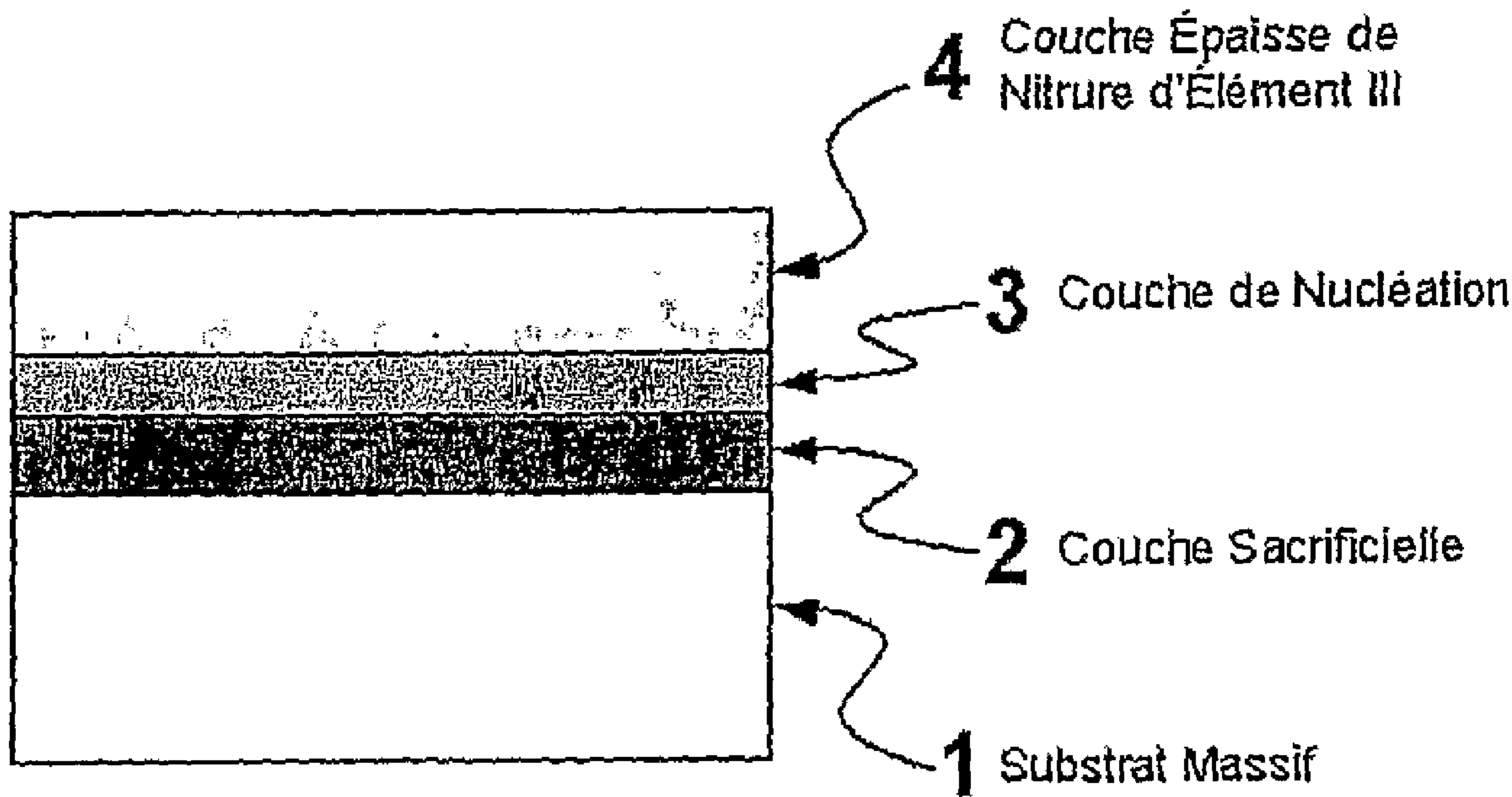




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2004/09/24  
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2005/04/07  
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2012/02/14  
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2006/03/24  
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2004/002416  
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2005/031045  
 (30) Priorité/Priority: 2003/09/26 (FR0311296)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C30B 25/18* (2006.01),  
*C30B 29/40* (2006.01), *H01L 21/20* (2006.01)  
 (72) Inventeurs/Inventors:  
FELTIN, ERIC PASCAL, FR;  
BOUGRIOUA, ZAHIA, FR;  
NATAF, GILLES, FR  
 (73) Propriétaire/Owner:  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (CNRS), FR  
 (74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCÉDE DE REALISATION DE SUBSTRATS AUTOSUPPORTES DE NITRURES D'ELEMENTS III PAR HETERO-EPITAXIE SUR UNE COUCHE SACRIFICIELLE  
 (54) Title: METHOD OF PRODUCING SELF-SUPPORTING SUBSTRATES COMPRISING III-NITRIDES BY MEANS OF HETEROEPITAXY ON A SACRIFICIAL LAYER



(57) Abrégé/Abstract:

La présente invention concerne l'élaboration de substrats autosupportés de nitrures d'éléments III. L'invention a plus particulièrement pour objet un procédé de réalisation d'un substrat autosupporté de nitrure d'élément III, et en particulier de nitrure de gallium (GaN), obtenu par épitaxie à partir d'un substrat de départ caractérisé en ce qu'il comporte un dépôt d'une couche intermédiaire à base de silicium monocristalline à titre de couche sacrificielle destinée à être vaporisée spontanément lors de l'étape d'épitaxie du nitrure d'élément III. Ce procédé permet notamment l'obtention d'une couche autosupportée de nitrure d'élément III, plane et de diamètre supérieur à 2".

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
7 avril 2005 (07.04.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/031045 A3**(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C30B 25/18, 29/40, H01L 21/20Eric, Pascal [FR/FR]; 8924, route de Cagnes, F-06610  
La Gaude (FR). BOUGRIOUA, Zahia [FR/FR]; 56, rue  
Gounod, F-06000 Nice (FR). NATAF, Gilles [FR/FR]; La  
Closerie Marina - Bât. A, 495, chemin de la Gabelle,  
F-06220 Golfe Juan (FR).(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/002416(22) Date de dépôt international :  
24 septembre 2004 (24.09.2004)(74) Mandataires : MARTIN, Jean-Jacques etc.; Cabinet  
Regimbeau, 20, rue de Chazelles, F-75847 Paris Cedex 17  
(FR).

(25) Langue de dépôt : français

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) Langue de publication : français

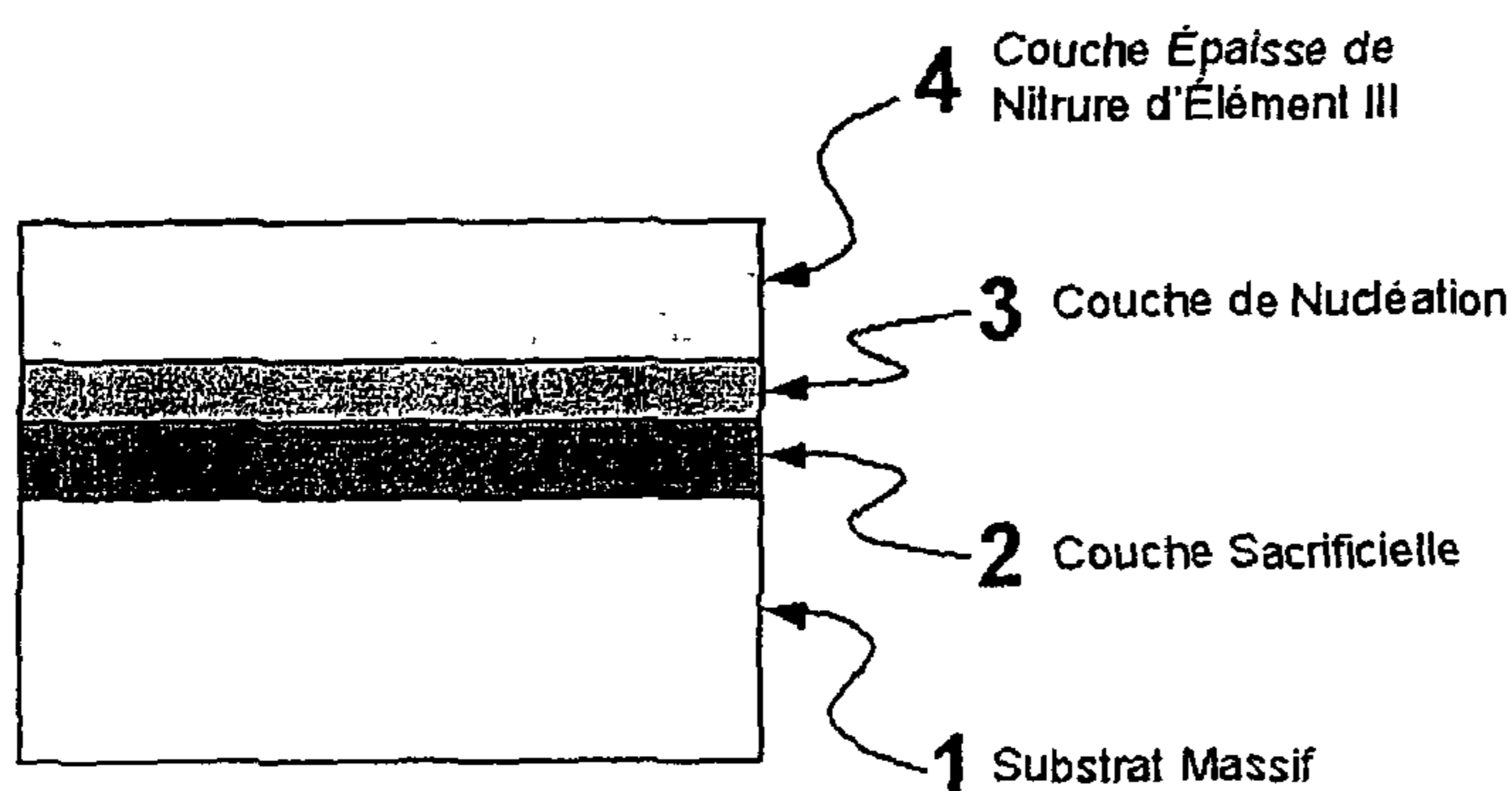
(30) Données relatives à la priorité :  
0311296 26 septembre 2003 (26.09.2003) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016  
Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FELTIN,

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING SELF-SUPPORTING SUBSTRATES COMPRISING III-NITRIDES BY MEANS OF  
HETEROEPITAXY ON A SACRIFICIAL LAYER(54) Titre : PROCEDE DE REALISATION DE SUBSTRATS AUTOSUPPORTES DE NITRURES D'ELEMENTS III PAR HE-  
TERO EPITAXIE SUR UNE COUCHE SACRIFICIELLE

1... BULK SUBSTRATE  
2... SACRIFICIAL LAYER  
3... NUCLEATION LAYER  
4... THIN III-NITRIDE LAYER

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of self-supporting substrates comprising element III nitrides. More specifically, the invention relates to a method of producing a self-supporting substrate comprising a III-nitride, in particular, gallium nitride (GaN), which is obtained by means of epitaxy using a starting substrate. The invention is characterised in that it consists in depositing a single-crystal silicon-based intermediary layer by way of a sacrificial layer which is intended to be spontaneously vaporised during the III-nitride epitaxy step. The inventive method can be used, for example, to produce a flat, self-supporting III-nitride layer having a diameter greater than 2".

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'élaboration de substrats autosupportés de nitrures d'éléments III. L'invention a plus particulièrement pour objet un procédé de réalisation d'un substrat autosupporté de nitrure d'élément III, et en

particulier de nitrure de gallium (GaN), obtenu par épitaxie à partir d'un substrat de départ caractérisé en ce qu'il comporte un dépôt d'une couche intermédiaire à base de silicium monocristalline à titre de couche sacrificielle destinée à être vaporisée spontanément lors de l'étape d'épitaxie du nitrure d'élément III. Ce procédé permet notamment l'obtention d'une couche autosupportée de nitrure d'élément III, plane et de diamètre supérieur à 2".

WO 2005/031045 A3

**WO 2005/031045 A3**

ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

**(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:**

26 mai 2005

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

## Procédé de réalisation de substrats autosupportés de nitrures d'éléments III par hétéro-épitaxie sur une couche sacrificielle

5 La présente invention concerne l'élaboration de substrats autosupportés de nitrures d'éléments III, et notamment de nitrure de gallium.

Alors que les nitrures d'éléments III sont utilisés depuis plus de 10 ans pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques, il n'existe à l'heure actuelle aucune  
10 source commerciale pour des substrats autosupportés de nitrures d'éléments III (GaN, AlN, InN, ...).

Un substrat autosupporté (en anglais « free standing ») est un substrat d'une épaisseur telle qu'il ne nécessite pas de support pour être utilisé dans la fabrication de composants optoélectroniques et électroniques.

15

L'hétéro-épitaxie reste encore l'unique solution pour la fabrication de composants à base de nitrure d'élément III. Les substrats utilisés industriellement pour l'épitaxie de nitrure de gallium sont le saphir ( $Al_2O_3$ ) et le carbure de silicium (SiC). Les différences de paramètres de maille et de coefficients d'expansion  
20 thermique entre ces substrats et le nitrure d'élément III ont pour conséquence la formation de nombreux défauts dans les couches épitaxiées, ce qui dégrade les performances des composants électroniques réalisés avec ces matériaux. Lorsque le substrat est du saphir, des techniques ont été mises au point, qui consistent à intercaler entre le substrat et la couche épitaxiale de nitrure d'élément III une  
25 couche de nucléation, par exemple formée de GaN ou d'AlN déposée avec des conditions de croissance distinctes. Ce traitement de surface permet de limiter la densité de défauts.

