



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111663181 A

(43)申请公布日 2020.09.15

(21)申请号 202010432428.9

(22)申请日 2020.05.20

(71)申请人 辛国庆

地址 210046 江苏省南京市栖霞区仙林大道163号南京大学仙林校区

(72)发明人 修向前 辛国庆 李悦文 张荣
华雪梅 谢自力 陈鹏 韩平
陆海 施毅 郑有抖

(74)专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

代理人 林德强

(51)Int.Cl.

C30B 29/16(2006.01)

C30B 25/18(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

一种氧化镓膜的制备方法及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种氧化镓膜的制备方法及其应用。这种氧化镓膜的制备方法包括以下步骤:1)采用卤化物气相外延法,在衬底上制得氮化镓膜;2)在含氧气氛中,将氮化镓膜氧化形成氧化镓/氮化镓复合膜;3)采用卤化物气相外延法,在氧化镓/氮化镓复合膜上进行氧化镓的原位厚膜生长,形成氧化镓膜;4)将氧化镓膜与衬底剥离,得到氧化镓膜。本发明这种氧化镓膜可以作为一种自支撑的氧化镓衬底。本发明的制备方法可以有效降低卤化物气相外延生长氧化镓厚膜材料中应力并降低位错密度,得到高质量的自支撑氧化镓厚膜,同时也更容易分离。

1. 一种氧化镓膜的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:
 - 1) 采用卤化物气相外延法,在衬底上制得氮化镓膜;
 - 2) 在含氧气氛中,将氮化镓膜氧化形成氧化镓/氮化镓复合膜;
 - 3) 采用卤化物气相外延法,在氧化镓/氮化镓复合膜上进行氧化镓的原位厚膜生长,形成氧化镓膜;
 - 4) 将氧化镓膜与衬底剥离,得到氧化镓膜。
2. 根据权利要求1所述的一种氧化镓膜的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中,卤化物气相外延法制备氮化镓膜的方法是:用氯源气体与金属镓反应生成氯化镓,再将氯化镓与氮源气体在衬底上反应生成氮化镓膜。
3. 根据权利要求2所述的一种氧化镓膜的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中,氯源气体选自氯气、氯化氢气体中的一种或其组合;氮源气体为氨气;卤化物气相外延法的工艺条件为:反应压力为0.8~1.2个大气压;温度为800℃~1200℃;N与Ga的原子输入比为(1~15):1。
4. 根据权利要求1或2所述的一种氧化镓膜的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中,衬底为蓝宝石或者硅片。
5. 根据权利要求1所述的一种氧化镓膜的制备方法,其特征在于:所述步骤2)中,含氧气氛的气体选自氧气或者氧气氮气混合气体;O与Ga的原子输入比为(1~20):1。
6. 根据权利要求1所述的一种氧化镓膜的制备方法,其特征在于:所述步骤2)中,氧化的温度为900℃~1200℃;氧化的时间为0.1h~6h。
7. 根据权利要求1所述的一种氧化镓膜的制备方法,其特征在于:所述步骤3)中,氧化镓膜的厚度大于15微米。
8. 根据权利要求1所述的一种氧化镓膜的制备方法,其特征在于:所述步骤4)中,剥离的方法为激光剥离或化学腐蚀。
9. 一种自支撑的氧化镓衬底,其特征在于:所述氧化镓衬底为权利要求1至8任一项所述制备方法制得的氧化镓膜。
10. 权利要求9所述自支撑的氧化镓衬底在电子器件中的应用。

一种氧化镓膜的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体材料技术领域,特别是涉及一种氧化镓膜的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 第四代宽禁带半导体氧化镓(Ga_2O_3)具有超高的禁带宽度,优良的巴利加优值和紫外透光特性,这些特性使其在大功率以及深紫外光电子器件上有着理想的应用前景,可以用于制造功率器件、日盲探测器、高亮度LED等。

