

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 3 月 6 日 (06.03.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/032467 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01L 21/20 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/077986
- (22) 国际申请日: 2013 年 6 月 26 日 (26.06.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210320301.3 2012 年 8 月 31 日 (31.08.2012) CN
- (71) 申请人: 南京大学 (NANJING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。
- (72) 发明人: 修向前 (XIU, Xiangqian); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 华雪梅 (HUA, Xuemei); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 张士英 (ZHANG, Shiyang); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 林增钦 (LIN, Zengqin); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 谢自力 (XIE, Zili); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 张荣 (ZHANG, Rong); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 韩平 (HAN, Ping); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 陆海 (LU, Hai); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 顾书林 (GU,

Shulin); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 施毅 (SHI, Yi); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 郑有焯 (ZHENG, Youliao); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。

(74) 代理人: 南京瑞弘专利商标事务所 (普通合伙) (NANJING RUIHONG PATENT AND TRADEMARK OFFICE (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国江苏省南京市玄武区太平门街 1 号 304 室, Jiangsu 210016 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING LOW-STRESS GAN FILM

(54) 发明名称: 一种制备低应力 GaN 薄膜的方法

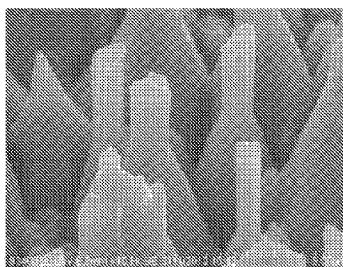


图 2 / Fig. 2

(57) Abstract: A method for preparing a low-stress GaN film. A GaN/sapphire composite substrate is corroded with a photo-assisted corrosion solvent so as to form a GaN/sapphire composite substrate in a nano-structure; the photo-assisted corrosion is ultraviolet-assisted corrosion, the corrosion solvent is a mixed solution of strong base and oxidant, namely, the mixture in a molar concentration of 0.05-0.15 M consisting of NaOH or KOH in a molar concentration of 0.5-1.5 M and $K_2S_2O_8$, and the reaction is carried out at a room temperature or a temperature below 50°C for 0.5-10 hours; and the GaN/sapphire composite substrate in the nano-structure is obtained. The method is used for reducing the stress in the GaN film material of the semiconductor material grown with the hydride vapor phase epitaxy (HVPE).

(57) 摘要: 一种制备低应力 GaN 薄膜的方法, 通过光助法腐蚀溶剂腐蚀 GaN/蓝宝石复合衬底, 形成纳米结构的 GaN/蓝宝石复合衬底; 光助法腐蚀采用紫外光辅助腐蚀, 腐蚀溶剂采用强碱和氧化剂混合溶液, 即 NaOH 或 KOH 摩尔浓度范围为 0.5-1.5M 与 $K_2S_2O_8$ 的混和物摩尔浓度范围为 0.05-0.15M, 在室温或 50°C 以下的温度, 反应时间为 0.5-10 小时; 得到纳米结构 GaN/蓝宝石复合衬底。本发明用于降低氢化物气相外延 (HVPE) 生长半导体材料 GaN 薄膜材料中应力。



WO 2014/032467 A1

RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, **本国际公布:**
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, — 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。
TG)。

一种制备低应力 GaN 薄膜的方法

技术领域

本发明涉及一种无电极光助 GaN 材料腐蚀并获得纳米结构的方法，用于降低氢化物气相外延（HVPE）生长半导体材料 GaN 薄膜材料中应力和获得自支撑 GaN 衬底的方法以及工艺。

背景技术

以 GaN 及 InGaN、AlGaIn 合金材料为主的 III-V 族氮化物材料(又称 GaN 基材料)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。

GaN 基材料的生长有很多种方法，如金属有机物气相外延（MOCVD）、高温高压合成 GaN 单晶、分子束外延（MBE）、升华法以及氢化物气相外延（HVPE）等。由于 GaN 基材料本身物理性质的限制，GaN 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 GaN 衬底，引起广泛地重视和研究。早期人们主要采用氢化物气相外延（HVPE）方法在蓝宝石衬底上直接生长 GaN 基材料，再加以分离，获得 GaN 衬底材料。此法的突出缺点是 GaN 外延层中位错密度很高，一般达 10^{10}cm^{-2} 左右。目前的主要方法是采用横向外延、悬挂外延等方法，辅以 HVPE 高速率外延技术生长厚膜，最后将原衬底去除，从而获得位错密度较低的自支撑 GaN 衬底材料。迄今为止，HVPE 生长得到的自支撑 GaN 衬底，位错密度低于 10^6cm^{-2} ，面积已经达到 2 英寸。但是仍然远远不能满足实际应用的需求。

