[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C30B 29/40 (2006.01)
C30B 25/20 (2006.01)
C30B 33/12 (2006.01)
H01L 21/20 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910006384.7

[43] 公开日 2009 年 8 月 19 日

[11] 公开号 CN 101509146A

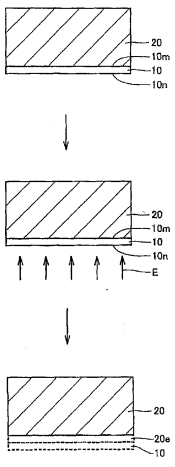
[22] 申请日 2009.2.16
[21] 申请号 200910006384.7
[30] 优先权
[32] 2008. 2.14 [33] JP [31] 2008 - 033475
[71] 申请人 住友电气工业株式会社
地址 日本大阪府大阪市
[72] 发明人 佐藤史隆 中畑成二
[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 陈海涛 樊卫民
权利要求书 1 页 说明书 24 页 附图 1 页

[54] 发明名称

制造III族氮化物晶体的方法

[57] 摘要

本发明提供了 III 族氮化物晶体的制造方法，借此方法，当除去 III 族氮化物衬底时，III 族氮化物晶体中的破裂发生率保持最小。 III 族氮化物晶体制造方法包括：在 III 族氮化物衬底(10)的一个主面(10m)上生长 III 族氮化物晶体(20)的步骤，其中至少 III 族氮化物晶体(20 的构成原子类型和比例、或其掺杂剂类型和浓度与 III 族氮化物衬底(10)不同；以及通过气相腐蚀除去 III 族氮化物衬底(10)的步骤。



1. III 族氮化物晶体制造方法，包括：

在 III 族氮化物衬底的一个主面上生长 III 族氮化物晶体的步骤，其中至少所述 III 族氮化物晶体的构成原子类型和比例、或其掺杂剂类型和浓度与所述 III 族氮化物衬底不同；以及

通过气相腐蚀除去所述 III 族氮化物衬底的步骤。

2. 如权利要求 1 所述的 III 族氮化物晶体制造方法，其中通过在所述 III 族氮化物衬底的另一个主面上喷射腐蚀气体来进行所述气相腐蚀。

3. 如权利要求 1 所述的 III 族氮化物晶体制造方法，其中所述气相腐蚀使用选自 HCl 气体、Cl_2 气体和 H_2 气体中的至少一种气体作为腐蚀气体。

4. 如权利要求 1 所述的 III 族氮化物晶体制造方法，其中所述 III 族氮化物晶体的生长温度和所述气相腐蚀的腐蚀温度之差为 200℃以下。

5. 如权利要求 1 所述的 III 族氮化物晶体制造方法，其中在所述气相腐蚀中的腐蚀温度为 700℃以上。

制造 III 族氮化物晶体的方法

技术领域

本发明涉及制造 III 族氮化物晶体的方法，在该 III 族氮化物晶体中破裂发生率降低。

背景技术

发现 III 族氮化物晶体能够大规模应用，所述晶体理想地适用于包括光电子和电子器件的各种半导体器件。在这类 III 族氮化物晶体的制造中，使用多种蒸发沉积技术(包括氢化物气相外延法(HVPE)、有机金属化学气相沉积法(MOCVD)和升华法)以及多种液相沉积技术(包括通过溶液法和助熔剂(flux)法进行的生长)。

其中，为了获得大体积低位错密度的 III 族氮化物晶体，通过上述技术，在与 III 族氮化物衬底的构成原子类型和比例(即，化学组成)相同的 III 族氮化物晶体的 III 族氮化物衬底的主面上进行外延生长，并对所述 III 族氮化物晶体部分进行切片或通过磨削或抛光除去 III 族氮化物衬底以获得 III 族氮化物晶体。(参见，例如国际申请公开 WO 99/23693 号公报(专利文献 1))。

然而，如果在 III 族氮化物衬底的主面上生长的 III 族氮化物晶体的掺杂剂类型和浓度与 III 族氮化物衬底的不同，即使构成原子的类型和比例相同，在对 III 族氮化物晶体部分切片或通过磨削或抛光除去 III 族氮化物衬底时的晶体生长后机械加工过程中，所述 III 族氮化物晶体易于破裂。人们相信这是由于 III 族氮化物衬底和 III 族氮化物晶体之间产生了应力，这归因于 III 族氮化物衬底和 III 族氮化物晶体的热膨胀系数和晶格常数不同。