[0003] 氧化镓材料的生长有很多方法,如金属有机物气相外延(MOCVD)、分子束外延(MBE)、升华法以及卤化物气相外延法(Hydride vapor phase epitaxy, HVPE)等。由于氧化镓基材料本身物理性质的限制,氧化镓体单晶的生长具有很大的困难,尚未实用化。氢化物气相外延由于具有高的生长率和横向-纵向外延比,可用于同质外延生长自支撑氧化镓衬底,引起广泛地重视和研究。此法的突出优点是氧化镓生长速率很高,一般可达几十到上千微米/小时。而外延层中位错密度与其他方法相比低1-2个数量级,直接HVPE外延氧化镓层的位错密度低达 10^8cm^{-2} 左右。进一步辅以其他外延技术可以更好的降低外延层中的位错密度。

[0004] 氮化镓是近几年来国际上倍受重视的新型半导体材料。GaN基材料是直接带隙宽禁带半导体材料,具有1.9~6.2eV之间连续可变的直接带隙,优异的物理、化学稳定性,高饱和电子漂移速度,高击穿场强和高热导率等优越性能,在短波长半导体光电子器件和高频、高压、高温微电子器件制备等方面具有重要的应用,用于制造比如蓝、紫、紫外波段发光器件、探测器件,高温、高频、高场大功率器件,场发射器件,抗辐射器件,压电器件等。

[0005] 因为现有的氧化镓衬底一般生长在异质衬底如蓝宝石上面,晶格失配和热失配会引起氧化镓层中存在较大的应力,无论采用机械抛光还是激光剥离去除异质衬底,应力仍然存在氧化镓材料中,应力的存在会造成氧化镓基器件性能的降低。而目前直接采用氢化物气相外延法制备氧化镓或采用溶胶凝胶法制备氧化镓薄膜,所得到的薄膜质量较低,且薄膜均匀性较差。

[0006] 目前生产直径两英寸以上(四英寸或六英寸及以上)的大尺寸衬底材料,其生长还会存在如下的问题:现有技术反应室的物理场输运不是简单的尺寸放大,因为不同区域气体流量、O/Ga比等存在差异,同时由于反应室和衬底尺寸的扩大会导致输入源气体浓度分布不均匀形成涡流、预反应增强等严重问题,对材料的均匀性和质量等都会产生严重的影响。

发明内容

[0007] 为了克服上述现有技术氧化镓膜材料制备存在的问题,本发明的目的之一在于提供一种大尺寸的自支撑氧化镓膜,本发明的目的之二在于提供这种氧化镓膜的制备方法,本发明的目的之三在于提供这种氧化镓膜的应用。

[0008] 本发明的发明构思是：由于氮化镓单晶有透过蓝光和紫外光的性质，氮化镓单晶可以用作氧化镓的衬底材料。另外氮化镓作为衬底，在氧化镓厚膜生长后可以通过激光剥离方法去除掉界面的氮化镓，从而得到自支撑的氧化镓衬底。所以，本发明利用卤化物气相外延方法外延氮化镓薄膜，经氧化后形成 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ 复合结构薄膜，再在 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ 复合结构薄膜上进一步利用卤化物气相外延法外延氧化镓厚膜，最终获得高质量低应力自支撑的氧化镓衬底。

[0009] 为了实现上述目的，本发明所采取的技术方案是：

[0010] 本发明第一方面提供了一种氧化镓膜的制备方法，包括以下步骤：

[0011] 1) 采用卤化物气相外延法，在衬底上制得氮化镓膜；

[0012] 2) 在含氧气氛中，将氮化镓膜氧化形成氧化镓/氮化镓复合膜；

[0013] 3) 采用卤化物气相外延法，在氧化镓/氮化镓复合膜上进行氧化镓的原位厚膜生长，形成氧化镓膜；

[0014] 4) 将氧化镓膜与衬底剥离，得到氧化镓膜。

[0015] 通过步骤1)的卤化物气相外延法，可以制得得到大尺寸、厚度均匀的氮化镓膜。

[0016] 优选的，这种氧化镓膜的制备方法步骤1)中，卤化物气相外延法制备氮化镓膜的方法是：用氯源气体与金属镓反应生成氯化镓，再将氯化镓与氮源气体在衬底上反应生成氮化镓膜。