Diverses techniques sont actuellement en développement, qui visent à  
30 fournir des solutions à la séparation du substrat initial de la couche épitaxiale de

nitruire d'élément III pour obtenir des substrats autosupportés. De tels substrats autosupportés de GaN présentent typiquement une épaisseur de 300  $\mu\text{m}$ .

Parmi ces techniques et outre le polissage, on peut notamment citer la  
5 séparation par voie chimique. Le document EP 1 041 610 divulgue ainsi une telle  
technique, adaptée à des substrats spécifiques de type Si, NdGaO<sub>3</sub> ou GaAs. De  
même, le document US2003/0014472 décrit une technique mettant en œuvre une  
attaque chimique dans le cas particulier d'un substrat en LiAlO<sub>2</sub>. Toutefois, cette  
technique n'est pas applicable pour un substrat de saphir, qui est chimiquement  
10 inerte. De plus, l'utilisation de substrats qui peuvent être attaqués chimiquement  
(silicium, GaAs, spinelle, ...) ne sont pas toujours compatibles avec les techniques  
d'épitaxie classiquement utilisées pour le dépôt de couches épaisses de nitrures  
d'éléments III. Par exemple, l'utilisation de substrats de silicium résulte en  
l'apparition d'une contrainte thermique en tension dans les couches de nitruire de  
15 gallium. Cette dernière est responsable de la formation de fissures. Qui plus est le  
silicium n'est pas stable thermiquement aux températures d'épitaxie habituelles.

Des procédés faisant intervenir une étape intermédiaire d'attaque chimique  
ont également été décrits ; cette attaque étant destinée à éliminer des couches  
intercalaires ou couches sacrificielles. Peut ainsi être cité le document US  
20 5,919,305, où la couche sacrificielle, disposée à être partiellement ou totalement  
attaquée, peut être de l'oxyde de silicium, du nitruire de silicium, du carbure de  
silicium ou du silicium et où le principal objectif est de traiter le problème du  
désaccord de dilatation thermique responsable de la haute densité de défauts  
directement dans le réacteur d'épitaxie. Une autre technique a été mise au point et  
25 décrite dans le document EP 1 245 702, où le procédé vise à fournir des substrats de  
nitruire de gallium autosupportés en déposant entre le substrat et la couche épitaxiale  
de nitruire de gallium une couche de métal destinée à être éliminée par attaque  
chimique. Parmi les métaux adaptés à ce procédé l'aluminium, l'or, l'argent, le  
cuivre, le platine, le fer, le nickel, le titane, le zirconium, l'hafnium et leurs alliages  
30 sont cités.

L'ablation par radiation électromagnétique est un autre type de technique  
actuellement en développement dans le cadre de la recherche sur la fabrication de

substrats de nitrure de gallium. Par exemple, l'ablation laser (LLO), qui est notamment décrite dans le brevet US 6,559,075, repose sur l'utilisation d'une émission laser UV pulsée qui traverse le saphir, mais qui est absorbée au niveau de la couche de GaN, provoquant une décomposition thermique locale du GaN proche de l'interface. D'autres documents utilisant cette technique peuvent être également  
5 cité parmi lesquels le document US2002/0182889 ou encore le document US 6,071,795.

En dernier lieu, le document WO03/062507 est relatif à un procédé de préparation d'un substrat autosupporté fait d'un matériau semi-conducteur par une  
10 technique de collage d'une couche de nucléation (par adhésion « moléculaire ») sur un substrat, préalablement à une étape d'épitaxie d'une couche monocristalline dudit matériau semi-conducteur. Cette couche de nucléation jouant le rôle d'interface spontanément détachable sous l'effet de la diminution de la température post-épitaxie, induisant des contraintes mécaniques au niveau de cette interface.

15

Au vu de ce qui précède, il ressort que les solutions proposées ne sont pas simples de conception. En effet, ces techniques ne mettent pas à l'abri notamment d'endommager la couche de nitrure d'élément III épitaxiée sur le substrat. Elles présentent souvent ainsi à la fois des inconvénients de mise en œuvre et de coûts de  
20 production. Enfin, bien souvent, une fois la couche autosupportée séparée du substrat, elle présente une courbure non négligeable. Il en résulte que les substrats autosupportés issus des méthodes précitées ne sont pas suffisamment plan pour assurer l'uniformité des procédés qui peuvent être réalisés ultérieurement sur ces couches (épitaxie et/ou réalisation des composants électroniques avec par exemple  
25 des étapes de lithographie).

Ainsi, il existe un réel besoin de disposer de techniques alternatives de fabrication de substrats de nitrures d'éléments III plans sur de larges surfaces. L'objectif restant notamment l'homoépitaxie de nitrure de gallium conduisant à un  
30 matériau contenant une densité de défauts notablement moindre.

Le but de l'invention est de proposer un procédé de réalisation d'un substrat autosupporté de nitrure d'élément III, qui soit simple, rapide, peu coûteux et qui fournisse un film de nitrure d'élément III de bonne qualité, planaire et sur une large surface.

5           Ainsi, l'invention a pour objet un procédé de réalisation de substrats autosupportés de nitrure d'élément III et notamment de GaN à partir d'un substrat de départ, par dépôt de nitrure d'élément III par épitaxie, caractérisé en ce qu'il comporte l'utilisation, sur ledit substrat, d'une couche intermédiaire à base de silicium, à titre de couche sacrificielle destinée à être vaporisée spontanément lors  
10 de l'étape ultérieure d'épitaxie du nitrure d'élément III.

Le procédé selon l'invention est particulièrement adapté au nitrure de gallium à titre de nitrure d'élément III. Il est également possible de réaliser des substrats d'AlN, d' $Al_xGa_{1-x}N$ , d' $In_xGa_{1-x}N$  et plus généralement d' $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$   
15 (avec  $0 \leq x+y \leq 1$ ) suivant le procédé de l'invention.

Le substrat massif de départ peut être n'importe quel matériau dont les propriétés chimiques et physiques sont compatibles avec l'épitaxie des nitrures d'éléments III et qui permet le dépôt d'une couche monocristalline de nitrure  
20 d'élément III. En d'autres termes, le substrat sur lequel est déposée la couche sacrificielle doit être de préférence stable (pas de décomposition trop rapide) aux conditions de croissance standard utilisées pour l'épitaxie des nitrures d'éléments III. On peut notamment citer au titre de substrat de départ le saphir ( $Al_2O_3$ ) ou le carbure de silicium (SiC). La grande stabilité thermique et chimique du saphir ainsi  
25 que ses paramètres physiques (paramètre de maille et coefficient d'expansion thermique) étant des avantages importants pour l'épitaxie de nitrure de gallium, le saphir est préférentiellement utilisé comme substrat initial.

Le substrat de départ peut lui même être composé de différents matériaux.

D'autres substrats thermiquement et chimiquement stables peuvent encore  
30 être utilisés pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, parmi lesquels il est possible de citer de façon non exhaustive,  $MgAl_2O_4$ , AlN, GaN, le quartz ou une combinaison de ces derniers.

La couche intermédiaire, dite sacrificielle, à base de silicium est avantageusement du silicium dopé ou non dopé. On entend par couche « à base de silicium » toute couche majoritairement constituée par du silicium. D'autres semiconducteurs à base de silicium présentant une bonne évaporation peuvent également être utilisés à ce titre. Le silicium présentant des impuretés parmi lesquelles l'aluminium, l'indium, le gallium, le phosphore ou encore le bore peut être mentionné. On peut encore citer le  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , avec de préférence une concentration molaire en germanium inférieure à  $x=10\%$ .

L'épaisseur de la couche sacrificielle à base de silicium peut être comprise entre 100 nm et 10  $\mu\text{m}$ .

La vaporisation spontanée de la couche intermédiaire sacrificielle lors de l'étape d'épitaxie de nitrure d'élément III présente l'avantage majeur de ne pas nécessiter d'étape de procédé supplémentaire spécifiquement dédiée à la séparation du substrat et de la couche épitaxiale de nitrure d'élément III. Autrement dit, la séparation est effectuée totalement ou en grande majorité *in situ*, dans le réacteur destiné à la croissance épitaxiale du nitrure d'élément III. Par ailleurs, comme il est explicité ci-après, un autre avantage afférent au procédé selon la présente invention est la réduction des contraintes sources de dislocations, mais aussi de la courbure du substrat de nitrure d'élément III ainsi obtenu, du fait de la présence de la couche intermédiaire à base de silicium qui a un caractère compliant et ductile.

Le nitrure d'élément III qui est déposé, peut être dopé ou non. A titre de substances dopantes, on peut notamment citer le magnésium, le zinc, le béryllium, le calcium, le carbone, le bore, le chrome, le silicium et le fer.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on choisira une couche de silicium monocristalline orientée suivant la direction  $\langle 111 \rangle$  déposée sur le substrat. D'autres orientations du silicium peuvent toutefois être mises en œuvre dans le cadre de la présente invention. Ainsi la couche monocristalline de silicium peut également être orientée selon les directions  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$ . Les conditions de croissance favorables à ce type de dépôt sont généralement réalisées par épitaxie en phase vapeur (VPE). Les variantes de fabrication d'un tel dépôt, tel que le collage

de la couche de silicium, et non son épitaxie, peuvent aussi être utilisées. Par exemple, une description des techniques de collage peut être trouvée dans l'article «Semiconductor wafer bonding », Sciences and Technology, Q.Y. Tong, U. Gosèle, Wiley Interscience Publications. Cette remarque prévaut également pour l'obtention  
5 de couches Si orientées selon  $\langle 110 \rangle$  ou  $\langle 100 \rangle$ . L'épaisseur de la couche sacrificielle est avantageusement comprise entre 100 nm et 10  $\mu\text{m}$  pour permettre une épitaxie optimale de la couche de nitrure d'élément III finale.

Selon une variante de l'invention, la couche intermédiaire à base de silicium  
10 peut être continue ou discontinue selon une géométrie particulière (i.e. de façon ordonnée) ou encore discontinue sans organisation particulière (i.e. discontinue désordonnée). Dans le cas où la couche sacrificielle n'est pas continue, le dépôt de nitrure d'élément III sur l'ensemble substrat/couche sacrificielle peut se faire soit à partir de la couche sacrificielle, soit à partir des zones du substrat massif non  
15 recouvertes par la couche sacrificielle, soit encore sur toute la surface du substrat non recouvert et de la couche sacrificielle.

L'utilisation d'une couche à base de silicium de haute qualité cristalline est préférable pour la croissance de nitrures d'éléments III de haute qualité.

20

La couche sacrificielle à base de silicium déposée sur saphir ou tout autre substrat compatible, comme précédemment cité, est utilisable comme substrat pour l'épitaxie de nitrures d'éléments III. Une étape de dépôt d'une couche de nucléation peut être réalisée avant de procéder à l'étape d'épitaxie de la couche épaisse de  
25 nitrure d'éléments III. La nature de cette couche de nucléation est choisie de telle sorte à :

- jouer le rôle de couche de protection momentanée pour la couche sacrificielle (les conditions de croissance habituelles des nitrures risquent d'être corrosives pour cette couche ; ceci est par exemple notoire dans le cas où la couche sacrificielle est  
30 du silicium),

- servir de site de germination à un nitrure d'élément III monocristallin : le paramètre de maille de la couche de nucléation doit être compatible avec le dépôt

ultérieur de la couche de nitrure d'élément III qui constituera le futur substrat autosupporté.

En d'autres termes on utilise de préférence une couche de nucléation dont le paramètre de maille est approchant de celui du nitrure d'élément III de sorte à  
5 assurer un dépôt ultérieur de nitrure d'élément III monocristallin et à minimiser la formation de dislocations. Ainsi, à titre de couche de nucléation, il est possible de choisir parmi le groupe constitué par AlN, SiC, GaN basse température, AlGa<sub>N</sub>, Al<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>1-x-y</sub>N (où  $0 \leq x+y \leq 1$ ), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlAs, GaAs ou la combinaison de ces différentes couches.

10

La croissance de la couche de nucléation se fait de préférence par Epitaxie en Phase Vapeur d'OrganoMétalliques (EPVOM) à une vitesse de croissance comprise entre 0,01 et 3 μm/h. La température d'épitaxie est avantageusement inférieure à 1200°C pour ne pas endommager la couche de silicium lors de cette  
15 première étape. La technique dite épitaxie par jet moléculaire (EJM) peut être également utilisée.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le dépôt de la couche épaisse de nitrure d'élément III se fait en deux étapes : une étape initiale lente, juste  
20 après la couche de nucléation, est réalisée de sorte à conditionner une cristallinité optimale et une seconde étape de dépôt rapide qui permettra l'épaississement du matériau conduisant au futur substrat autosupporté de nitrure d'élément III.

La couche initiale est avantageusement déposée par EPVOM, à une vitesse pouvant être, de façon préférée, comprise entre 0,1 et 5 μm/h. La technique EJM  
25 peut être également utilisée.

Les épaisseurs de la couche de nucléation et de l'éventuelle couche de nitrure d'élément III initiale peuvent être comprises respectivement entre 0,01 et 0,5 μm et entre 0,1 et 10 μm.

30 La couche de nitrure d'élément III épitaxiée en seconde étape sur la couche initiale de nitrure d'élément III est réalisée par épitaxie en phase vapeur (VPE) jusqu'à obtenir une épaisseur finale suffisante pour que cette couche soit séparable

du substrat de saphir sans se casser. De façon pratique cette étape d'épaissement est réalisée à grande vitesse (entre 10 et 200  $\mu\text{m/h}$  généralement) et, pour se faire à bas coût, la technique appelée Epitaxie en Phase Vapeur aux Hydrures (HVPE) sera très avantageusement utilisée.