而且，使用强酸(如磷酸)或强碱(如 KOH)的液相腐蚀不适合于 III 族氮化物晶体，因为腐蚀速度太慢且加工选择性太差。

发明内容

根据前述，本发明的目的是提供 III 族氮化物晶体制造方法，由此在除去 III 族氮化物衬底时，III 族氮化物晶体的破裂发生率最低。

本发明为 III 族氮化物晶体制造方法，其包括：在 III 族氮化物衬底的一个主面上生长 III 族氮化物晶体的步骤，其中至少所述 III 族氮化物晶体的构成原子类型和比例、或其掺杂剂类型和浓度与所述 III 族氮化物衬底不同；以及通过气相腐蚀除去所述 III 族氮化物衬底的步骤。

在本发明的 III 族氮化物晶体制造方法中，通过在所述 III 族氮化物衬底的另一个主面上喷射腐蚀气体来进行所述气相腐蚀。此外，所述气相腐蚀能够使用选自 HCl 气体、Cl_2 气体和 H_2 气体中的至少一种气体作为腐蚀气体。另外，所述 III 族氮化物晶体的生长温度与所述气相腐蚀的腐蚀温度之差可以为 200℃以下。另外，在所述气相腐蚀中的腐蚀温度还可以为 700℃以上。

本发明控制 III 族氮化物晶体在除去其 III 族氮化物衬底中的破裂发生率，能够制造具有良好收率的 III 族氮化物晶体。

参考图 1，本发明 III 族氮化物晶体制造方法的一种实施方式包括：在 III 族氮化物衬底 10 的一个主面 10m 上生长 III 族氮化物晶体 20 的步骤(图 1A)，所述 III 族氮化物晶体 20 至少在构成原子类型和比例、或其掺杂剂类型和浓度方面与 III 族氮化物衬底 10 不同；通过气相腐蚀除去 III 族氮化物衬底 10 的步骤(图 1B 和 1C)。通过气相腐蚀除去 III 族氮化物衬底 10 使在 III 族氮化物衬底 10 的除去中 III 族氮化物晶体 20 产生破裂的发生率最小化。

在此，为了彻底除去 III 族氮化物衬底 10，并为了除去最初在 III 族氮化物衬底 10 上生长的结晶度较差的 III 族氮化物晶体的一部分 20e，能够将 III 族氮化物衬底 10 以及 III 族氮化物晶体的一部分 20e(例如，该部分从其与所述衬底的界面至固定厚度处)一起除去。

另外，在 III 族氮化物衬底 10 的一个主面 10m 上生长 III 族氮化物晶体 20，至少 III 族氮化物晶体 20 的构成原子类型和比例、或其掺杂剂类型和浓度与 III 族氮化物衬底 10 不同。因此，在 III 族氮化物衬底 10 的热膨胀系数和晶格常数与 III 族氮化物晶体 20 的热膨胀系数和晶格常数不同的条件下，当所述 III 族氮化物晶体生长，并当在生长后冷却所述 III 族氮化物晶体时，在所述 III 族氮化物衬底与所述 III 族氮化物晶体之间出现应变。

在此情况下，当进行机械加工操作(如对 III 族氮化物晶体切片和通过磨削和/或抛光除去 III 族氮化物衬底)时，由于在 III 族氮化物晶体上的机械载荷，在所述 III 族氮化物晶体中易于发生破裂。相反，因为没有机械载荷置于 III 族氮化物晶体上，通过气相腐蚀进行 III 族氮化物衬底的除去，将在 III 族氮化物晶体中产生的破裂控制到最小。而且，因为不是在室温(例如，25℃)下而是在接近晶体生长温度的温度下进行气相腐蚀，所以能够在 III 族氮化物衬底和 III 族氮化物晶体之间应变小的状态下完成腐蚀，以进一步控制 III 族氮化物晶体中的破裂。

此外，当进行机械加工操作(如对 III 族氮化物晶体切片和通过磨削和/或抛光除去 III 族氮化物衬底)时，沿着所述 III 族氮化物晶体的加工表面形成一定厚度的加工变质层。如果通过气相腐蚀代替来进行 III 族氮化物衬底的除去，不会在 III 族氮化物晶体上形成加工变质层。

