_c (5.92mm) 以上的上部的一部分。得到薄的圆盘状的晶体。研磨圆盘状晶体的表面和背面。将 GaN 晶体浸渍在加热到 250°C 的磷酸和硫酸的混合溶液中，生成蚀刻凹坑。用显微镜计数蚀刻凹坑。EPD 在 $8 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 以下。表明晶体优良，是低位错。

[0534] 这是形成中间小面 S1、S2、S3 的情况，但是在不形成中间小面，只形成沿边小面时，有可能形成尖的三角锤。此时可能使 C 面完全消失。在只由沿边小面形成小面群时，如上面的 T1 ~ T3，在 $n = 3$ 时倾斜角变得过大，是从降低自由能的需要出发，形成中间小面 S1 ~ S3 的。要只用沿边小面全面覆盖正三角形，形成三角锤，只要是倾斜角更低的小面就可以。有作为 $n = 3$ 或 4，只生长以下 3 个小面：

[0535] $T'_2 = (-12-13) \quad 47.3^\circ$

[0536] $T'_4 = (-1-123) \quad 47.3^\circ$

[0537] $T'_6 = (2-1-13) \quad 47.3^\circ$

[0538] 或者，

[0539] $T'_2 = (-12-14) \quad 39.1^\circ$

[0540] $T'_4 = (-1-124) \quad 39.1^\circ$

[0541] $T'_6 = (2-1-14) \quad 39.1^\circ$

[0542] ，全部覆盖正三角形的可能性。此时不能在顶点形成 C 面。能够排除 C 面生长区域 Y。

[0543] 如果不形成中间小面，具有临界高度 Q_c 也减小的优点。

[0544] 从沿边小面 T2、T4、T6 的边到正三角形重心的水平距离相当于 (图 35) 的半径。 $r = 1.44\text{mm}$ 。 $n = 3$ 、 $\Theta = 47.3^\circ$ ，临界高度 $Q_c = 1.44 \times 2 / \sin 94.6^\circ = 2.89\text{mm}$ 。 $n = 4$ 、 Θ

$= 47.3^\circ$ 、临界高度 $Q_c = 1.44 \times 2 / \sin 78.2 = 2.94\text{mm}$ 。比具有刚才的中间小面时值 5.92mm 低。

[0545] [实施例 6]

[0546] [实施例 6 (图 32、图 33、GaAs 基板、菱形掩模)]

[0547] 以 GaAs 基板 (111)A 面作为衬底基板。所谓 A 面指的是 Ga 面。正确地讲, Ga 面是 (111), As 面是 $(-1-1-1)$ 。可是, 也有时混用, 有时也将 As 面写为 (111)B 面。为了表明是 Ga 面, 称为 (111)A 面。

[0548] 在掩模边与 (111)GaAs 衬底基板的 $\langle 11-2 \rangle$ 方向平行的时候, 得知, 在与多角形的掩模边接触的部分, 出现 $\{11-2n\}$ 小面。n 是正整数, 但是多是 $n = 2, 3, 4$ 。如果多角形的画数多, 或对称性低, 由此有时也在内侧出现 $\{11-2n'\}$ 小面 (n' 为正整数)。

[0549] 在掩模边与 (111)GaAs 衬底基板的 $\langle 1-10 \rangle$ 方向平行的时候, 得知, 在与多角形的掩模边接触的部分, 出现 $\{1-10n\}$ 小面。n 是正整数, 但是多是 $n = 2, 3, 4$ 。如果多角形的画数多, 或对称性低, 由此有时也在内侧出现 $\{11-2n'\}$ 小面 (n' 为正整数)。

[0550] 由于 GaAs 是立方晶, 因此面指数为 3 个。即如果将蓝宝石前的 3 指数和 (111)GaAs 基板的指数看作相同, 生长在其上的 GaN 晶体的方位就相同。在是蓝宝石基板时, 具有 90° 扭转标准。如果将 (111)GaAs 也看作具有 90° 扭转标准, 容易记住。

[0551] 只要知道如此的规则性, 如果在 (111)GaAs 基板 A 面上以何种方式制作掩模, 就可预先得知能够形成怎样的方位尺寸的小面丘。由于 (111)GaAs 基板没有反转对称性, 所以在是 (111)GaAs 基板 B 面的时候, 为 -90° 扭转标准。由于相差 180° , 所以情况相同。但是不怎么使用 B 面。

[0552] [实施例 6 的晶体制造方法]

[0553] 在直径 2 英寸 (直径 50mm) 的 GaAs (111)A 面基板上, 用通常的光刻法技术, 制作宽 $300 \mu\text{m}$ 、一边 200mm 的 SiO_2 形成的菱形掩模的图形。此处, 以菱形的边与 GaAs 基板的 $\langle 1-10 \rangle$ 方向垂直的方式, 确定菱形的方向。在其上, 用真空蒸镀法堆积 100nm 厚的镍 (Ni), 用发射法在 GaAs 基板上复制图形。

[0554] 将如此准备的 GaAs 晶片装入 HVPE 反应炉内, 在 500°C 下, 在大气压、氢气保护气氛中, 供给 GaCl 分压达到 0.1kPa、 NH_3 分压为 10kPa 的原料气体, 进行 2 小时的 GaN 膜 (低温堆积层) 的生长。

[0555] 然后, 将反应炉的温度升高到 1000°C 。向反应炉内导入 GaCl 分压达到 2kPa、 NH_3 分压为 20kPa 的原料气体, 进行 1200 小时的 GaN 膜的生长。

[0556] 在经过 1200 小时的晶体生长后, 从炉中取出 GaAs 基板。在 GaAs 基板上生成具有凹凸的 GaN 晶体。在基板上的镍的菱形边的部分生成缺陷集合区域 H。被菱形边围住的内部分在 $\{11-22\}$ 小面、和 $\{11-25\}$ 、 $\{10-15\}$ 小面和 (0001) 面生长。图 32 是该晶体的俯视图, 图 33 是图 32 中的 33-33 部分的剖面图。

[0557] 缺陷极低单晶内接圆直径为 17.3mm。以菱形的中心为轴, 将凹凸多的该晶体切成 $\Phi 16(\text{mm})$ 的圆筒状。然后, 在高度 56.9mm 以上的部位 ($Q_c = 56.9\text{mm}$, 后述), 与基板面平行地将晶体切断, 得到圆形晶体。研磨圆形晶体的表面和背面, 形成平滑面, 为研究缺陷密度, 将晶体在加热到 250°C 的磷酸和硫酸的混合溶液中浸渍 1 小时。在表面、背面现出蚀刻凹坑。计数蚀刻表面的蚀刻凹坑密度, 为 $3 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 。

[0558] 在图 32 中,出现沿边 T1、T3、T4、T6 和中间小面 S2、S5。T4、T5、T6 的部分与上述例的正三角形时相同。此外,发生属于别的群的异种中间小面 F7、F10。

[0559] (生成中间小面时:图 32、图 33)

[0560] T1 = (11-22)

[0561] S2 = (-12-15)

[0562] T3 = (-2112)

[0563] F10 = (-101n')

[0564] T4 = (-1-122)

[0565] S5 = (1-215)

[0566] T6 = (2-1-12)

[0567] F7 = (10-1n')

[0568] F10、F7 是异种的小面。n' 未定。对于它们也能够计算倾斜角 Θ 。因此能够确定 n'。

[0569] 假设与 {10-1n'} 的 C 面形成的角度为 Θ , 为 $\tan \Theta = 2c/3^{1/2}n'a$ 。c 是 c 轴的长度, $c = 0.51850\text{nm}$ 。a 是 a 轴的长度, $a = 0.31892\text{nm}$ 。 $\tan \Theta = 1.877/n'$ 。得出:

[0570] 按 $n' = 1$, $\Theta = 62.0^\circ$

[0571] 按 $n' = 2$, $\Theta = 43.1^\circ$

[0572] 按 $n' = 3$, $\Theta = 32.0^\circ$

[0573] 按 $n' = 4$, $\Theta = 25.1^\circ$

[0574] 按 $n' = 5$, $\Theta = 20.6^\circ$

[0575] 在图 30 中,中央 C 面的正三角形的边,是整体的正三角形的边的 0.125 倍。在图 32 的菱形中,由于 C 面的短边的长度与其相等,所以是整体的菱形边的 0.125 倍。因此到 F7、F10 的 C 面的水平距离是菱形边的 0.937 倍。由于此处高度是边长的 0.3514 倍,所以 F7、F10 的倾斜角为 $\tan \Theta = 0.3514/0.937 = 0.3748$ 。也就是 $\Theta = 20.6^\circ$ 。由于倾斜角是 20.6° , 所以得出 F7、F10 为 $n' = 5$ 。以下给出面方位和与 C 面的倾斜角。

[0576] (在产生中间小面时)

[0577] T1 = (11-22) 58.4°

[0578] S2 = (-12-15) 33.0°

[0579] T3 = (-2112) 58.4°

[0580] F10 = (-1015) 20.6°

[0581] T4 = (-1-122) 58.4°

[0582] S5 = (1-215) 33.0°

[0583] T6 = (2-1-12) 58.4°

[0584] F7 = (10-15) 20.6°

[0585] 临界高度不同于上次(图 30、图 31),按中间小面 F10、F7 确定。由于到 F10、F7 的 C 面的水平距离是菱形边的 0.937 倍,所以半径 $r = 20\text{mm} \times 0.937 = 18.74\text{mm}$ 。由于倾斜角是 20.6° , 所以临界高度为 $Q_c = 2 \times 18.4 / \sin 41.2^\circ = 56.9\text{mm}$ 。

[0586] 中央的 C 面是带状,短边是边长的 0.1258 倍,长边是边长的 0.5144 倍。乘以 20mm, C 面的尺寸为 $2.5\text{mm} \times 10.2\text{mm}$ 。

[0587] 即使是菱形掩模,有时也不形成 C 面。此时,只用沿边小面 T1、T3、T4、T6 覆盖菱形。在 $n = 2$ 时,由于面指数过低,形成陡峻,所以形成中间小面。如果是 $n = 3, 4$ 左右,也可以不形成中间小面。

[0588] (在不产生中间小面时)

[0589] $T'_{1} = (11-23) \quad 47.3^{\circ}$

[0590] $T'_{3} = (-2113) \quad 47.3^{\circ}$

[0591] $T'_{4} = (-1-123) \quad 47.3^{\circ}$

[0592] $T'_{6} = (2-1-12) \quad 47.3^{\circ}$

[0593] 或者,

[0594] (在不产生中间小面时)

[0595] $T'_{1} = (11-24) \quad 39.1^{\circ}$

[0596] $T'_{3} = (-1213) \quad 39.1^{\circ}$

[0597] $T'_{4} = (-1-123) \quad 39.1^{\circ}$

[0598] $T'_{6} = (2-1-12) \quad 39.1^{\circ}$

[0599] 这能够通过降低 NH_3 分压、 HCl 分压,或降低温度来实现。

[0600] 此时,由于小面半径 $r = 8.66\text{mm}$,所以在上面的 $n = 3$ 时,临界高度为 $Q_c = 2 \times 8.66 / \sin 94.6^{\circ} = 17.4\text{mm}$ 。在下面的 $n = 4$ 时,临界高度为 $Q_c = 2 \times 8.66 / \sin 78.2^{\circ} = 17.7\text{mm}$ 。与产生中间小面时相比,临界高度低得多。

[0601] [实施例 7]

[0602] [实施例 7:图 34、图 35、图 35、图 37,在 GaN 基板、正六边形时]

[0603] 将 GaN 基板 (0001) 面用作衬底基板。称为 (0001) 面的是 Ga 面。N 面是 (000-1) 面。(000-1) 面有时也表现为 (0001)N 面。此处,使用 Ga 面。注意,也能够称为 GaN(0001) A 面。

[0604] 得知,在掩模边与 (0001)GaN 衬底基板的 $\langle 10-10 \rangle$ 方向平行的时候,在与多角形的掩模边接触的部分出现 $\{11-2n\}$ 小面。即掩模方向和面接线方向一致。这因为是外延生长,所以无扭转。 n 是正整数,但多是 $n = 2, 3, 4$ 。如果多角形的画数多,或对称性低,由此有时也在内侧出现不同的小面群的 $\{10-1n'\}$ 小面 (n' 为正整数)。

[0605] 得知,在掩模边与 (0001)GaN 衬底基板的 $\langle 11-20 \rangle$ 方向平行的时候,在与多角形的掩模边接触的部分出现 $\{1-10n\}$ 小面。即在基板和薄膜的方位的之间没有扭曲。 n 是正整数,但是多是 $n = 2, 3, 4$ 。如果多角形的画数多,或对称性低,由此有时也在内侧出现不同的小面群的 $\{11-2n'\}$ 小面 (n' 为正整数)。