5

Typiquement, dans le cas de l'élaboration de substrats autosupportés de GaN, l'épitaxie est poursuivie jusqu'à ce que la couche de nitrure d'élément III atteigne au minimum 50  $\mu\text{m}$ , épaisseur classiquement jugée suffisante pour que le substrat autosupporté soit « manipulable ». Dans le cadre de la présente invention, les substrats autosupportés de GaN ont typiquement une épaisseur variant de 300  $\mu\text{m}$  à 1 mm dans le cas de substrats autosupportés de diamètre 2". L'épaisseur minimale est en fait celle pour laquelle le substrat est suffisamment solide pour être manipulé dans des conditions normales d'utilisation.

15 Lors de la croissance de la couche de nitrure d'élément III, les conditions de croissance (température, pression totale dans le réacteur, atmosphère, vitesse de croissance, ...) doivent permettre une vaporisation progressive de la couche intermédiaire à base de silicium déposée sur le substrat pour qu'ultimement la couche soit complètement ou majoritairement libérée ou pour ainsi dire décohérée du substrat initial. Ainsi, la vaporisation du semiconducteur à base de silicium doit être suffisamment lente pour ne pas perturber le déroulement de la croissance d'épaissement de la couche de nitrure d'élément III jusqu'à son terme. Pour cette raison, l'épaisseur de la couche intermédiaire nécessaire entre le substrat et la couche de nitrure d'élément III dépend des conditions de croissance utilisées pour l'épaissement de la couche de nitrure d'élément III. Il est à remarquer que la vaporisation d'une couche intermédiaire à base de silicium pourrait commencer à se produire lors de l'étape initiale de dépôt à faible vitesse du nitrure d'élément III, c'est à dire lors de l'étape EPVOM ou EJM, et se poursuivrait lors de l'étape d'épaissement en HVPE. Cette vaporisation risque d'être d'autant plus rapide que la température et/ou la pression des réacteurs seront grandes.

30

Les paramètres de croissance les plus adaptés à la croissance de la couche épaisse de nitrure d'élément III ainsi qu'à la séparation, pris séparément ou avantageusement en combinaison, sont les suivants :

- La pression est comprise entre  $10^2$  et  $10^5$  Pa,
- 5 - La température est comprise entre  $800^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$ ,
- La vitesse de croissance est comprise entre 10 et 200  $\mu\text{m/h}$ .

Comme précédemment cité, le procédé présente deux avantages. Le premier avantage est que le phénomène de vaporisation se produit en tout point identique  
10 sur de grandes surfaces. Le second avantage est que le matériau obtenu est considérablement peu contraint due à la dé-cohésion progressive du substrat au cours d'épaississement à haute température à mesure que la couche intermédiaire à base de silicium se vaporise. Cela conduit à l'obtention d'une couche finale de nitrure d'élément III quasi-planaire de courbure minimale.

15

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de fabrication de substrat de nitrure d'élément III autosupporté monocristallin comportant les étapes successives suivantes :

- (i) le dépôt ou le collage sur un substrat d'une couche sacrificielle à base  
20 de silicium,
- (ii) le dépôt d'une couche de nucléation,
- (iii) le dépôt par épitaxie d'une couche épaisse de nitrure d'élément III sur la bi-couche {couche intermédiaire à base de silicium / couche de nucléation}, dans des conditions opératoires compatibles avec une  
25 vaporisation spontanée de la couche sacrificielle à base de silicium.

D'autres caractéristiques, buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre du mode particulier de réalisation de l'invention dans le cas de l'obtention d'un substrat autosupporté de nitrure de  
30 gallium où la couche sacrificielle est du silicium, mettant en œuvre les étapes successives (i) à (iii) décrites ci-dessus, en référence aux figures sur lesquelles :

- la figure 1 est une représentation du substrat de départ 1 muni d'une couche sacrificielle 2 à base de silicium suite à une étape de dépôt ou à un collage (i),
- 5 - la figure 2a est une représentation du substrat 1 muni d'une couche sacrificielle 2 à base de silicium couvrant entièrement le substrat 1, sur laquelle est déposée une couche de nucléation 3,
- la figure 2b est une représentation du substrat 1 muni successivement d'une couche sacrificielle 2 à base de silicium ne couvrant pas entièrement le substrat 1 et d'une couche de nucléation 3 qui est épitaxiée uniquement sur  
10 la couche discontinue 2,
- la figure 2c est une représentation du substrat 1 muni successivement d'une couche sacrificielle 2 à base de silicium ne couvrant pas entièrement le substrat 1 et d'une couche de nucléation 3 qui est épitaxiée uniquement sur le substrat massif 1 à partir des zones non couvertes par la couche  
15 sacrificielle 2,
- la figure 2d est une représentation du substrat 1 muni successivement d'une couche sacrificielle 2 à base de silicium ne couvrant pas entièrement le substrat 1 et d'une couche de nucléation 3 qui est épitaxiée sur la couche sacrificielle 2 ainsi que sur les parties non recouvertes du substrat 1,
- 20 - la figure 3 est une représentation du substrat 1 muni successivement d'une couche sacrificielle 2 à base de silicium, d'une couche de nucléation 3 et d'une couche 4 de nitrure d'élément III, suite à l'étape (ii) et en cours de l'étape (iii),
- la figure 4 est une représentation du substrat 1 muni des mêmes couches que  
25 celles représentées à la figure 3, où la couche de silicium 2 est en cours de vaporisation,
- la figure 5 est une représentation du substrat en fin de procédé, où la couche sacrificielle 2 est quasiment totalement vaporisée. Cette figure montre le résultat du procédé : à savoir d'une part une couche épaisse autosupportée plate et de grande  
30 surface (avec d'éventuel résidus de la couche sacrificielle en face arrière) et d'autre part le substrat 1 de départ, potentiellement recouvert de résidus mais recyclable.

- la figure 6 est une illustration du phénomène de vaporisation de la surface d'un substrat massif de silicium lors de la croissance d'une couche de GaN par EPVOM par dessus, décrite à l'exemple 1.

Il est à noter que les schémas ne sont pas représentés à l'échelle.

5

Les modes de réalisation préférés de l'invention vont être décrits dans ce qui suit. En particulier, des descriptions plus détaillées de ce que sont les couches 1, 2, 3 et 4 sont reprises et développées.

10 Le substrat massif 1 doit permettre le dépôt d'une couche sacrificielle monocristalline. Cela implique que le substrat massif 1 doit être de préférence monocristallin dans le cas où la couche sacrificielle 2 est épitaxiée sur le substrat 1. On peut ainsi proposer par exemple les substrats massifs monocristallins suivants :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, AlN, GaN.

15 Le substrat massif 1 est avantageusement le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou le carbure de silicium (SiC) car ils possèdent des coefficients d'expansion thermique proche des nitrures d'éléments III et sont stables chimiquement.

L'épaisseur optimale du substrat massif 1 est celle de substrat standard : elle est comprise entre 150  $\mu\text{m}$  et 1000  $\mu\text{m}$  pour un substrat de diamètre 2". De façon préférentielle elle peut être comprise entre 300  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$ .

20 L'orientation cristalline du substrat massif 1 est de préférence C(0001) ou R(10-12) légèrement désorienté (de quelques degrés) ou non. On peut également citer les orientations A(11-20) et M(1-100).

25 Il est préférable que la couche intermédiaire 2 qui sert de couche sacrificielle soit une couche de silicium. Lorsque la couche sacrificielle 2 est du silicium, l'épitaxie sur saphir (0001) donne un cristal de silicium (111) dont la surface présente un arrangement atomique hexagonal, adapté à l'épitaxie de nitrure d'élément III orienté selon (0001).

30 Il est préférable que la couche sacrificielle 2 soit monocristalline avec la meilleure qualité structurale possible. Sa structure cristalline doit approcher celle du matériau massif de préférence.

De manière à faciliter la croissance d'un substrat de nitrure d'éléments III orienté suivant la direction cristallographique (0001), il est préférable d'utiliser une

couche sacrificielle 2 dont la face d'épitaxie présente une symétrie hexagonale, comme par exemple un cristal orienté suivant la direction  $\langle 111 \rangle$ . En second choix, après l'utilisation d'une couche sacrificielle 2 orientée suivant la direction  $\langle 111 \rangle$ , peuvent être utilisées des couches orientées suivant les directions  $\langle 100 \rangle$  ou  $\langle 110 \rangle$ .

5 En effet, il est entre autre possible d'épitaxier les nitrures d'éléments III avec une structure hexagonale sur de telles couches sacrificielles, malgré l'absence de symétrie hexagonale de la couche servant de substrat.

Une variante préférée de l'invention consiste à utiliser une couche sacrificielle 2 de silicium orientée suivant la direction  $\langle 111 \rangle$  collée à un substrat 1, et non pas épitaxiée. Dans ce cas, le substrat 1 n'a pas besoin d'être monocristallin, contrairement à la couche sacrificielle 2 qui est de préférence monocristalline. On peut ainsi proposer par exemple les substrats massifs 1 monocristallins ou polycristallins suivants : AlN, GaN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, quartz.

10

L'épaisseur de la couche intermédiaire sacrificielle 2 est comprise de préférence entre 0,1 et 5  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur optimale dépend des conditions de croissance utilisées pour l'épitaxie du futur substrat 4 de nitrure d'élément III. Plus la température de croissance est élevée et plus l'épaisseur de la couche sacrificielle doit être grande pour éviter une séparation trop rapide de la couche en croissance 4 et du substrat 1. De même, il sera avantageux d'augmenter l'épaisseur de la couche sacrificielle 2 pour une pression de croissance élevée.

15

20

Il est préférable d'utiliser une couche de nucléation 3, déposée sur la couche sacrificielle 2, pour permettre un meilleur dépôt de la couche épaisse 4 de nitrure d'élément III qui deviendra le substrat autosupporté.

25

Il est préférable d'utiliser une couche de nitrure d'aluminium (AlN) comme couche de nucléation 3. L'épaisseur de la couche de nucléation 3 est de préférence comprise entre 10 nm et 50 nm.

La croissance de la couche de nucléation se fait de préférence par EPVOM à une vitesse de croissance comprise entre 0,1 et 3  $\mu\text{m/h}$ . La température d'épitaxie est avantageusement comprise entre 900°C et 1100°C et la pression inférieure à

30

$5 \times 10^4$  Pa pour ne pas évaporer trop rapidement la couche 2 de silicium tout en conservant une qualité cristalline élevée des couches épitaxiées.

Tout en restant dans le cadre de l'invention, il est aussi possible d'utiliser l'épitaxie par jet moléculaire (EJM) pour déposer la couche de nucléation 3. Les  
5 étapes réalisées par EPVOM dans le procédé peuvent aussi être réalisées par EJM. Les conditions de croissance sont alors très différentes (typiquement très basse pression  $P=10^{-4}$  à  $10^{-7}$  Torr et faible température  $T=700^\circ\text{C}$ ).

Si la couche sacrificielle 2 n'est pas continue (organisée ou non), une  
10 variante de l'invention consiste à déposer la couche de nucléation 3 :

- Soit exclusivement sur la couche sacrificielle 2. Dans ce cas la couche de nucléation n'est pas continue et une couche de nitrure d'élément III plane est obtenue dans la dernière étape d'épaississement par HVPE,
- Soit exclusivement sur les parties du substrat 1 non recouvertes par la  
15 couche sacrificielle. Il n'y a alors aucun lien cristallographique entre la couche sacrificielle 2 et la couche de nucléation 3. Dans ce cas la relation épitaxiale entre le substrat et la couche de nucléation peuvent être mis à profit pour augmenter la qualité cristalline de la couche de nucléation 3, sans remettre en cause la séparation de la couche de nitrure d'élément III  
20 du substrat de départ 1 lors de la vaporisation de la couche sacrificielle 2.
- Soit sur toute la surface de la couche sacrificielle 2 et des parties nues du substrat 1.

Il est préférable d'améliorer le plus possible la qualité cristalline de la  
25 couche servant de substrat pour l'épitaxie de la couche épaisse 4 de nitrure d'élément III qui deviendra le substrat autosupporté. Ainsi il est préférable de déposer une couche de nitrure d'élément III par EPVOM ou EJM à faible vitesse précédant l'épitaxie de la couche épaisse 4 de nitrure d'élément III. De plus, il est préférable d'utiliser les techniques de croissance connues de l'homme du métier  
30 visant à diminuer les densités de défauts présents dans la couche de nucléation. On peut citer par exemple la technique ELO (pour Epitaxial Lateral Overgrowth) décrite dans l'article de revue « Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN », B.

Beaumont, P. Vennéguès, P. Gibart, *phys. stat. sol. (b)* 227, No. 1, 1–43 (2001), la technique d'ELO sans masque décrite dans l'article « Growth of high-quality GaN by low-pressure metal-organic vapour phase epitaxy (LP-MOVPE) from 3D islands and lateral overgrowth », H. Lahrèche, P. Vennéguès, B. Beaumont and P. Gibart, 5 *Journal of Crystal Growth* 205, 245 (1999), ou encore la technique de formation d'îlots de GaN, dite « micro-ELO spontanée », décrite dans *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 7, 8 (2002) permettant d'éliminer l'étape de gravure d'un masque de diélectrique grâce à la formation spontanée de motifs de GaN, sous forme d'îlots, jouant le même rôle.

10 Ces techniques sont connues pour leur capacité à réduire la densité de défauts étendus de façon drastique, fournissant de ce fait un matériau de nitrure de gallium de qualité supérieure. Toutefois, cette étape n'est pas obligatoire (notamment parce que nécessitant une étape de technologie supplémentaire et donc pouvant être coûteuse).