由于 GaN 只能生长在异质衬底如蓝宝石、硅等衬底上，晶格失配和热失配造成 GaN 薄膜内部具有大的应力，造成 GaN 基器件性能很难提高。另外，巨大的应力会造成 GaN 厚膜和异质衬底裂成碎片，因而无法应用。因此降低或者消除 GaN 厚膜中的应力，是有效发挥 GaN 材料潜能的重要解决方法。本发明给出了一种无电极光助 GaN 材料腐蚀并获得纳米结构的方法以及降低氢化物气相外延（HVPE）生长半导体材料 GaN 薄膜材料中应力和获得自支撑 GaN 衬底的方法以及工艺。

发明内容

本发明目的是：由于现有的 GaN 薄膜生长在异质衬底如蓝宝石等上面，晶格失配和热失配会引起 GaN 薄膜中存在较大的应力。应力的存在会造成 GaN 基材料性能的降低。本发明提出一种获得高质量低应力 GaN 薄膜的方法。

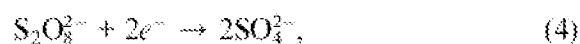
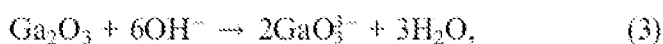
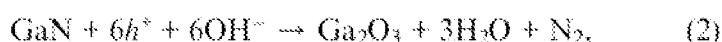
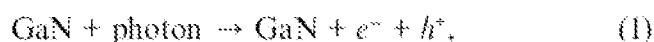
本发明的技术方案是，一种制备低应力 GaN 薄膜的方法，通过光助法腐蚀溶剂腐蚀 GaN/蓝宝石复合衬底，形成纳米结构的 GaN/蓝宝石复合衬底；在此纳米结构复合衬底上进行 GaN 的氢化物气相外延（HVPE）横向外延生长得到低应力高质量的 GaN 薄膜；光助法腐蚀采用紫外光辅助，腐蚀溶剂采用强碱和氧化剂混合溶液，即摩尔浓度范围为 0.5-1.5M 的 NaOH 或 KOH 与摩尔浓度范围为 0.05-0.15M 的 $K_2S_2O_8$ 的混和物，在室温或 50℃ 以下的温度，反应时间为 0.5-10 小时。。

所述的纳米结构 GaN/蓝宝石复合衬底放在 HVPE 生长系统中进行横向外延生长，得到低应力 GaN 薄膜。

采用光助腐蚀的方法腐蚀 GaN 薄膜并获得纳米结构的 GaN。在光助腐蚀中，向样品上照射紫外光。该紫外光的光子应能在 GaN 中激发电子—空穴即需把电子从价带激发到导带之上，而在价带中留下空穴。因此紫外光的能量应大于 3.4eV（对应 GaN 的禁带宽度，相对应紫外光长小于 365nm，一般本专利所用的紫外线波长在 260-350nm 范围），空穴有助于半导体表面的氧化反应，通过氧化剂的还原来消耗过剩电子。增加入射光照，增加表面的空穴，从而提高腐蚀速率。同时伴随着电子空穴的复合。

本发明光助法腐蚀是半导体湿腐蚀，包括对半导体表面的氧化和产生的氧化物的溶解，空穴有助于半导体表面的氧化反应，氧化剂代替阴极的还原反应，来消耗过剩电子。增加入射光照，增加表面的空穴，从而提高腐蚀速率。氧化剂的要求：强氧化能力，碱液中稳定，溶解 Ga_2O_3 。

光助无电极化学腐蚀机理--化学方程式



本发明用光助无电极方法，用强氧化剂腐蚀 GaN 薄膜/蓝宝石复合衬底材料，形成纳米 GaN 结构（纳米柱或者纳米点）。将形成纳米 GaN 结构的复合衬底放置在 HVPE 反应