[0017] 优选的，这种氧化镓膜的制备方法步骤1)中，氯源气体选自氯气、氯化氢气体中的一种或其组合。

[0018] 优选的，这种氧化镓膜的制备方法步骤1)中，氮源气体为氨气。

[0019] 优选的，这种氧化镓膜的制备方法步骤1)中，氯源气体和氮源气体均采用氮气作为载气。

[0020] 在本发明一些优选的具体实施方式中，步骤1)外延氮化镓，参与反应的气体为氯化氢和氨气，载气为氮气。

[0021] 优选的，这种氧化镓膜的制备方法步骤1)中，卤化物气相外延法的工艺条件为：反应压力为0.8~1.2个大气压；温度为 800°C ~ 1200°C ；N与Ga的原子输入比为(1~15):1。

[0022] 具体来说，卤化物气相外延法制备氮化镓膜的反应系统包含两个温区，低温区 and 高温区。在低温区，温度为 800°C ~ 950°C ，金属镓与氯化氢或氯气反应生成 GaCl 作为镓源。在高温区，温度为 900°C ~ 1200°C ，以氨气作为氮源， GaCl 和 NH_3 混合发生反应，得到氮化镓膜。

[0023] 在本发明一些优选的具体实施方式中，卤化物气相外延法反应体系的低温区温度为 850°C ~ 950°C ，高温区的温度为 1000°C ~ 1050°C 。

[0024] 进一步优选的，卤化物气相外延法的反应压力为1个大气压；卤化物气相外延法的温度为 850°C ~ 1050°C ；N与Ga的原子输入比为(1.5~10):1。

[0025] 优选的，这种氧化镓膜的制备方法步骤1)中，当采用氨气作为氮源气体时，氨气流量为 800sccm ~ 1200sccm ，氨气的载气为氮气，氮气流量为 3500sccm ~ 4500sccm 。

[0026] 优选的，这种氧化镓膜的制备方法步骤1)中，衬底为蓝宝石或者硅片。衬底在使用前进行清洗和预处理，这属于本领域的常规技术手段。

[0027] 这种氧化镓膜的制备方法步骤1)中，制得的氮化镓膜为氮化镓薄膜，厚度小于1微

米。

[0028] 通过步骤2)的氧化,氮化镓膜进行部分或全部氧化,形成氧化镓/氮化镓复合结构薄膜。

[0029] 优选的,这种氧化镓膜的制备方法步骤2)中,含氧气氛的气体选自氧气或者氧气氮气混合气体。

[0030] 优选的,这种氧化镓膜的制备方法步骤2)中,0(氧)与Ga(镓)的原子输入比为(1~20):1。通过控制氧气流量与氯化氢流量(氯化氢与金属镓反应生成氯化镓,氯化镓气体再与氧气发生反应),可以控制O/Ga比。

[0031] 优选的,这种氧化镓膜的制备方法步骤2)中,当含氧气氛的气体为氧气时,氧气流量为100sccm~6000sccm.sccm即standard cubic centimeter per minute,意思是标准毫升/分钟。

[0032] 优选的,这种氧化镓膜的制备方法步骤2)中,当含氧气氛的气体为氧气氮气混合气体时,氧气流量为100sccm~6000sccm,氮气为载气。

[0033] 优选的,这种氧化镓膜的制备方法步骤2)中,氧化的温度为900℃~1200℃;氧化的时间为0.1h~6h(小时);进一步优选的,氧化的温度为1000℃~1100℃;氧化的时间为2h~6h。

[0034] 卤化物气相原位外延的氮化镓在氧气气氛或氧气氮气混合气体下氧化形成氧化镓,通过控制工艺参数(氧气和氮气流量、温度和时间等)可以实现氮化镓氧化成氧化镓单晶层。通过控制工艺参数(氧气和氮气流量、温度和时间等)可以实现氮化镓氧化成氧化镓单晶层。在特定气氛、特定温度和特定时间下氧化,氮化镓部分氧化,形成Ga₂O₃/GaN复合衬底作为缓冲层或籽晶层;或者在特定气氛、特定温度和特定时间下氧化,氮化镓全部氧化,形成Ga₂O₃薄膜缓冲层或籽晶层。