此外，因为在室温或接近室温下对在 III 族衬底上的 III 族氮化物晶体进行机械加工(制造操作如对晶体的切片以及磨削和/或抛光除去衬底)，所以在完成所述操作时，在 III 族氮化物衬底和 III 族氮化物晶

体中存在相当大的翘曲。如果通过气相腐蚀代替进行 III 族氮化物衬底的除去，则在接近晶体生长温度的温度下，完成所述腐蚀并在 III 族氮化物衬底和 III 族氮化物晶体中只存在轻微翘曲，使得 III 族氮化物晶体腐蚀后的翘曲最少化。

对本发明中的气相腐蚀没有特殊限制，只要其能够除去 III 族氮化物衬底 10 即可，但考虑到腐蚀效率，优选通过在 III 族氮化物衬底 10 的另一个主面 10n 上喷射腐蚀气体来完成。

另外，所述气相腐蚀优选使用选自 HCl 气体、Cl_2 气体和 H_2 气体的气体作为腐蚀气体。这是因为这些气体能够有效地腐蚀 III 族氮化物晶体。

本发明具体实施方式中的另一优选条件是，所述 III 族氮化物晶体的生长温度和所述气相腐蚀的腐蚀温度之差为 200℃以下。如果晶体生长温度和气相腐蚀温度之差超过 200℃，则由于 III 族氮化物衬底的热膨胀系数与 III 族氮化物晶体的热膨胀系数之间的不同，III 族氮化物衬底与 III 族氮化物晶体之间的应变会上升，变得如此严重以致于会抑制对 III 族氮化物晶体中破裂产生的控制。基于此，晶体生长温度和气相腐蚀温度之差更优选为 100℃以下，还更优选为 50℃以下。

另外，在本发明具体实施方式中，为了有效地进行所述气相腐蚀，优选腐蚀温度为 700℃以上，更优选 900℃以上，还更优选 1100℃以上。

附图说明

图 1 是显示本发明 III 族氮化物晶体制造方法的一种实施方案的概略剖面图，其中图 1A 表示在 III 族氮化物衬底的一个主面上生长 III 族氮化物晶体的加工步骤，图 1B 和 1C 表示除去 III 族氮化物衬底和 III 族氮化物晶体的一部分的加工步骤。

在该图中，标记 10 表示 III 族氮化物衬底，标记 10m 和 10n，表示主面；标记 20 表示 III 族氮化物晶体；标记 20e 表示 III 族氮化物晶体的一部分；标记 E 表示腐蚀气体。

具体实施方式

实施例 1

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

参考图 1：通过 HVPE，在 5.08 cm(2 英寸)直径和 400 μm 厚的 GaN 衬底(III 族氮化物衬底 10)的一个主面 10m 上生长厚 2100 μm 的、用 7×10^{18} cm^{-3} 的 O 原子掺杂的 GaN 晶体(III 族氮化物晶体 20)。在该方法中，将 GaN 晶体的生长温度设定为 1050℃；将 Ga 氯化物气体(其为 III 族前体气体)的分压设定为 1 kPa；将 NH_3 气体(其为氮前体气体)的分压设定为 10 kPa；将 O_2 气体(其为掺杂剂的原料气)的分压设定为 0.2 Pa。应注意，用于本实施例和比较例中的所有 III 族氮化物衬底都是掺杂剂类型为氧且掺杂剂浓度为 4×10^{18} cm^{-3} 的衬底。并且在 III 族氮化物晶体的掺杂中，将 O、Si、Fe 或 C 用作掺杂剂类型，将掺杂剂气体的分压控制在 0.2 Pa～50 Pa 的范围内，将晶体中的掺杂剂浓度控制在 5×10^{17} cm^{-3}～2×10^{19} cm^{-3} 范围内。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

将 HCl 气体(腐蚀气体 E)喷射到 GaN 衬底(III 族氮化物衬底 10)的另一个主面 10n 上，所述 GaN 衬底的一个主面 10m 上已经生长了 GaN 晶体(III 族氮化物晶体 20)，以通过气相腐蚀除去 400μm 厚的衬底和 GaN 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 100 μm 厚度处的部分)，制得 2000 μm 厚的 GaN 晶体。在该过程中，将腐蚀温度设定为 950℃，将腐蚀时间设定为 150 分钟。

关于通过与上述相同的加工步骤得到的 100 个 GaN 晶体样品，加工变质层的厚度为 0 μm(指 100 个晶体样品中的平均厚度，在下面的实施例和比较例中同样如此)，晶体中的翘曲为 5 μm(指 100 个晶体样品