腔中进行横向外延生长（参考专利：《横向外延技术生长高质量氮化镓薄膜》，专利号 ZL021113084.1），即可得到低应力 GaN 薄膜。

本发明的有益效果是：本发明给出了一种无电极光助 GaN 材料腐蚀并获得纳米结构的方法以及降低氢化物气相外延（HVPE）生长半导体材料 GaN 薄膜材料中应力和获得自支撑 GaN 衬底的方法以及工艺。

附图说明

图 1 光助腐蚀的基本原理图

图 2 为本发明实施例的电镜照片，GaN/蓝宝石样品在光助无电极腐蚀后形成的 GaN 纳米结构形貌。

具体实施方式

本发明方法和工艺包括几个部分：GaN/蓝宝石复合衬底（指在蓝宝石衬底上生长的 GaN）的光助无电极腐蚀得到 GaN 纳米结构；低应力 GaN 薄膜的 HVPE 再生长。

进一步的，通过腐蚀时间和溶剂浓度等的选择，可以控制纳米结构的 GaN 柱的分布和尺度（腐蚀愈剧烈、腐蚀时间愈长则 GaN 柱的尺寸分布愈稀且尺度愈小），在随后的 HVPE 横向外延中，也可以实现 GaN 薄膜和蓝宝石之间的自分离，从而获得低应力自支撑 GaN 衬底材料。

本发明技术实施方式之一，制备低应力 GaN 薄膜，包括下面几步：

- 1、 GaN/蓝宝石复合衬底的清洗和处理。将样品依次在去离子水、乙醇和去离子水中进行超声清洗，除去表面残留的污染物，用氮气吹干。
- 2、 GaN/蓝宝石复合衬底放入配制的腐蚀溶剂中。所采用的腐蚀材料是分析纯的，溶于去离子水中。实施例中采用的是 1 M 的 KOH 和+0.1 M $K_2S_2O_8$ 的混合液为腐蚀溶剂。
- 3、 调整紫外光照射样品的角度，距离和紫外光功率，进行蓝宝石衬底上 GaN 腐蚀，腐蚀过程在室温下进行，不搅拌溶液。紫外光功率 10-300W，紫外的主峰的波长短于 350nm；腐蚀时间 5 或 10 小时均可，本例中取 5 小时。
- 4、 将上述步骤 3 中的样品取出，依次在去离子水、乙醇和去离子水中进行超声清洗，用氮气吹干。
- 5、 将步骤 4 中的样品放入氢化物气相外延设备中，进行 HVPE 横向外延生长 GaN。横向外延的具体方法可参考专利：《横向外延技术生长高质量氮化镓薄膜》，专利号 ZL021113084.1。
- 6、 将步骤 5 中样品取出，即获得高质量低应力 GaN 薄膜。

- 7、 控制步骤 2-6 中的参数，可以实现 GaN 薄膜和蓝宝石之间的分离，从而获得自支撑低应力 GaN 衬底材料。

权 利 要 求 书

1、一种制备低应力 GaN 薄膜的方法，其特征是通过光助法腐蚀溶剂腐蚀 GaN/蓝宝石复合衬底，形成纳米结构的 GaN/蓝宝石复合衬底；光助法腐蚀采用紫外光辅助腐蚀，腐蚀溶剂采用强碱和氧化剂混合溶液，即摩尔浓度范围为 0.5-1.5M 的 NaOH 或 KOH 与摩尔浓度范围为 0.05-0.15M $K_2S_2O_8$ 混和物，在室温或 50℃以下的温度，反应时间为 0.5-10 小时；得到纳米结构 GaN/蓝宝石复合衬底。

2、根据权利要求 1 所述的制备低应力 GaN 薄膜的方法，其特征是所述的纳米结构 GaN/蓝宝石复合衬底放在 HVPE 生长系统中进行横向外延生长，得到低应力 GaN 薄膜。