[0035] 这种氧化镓膜的制备方法步骤2)中,制得的氧化镓/氮化镓复合膜为氧化镓/氮化镓复合膜薄膜,厚度小于1微米。

[0036] 通过步骤3)的卤化物气相外延法,可以在氧化镓/氮化镓复合膜上进行氧化镓的卤化物气相外延同质厚膜生长,获得厚度均匀分布的大尺寸氧化镓厚膜材料。这种氧化镓厚膜是在Ga₂O₃/GaN复合结构薄膜上,继续进行卤化物气相外延原位生长形成的。参照步骤1)的卤化物气相外延法的反应条件,可以通过调整温度、气体流量等参数,进行氧化镓的卤化物气相外延厚膜生长。进一步来说,步骤3)与步骤1)的过程相同,参数(温度、气体种类、流量)不同。

[0037] 在本发明一些优选的具体实施方式中,步骤3)进行外延氧化镓,参与反应的气体为氯化氢和氧气,载气为氮气。

[0038] 优选的,这种氧化镓膜的制备方法步骤3)中,卤化物气相外延法的反应体系中,调节低温区温度为800℃~950℃,在高温区温度为900℃~1200℃,氧气流量500sccm~700sccm,氧气载气(氮气)流量4slm~6slm;氯化氢流量为40sccm~60sccm,氯化氢载气(氮气)流量400sccm~600sccm,总氮气流量为9slm~11slm。通过控制上述的温度和气体流量,进行氧化镓的卤化物气相外延生长。slm即standard liter per minute,意思是标准升/分钟。

[0039] 这种氧化镓膜的制备方法步骤3)中,厚膜是指形成的膜厚大于1微米。优选的,这

种氧化镓膜的制备方法步骤3)中,得到氧化镓膜为氧化镓厚膜,该氧化镓膜的厚度大于15微米。优选的,氧化镓膜的厚度可以达到毫米级。

[0040] 优选的,这种氧化镓膜的制备方法步骤4)中,剥离的方法为激光剥离或化学腐蚀。激光剥离或化学腐蚀的方法均属于本领域的常规方法。

[0041] 在本发明一些优选的具体实施方式中,通过采用激光剥离的方法,实现氧化镓膜与异质衬底的分离,获得氧化镓膜材料。

[0042] 通过本发明的制备方法,可以得到大尺寸的氧化镓膜材料。大尺寸的氧化镓膜材料的直径为两英寸以上(一般为四英寸或六英寸及以上)。

[0043] 本发明第二方面提供了一种自支撑的氧化镓衬底,该氧化镓衬底为上述制备方法制得的氧化镓膜。

[0044] 本发明第三方面提供了上述自支撑的氧化镓衬底在电子器件中的应用。

[0045] 优选的,应用中所述的电子器件为半导体电子器件。

[0046] 本发明的有益效果是:

[0047] 本发明给出了一种在卤化物气相外延生长系统中外延氮化镓,经过氧化后形成氧化镓籽晶层或缓冲层,持续外延生长氧化镓厚膜,从而获得自支撑氧化镓衬底的工艺和技术。

[0048] 氮化镓作为衬底有利于材料应力的释放和剥离,氮化镓薄膜氧化后形成氧化物是可以作为氧化镓的同质外延层,氧化镓再外延时可以提高氧化镓晶体质量和降低应力;同时也可以在后卤化物气相外延时防止氮扩散至氧化镓中降低材料质量。由于氮化镓和氧化后形成的氧化镓层之间的弱连接,应力较低,在该复合结构薄膜衬底上生长氧化镓厚膜,氧化镓厚膜厚度一般大于15微米。

[0049] 本发明的制备方法可以有效降低卤化物气相外延生长氧化镓厚膜材料中应力并降低位错密度(如降低一到两个数量级),得到高质量的自支撑氧化镓厚膜,同时也更容易分离。

附图说明

[0050] 图1为卤化物气相外延生长氮化镓/氧化镓设备反应原理示意图;

[0051] 图2为本发明实施例制备方法流程示意图;

[0052] 图3为实施例1中 Ga_2O_3 单晶层/ GaN 复合结构薄膜的表面形貌扫描电镜图;

[0053] 图4为实施例1中 Ga_2O_3 自支撑衬底的表面形貌扫描电镜图。

具体实施方式

[0054] 以下通过具体的实施例对本发明的内容作进一步详细的说明。实施例中所用的原料、试剂或装置如无特殊说明,均可从常规商业途径得到,或者可以通过现有技术方法得到。除非特别说明,试验或测试方法均为本领域的常规方法。