15

Les conditions préférées utilisées pour la dernière étape du procédé de fabrication de substrat de nitrure d'élément III et qui concerne le dépôt d'une couche épaisse 4 de nitrure d'élément III et sa séparation du substrat de départ par évaporation de la couche sacrificielle sont développés ici.

20 Lorsque l'on désire fabriquer des couches épaisses 4 de nitrure d'élément III, la technique de croissance la mieux adaptée est l'épitaxie en phase vapeur aux hydrures (HVPE) car elle permet des vitesses de croissance pouvant dépasser 100  $\mu\text{m}/\text{h}$  (très supérieure à la moyenne de 3  $\mu\text{m}/\text{h}$  recommandable en EPVOM) sans perte de qualité cristalline. En terme de qualité cristalline, une épitaxie de GaN par 25 HVPE à partir d'une couche de départ de GaN épitaxiée par MOVPE sur saphir (sans aucune étape de type ELO) conduit à une couche présentant une densité de dislocation qui diminue avec l'épaisseur  $h$  déposée selon une loi en puissance  $h^{-2/3}$  (voir article de S.K. Mathis, *Jnl. Cryst. G.* 231, 371 (2001)) du fait du croisement et de l'annihilation des dislocations. Typiquement, une couche épaisse de 300  $\mu\text{m}$  30 présente une densité de dislocation en moyenne de  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  et une couche épaisse de 1000  $\mu\text{m}$  présente une densité de dislocation moyenne de  $4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ . Une étape

ELO permet d'éventuellement réduire davantage la densité de dislocation (d'au moins un facteur 10).

La vaporisation, partielle ou totale, de la couche sacrificielle 2 se produit lors de l'épitaxie de la couche épaisse 4 de nitrure d'élément III qui deviendra par la suite le substrat. Les conditions de croissance optimales pour les nitrures d'éléments III par VPE sont compatibles avec la vaporisation spontanée du silicium.

Il est préférable de ne pas évaporer trop rapidement la couche sacrificielle 2 de façon à ne pas perturber la croissance du nitrure d'élément III et de ne pas séparer trop rapidement la couche en croissance du substrat pour ne pas casser la couche de nitrure d'élément III.

En particulier, une température comprise entre 900°C et 1100°C et une pression comprise entre  $10^2$  Pa et  $10^5$  Pa permettent une croissance optimale de la couche 4 de nitrures d'éléments III et une vitesse de vaporisation optimale pour une couche sacrificielle 2 de silicium.

Dans le cas où la couche sacrificielle 2 à base de silicium n'est pas entièrement évaporée après l'étape d'épitaxie du nitrure d'élément III, laissant subsister un résidu de la couche sacrificielle sur le substrat de nitrure d'élément III, une étape supplémentaire d'attaque chimique de la couche 2 à base de silicium peut s'avérer utile pour éliminer entièrement ce silicium du substrat de nitrure d'élément III. L'attaque chimique peut se faire selon des techniques connues par l'état de l'art. Elle est de préférence réalisée à basse température lorsque le matériau obtenu est déchargé du réacteur d'épitaxie. La solution chimique dépend du type de couche intermédiaire : pour du silicium, on utilise généralement le mélange  $\text{HNO}_3$ :HF ou le KOH.

Les couches de GaN autosupportées obtenues selon le procédé de l'invention présentent un grand intérêt pour la fabrication de composants électroniques ou optoélectroniques tels que des diodes laser, des diodes électroluminescentes, des photodétecteurs, des transistors etc... Ceci est notamment vrai grâce à la spécificité du procédé qui permet de minimiser considérablement les contraintes dans le matériau habituellement créées pendant l'épitaxie et le

refroidissement, et par la suite de minimiser la courbure du substrat de nitrure d'élément III obtenu, typiquement pour atteindre un rayon de courbure supérieur à 5 m. En particulier le rayon de courbure peut avoisiner ou dépasser 10 m.

5 Un autre avantage du procédé selon l'invention est que le substrat de départ peut être réutilisé plusieurs fois après séparation de la couche de GaN, un repolissage pouvant s'avérer nécessaire après chaque utilisation.

10 L'invention a également pour objet un substrat autosupporté de nitrure d'élément III susceptible d'être obtenu selon le procédé de l'invention, caractérisée en ce que son diamètre est supérieur ou égal à 2'' et en ce qu'il possède un rayon de courbure supérieur à 5 m.

15 Dans un aspect avantageux, le substrat autosupporté de nitrure d'élément III susceptible d'être obtenu selon le procédé de l'invention a un diamètre supérieur ou égal à 2'' et possède un rayon de courbure supérieur ou égal à 10m.

**Les exemples décrits ci-après illustrent l'invention.**

**Exemple 1 : Procédé par MOCVD/HVPE sur saphir C.**

20 Un substrat autosupporté de nitrure de gallium est réalisé selon le procédé de l'invention. Le substrat de départ consiste en une couche de silicium de 2  $\mu\text{m}$  orientée suivant la direction (111) épitaxié par CVD sur un substrat de saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) orienté suivant (0001) de 430  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de diamètre 2''. La largeur à mi-hauteur en balayage  $\omega/2\theta$  par diffraction de rayons X de la couche de silicium est de l'ordre de 400 arcsec .

25 La première étape de croissance de nitrure de gallium est faite par EPVOM. Les conditions de croissance sont les suivantes :

- Température  $T=1090^\circ\text{C}$
- Pression  $P=10^4$  Pa
- Vitesse de croissance de la couche de nucléation AlN  $V_{\text{AlN}}=0.2$   $\mu\text{m}/\text{h}$ ,
- 30 - Vitesse de croissance de la couche initiale de GaN  $V_{\text{GaN}}=1.5-3$   $\mu\text{m}/\text{h}$
- Rapport V/ III pour GaN = 5000
- Composition gazeuse dans le réacteur de croissance  $\text{H}_2:\text{N}_2 = 1:1$

La couche de nucléation d'AlN est déposée à haute température après un recuit/désoxydation de la couche de silicium sous flux H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> pendant 5 min. L'épaisseur de la couche d'AlN est 30 nm.

La première couche de GaN est déposée sur la couche de nucléation à basse vitesse de croissance (1,5 µm/h). L'épaisseur de cette couche est d'environ 1 µm. La largeur à mi-hauteur en balayage  $\omega/2\theta$  par diffraction de rayons X de la couche de GaN est environ 1000 arcsec. La qualité cristalline augmente avec l'épaisseur déposée (les dislocations se croisent et s'annihilent), mais le silicium commence déjà à s'évaporer et/ou à diffuser dans la couche en croissance (il diffusera probablement moins si T ~1040°C). La figure 6 illustre la vaporisation de silicium dans le cas pratique du dépôt par EPVOM de GaN/AlN sur un substrat massif de Si(111). Le trou entre le substrat et la couche de GaN est dû à l'évaporation de silicium pendant l'épitaxie. Dans ce cas l'évaporation rapide perturbe la croissance de GaN. De tels trous apparaissent sur toute la surface du substrat et pas uniquement à partir des bords du substrat.

Il convient donc de ne pas épitaxier une couche trop épaisse en EPVOM pour ne pas consommer tout le silicium avant l'étape finale d'épaississement à plus haute vitesse par HVPE.

L'épaississement de GaN est réalisé par HVPE en utilisant les conditions de croissance suivantes :

- Température T=1000°C
- Pression P=2x10<sup>4</sup> Pa
- Vitesse de croissance V<sub>GaN</sub>=100 µm/h
- Composition gazeuse H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub>:HCl

L'épaisseur déposée par HVPE est de 500 µm. Plus l'épaisseur est élevée et plus la qualité cristalline du matériau déposée augmente, toujours via un processus d'élimination progressive des dislocations qui se croisent et s'annihilent. La densité de dislocations typique mesurée est de 5x10<sup>6</sup> cm<sup>-2</sup>, ce qui correspond à la valeur attendue suite à un épaississement de 500 µm par HVPE. Cette densité de dislocations est donc équivalente à celle obtenue pour d'autres techniques de fabrication de substrat de GaN autosupporté (exemple : séparation par ablation laser).

La séparation de la couche épaisse de GaN et du substrat de saphir est constatée après croissance HVPE sur toute la surface (2’’). Seules quelques traces de silicium subsistent sur la face arrière de la couche de nitrure autosupportée ; ces traces peuvent être éliminées par attaque chimique.

5 La largeur à mi-hauteur en balayage  $\omega/2\theta$  par diffraction de rayons X pour le substrat de GaN obtenu est inférieure à 100 arcsec. La largeur à mi-hauteur des raies excitoniques (D<sup>0</sup>X, A, C) observées par photoluminescence sont inférieures à 1 meV.

10

### Exemple 2 : procédé par EJM/HVPE sur saphir C.

Un substrat autosupporté de nitrure de gallium est réalisé selon le procédé de l’invention. Le substrat de départ consiste en une couche de silicium de 5  $\mu\text{m}$  orientée suivant la direction (111) épitaxié par CVD sur un substrat de saphir (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) orienté suivant (0001) de 430  $\mu\text{m}$  d’épaisseur et de diamètre 2’’.

15 La première étape de croissance de nitrure de gallium est faite par EJM. Les conditions de croissance sont les suivantes :

- Température T=800°C
- 20 - Pression P=10<sup>-5</sup> Torr
- Vitesse de croissance de la couche de nucléation AlN V<sub>AlN</sub>=0,2 $\mu\text{m}/\text{h}$ ,
- Vitesse de croissance de la couche initiale de GaN V<sub>GaN</sub>=1  $\mu\text{m}/\text{h}$
- Rapport V/ III pour GaN = 10

25 La couche de nucléation d’AlN est déposée à haute température après un recuit/désoxydation de la couche de silicium sous vide à haute température (850°C). L’épaisseur de la couche d’AlN est 30 nm.

La première couche de GaN est déposée sur la couche de nucléation à basse vitesse de croissance (1 $\mu\text{m}/\text{h}$ ). L’épaisseur de cette couche est d’environ 500 nm. La qualité cristalline augmente avec l’épaisseur déposée (les dislocations se croisent et s’annihilent).

30

L’épaississement de GaN est réalisé par HVPE en utilisant les conditions de croissance suivantes :

- Température T=950-1000°C

- Pression  $P=10^4$  Pa
- Vitesse de croissance  $V_{\text{GaN}}=100$   $\mu\text{m/h}$
- Composition gazeuse  $\text{H}_2:\text{N}_2:\text{NH}_3:\text{HCl}$

L'épaisseur déposée par HVPE est 1000  $\mu\text{m}$ . Plus l'épaisseur est élevée et plus la qualité cristalline du matériau déposée augmente, toujours via un processus d'élimination progressive des dislocations qui se croisent et s'annihilent.

La séparation de la couche épaisse de GaN et du substrat de saphir est constatée après croissance HVPE sur toute la surface (2''). Seules quelques traces de silicium subsistent sur la face arrière de la couche de nitrure autosupportée ; ces traces peuvent être éliminées par attaque chimique.

### Exemple 3 : procédé sur substrat SiC.

Un substrat autosupporté de nitrure de gallium est réalisé selon le procédé de l'invention. Le substrat de départ consiste en une couche de silicium de 0.5  $\mu\text{m}$  orientée suivant la direction (111) épitaxié par CVD sur un substrat de carbure de silicium de type 6H-SiC, orienté suivant (0001), d'une épaisseur de 280  $\mu\text{m}$  et de diamètre 2''.

La première étape de croissance de nitrure de gallium est faite par EPVOM.

Les conditions de croissance sont les suivantes :

- Température  $T = 1090^\circ\text{C}$
- Pression  $P = 2 \times 10^4$  Pa
- Vitesse de croissance de la couche de nucléation AlN  $V_{\text{AlN}} = 0.1$   $\mu\text{m/h}$ ,
- Vitesse de croissance de la couche initiale de GaN  $V_{\text{GaN}} = 1.5$   $\mu\text{m/h}$
- Rapport V/ III pour GaN = 2000
- Composition gazeuse du réacteur de croissance  $\text{H}_2:\text{N}_2=1:0$

La couche de nucléation d'AlN est déposée à haute température après un recuit/désoxydation de la couche de silicium sous flux  $\text{H}_2$  pendant 10 min. L'épaisseur de la couche d'AlN est 50 nm.

La première couche de GaN est déposée sur la couche de nucléation à basse vitesse de croissance (1,5  $\mu\text{m/h}$ ). L'épaisseur de cette couche est d'environ 1  $\mu\text{m}$ .

L'épaississement de GaN est réalisé par HVPE en utilisant les conditions de croissance suivantes :

- Température  $T = 950-1000^{\circ}\text{C}$
- Pression  $P = 10^4 \text{ Pa}$
- 5 - Vitesse de croissance  $V_{\text{GaN}} = 150 \mu\text{m/h}$
- Composition gazeuse  $\text{H}_2:\text{N}_2:\text{NH}_3:\text{HCl}$

L'épaisseur déposée par HVPE est  $1000 \mu\text{m}$ . La séparation de la couche épaisse de GaN et du substrat de saphir est constatée après croissance HVPE sur toute la surface (2''). Seules quelques traces de silicium subsistent sur la face arrière  
10 de la couche de nitrure autosupportée ; ces traces peuvent être éliminées par attaque chimique..

#### Exemple 4 : procédé sur substrat Saphir-plan R

Un substrat autosupporté de nitrure de gallium est réalisé selon le procédé de  
15 l'invention. Le substrat de départ consiste en une couche de silicium de  $2 \mu\text{m}$  orientée suivant la direction (100) épitaxié par CVD sur un substrat de saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) orienté suivant (10-12) de  $430 \mu\text{m}$  d'épaisseur et de diamètre 2''.