[0606] 如果得知在衬底基板和薄膜晶体的之间没有扭曲的规则性,如何在 (0001)GaN 基板上制作掩模,就可预先得知能够形成怎样的方位尺寸的小面丘。

[0607] [实施例 7 的晶体制造方法]

[0608] 在直径 4 英寸 (直径 100mm) 的 (001)GaN 基板上,用通常的光刻法技术,制作宽 1mm、一边 50mm 的正六边形掩模图形。以正六边形的一边与 $\langle 1-100 \rangle$ 方向平行的方式确定方位。在掩模图形和 GaN 基板面上,用 EB 蒸镀法堆积 100nm 厚的 Ti 层,用发射 (lift off) 法在 GaN 基板上复制图形。

[0609] 将如此准备的 GaN 衬底基板装入炉内,在 950°C 下,在大气压、氢气保护气氛中,以

GaCl 分压达到 2kPa、NH₃ 分压为 10kPa 的方式导入原料气体,使 GaN 膜生长 5 小时。

[0610] 在生长 5 小时后,将炉温升高到 1050℃。向炉内导入 GaCl 分压为 4kPa、NH₃ 分压为 15kPa 的原料气体,使 GaN 生长 3000 小时。从反应炉中取出试样。GaN 晶体在 Ti 的正六角形掩模图形上生成缺陷集合区域 H。正六角形的内部的区域被 {11-22} 小面表面、{10-15} 小面表面和 (0001) 面覆盖。

[0611] 缺陷极低单晶内接圆直径为 87mm。在 (0001) 方向切片该晶体。然后,按 Φ80mm 的尺寸,将被缺陷集合区域 H 围住的内部切成圆筒状,制作圆筒状的晶体,得到圆盘状的晶体。为研究缺陷密度,将晶体在加热到 250℃的磷酸和硫酸的混合溶液中浸渍 1 小时。在表面现出蚀刻凹坑,计数凹坑数。蚀刻凹坑密度 (EPD) 为 $5 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 。晶体优异,低位错。

[0612] 如图 36 的一点虚线所示,与 (10-10) 面平行地切片,形成具有 (10-10) 面的薄片。研磨表面和背面,制作 (10-10)GaN 晶片。为研究缺陷密度,通过阴极发光计数非发光的暗点。非发光的暗点为 $3 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 。其也是低位错,是优异的 GaN 基板晶体。

[0613] 如图 36 的二点虚线所示,与 (1-210) 面平行地切片,形成具有 (1-210) 面的晶片(薄片)。研磨表面和背面,制作 (1-210)GaN 晶片。为研究缺陷密度,通过阴极发光计数非发光的暗点。非发光的暗点为 $3 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 。其也是低位错,是优异的 GaN 基板晶体。

[0614] 如图 37 的一点虚线所示,与 (11-22) 面平行地切片,形成具有 (11-22) 面的薄片。研磨表面和背面,制作 (11-22)GaN 晶片。为研究缺陷密度,通过阴极发光计数非发光的暗点。非发光的暗点为 $4 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 。是低位错晶体。

[0615] 如图 37 的二点虚线所示,与 (10-12) 面平行地切片,形成具有 (10-12) 面的晶片薄片。研磨表面和背面,制作 (10-12)GaN 晶片。为研究缺陷密度,通过阴极发光计数非发光的暗点。非发光的暗点 $2 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 。是优异、低位错的晶体。

[0616] 如图 34 所示,沿着正六角形的边,形成沿边小面 T1、T2、T3、T4、T5、T6,在其内部产生异种群的中间小面 F7、F8、F9、F10、F11、F12。不产生同种的中间小面 S1、S2... 等。

[0617] (在产生中间小面时)

[0618] T1 = (11-22) 58.4°

[0619] F8 = (01-15) 20.6°

[0620] T2 = (-12-12) 58.4°

[0621] F9 = (-1105) 20.6°

[0622] T3 = (-2112) 58.4°

[0623] F10 = (-1015) 20.6°

[0624] T4 = (-1-122) 58.4°

[0625] F11 = (0-115) 20.6°

[0626] T5 = (1-212) 58.4°

[0627] F12 = (1-105) 20.6°

[0628] T6 = (2-1-12) 58.4°

[0629] F7 = (10-15) 20.6°

[0630] 沿边小面只存在于边缘。由于该中间小面 F7 ~ F12 是同种的小面,所以能够朝中心延伸。在图 34、图 35 中,以 C 面残留在中央的方式描述,但是也能够除去该 C 面。即,情况与如图 30、图 32 所示中央的 C 面因几何学的制约而残留的情况不同。

[0631] 研究C面理想地消失时。此时,中间小面F7~F12的水平距离即半径为 $r = 50\text{mm}$ 。临界高度为 $Q_c = 2 \times 50 / \sin 41.2^\circ = 151\text{mm}$ 。如此,临界高度增高是因为中间小面F7~F12的倾斜角为 20.6° ,比较小。

[0632] 即使在正六角形时,有时也不发生中间小面。只要是 $n = 3, 4, 5$,这就是可能的。这可通过降低 NH_3 分压、 HCl 分压、温度来实现。

[0633] (在不产生中间小面时: $n = 3$)

[0634] $T1' = (11-23) \quad 47.3^\circ$

[0635] $T2' = (-12-23) \quad 47.3^\circ$

[0636] $T3' = (-2113) \quad 47.3^\circ$

[0637] $T4' = (-1-123) \quad 47.3^\circ$

[0638] $T5' = (-1-213) \quad 47.3^\circ$

[0639] $T6' = (2-1-13) \quad 47.3^\circ$

[0640] 或者,

[0641] (在不产生中间小面时: $n = 4$)

[0642] $T1' = (11-24) \quad 39.1^\circ$

[0643] $T2' = (-12-14) \quad 39.1^\circ$

[0644] $T3' = (-2114) \quad 39.1^\circ$

[0645] $T4' = (-1-124) \quad 39.1^\circ$

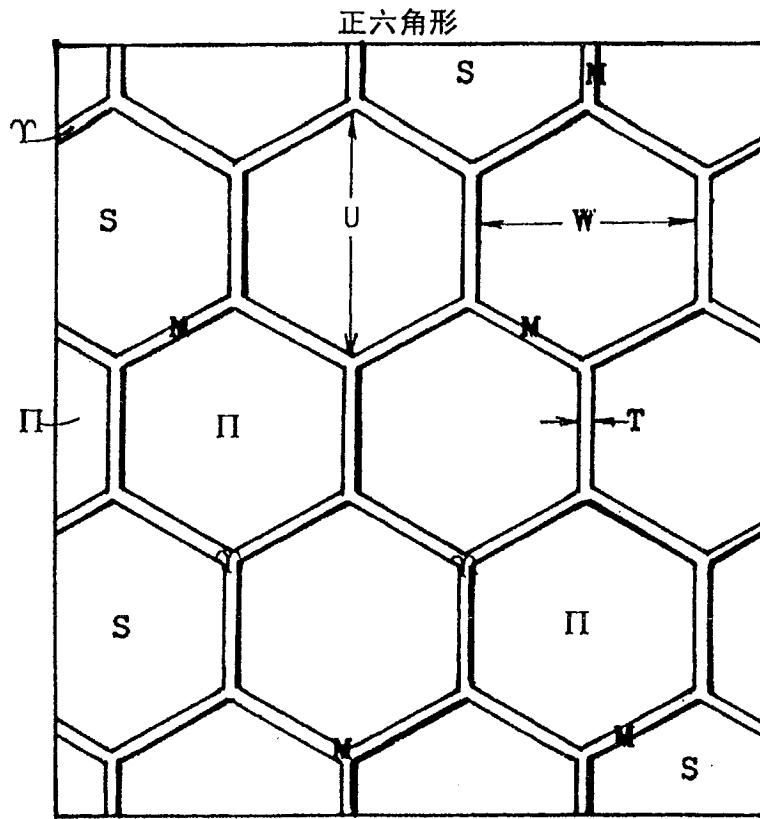
[0646] $T5' = (1-214) \quad 39.1^\circ$

[0647] $T6' = (2-1-14) \quad 39.1^\circ$

[0648] 由于 $n = 3$ 时的临界高度为 $r = 50\text{mm}$,所以 $Q_c = 2 \times 50 / \sin 94.6^\circ = 100.3\text{mm}$ 。

[0649] 由于 $n = 4$ 时的临界高度为 $r = 50\text{mm}$,所以 $Q_c = 2 \times 50 / \sin 78.2^\circ = 102.2\text{mm}$ 。