[0055] 附图1为卤化物气相外延生长氮化镓/氧化镓设备反应原理示意图。参见图1,卤化物气相外延法制备氮化镓薄膜的反应系统主要包含两个温区,低温区和高温区。在低温区,温度为 $800^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$,金属镓与氯化氢或氯气反应生成 GaCl 作为镓源。在高温区,温度为 $900^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$,以氨气作为氮源, GaCl 和 NH_3 混合发生反应,得到氮化镓薄膜。反应在常压

下进行,N/Ga原子输入比为(1~15):1。

[0056] 附图2为本发明实施例制备方法流程示意图。参见图2,本发明的制备工艺包括:卤化物气相外延方法制备的氮化镓薄膜;氮化镓薄膜氧化形成Ga₂O₃/GaN复合结构薄膜;卤化物气相外延原位外延Ga₂O₃厚膜。具体来说,在多功能卤化物气相外延生长系统中,外延Ga₂O₃和Ga₂O₃薄膜:先在衬底如蓝宝石或硅片上利用卤化物气相外延方法生长氮化镓,并在氧气气氛中对氮化镓进行氧化形成Ga₂O₃/GaN复合结构薄膜;然后在Ga₂O₃/GaN复合结构薄膜上进行氧化镓的HVPV厚膜生长,获得高质量的Ga₂O₃厚膜材料;利用传统的激光剥离方法,实现Ga₂O₃厚膜与异质衬底之间的分离,得到Ga₂O₃自支撑衬底材料。

[0057] 以下结合图1~2,通过具体的实施例作进一步说明。实施例1~3均在同一个卤化物气相外延生长氮化镓/氧化镓设备中进行制备。如无特殊说明,实施例2和实施例3的工艺条件与实施例1的相同。

[0058] 实施例1

[0059] 本例制备Ga₂O₃衬底材料的方法,步骤包括:

[0060] 1、常规方法清洗和处理蓝宝石衬底。

[0061] 2、卤化物气相外延法制备氮化镓薄膜,在低温区,温度设置为850℃,金属镓与氯化氢反应生成GaCl作为镓源;氨气作为氮源,在高温生长区GaCl和NH₃混合反应,得到氮化镓薄膜,高温区温度设置为1050℃。反应在常压下进行,NH₃/Ga输入比为2。氨气1000sccm。氮气4000sccm。

[0062] 3、氮化镓薄膜生长完成后,关闭氨气,一定时间后通入氧气,进行高温氧化处理,形成Ga₂O₃/GaN复合结构。参数:温度1000℃,时间6小时;气氛为氧气,流量100sccm。O/Ga比为3。得到Ga₂O₃/GaN复合结构表面SEM图如图3所示。

[0063] 4、步骤3氧化完成后,调整低温区温度为850℃,高温区温度为950℃,氧气流量600sccm,氧气载气(氮气)流量5slm;氯化氢流量50sccm,氯化氢载气(氮气)流量500sccm,总氮气10slm,进行氧化镓的HVPE厚膜生长。氧化镓厚膜厚度大于15微米。

[0064] 5、将步骤4中的样品降温取出,通过激光剥离,实现氧化镓厚膜与蓝宝石衬底之间的分离,可以得到自支撑的Ga₂O₃衬底材料。附图4为本例Ga₂O₃自支撑衬底的表面形貌SEM图。

[0065] 实施例2

[0066] 本例制备Ga₂O₃衬底材料的方法,步骤包括:

[0067] 1、常规方法清洗和处理蓝宝石衬底。

[0068] 2、卤化物气相外延法制备氮化镓薄膜,在低温区,温度设置为880℃,金属镓与氯化氢反应生成GaCl作为镓源;氨气作为氮源,在高温生长区GaCl和NH₃混合反应,得到氮化镓薄膜,高温区温度设置为1000℃。反应在常压下进行,NH₃/Ga输入比为1.5。

[0069] 3、氮化镓薄膜生长完成后,关闭氨气,一定时间后通入氧气,进行高温氧化处理,形成Ga₂O₃/GaN复合结构。参数:温度1000℃,时间5小时;气氛为氧气,流量100sccm,本实施例中氧气氮气流量比为1:2。