La première étape de croissance de nitrure de gallium est faite par EPVOM sur une couche intermédiaire d'AlN. Les conditions de croissance sont les  
20 suivantes :

- Température  $T=1090^{\circ}\text{C}$
- Pression  $P=10^4 \text{ Pa}$
- Vitesse de croissance de la couche de nucléation AlN  $V_{\text{AlN}}=0.2 \mu\text{m/h}$  ,
- Vitesse de croissance de la couche initiale de GaN  $V_{\text{GaN}}=1,5 \mu\text{m/h}$
- 25 - Rapport V/ III pour GaN =3000
- Composition gazeuse du réacteur  $\text{H}_2:\text{N}_2 =1:1$

La couche de nucléation d'AlN est déposée à haute température après un recuit/désoxydation de la couche de silicium sous flux  $\text{N}_2$  pendant 5 min. L'épaisseur de la couche d'AlN est  $100 \text{ nm}$ .

30 La première couche de GaN est déposée sur la couche de nucléation à basse vitesse de croissance ( $1,5 \mu\text{m/h}$ ). L'épaisseur de cette couche est d'environ  $200 \text{ nm}$ . Elle peut avoir une structure cristalline hexagonale ou cubique suivant les

paramètres de croissance. Dans cet exemple, la croissance de nitrure de gallium hexagonal est favorisée.

L'épaississement de GaN est réalisé par HVPE en utilisant les conditions de croissance suivantes :

- 5 - Température  $T=980^{\circ}\text{C}$
- Pression  $P=10^4$  Pa
- Vitesse de croissance  $V_{\text{GaN}}=100$   $\mu\text{m/h}$
- Composition gazeuse  $\text{H}_2:\text{N}_2:\text{NH}_3:\text{HCl}$

10 L'épaisseur déposée par HVPE est 500  $\mu\text{m}$ . La séparation de la couche épaisse de GaN et du substrat de saphir est constatée après croissance HVPE sur toute la surface (2"). Seules quelques traces de silicium subsistent sur la face arrière de la couche de nitrure autosupportée ; ces traces peuvent être éliminées par attaque chimique.

#### 15 **Exemple 5 : emploi ELO (bandes) à partir d'une couche AlN**

Un substrat autosupporté de nitrure de gallium est réalisé selon le procédé de l'invention. Le substrat de départ consiste en l'empilement suivant : une couche de silicium de 1  $\mu\text{m}$  orientée suivant la direction (111) épitaxié par CVD sur une  
20 couche de d'AlN de 50 nm déposée sur une couche de GaN de 2  $\mu\text{m}$  sur un substrat de saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) orienté suivant (0001) de 430  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de diamètre 2". La couche d'AlN sert de barrière protectrice entre la couche de silicium et la couche de GaN qui peuvent réagir ensemble et se dégrader (diffusion du silicium dans GaN).

25 Une couche de  $\text{SiO}_2$  de 200 nm qui va servir de masque est déposée sur la couche de silicium. Des motifs formés de bandes de quelques microns de larges séparées par plusieurs microns (typiquement 5  $\mu\text{m}/5$   $\mu\text{m}$ ) sont révélés dans la couche de  $\text{SiO}_2$  par une étape de photolithographie standard et une attaque chimique par BOE durant 3 min. Ensuite une attaque chimique de la couche de silicium par  
30 KOH à  $80^{\circ}\text{C}$  pendant 10 min est utilisée pour graver la couche de silicium non masquée jusqu'à la couche d'AlN (avec le même motif que celui définit par photolithographie).

Une première étape de recroissance de nitrure de gallium est faite par EPVOM aux ouvertures de la couche de silicium à partir de la couche d'AlN. Le dépôt de GaN est fait pour obtenir une couche continue et de préférence plane avant la croissance par HVPE en utilisant une technique de croissance bien connue  
5 appelée ELO. L'épaisseur de GaN déposée est 2  $\mu\text{m}$ . Les conditions de croissance sont les suivantes :

- Température  $T = 1120^\circ\text{C}$
- Pression  $P = 1 \times 10^3 \text{ Pa}$
- Vitesse de croissance de la couche initiale de GaN  $V_{\text{GaN}} = 2 \mu\text{m/h}$
- 10 - Rapport V/ III pour GaN = 5000
- Composition gazeuse du réacteur  $\text{H}_2:\text{N}_2 = 1:1$

Cette étape de recroissance ELO permet une réduction de la densité de dislocations de 1 à 2 ordres de grandeur dans la couche de GaN déposée dans la première étape.

15 L'épaississement de GaN est réalisé par HVPE en utilisant les conditions de croissance suivantes :

- Température  $T = 950-1000^\circ\text{C}$
- Pression  $P = 10^4 \text{ Pa}$
- Vitesse de croissance  $V_{\text{GaN}} = 100 \mu\text{m/h}$
- 20 - Composition gazeuse  $\text{H}_2:\text{N}_2:\text{NH}_3:\text{HCl}$

L'épaisseur déposée par HVPE est 500  $\mu\text{m}$ . La séparation de la couche épaisse de GaN et du substrat de saphir est constatée après croissance HVPE sur toute la surface (2''). Seules quelques traces de silicium subsistent sur la face arrière de la couche de nitrure autosupportée ; ces traces peuvent être éliminées par attaque  
25 chimique.

La densité de dislocations mesurée est inférieure à  $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  grâce à l'utilisation de la technique ELO.

### Exemple 6 : emploi ELO (trous) à partir d'une couche GaN

30

Un substrat autosupporté de nitrure de gallium est réalisé selon le procédé de l'invention. Le substrat de départ consiste en l'empilement suivant : une couche de

silicium de 1  $\mu\text{m}$  orientée suivant la direction (111) épitaxié par CVD sur une couche de d'AlN de 50 nm déposée sur une couche de GaN de 2  $\mu\text{m}$  sur un substrat de saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) orienté suivant (0001) de 430  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de diamètre 2''.

5 Une couche de SiN de 20 nm qui va servir de masque est déposée sur la couche de silicium. Des motifs formés de trous de quelques microns de diamètre, séparés par plusieurs microns (typiquement 5  $\mu\text{m}/15 \mu\text{m}$ ), sont révélés dans la couche de SiN par une étape de photolithographie standard et une attaque par plasma (RIE) utilisant par exemple les gaz  $\text{Cl}_2$  ou  $\text{O}_2$ . Ensuite une attaque chimique de la couche de silicium par KOH à 80°C pendant 10 min. est utilisée pour graver la  
10 couche de silicium jusqu'à la couche d'AlN avec le même motif que celui définit par photolithographie. Enfin la couche d'AlN est gravée jusqu'à la couche de GaN par RIE (plasma  $\text{Cl}_2$ ).

Une première étape de recroissance de nitrure de gallium est faite par EPVOM aux ouvertures de la couche de silicium à partir de la couche de GaN. Le  
15 dépôt de GaN est fait pour obtenir une couche continue et de préférence plane avant la croissance par HVPE en utilisant une technique de croissance bien connue appelée ELO. L'épaisseur de GaN déposée est 2  $\mu\text{m}$ . Les conditions de croissance sont les suivantes :

- Température  $T = 1090^\circ\text{C}$
- 20 - Pression  $P = 10^4 \text{ Pa}$
- Vitesse de croissance de la couche initiale de GaN  $V_{\text{GaN}} = 3 \mu\text{m/h}$
- Rapport  $V/III = 5000$
- Composition gazeuse du réacteur  $\text{H}_2:\text{N}_2=1:1$

L'épaississement de GaN est réalisé par HVPE en utilisant les conditions de  
25 croissance suivantes :

- Température  $T = 950-1000^\circ\text{C}$
- Pression  $P = 10^4 \text{ Pa}$
- Vitesse de croissance  $V_{\text{GaN}} = 150 \mu\text{m/h}$
- Composition gazeuse  $\text{H}_2:\text{N}_2:\text{NH}_3:\text{HCl}$

30 L'épaisseur déposée par HVPE est 500  $\mu\text{m}$ . La séparation de la couche épaisse de GaN et du substrat de saphir est constatée après croissance HVPE. Seules

quelques traces de silicium subsistent sur la face arrière de la couche de nitrure autosupportée ; ces traces peuvent être éliminées par attaque chimique.

### Exemple 7 : emploi ELO à partir du saphir

5

Un substrat autosupporté de nitrure de gallium est réalisé selon le procédé de l'invention. Le substrat de départ consiste en une couche de silicium de 1  $\mu\text{m}$  épitaxié par CVD sur un substrat de saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) orienté suivant (0001) de 430  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de diamètre 2''.

10

Une couche de  $\text{SiO}_2$  de 200 nm qui va servir de masque est déposée sur la couche de silicium. Des motifs formés de bandes de quelques microns de larges séparées par plusieurs microns (typiquement 5 $\mu\text{m}$ /5 $\mu\text{m}$ ) sont révélés dans la couche de  $\text{SiO}_2$  par une étape de photolithographie standard et une attaque chimique par BOE durant 3 min. Ensuite une attaque chimique de la couche de silicium par KOH à 80°C pendant 10 min est utilisée pour graver la couche de silicium jusqu'au substrat de saphir avec le même motif que celui définit par photolithographie.

15

Une première étape de croissance de nitrure de gallium est faite par EPVOM aux ouvertures de la couche de silicium à partir du substrat de saphir à basse température (600°C) pour obtenir un dépôt homogène sur toute la surface. L'épaisseur de cette couche de GaN est d'environ 30 nm. Ensuite un recuit est fait à température de croissance standard (1090°C) pendant 10 min pour transporter le dépôt de GaN polycristallin qui a été déposé sur le masque de  $\text{SiO}_2$  et le recristalliser sur le GaN déposé sur les ouvertures du masque de  $\text{SiO}_2$  et du silicium qui lui est parfaitement orienté par rapport au substrat.

20

Un dépôt de GaN de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur suit l'étape de recristallisation. Les conditions de croissance sont les suivantes : température  $T = 1100^\circ\text{C}$

25

- Pression  $P = 2 \times 10^4 \text{ Pa}$
- Vitesse de croissance de la couche initiale de GaN  $V_{\text{GaN}} = 3 \mu\text{m/h}$
- Rapport V/ III pour GaN= 2000

30

- Composition gazeuse du réacteur  $\text{H}_2:\text{N}_2 = 1:1$

L'épaississement de GaN est réalisé par HVPE en utilisant les conditions de croissance suivantes :

- Température  $T = 950\text{-}1000^\circ\text{C}$

- Pression  $P = 10^4$  Pa
- Vitesse de croissance  $V_{\text{GaN}} = 100 \mu\text{m/h}$
- Composition gazeuse  $\text{H}_2:\text{N}_2:\text{HCl}$

L'épaisseur déposée par HVPE est comprise entre 300 et 1000  $\mu\text{m}$ . La  
5 séparation de la couche épaisse de GaN et du substrat de saphir est constatée après  
croissance HVPE. Seules quelques traces de silicium subsistent sur la face arrière  
de la couche de nitrure autosupportée ; ces traces peuvent être éliminées par attaque  
chimique.

#### 10 Exemple 8 : emploi ELO (bandes) et substrat Saphir plan R

Un substrat autosupporté de nitrure de gallium est réalisé selon le procédé de  
l'invention. Le substrat de départ consiste en l'empilement suivant : une couche de  
silicium de 1  $\mu\text{m}$  déposée sur une couche d'AlN de 50 nm déposée sur une couche  
15 de GaN orientée suivant la direction A(11-20) de 2  $\mu\text{m}$  sur un substrat de saphir  
( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) orienté suivant la direction R(10-12) de 430  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de diamètre  
2''. La couche d'AlN sert de barrière protectrice entre la couche de silicium et la  
couche de GaN qui peuvent réagir ensemble et se dégrader (diffusion du silicium  
dans GaN).

20 Une couche de  $\text{SiO}_2$  de 200 nm qui va servir de masque est déposée sur la  
couche de silicium. Des motifs formés de bandes de quelques microns de larges  
séparées par plusieurs microns (typiquement 5  $\mu\text{m}/5 \mu\text{m}$ ) sont révélés dans la  
couche de  $\text{SiO}_2$  par une étape de photolithographie standard et une attaque chimique  
par BOE durant 3 min. Ensuite une attaque chimique de la couche de silicium par  
25 KOH à 80°C pendant 10 min est utilisée pour graver la couche de silicium non  
masquée jusqu'à la couche d'AlN (avec le même motif que celui définit par  
photolithographie).

Une première étape de recroissance de nitrure de gallium est faite par  
EPVOM aux ouvertures de la couche de silicium à partir de la couche d'AlN. Le  
30 dépôt de GaN est fait pour obtenir une couche continue avant la croissance par  
HVPE en utilisant la de croissance ELO. L'épaisseur de GaN déposée est 2  $\mu\text{m}$ . Les  
conditions de croissance sont les suivantes :

- Température  $T = 1120^{\circ}\text{C}$
  - Pression  $P = 2 \times 10^3 \text{ Pa}$
  - Vitesse de croissance de la couche initiale de GaN  $V_{\text{GaN}} = 2 \mu\text{m/h}$
  - Rapport V/ III pour GaN = 5000
- 5 - Composition gazeuse du réacteur  $\text{H}_2:\text{N}_2 = 1:1$

Cette étape de recroissance ELO permet une réduction de la densité de dislocations et de défauts étendus d'au moins un ordre de grandeur dans la couche de GaN.