在此种情况下,也是不存在中间小面的简单的小面结构一方,临界高度 Q_c 降低。



S= 衬底基板

M= 掩模

U= 长度

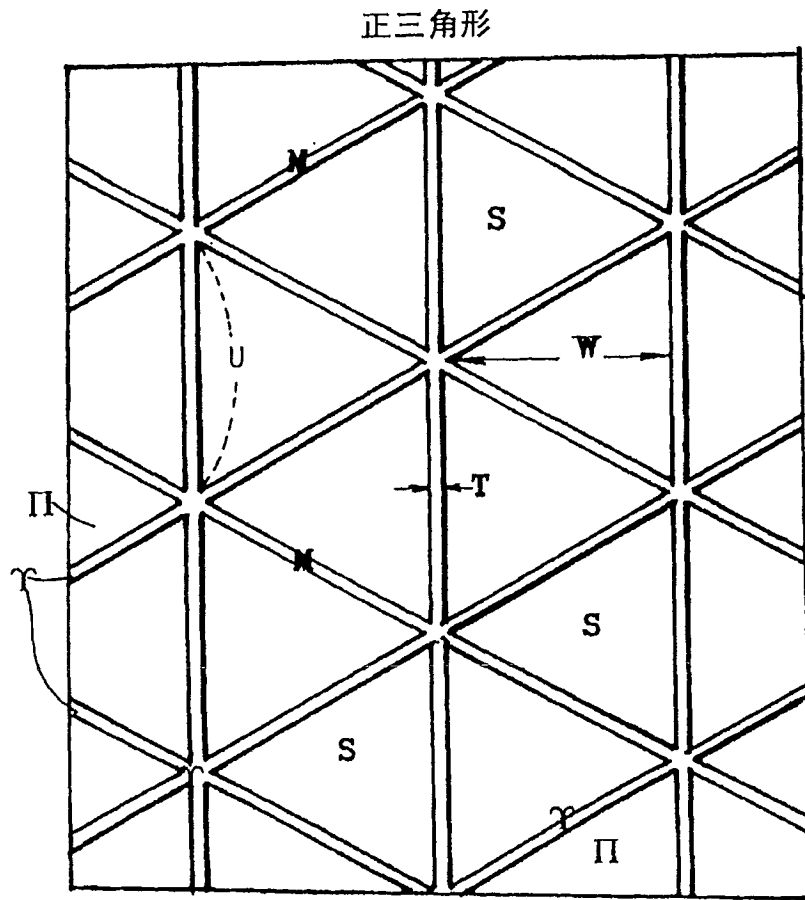
W= 宽度

T= 掩模宽度

γ= 覆盖部

Π= 露出部

图 1



S = 衬底基板

W = 宽度

M = 掩模

U = 长度

T = 掩模宽度

Π = 露出部

Υ = 覆盖部

图 2

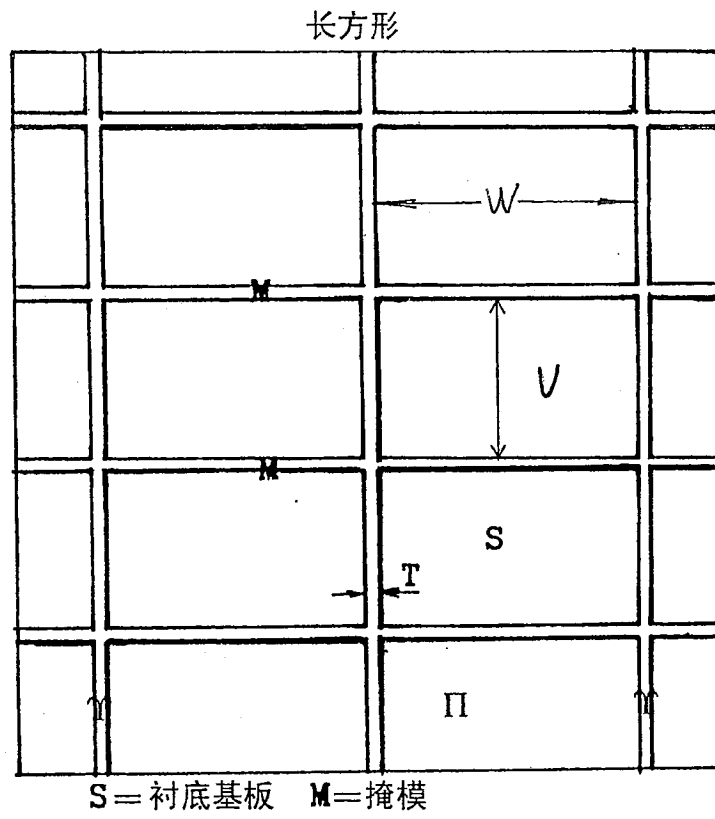


图 3

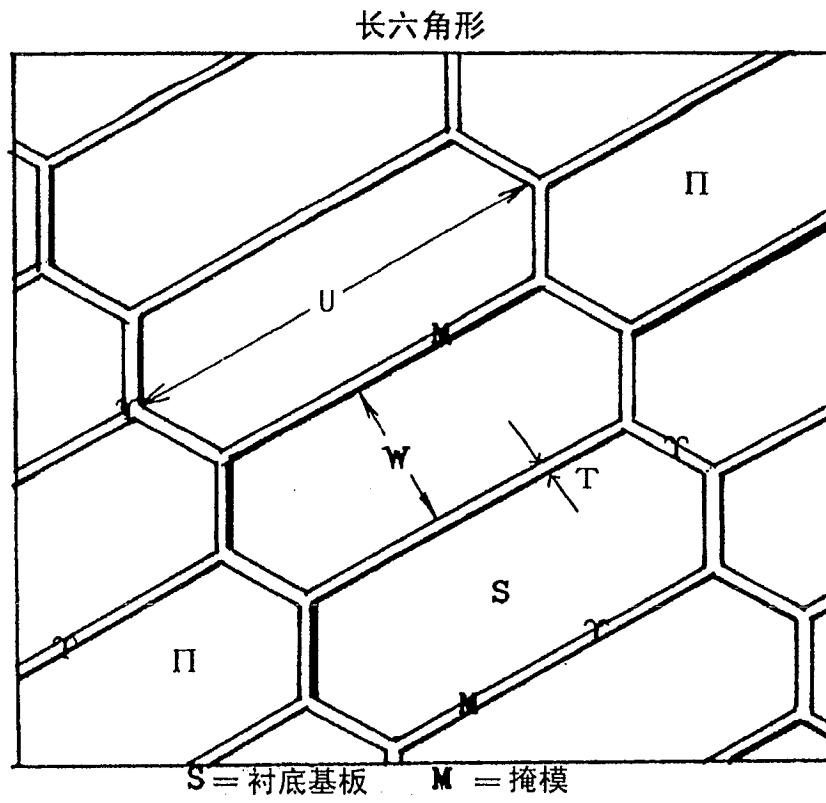


图 4

平行四边形

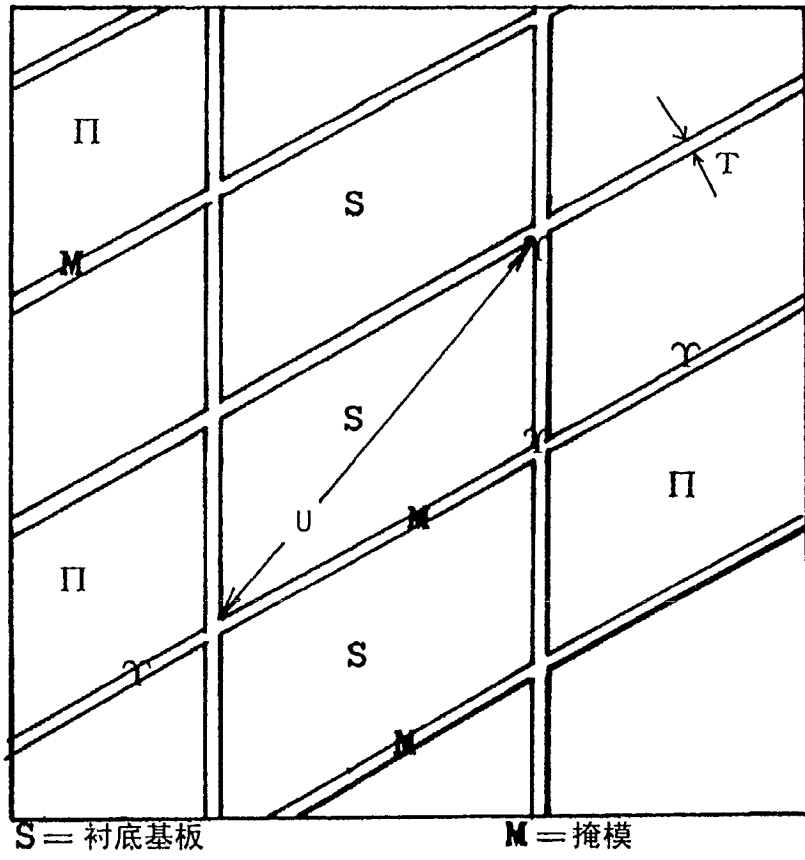