[0070] 4、步骤3氧化完成后,调整温度、气体流量等参数,进行氧化镓的HVPE厚膜生长。

[0071] 5、将步骤4中的样品降温取出,通过激光剥离可以得到自支撑Ga₂O₃衬底材料。

[0072] 实施例3

[0073] 本例制备Ga₂O₃衬底材料的方法,步骤包括:

[0074] 1、常规方法清洗和处理蓝宝石衬底。

[0075] 2、卤化物气相外延法制备氮化镓薄膜,在低温区,温度设置为950℃,金属镓与氯化氢反应生成GaCl作为镓源;氨气作为氮源,在高温生长区GaCl和NH₃混合反应,得到氮化镓薄膜,高温区温度设置为1050℃。反应在常压下进行,NH₃/Ga输入比为10。

[0076] 3、氮化镓薄膜生长完成后,关闭氨气,一定时间后通入氧气,进行高温氧化处理,形成Ga₂O₃/GaN复合结构。参数:温度1100℃,时间2小时;气氛为氧气,流量100sccm。

[0077] 4、步骤3氧化完成后,调整温度、气体流量等参数,进行氧化镓的HVPE厚膜生长。

[0078] 5、将步骤4中的样品降温取出,通过激光剥离可以得到自支撑Ga₂O₃衬底材料。

[0079] 通过本发明方法制得的氧化镓膜质量高,均匀性好,是一种大尺寸的自支撑衬底材料。这种自支撑的氧化镓衬底材料可以用于制备半导体电子器件,应用前景十分广阔。