10 L'épaississement de GaNest réalisée par HVPE en utilisant les conditions de croissance suivantes :

- Température  $T = 950\text{-}1000^{\circ}\text{C}$
- Pression  $P = 10^4 \text{ Pa}$
- Vitesse de croissance  $V_{\text{GaN}} = 100 \mu\text{m/h}$
- Composition gazeuse  $\text{H}_2:\text{N}_2:\text{HCl}$

15 L'épaisseur déposée par HVPE est  $800 \mu\text{m}$ . La séparation de la couche épaisse de GaN plan A et du substrat de saphir plan R est constatée après croissance HVPE. Seules quelques traces de silicium subsistent sur la face arrière de la couche de nitrure autosupportée ; ces traces peuvent être éliminées par attaque chimique.

## Revendications

1. Procédé de réalisation d'un substrat autosupporté de nitrure d'élément III à partir d'un substrat de départ, par dépôt de nitrure d'élément III par épitaxie, caractérisé en ce qu'il comporte l'utilisation, sur ledit substrat de départ, d'une couche intermédiaire à base de silicium, à titre de couche sacrificielle destinée à être vaporisée spontanément lors de l'étape ultérieure d'épitaxie du nitrure d'élément III.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le nitrure d'élément III est choisi parmi  $\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  (avec  $0 \leq x+y \leq 1$ ).
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le nitrure d'élément III est le nitrure de gallium.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la couche intermédiaire à base de silicium est du silicium, du silicium comprenant des impuretés choisies parmi l'aluminium, l'indium, le gallium, le phosphore, le bore ou encore du SiGe.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche intermédiaire à base de silicium est obtenue par dépôt ou par collage sur le substrat.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la couche intermédiaire à base de silicium est une couche monocristalline de silicium orientée suivant les directions  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  ou  $\langle 100 \rangle$ .
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la couche monocristalline de silicium est épitaxiée suivant la direction  $\langle 111 \rangle$ .

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la couche intermédiaire à base de silicium se présente sous forme continue, discontinue ordonnée ou discontinue désordonnée.
- 5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la couche intermédiaire à base de silicium a une épaisseur comprise entre 100 nm et 10  $\mu\text{m}$ .
- 10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on dépose une couche de nitrure d'élément III d'une épaisseur supérieure à 50  $\mu\text{m}$ .
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le substrat est choisi parmi le saphir, SiC, quartz,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , AlN et GaN ou une combinaison de ces derniers.
- 15 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le substrat est le saphir.
- 20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le substrat est le saphir selon le plan C (0001) ou le plan R (10-12) ou le plan M(1-100).
- 25 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'une couche de nucléation choisie parmi AlN, SiC, GaN basse température, AlGaIn,  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  (où  $0 \leq x+y \leq 1$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlAs, GaAs ou la combinaison de ces différentes couches, est déposée sur la couche sacrificielle à base de silicium préalablement à la croissance épitaxiale de nitrure d'élément III.
- 30 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'une couche de nitrure d'élément III initiale est déposée sur la couche de nucléation, préalablement à la croissance du nitrure d'élément III massif.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que les épaisseurs de la couche de nucléation définie à la revendication 14 et celle de la couche initiale de nitrure d'élément III définie à la revendication 15 sont comprises respectivement entre 0,01 et 0,5  $\mu\text{m}$  et entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$ .

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la vitesse de croissance de la couche de nucléation définie à la revendication 14 et la couche initiale de nitrure d'élément III définie à la revendication 15 est comprise entre 0,01 et 3  $\mu\text{m}/\text{h}$ .

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes successives suivantes:

- (i) le dépôt ou le collage sur un substrat d'une couche sacrificielle à base de silicium,
- (ii) le dépôt d'une couche de nucléation,
- (iii) le dépôt par épitaxie d'une couche épaisse de nitrure d'élément III sur la bi-couche {couche intermédiaire à base de silicium/couche de nucléation}, dans des conditions opératoires compatibles avec une vaporisation spontanée de la couche sacrificielle à base de silicium.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que les conditions de croissance de la couche épaisse de nitrure d'élément III sont définies par les paramètres suivants, pris séparément:

- la pression est comprise entre 10<sup>2</sup> et 10<sup>5</sup> Pa,
- la température est comprise entre 800°C et 1200°C, et
- la vitesse de croissance est comprise entre 10 et 200  $\mu\text{m}/\text{h}$ .

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que les conditions de croissance de la couche épaisse de nitrure d'élément III sont définies par les paramètres suivants, pris en combinaison:

- la pression est comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^{-5}$  Pa,
- la température est comprise entre 800°C et 1200°C, et
- la vitesse de croissance est comprise entre 10 et 200  $\mu\text{m/h}$ .

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que la couche de nucléation est déposée, dans le cas où la couche sacrificielle n'est pas continue, soit exclusivement sur la couche sacrificielle, soit exclusivement sur les parties de substrat non recouvertes par la couche sacrificielle, soit sur toute la surface de la couche sacrificielle et des parties nues du substrat.
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que le procédé comporte une étape supplémentaire d'élimination des résidus de la couche intermédiaire à base de silicium subsistant après l'étape de croissance de la couche de nitrure d'élément III, par attaque chimique de cette couche intermédiaire à base de silicium.
23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce qu'une partie ou l'intégralité de la croissance de la couche de nitrure d'élément III est réalisée par épitaxie en phase vapeur, par EPVOM ou par HVPE, l'EPVOM étant optionnellement substituée par l'EJM.
24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisé en ce que la couche de nitrure d'élément III est déposée en deux temps, un premier temps à basse vitesse de croissance selon une technique EPVOM ou EJM et un deuxième temps d'épaississement de la couche par une technique HVPE.
25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que la couche de nitrure de d'élément III déposée dans le premier temps défini dans la revendication 24, est déposée à une vitesse comprise entre 0,1 et 5  $\mu\text{m/h}$ .

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisé en ce que le nitrure d'élément III est dopé par une substance dopante choisie dans le groupe constitué par le magnésium, le zinc, le béryllium, le calcium, le carbone, le bore, le chrome, le silicium et le fer.

27. Substrat autosupporté de nitrure d'élément III obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisée en ce que son diamètre est supérieur ou égal à 2" et en ce qu'il possède un rayon de courbure supérieur ou égal à 10 m.