中的平均翘曲，在下面的实施例和比较例中同样如此)，以及破裂发生率为 12%。其中，通过以通过晶体的阴极射线发光(CL)部分测量至不发光表面的层厚度，获得加工变质层的厚度。同时，从它们的曲率半径得到晶体中的翘曲程度，其通过 X-射线衍射表征的晶体中斜晶轴(off-angled crystallographic axes)的分布计算得到。此外，作为在总晶体样品中发生破裂的晶体的比例，破裂发生率以百分比的形式给出。“发生破裂的晶体”是指其中出现 2.0mm 以上长度的线状表面破裂的晶体，或其中出现三个以上的 0.5mm 至 2.0mm 的线状表面破裂的晶体，或其中出现二十一个以上的 0.3mm 至 0.5mm 的线状表面破裂的晶体。结果显示于表 I 中。

比较例 1

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

以与实施例 1 中相同的方式，在 GaN 衬底的一个主面上生长掺杂氧的 GaN 晶体。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

沿着 GaN 衬底(在其一个主面上已经生长了 GaN 晶体)的另一个主面，用在其中嵌入 SiC 砂粒(平均粒度 35 μm)的#500 抛光头(SiC 抛光头)进行磨削，以除去 400 μm 厚的 GaN 衬底和 GaN 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 100 μm 厚度处的部分)，得到 2000 μm 厚的 GaN 晶体。关于通过与刚才描述的相同加工步骤得到的 100 个 GaN 晶体样品，加工变质层的厚度为 10 μm，晶体中的翘曲为 35 μm，破裂发生率为 85%。因此，将该 GaN 晶体用作半导体器件衬底需要再除去加工变质层。所述结果列于表 I 中。

比较例 2

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

以与实施例 1 中相同的方式，在 GaN 衬底的一个主面上生长掺杂氧的 GaN 晶体。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

沿着 GaN 衬底(其一个主面上已经生长了 GaN 晶体)的另一个主面，用含金刚石砂粒(平均粒度 10 μm)的浆体进行抛光，以除去 400 μm 厚的 GaN 衬底和 GaN 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 100 μm 厚度处的部分)，得到 2000 μm 厚的 GaN 晶体。关于通过与刚才描述的相同加工步骤得到的 100 个 GaN 晶体样品，加工变质层的厚度为 3 μm，晶体中的翘曲为 15 μm，破裂发生率为 25%。因此，将该 GaN 晶体用作半导体器件衬底需要再除去加工变质层。所述结果列于表 I 中。

比较例 3

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

以与实施例 1 中相同的方式，在 GaN 衬底的一个主面上生长掺杂氧的 GaN 晶体。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

在与 GaN 衬底主面平行的面中，使用具有 0.3 mm 直径的金刚石电沉积线状刀片的线状锯，对在 GaN 衬底的一个主面上生长的 GaN 晶体进行切割，借此除去 400 μm 厚的 GaN 衬底和 GaN 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 500 μm 厚度处的部分)，得到四个 400 μm 厚的 GaN 晶体。关于通过与刚才描述的相同加工步骤得到的 100 个 GaN 晶体样品，加工变质层厚度为 12 μm，晶体中的翘曲为 30 μm，破裂发生率为 45%。因此，将该 GaN 晶体用作半导体器件衬底需要再除去加工变质层。所述结果列于表 I 中。

实施例 2

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

以与实施例 1 中相同的方式，在 GaN 衬底的一个主面上生长掺杂氧的 GaN 晶体。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

除了腐蚀温度为 750℃，腐蚀时间为 200 分钟以外，以与实施例 1 中相同的方式进行腐蚀，以除去 400 μm 厚的 GaN 衬底和 GaN 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 150 μm 厚度处的部分)，得到 1950 μm 厚的 GaN 晶体。关于通过与刚才描述的相同加工步骤得到的 100 个 GaN 晶体样品，加工变质层厚度为 0 μm，晶体中的翘曲为 3 μm，破裂发生率为 10%。所述结果列于表 I 中。