3、根据权利要求 1 所述的制备低应力 GaN 薄膜的方法，其特征是紫外光的能量应大于 3.4eV，对应 GaN 的禁带宽度，相对应紫外光波长小于 365nm。

附 图

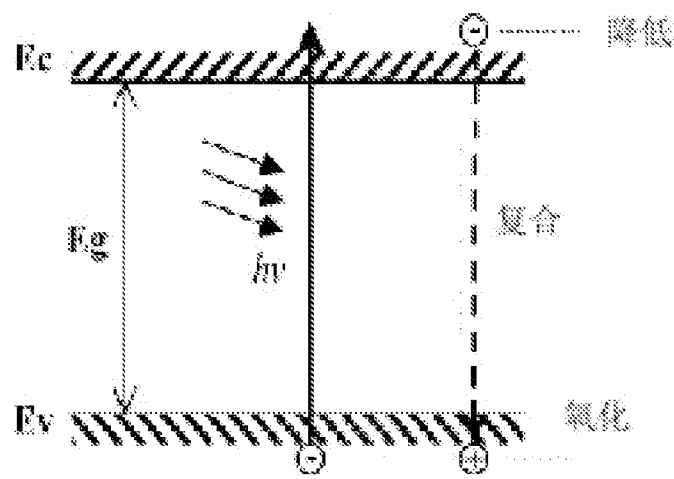


图 1

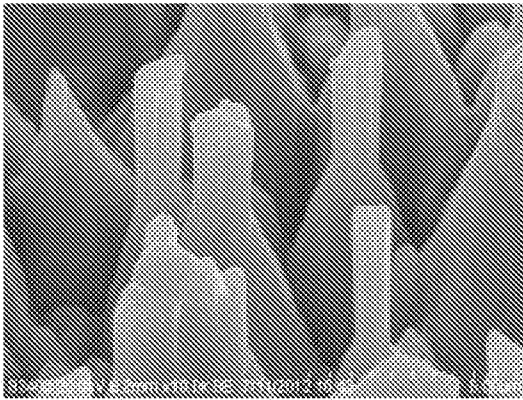


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/077986

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/20 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: H01L 21/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNKI: GaN, gallium nitride, corrosion, erosion, UV, ultraviolet, violet, irradiant, K₂S₂O₈

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HWANG, Z.H. et al. Electrodeless Wet Etching of GaN Assisted with Chopped Ultraviolet Light. Applied Physics Letters. 10 May 2004, Vol. 84, No. 19, Pages 3759-3761, ISSN 0003-6951	1, 3
Y		2
Y	CN 1389904 A (UNIV. NANJING) 08 January 2003 (08.01.2003) description, page 1, paragraph [0007] to page 2, paragraph [0003]	2
PX	CN 102856172 A (UNIV. NANJING) 02 January 2013 (02.01.2013) claims 1-3	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 September 2013 (10.09.2013)	Date of mailing of the international search report 03 October 2013 (03.10.2013)
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer TIAN, Gang Telephone No. (86-10) 82245498

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/077986

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1389904 A	08.01.2003	CN 1174470 C	03.11.2004
CN 102856172 A	02.01.2013	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2013/077986

A. 主题的分类

H01L21/20 (2006.01) i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:H01L21/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS; CNKI: GaN,氮化镓,腐蚀,刻蚀,紫外,光照,光辅助,光助,K₂S₂O₈

VEN; GOOGLE: GaN, gallium nitride, corrosion, erosion, UV, ultraviolet, violet, K₂S₂O₈

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	HWANG, Z.H. et al. Electrodeless Wet Etching of GaN Assisted with Chopped Ultraviolet Light. Applied Physics Letters. 10.5 月 2004, 第 84 卷, 第 19 期, 第 3759-3761 页, ISSN 0003-6951	1, 3
Y		2
Y	CN1389904A (南京大学) 08.1 月 2003(08.01.2003) 说明书第 1 页第 7 段至第 2 页第 3 段	2
PX	CN102856172A (南京大学) 02.1 月 2013(02.01.2013) 权利要求 1-3	1-3



其余文件在 C 栏的续页中列出。



见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

10.9 月 2013(10.09.2013)

国际检索报告邮寄日期

03.10 月 2013 (03.10.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

田刚

电话号码: (86-10) **82245498**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/077986

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1389904A	08.01.2003	CN1174470C	03.11.2004
CN102856172A	02.01.2013	无	