图 5

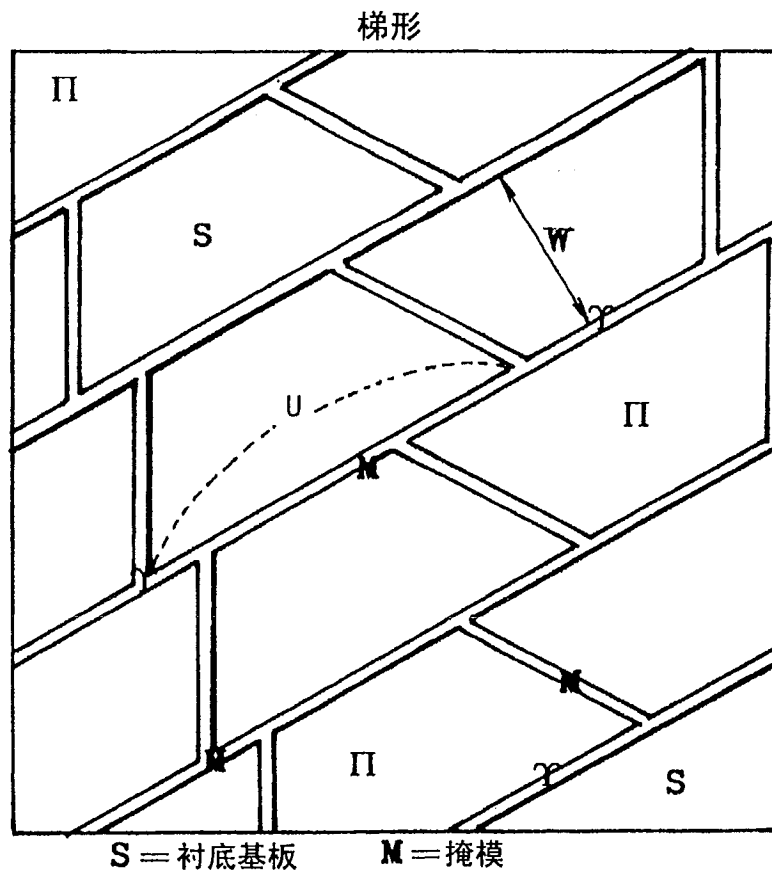


图 6

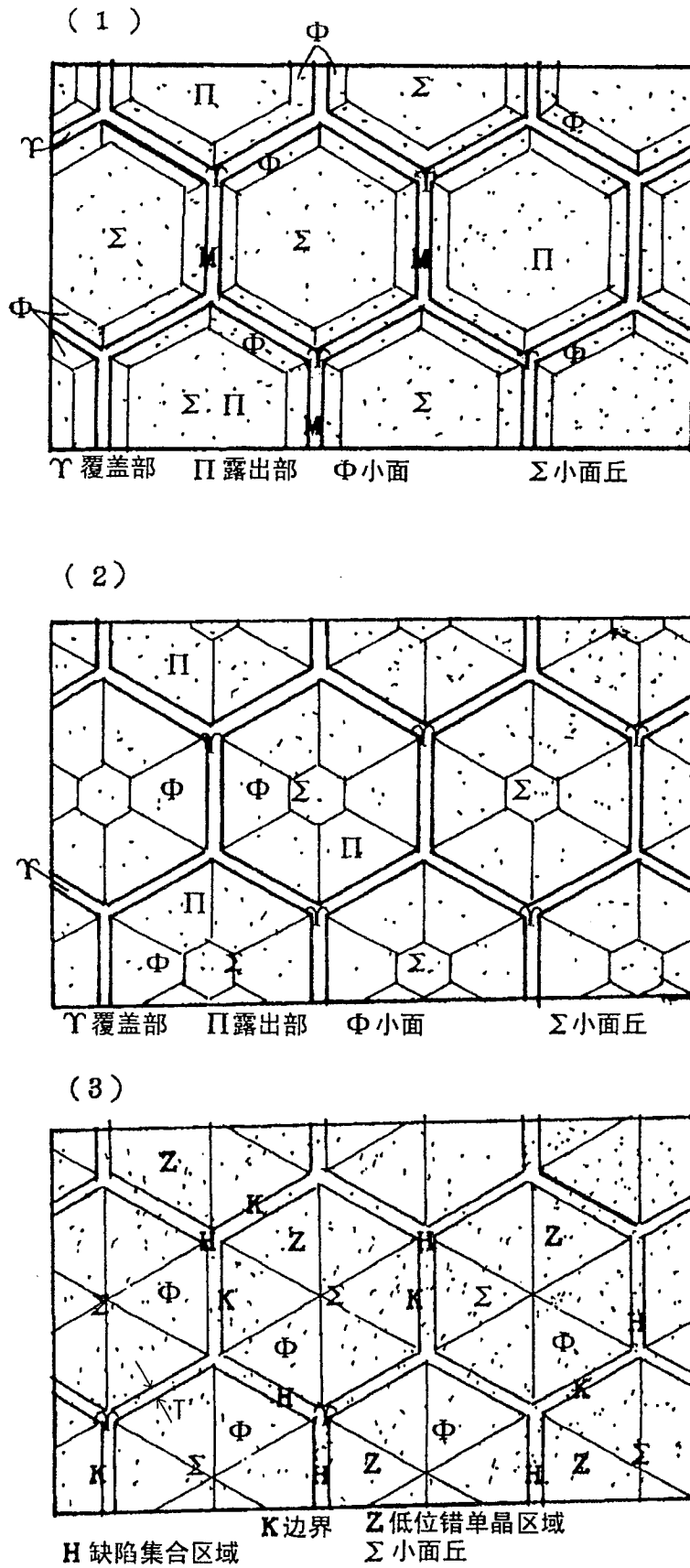


图 7

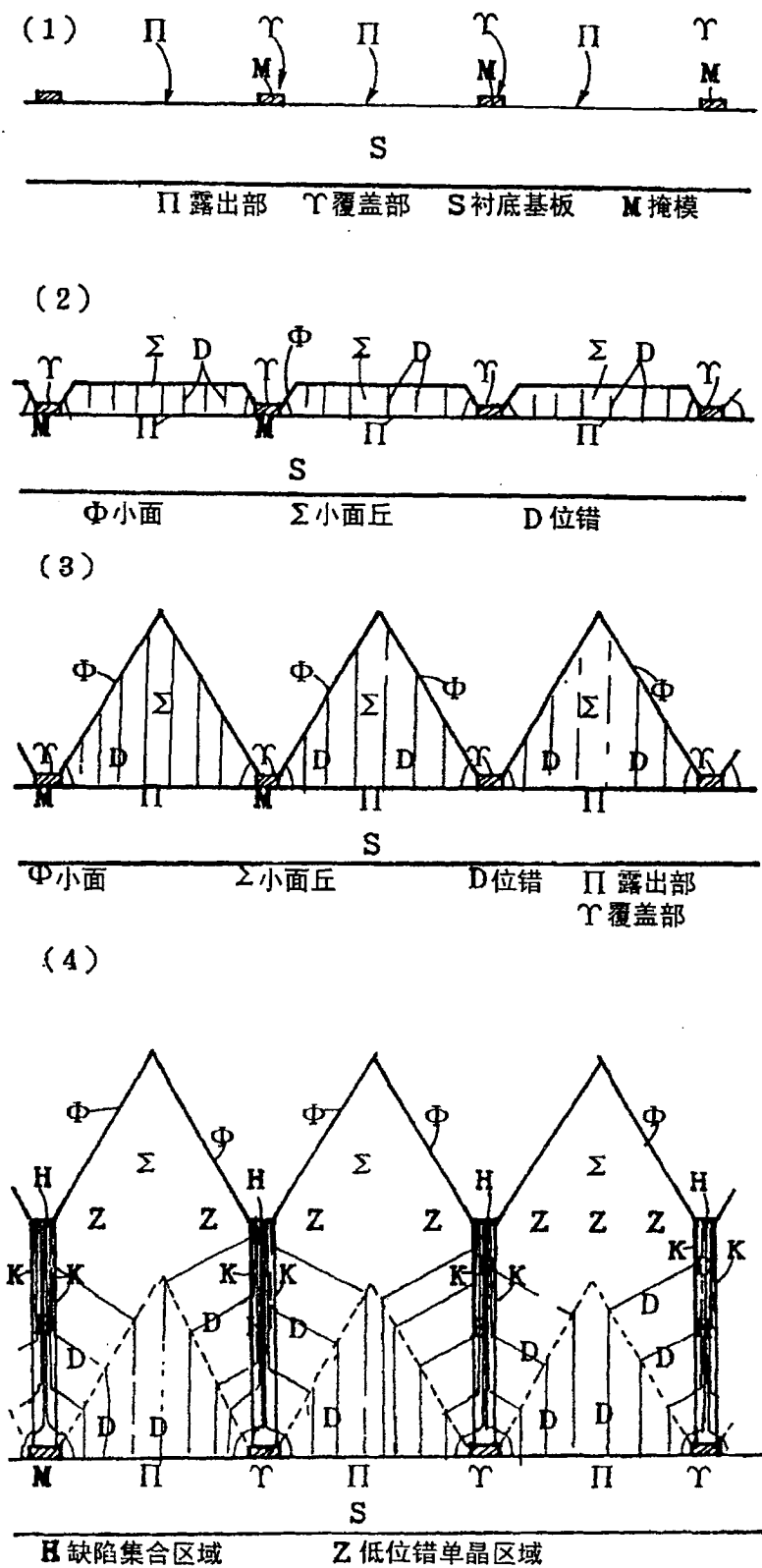


图 8

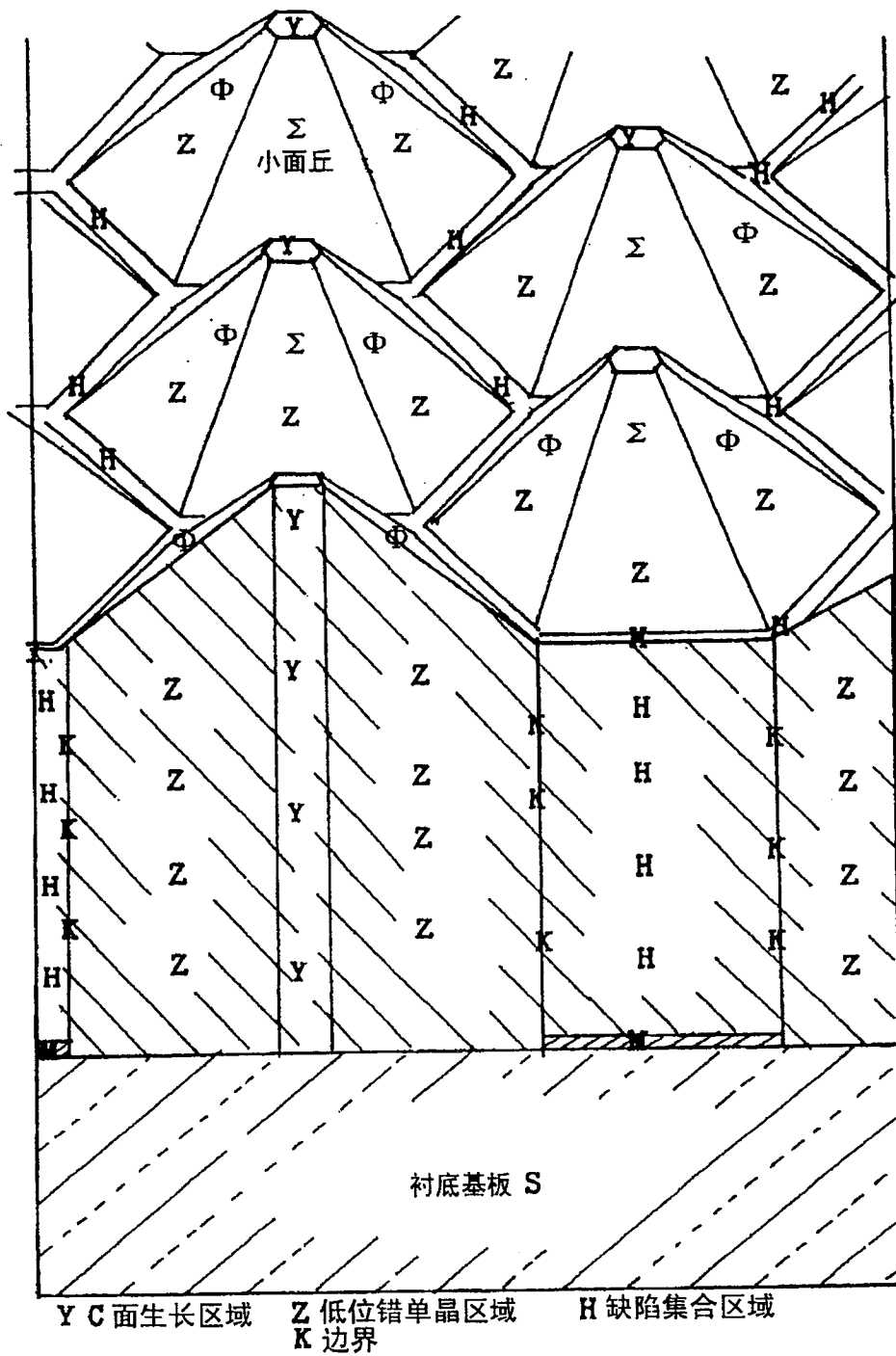


图 9

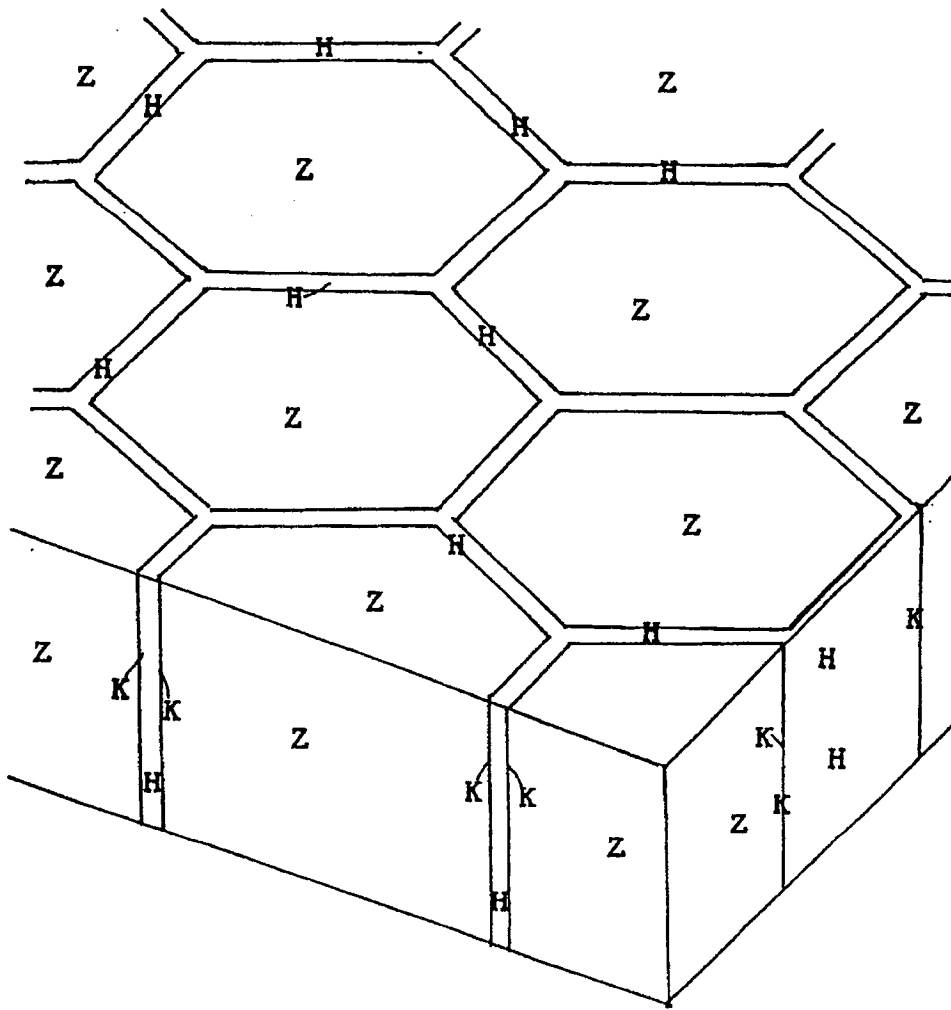


图 10

< 实施例 1 >

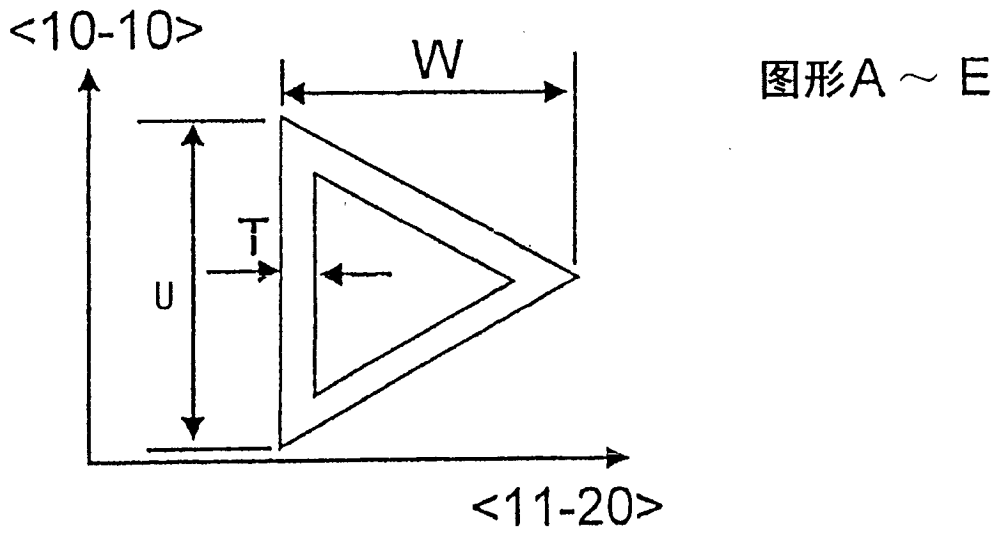


图 11

图形 F

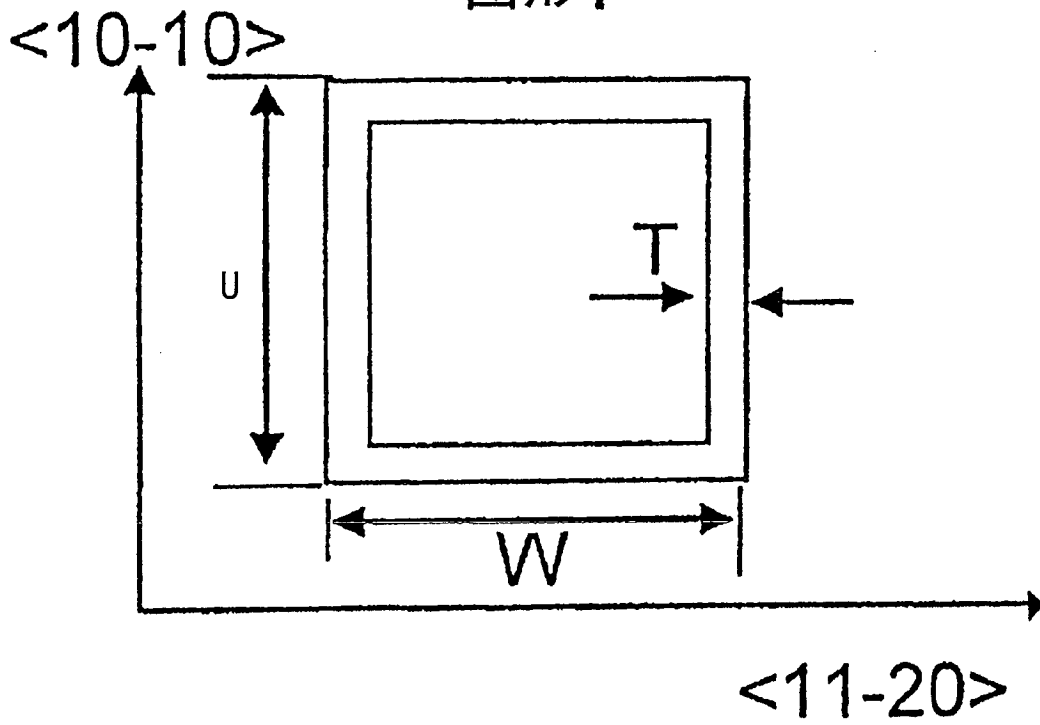