[0080] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

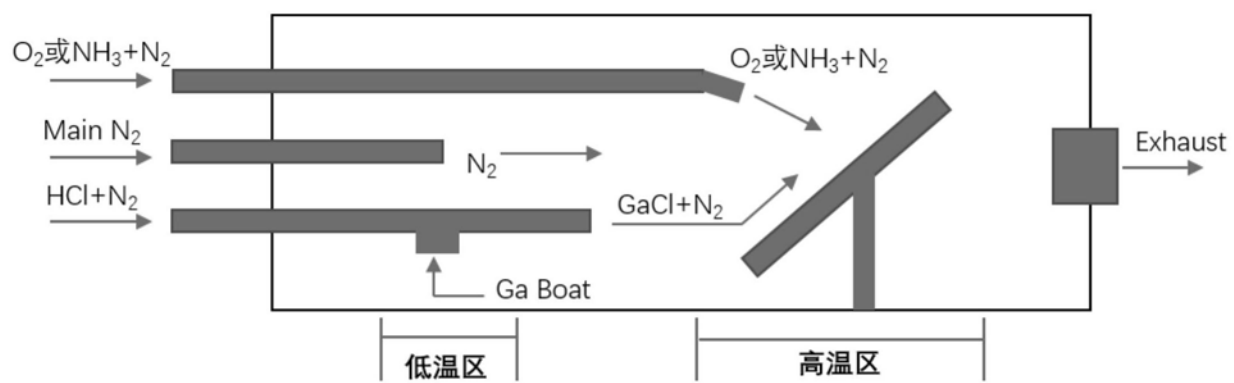


图1