Figure 1

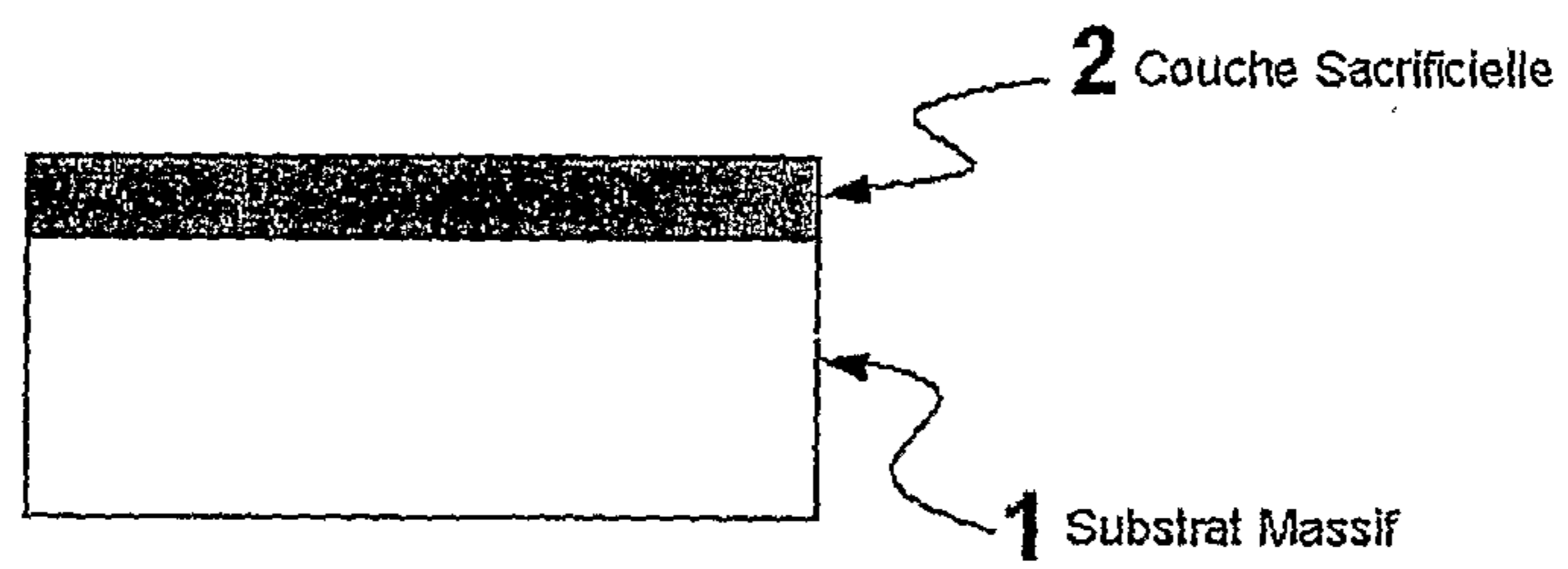


Figure 2a

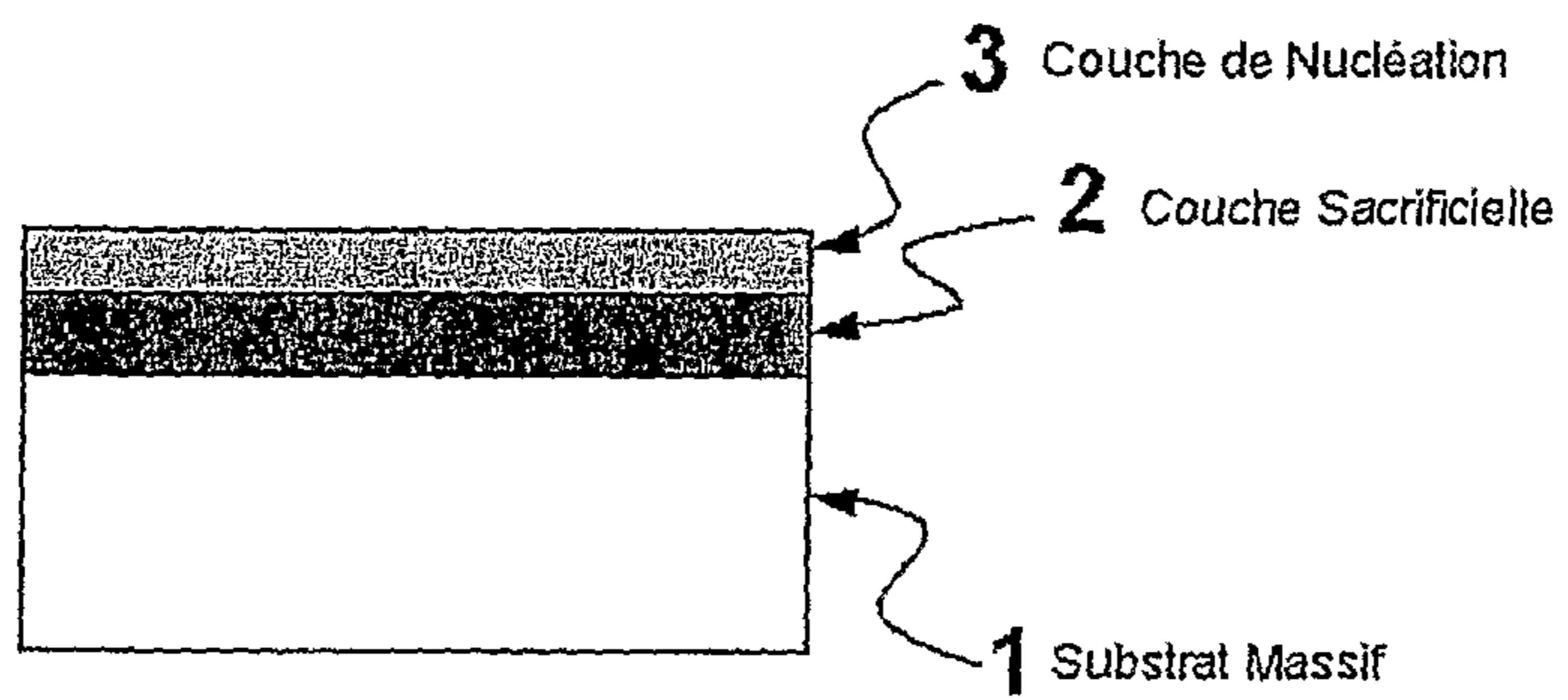


Figure 2b

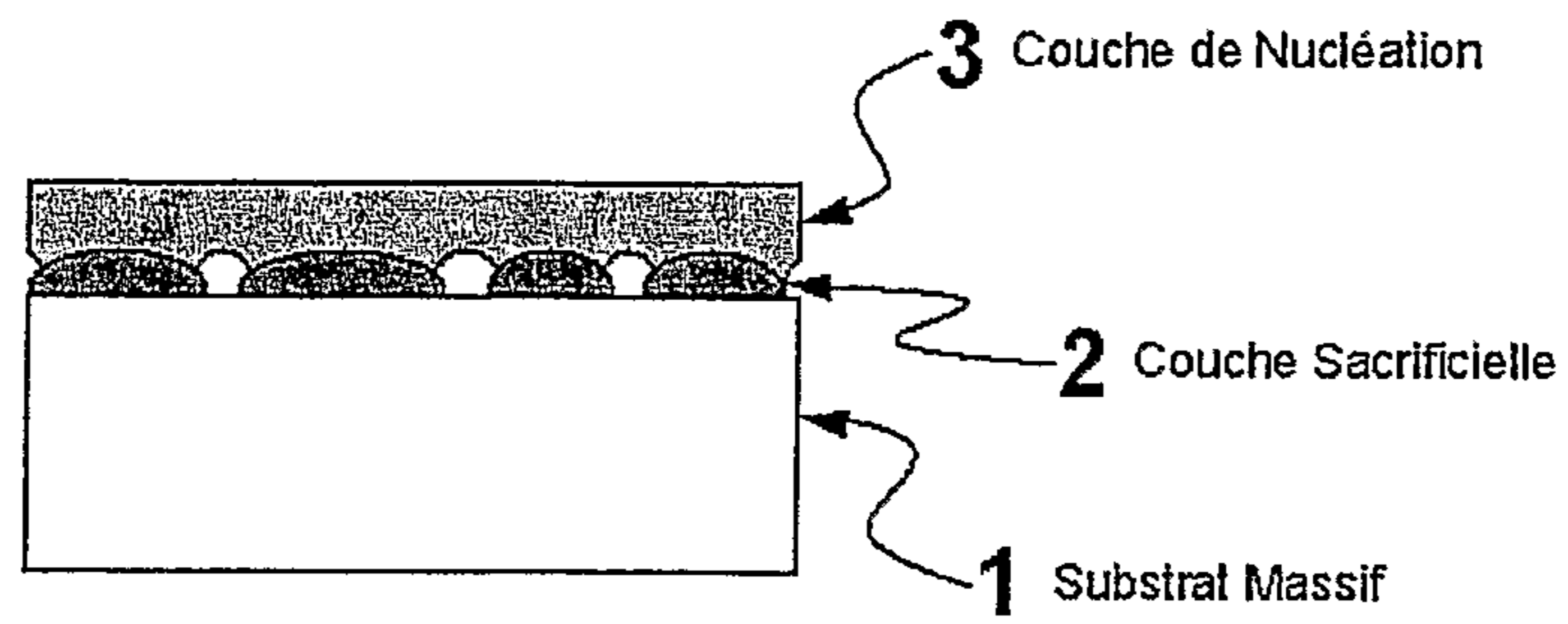
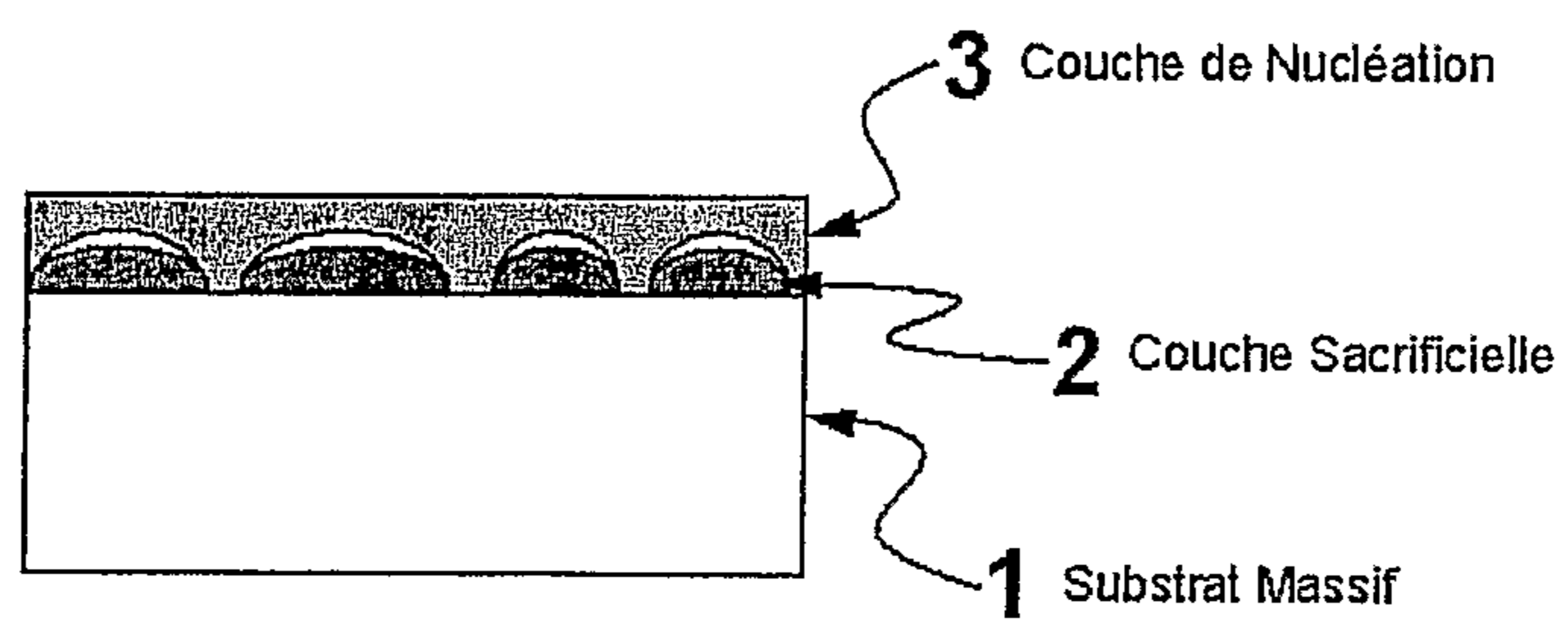


Figure 2c



3/5

Figure 2d

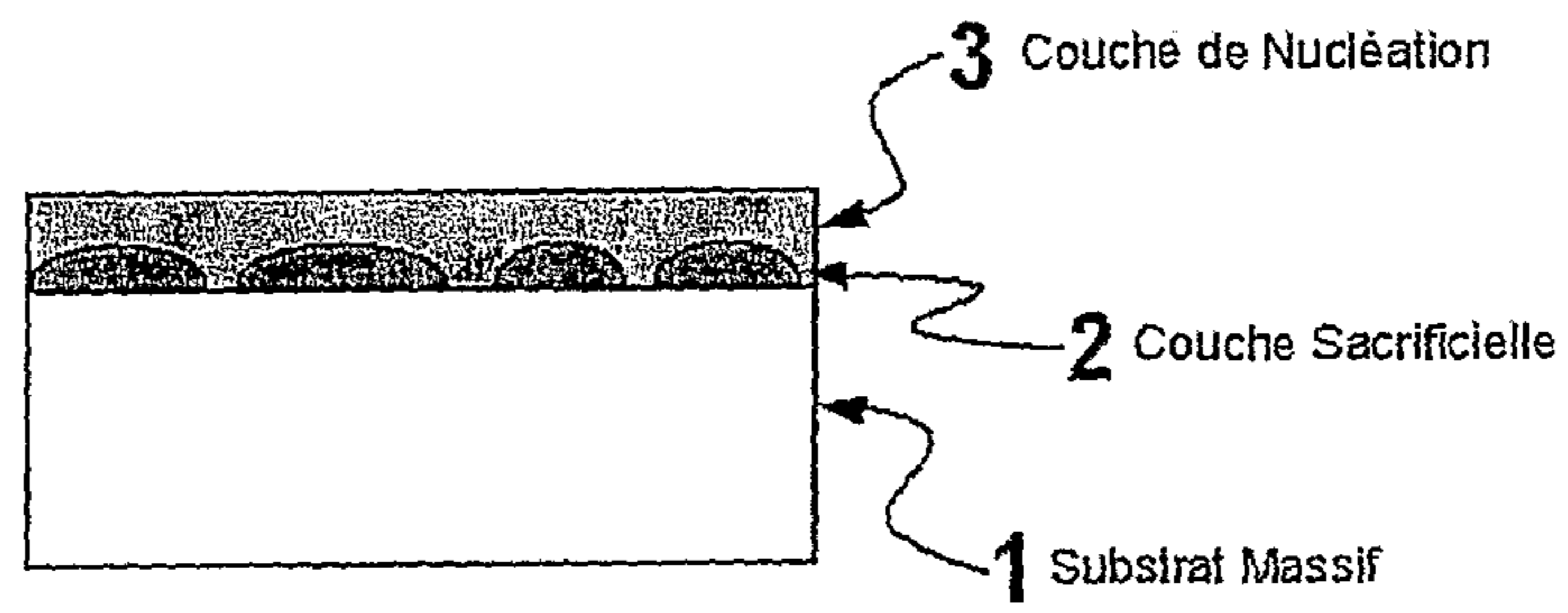
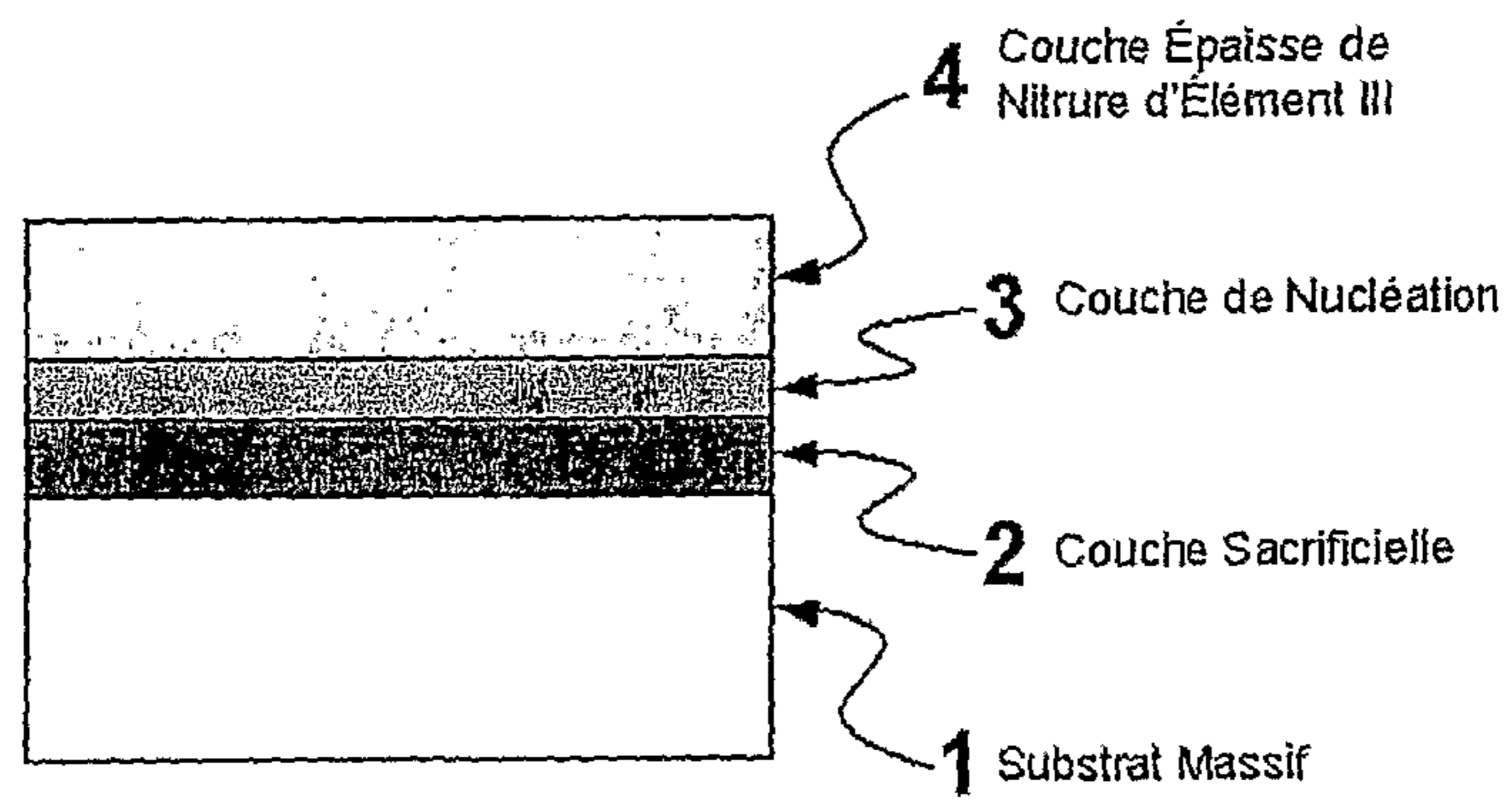