图 12

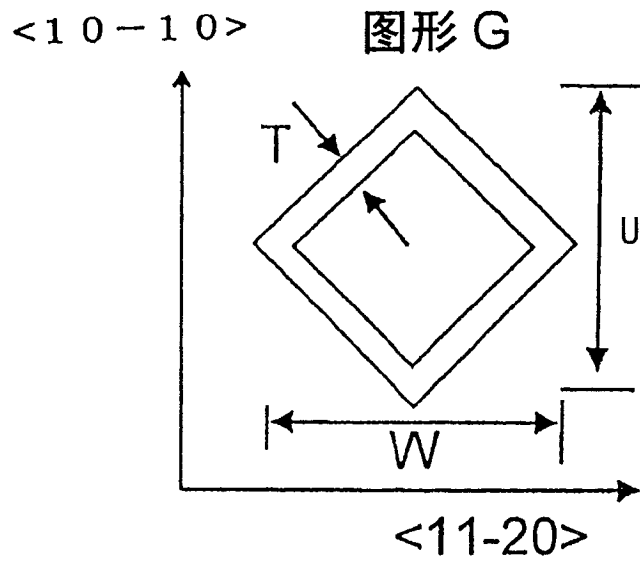


图 13

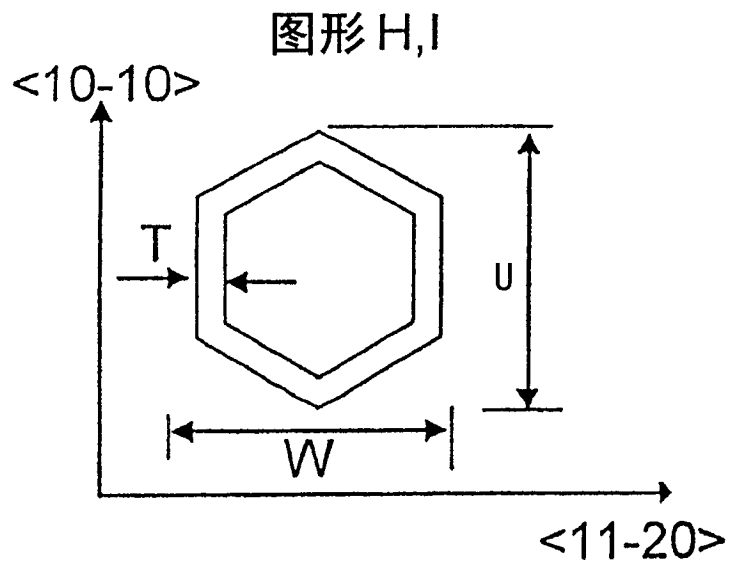


图 14

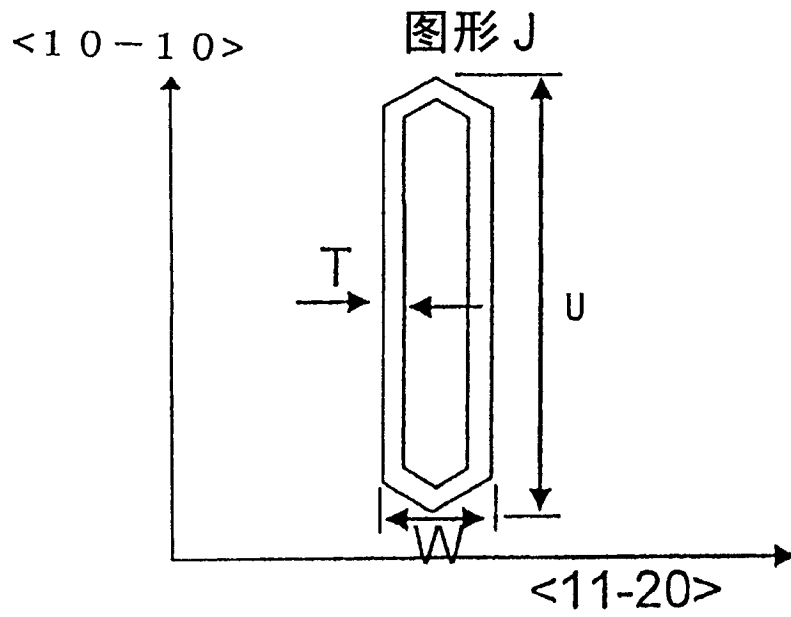
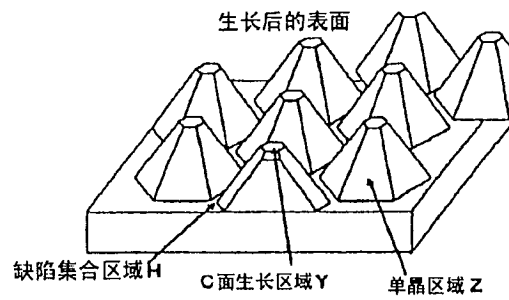


图 15



生长后的表面

图 16

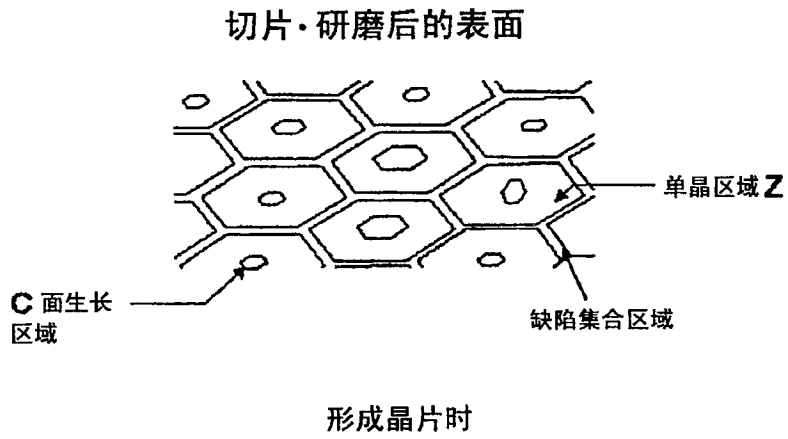


图 17

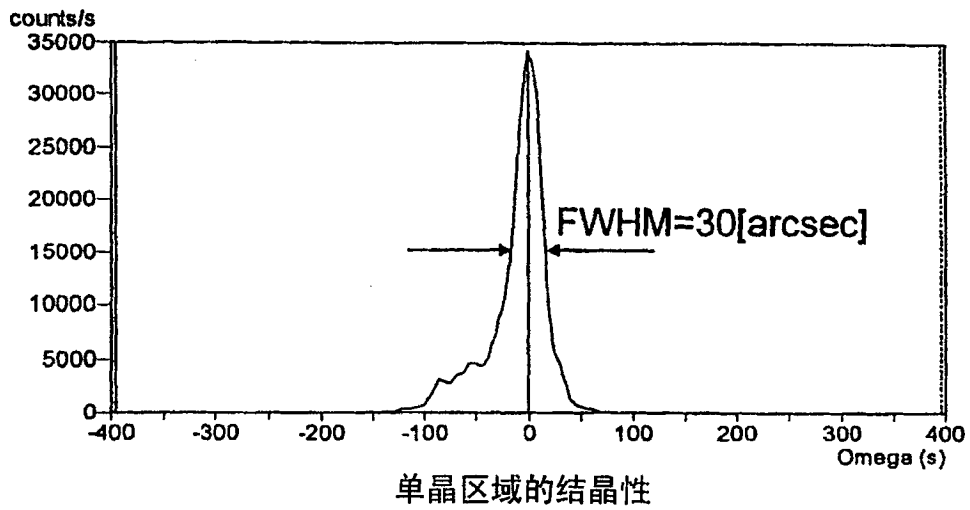
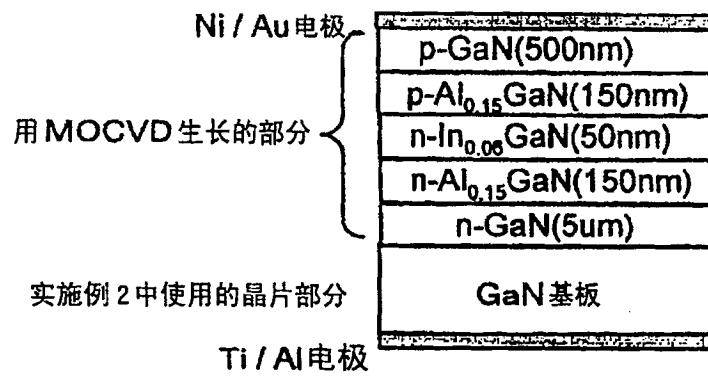