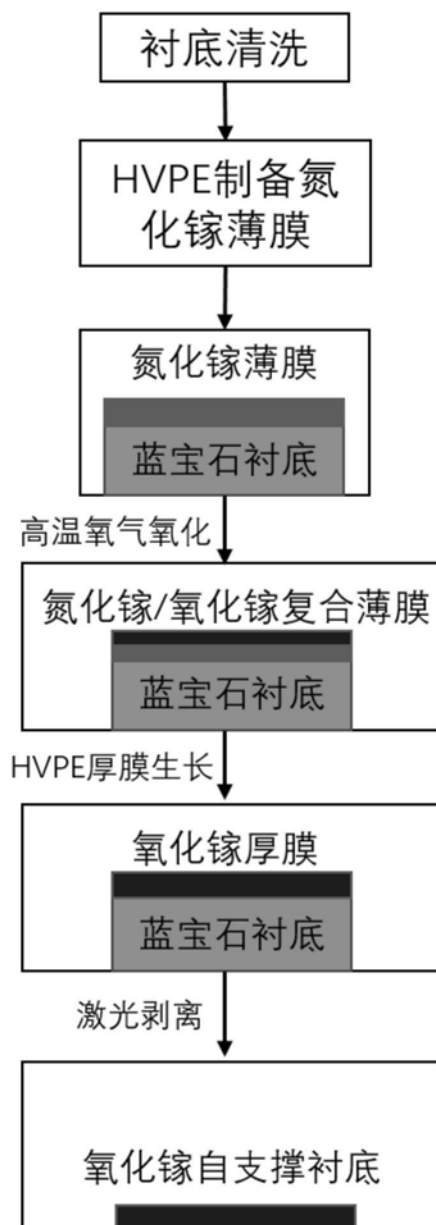


图2

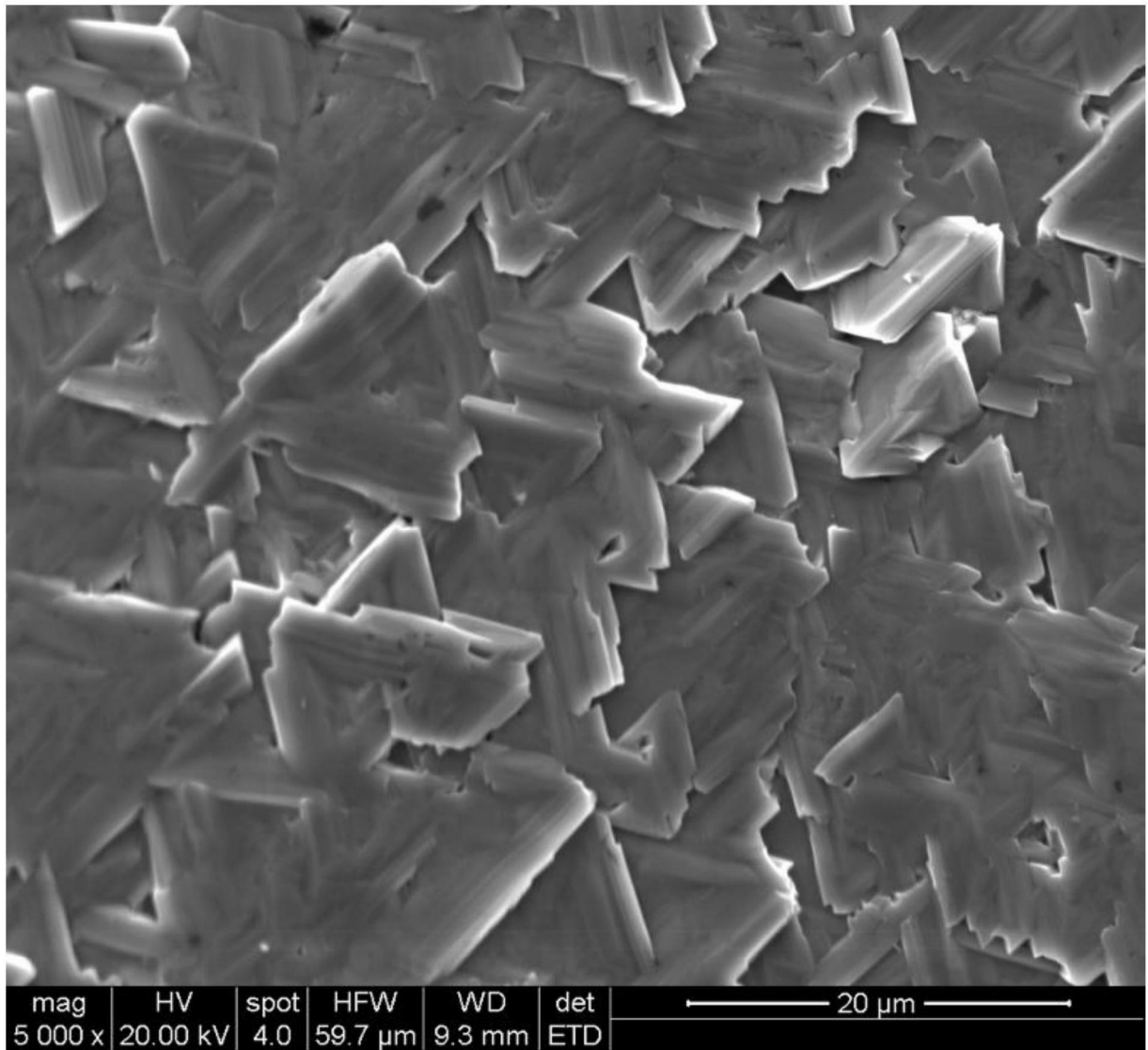


图3

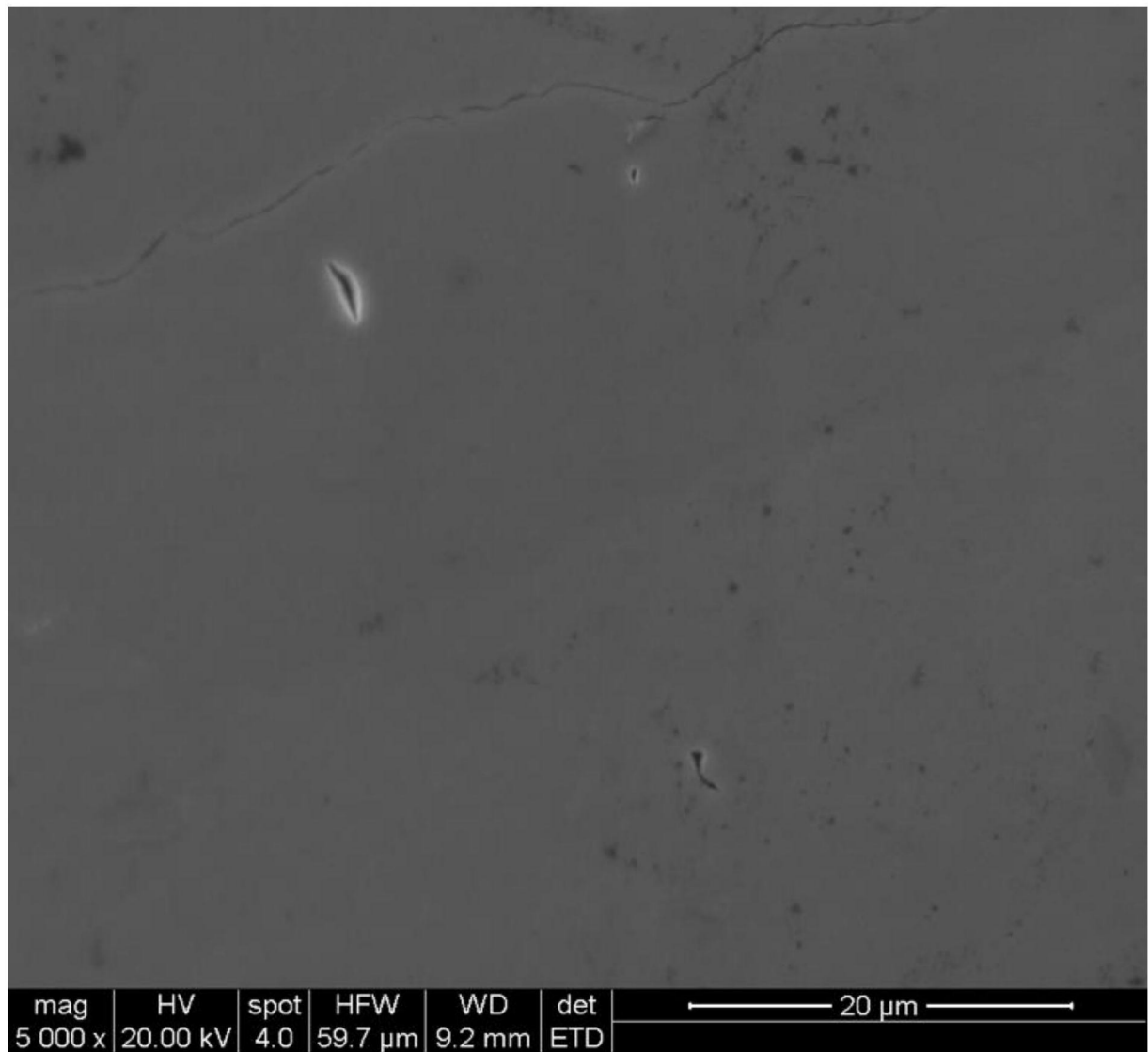


图4