Figure 3



4/5

Figure 4

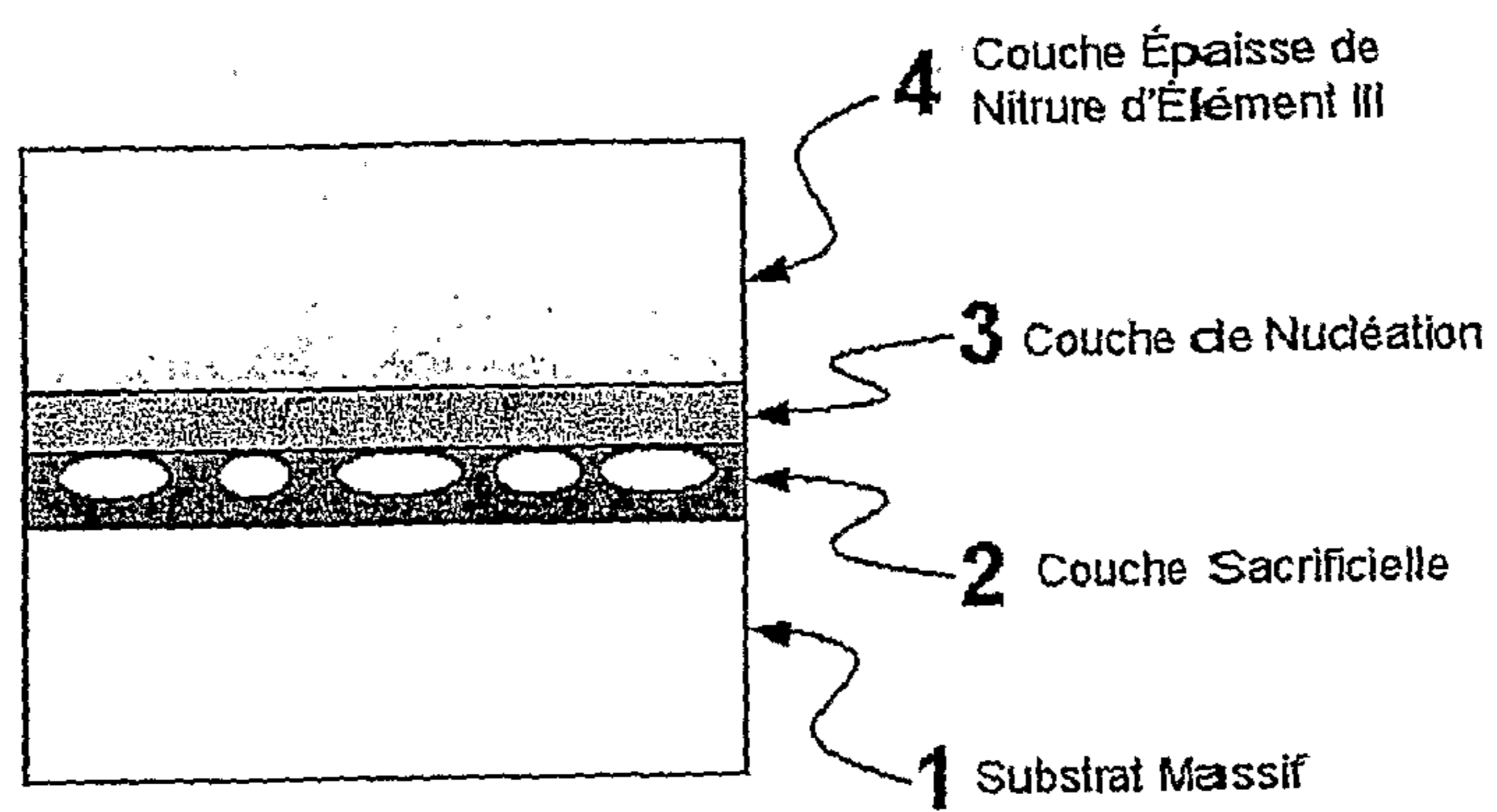


Figure 5

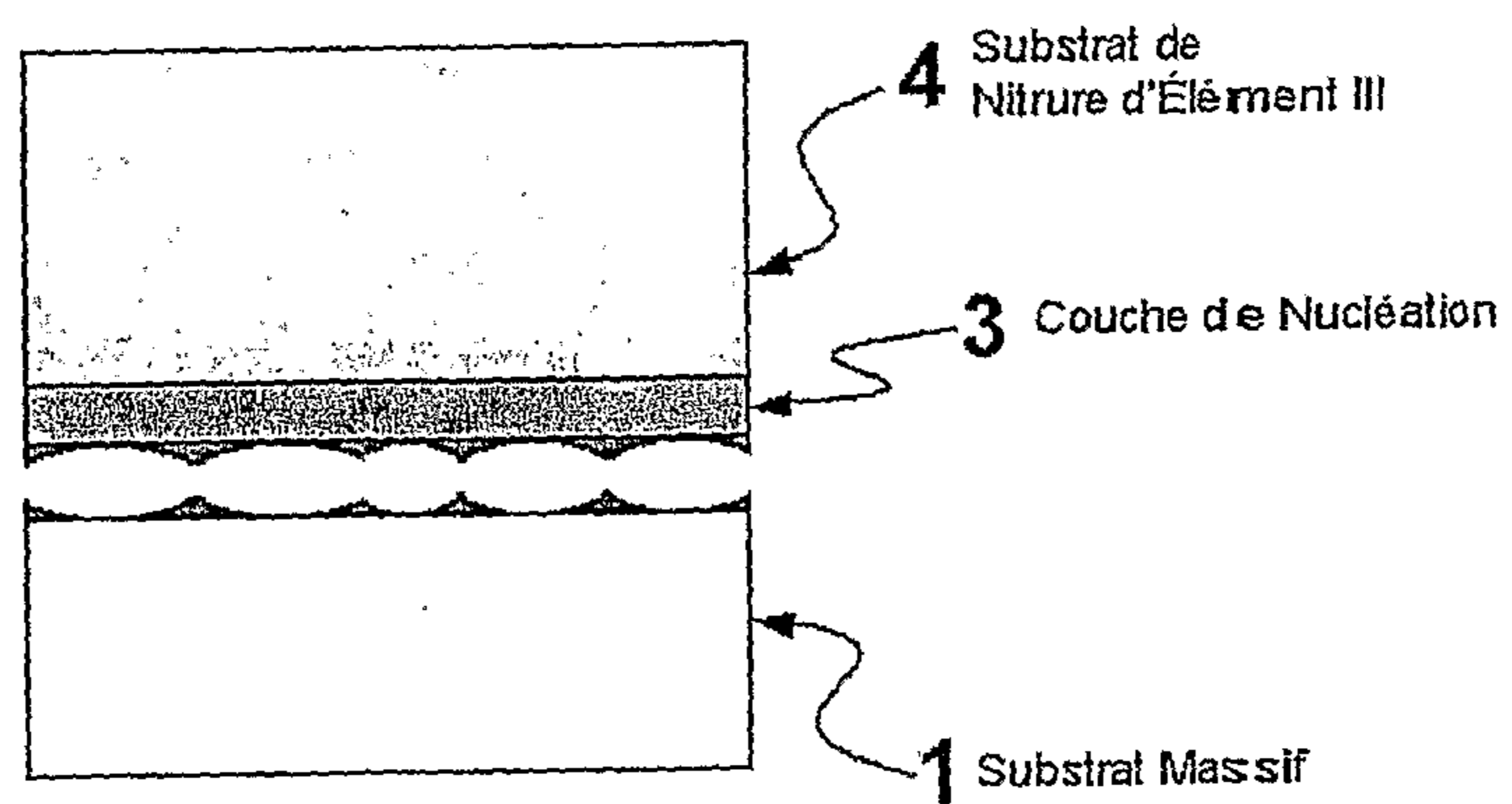
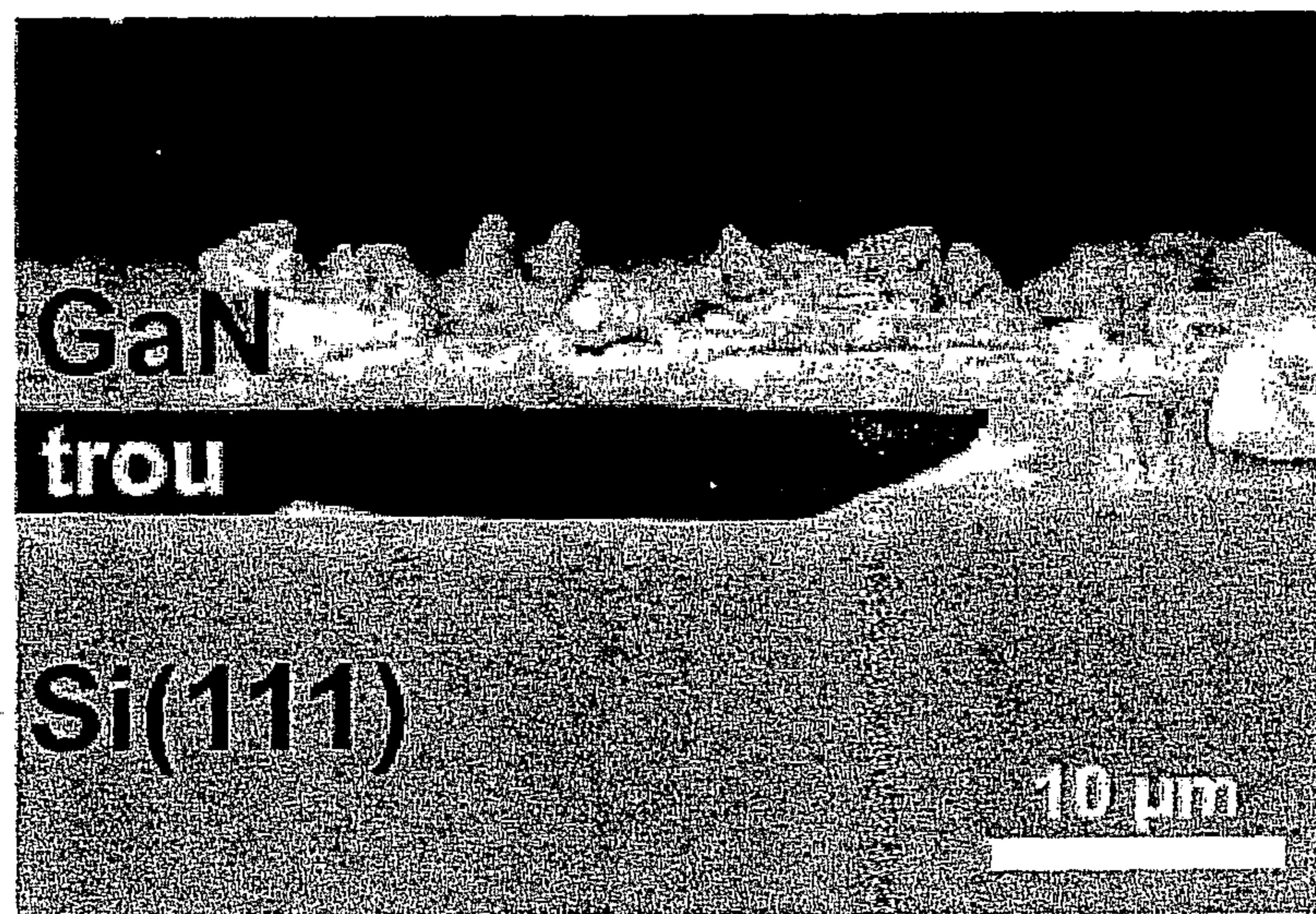
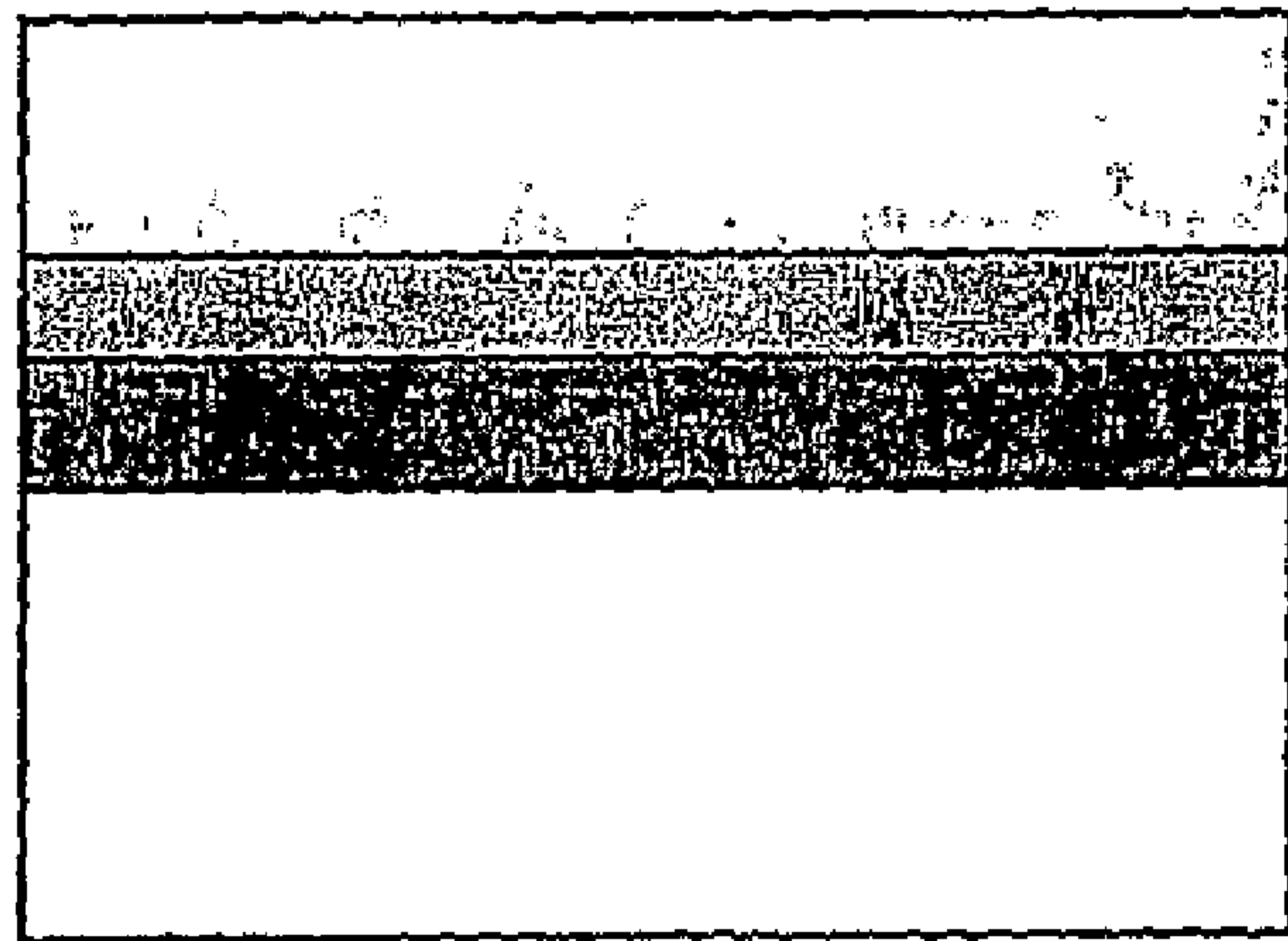


Figure 6





**4** Couche Épaisse de Nitrure d'Élément III

**3** Couche de Nucléation

**2** Couche Sacrificielle

**1** Substrat Massif