图 18



LED 结构

图 19

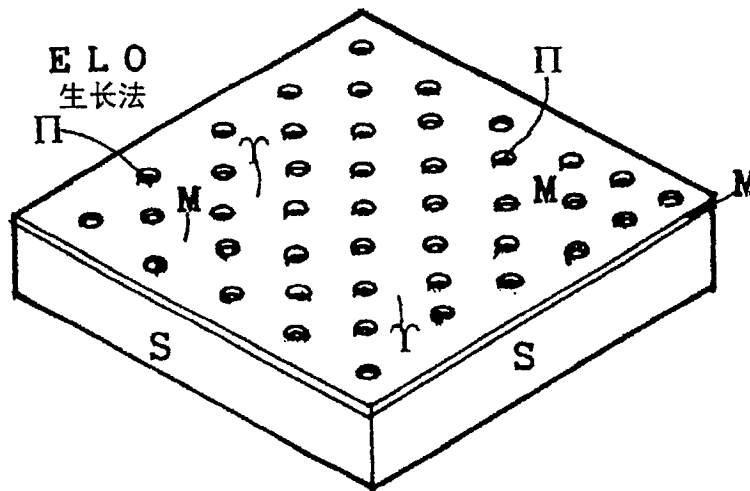


图 20

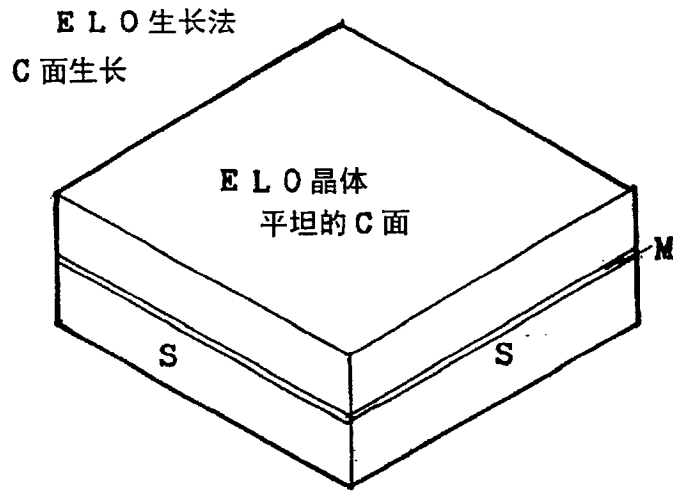


图 21

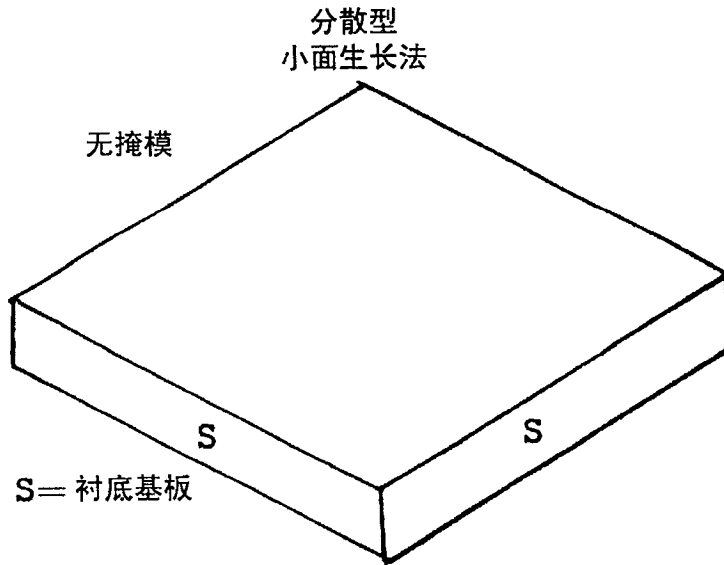


图 22

分散型小面生长法

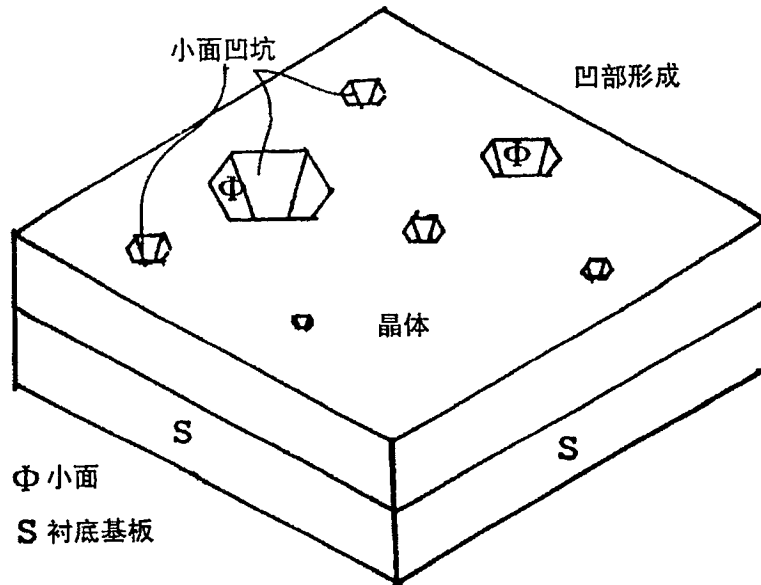


图 23

点状型小面生长法

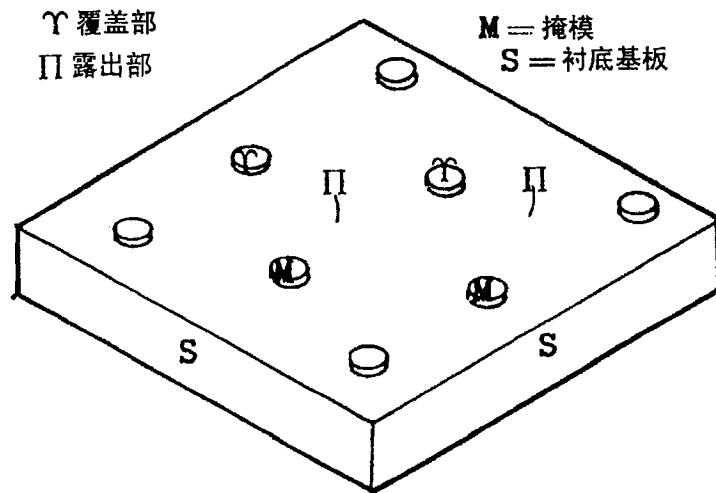


图 24

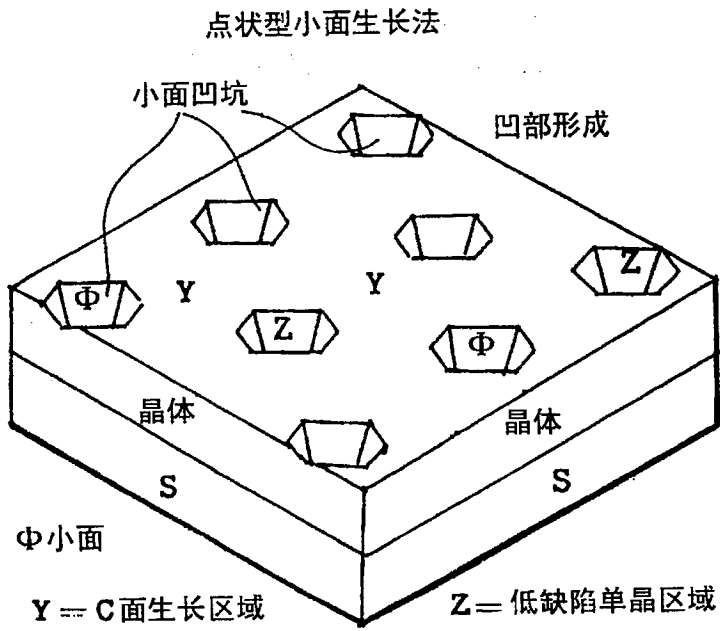


图 25

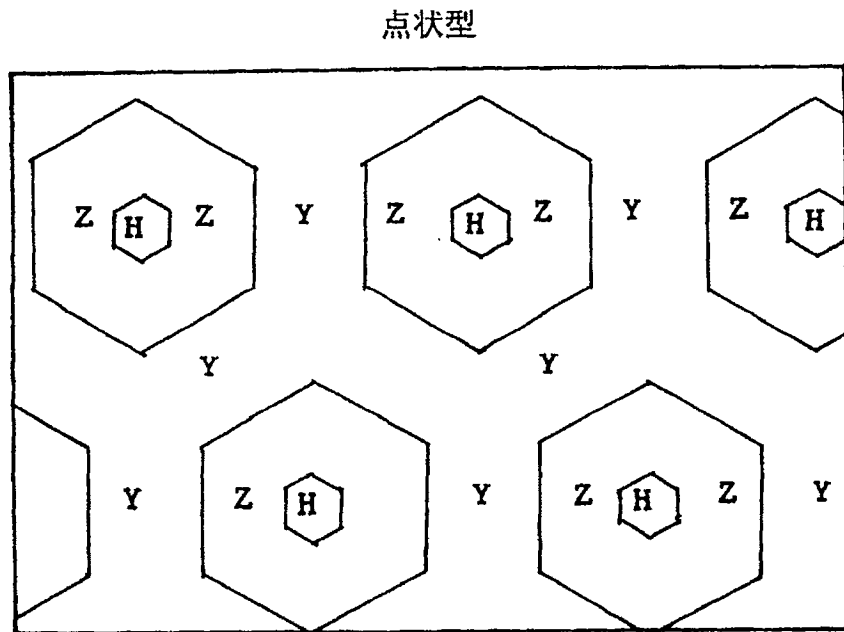


图 26

条形小面生长法

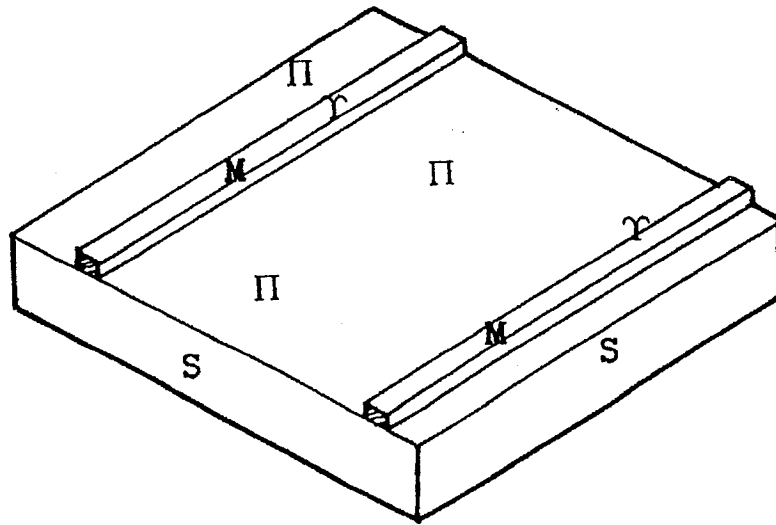


图 27

条形小面生长法

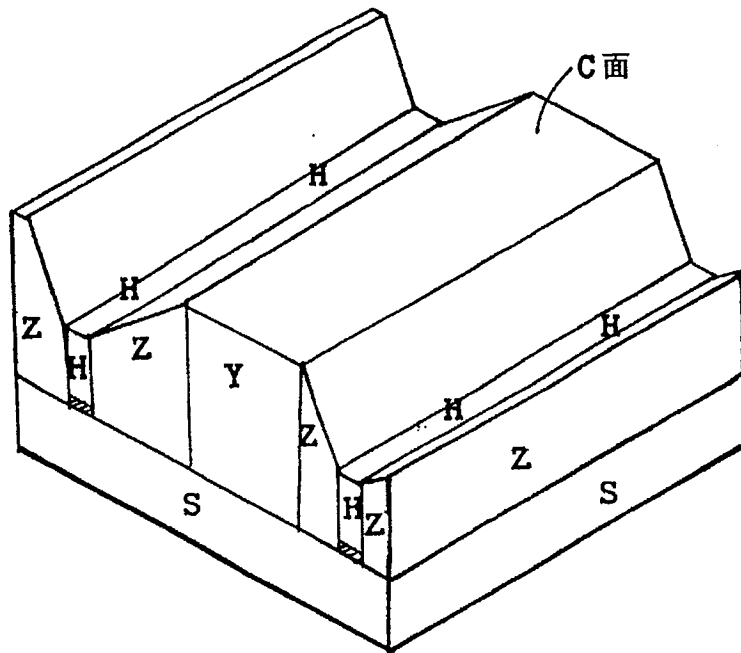


图 28

条形

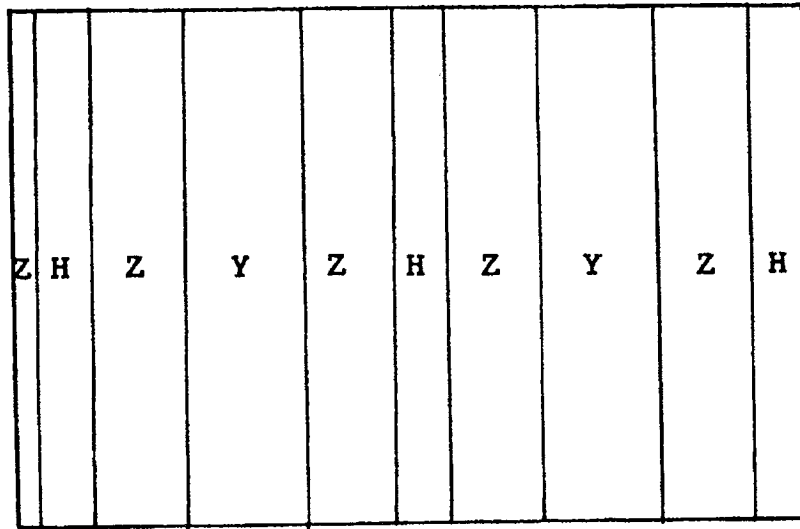


图 29

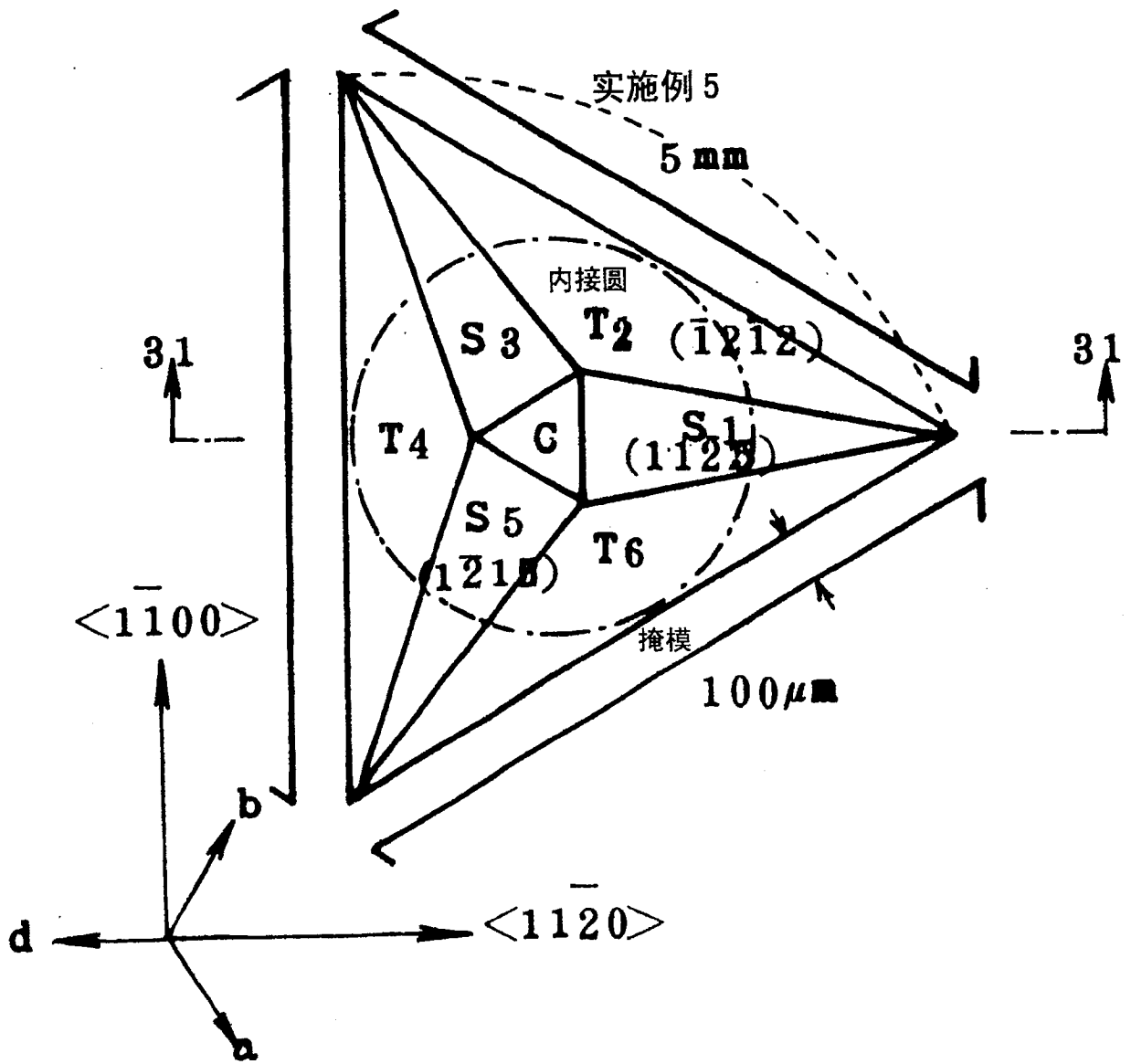


图 30

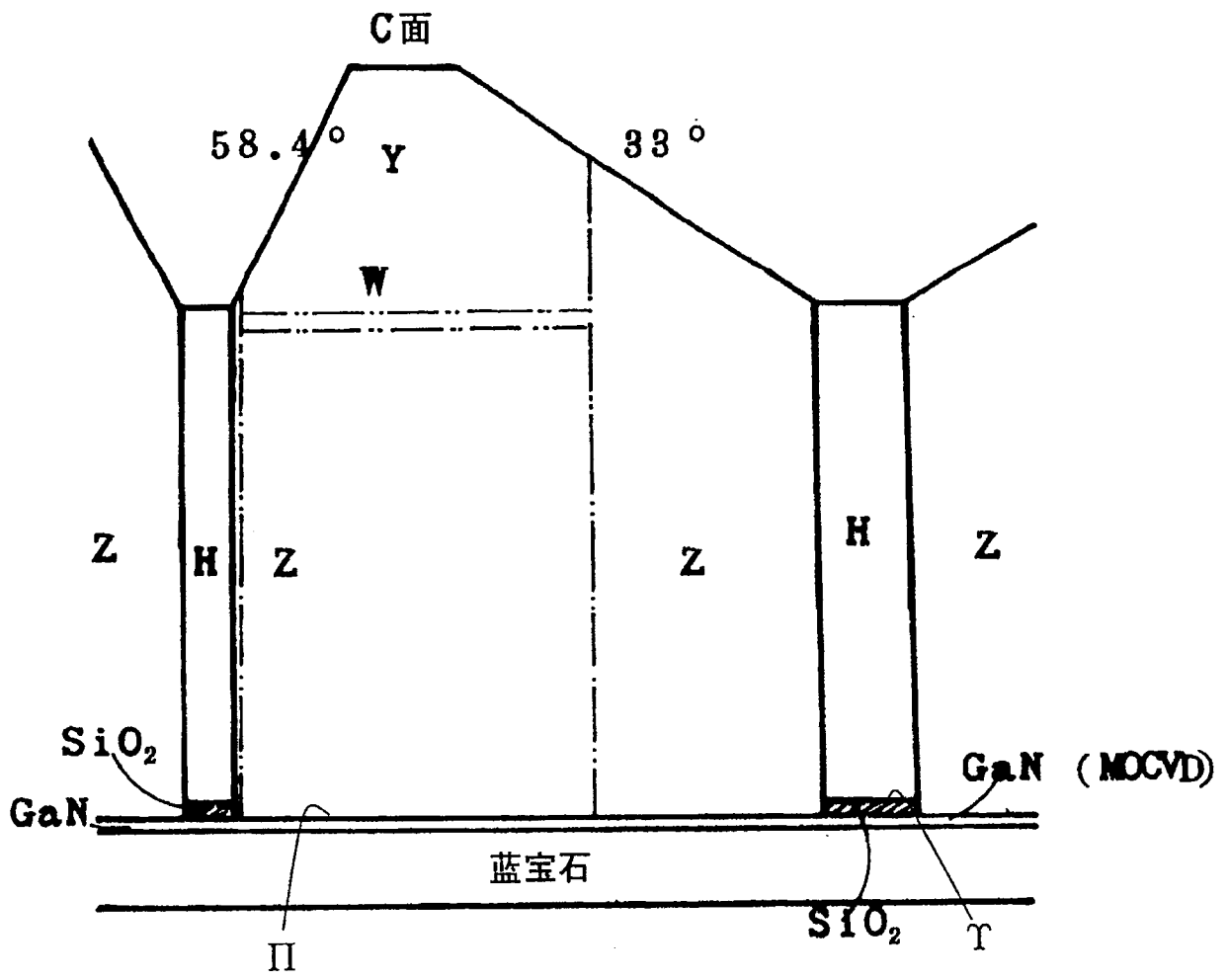


图 31

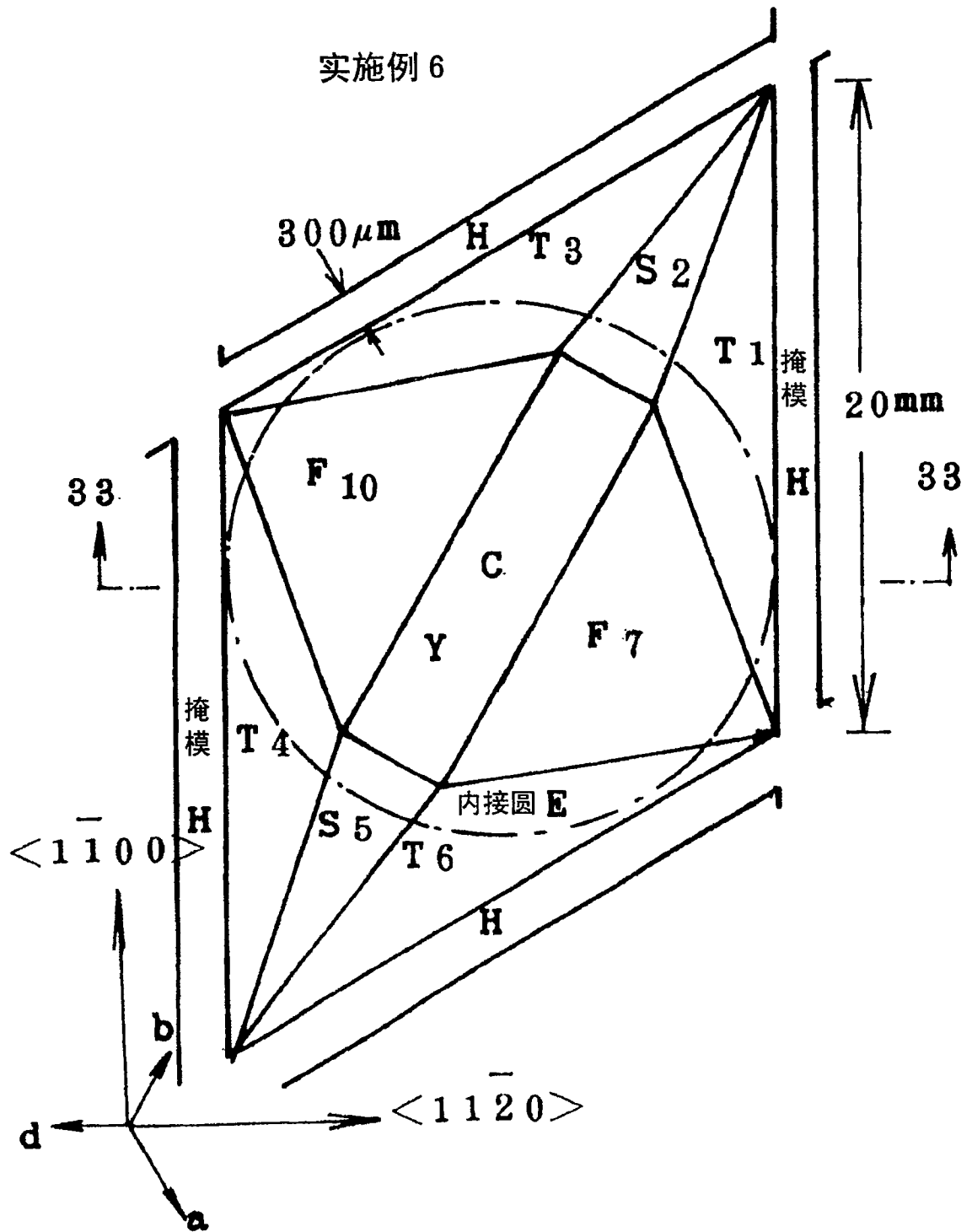


图 32

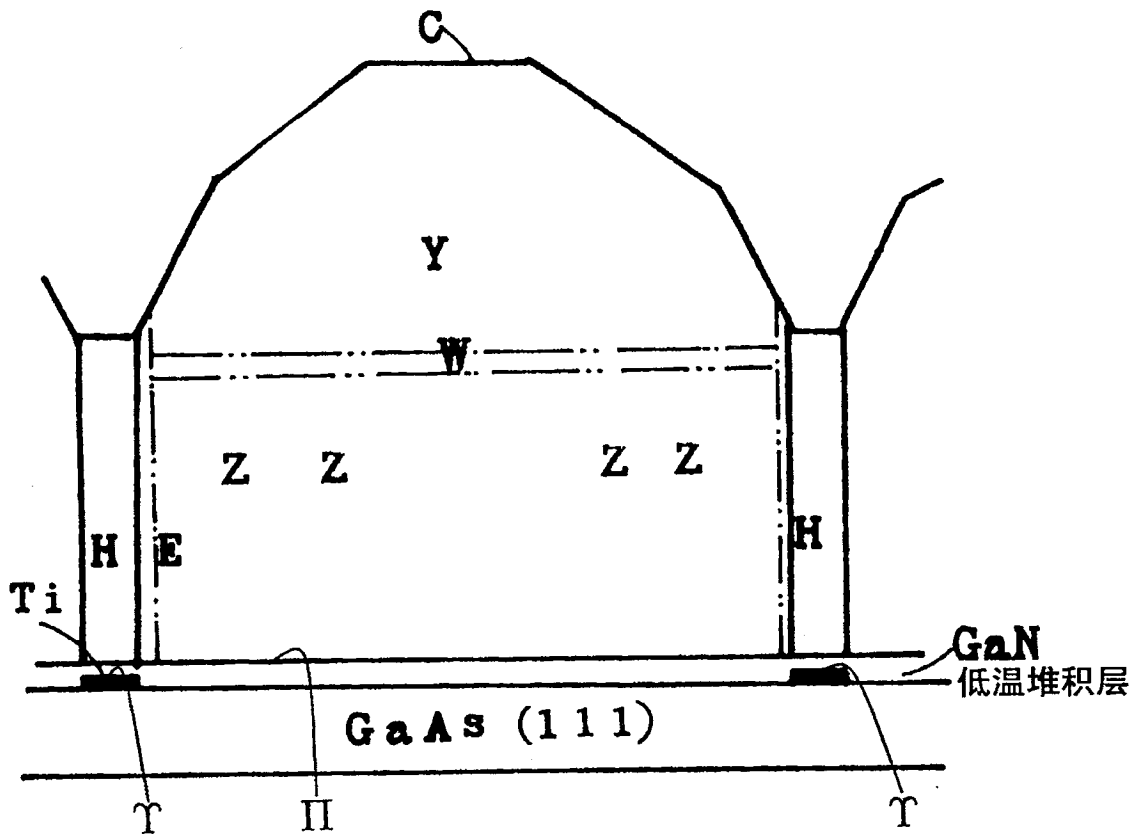


图 33

实施例 7

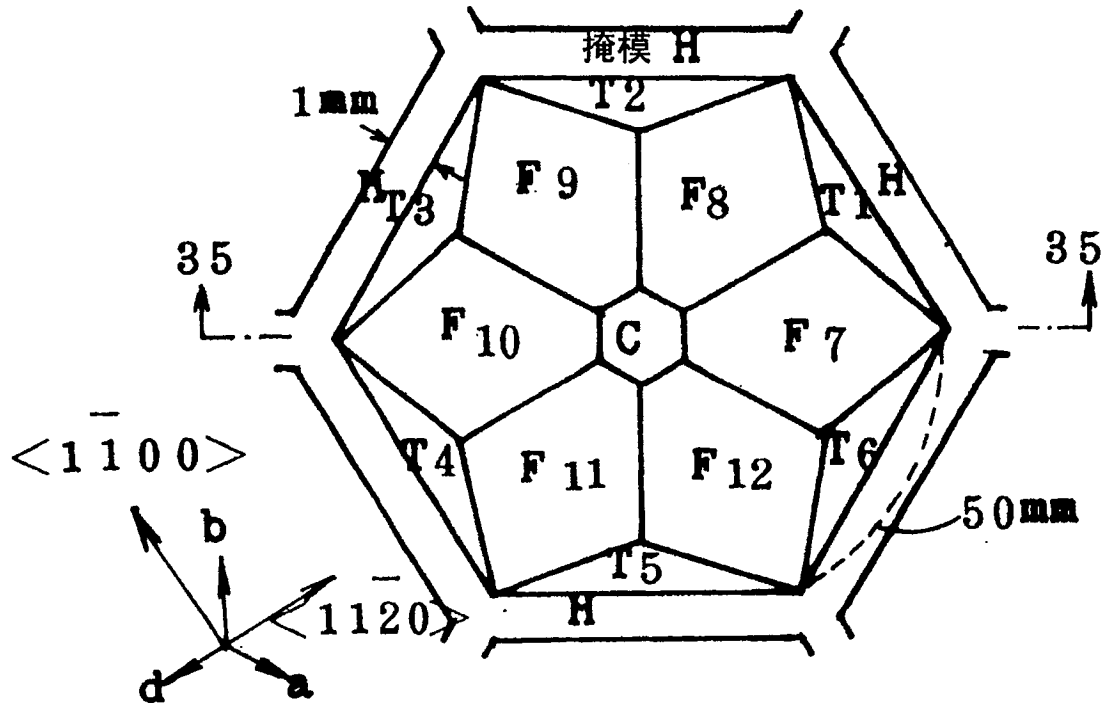


图 34

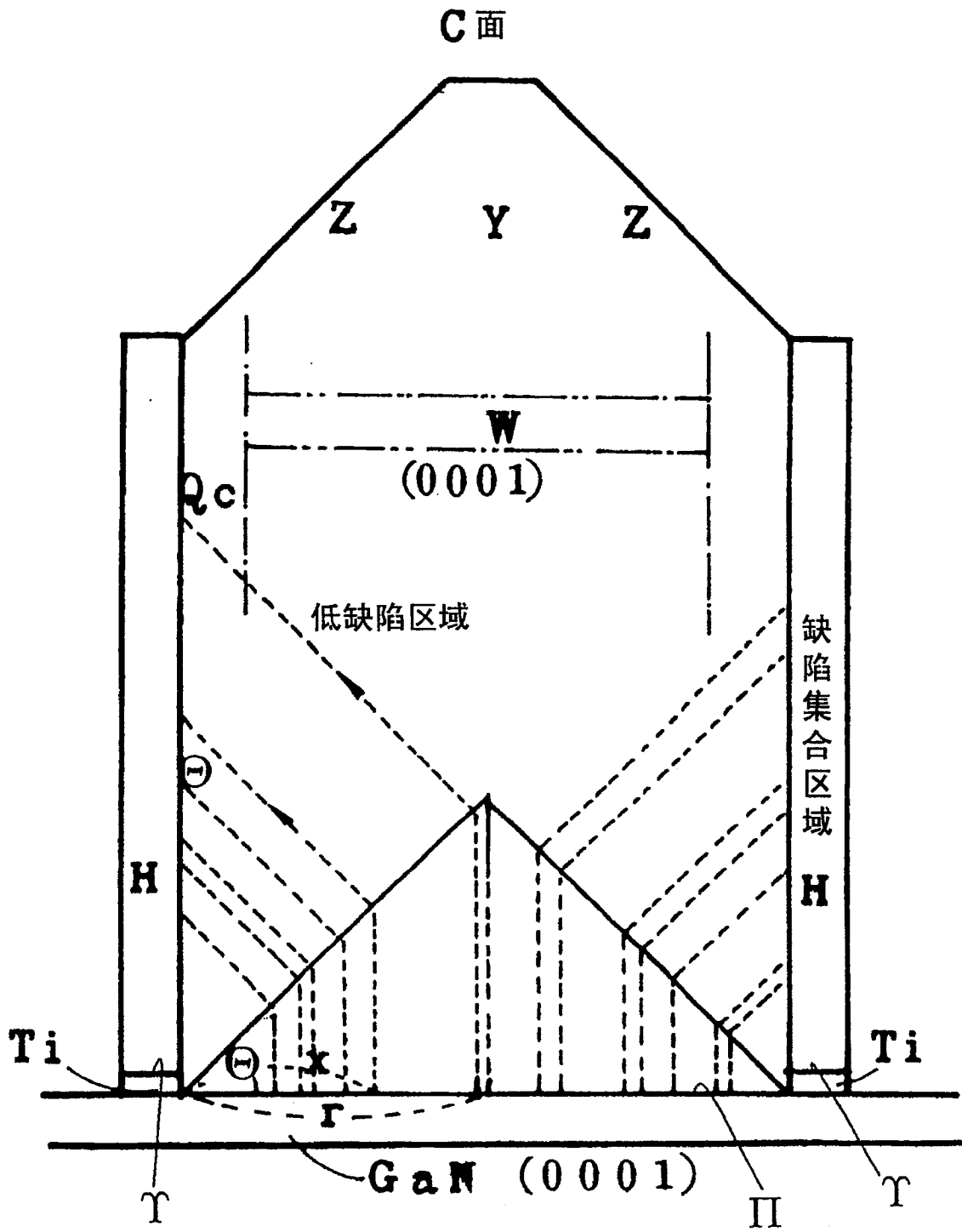


图 35

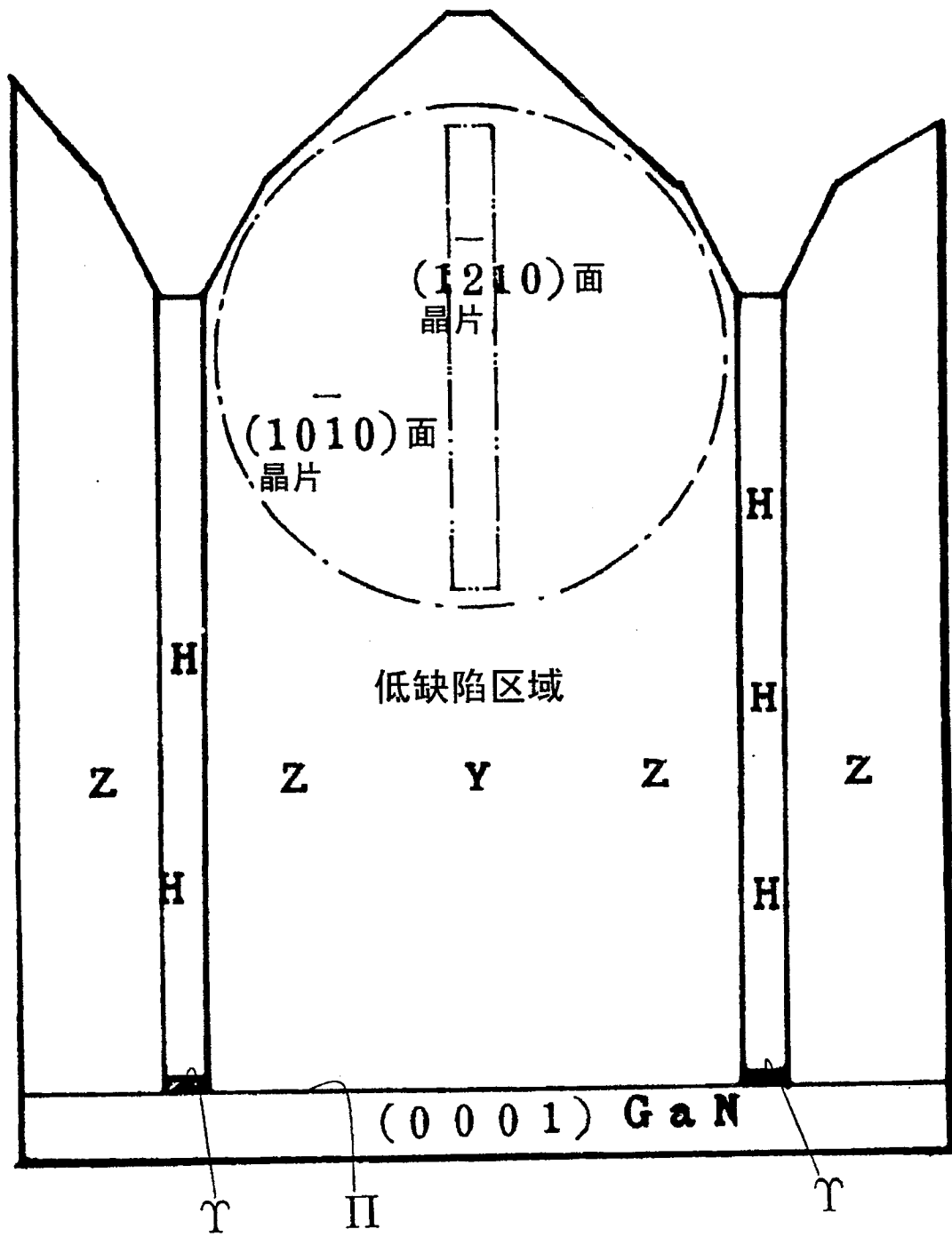


图 36

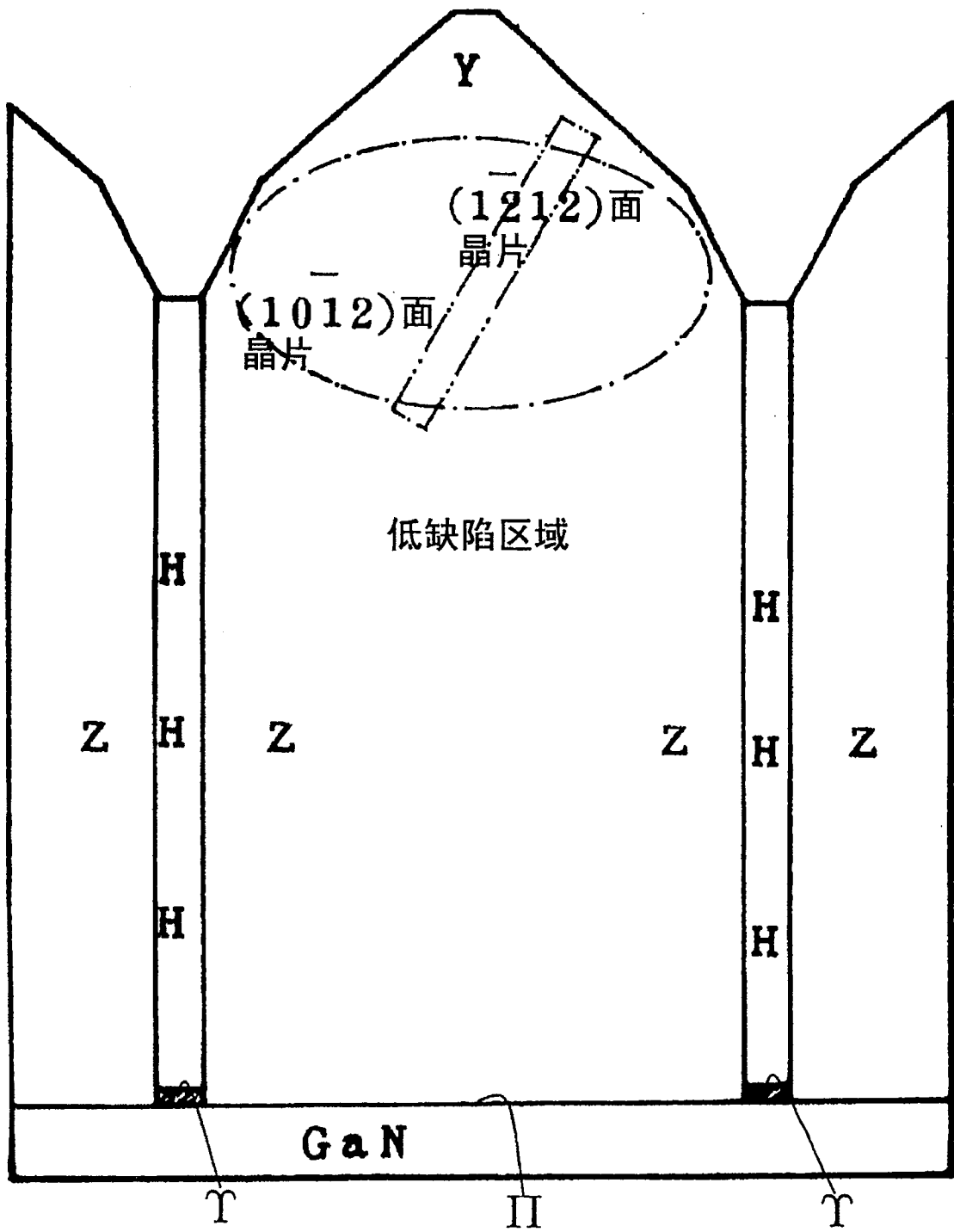


图 37