表 I

			比较例 1	比较例 2	比较例 3	实施例 1	实施例 2
衬底	构成原子的类型和比例		GaN	GaN	GaN	GaN	GaN
	直径(cm)		5.08	5.08	5.08	5.08	5.08
	厚度(μm)		400	400	400	400	400
晶体生长	构成原子类型和比例		GaN	GaN	GaN	GaN	GaN
	掺杂剂类型		O	O	O	O	O
	掺杂剂浓度(cm^{-3})		7×10^{18}	7×10^{18}	7×10^{18}	7×10^{18}	7×10^{18}
	生长温度(℃)		1050	1050	1050	1050	1050
	生长厚度(μm)		2100	2100	2100	2100	2100
除去衬底和晶体的一部分	去除方法		磨削	抛光	切片	气相腐蚀	气相腐蚀
	腐蚀气体		–	–	–	HCl	HCl
	腐蚀温度(℃)		–	–	–	950	750
	腐蚀时间(分钟)		–	–	–	150	200
	除去厚度(μm)	衬底	400	400	400	400	400
		晶体	100	100	500	100	150
	除去晶体后的厚度(μm)		2000	2000	400 × 4	2000	1950
	加工变质层厚度(μm)		10	3	12	0	0
	晶体中的翘曲(μm)		35	15	30	5	3
	破裂发生率(%)		85	25	45	12	10
注释			需要除去加工变质层	需要除去加工变质层	需要除去加工变质层		

参考表 I：对于通过磨削、抛光或切片等机械操作除去 III 族氮化物衬底的 III 族氮化物晶体，每个都广泛存在加工变质层厚度、晶体中的翘曲和破裂发生率(比较例 1 至 3)。相比而言，对于通过使用 HCl 作

为腐蚀气体的气相腐蚀除去 III 族氮化物衬底的 III 族氮化物晶体，加工变质层的厚度为 0 μm，同时最小化了每个晶体中的翘曲和破裂发生率。

实施例 3

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

以与实施例 1 中相同的方式，在 GaN 衬底的一个主面上生长掺杂氧的 GaN 晶体。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

除了腐蚀温度为 1050℃，腐蚀时间为 60 分钟以外，以与实施例 1 中相同的方式进行腐蚀，以除去 400 μm 厚的 GaN 衬底和 GaN 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 100 μm 厚度处的部分)，得到 2000 μm 厚的 GaN 晶体。关于通过与刚才描述的相同加工步骤得到的 100 个 GaN 晶体样品，加工变质层厚度为 0 μm，晶体中的翘曲为 5 μm，破裂发生率为 9%。所述结果列于表 II 中。

实施例 4

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

以与实施例 1 中相同的方式，在 GaN 衬底的一个主面上生长掺杂氧的 GaN 晶体。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

除了腐蚀温度为 1150℃，腐蚀时间为 30 分钟以外，以与实施例 1 中相同的方式进行腐蚀以除去 400 μm 厚的 GaN 衬底和 GaN 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 300 μm 厚度处的部分)，得到 1800 μm 厚的 GaN 晶体。关于通过与刚才描述的相同加工步骤得到的 100 个 GaN 晶体样品，加工变质层厚度为 0 μm，晶体中的翘曲为 6 μm，破裂发生率为 4%。所述结果列于表 II 中。

实施例 5

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

以与实施例 1 中相同的方式，在 GaN 衬底的一个主面上生长掺杂氧的 GaN 晶体。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

除了腐蚀温度为 1250℃，腐蚀时间为 10 分钟以外，以与实施例 1 中相同的方式进行腐蚀，以除去 400 μm 厚的 GaN 衬底和 GaN 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 350 μm 厚度处的部分)，得到 1750 μm 厚的 GaN 晶体。关于通过与刚才描述的相同加工步骤得到的 100 个 GaN 晶体样品，加工变质层厚度为 0 μm，晶体中的翘曲为 6.5 μm，破裂发生率为 5%。所述结果列于表 II 中。

实施例 6

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

以与实施例 1 中相同的方式，在 GaN 衬底的一个主面上生长掺杂氧的 GaN 晶体。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

除了腐蚀温度为 1000℃，腐蚀时间为 150 分钟以外，以与实施例 1 中相同的方式进行腐蚀，以除去 400 μm 厚的 GaN 衬底和 GaN 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 300 μm 厚度处的部分)，得到 1800 μm 厚的 GaN 晶体。关于通过与刚才描述的相同加工步骤得到的 100 个 GaN 晶体样品，加工变质层厚度为 0 μm，晶体中的翘曲为 2.5 μm，破裂发生率为 7%。所述结果列于表 II 中。

实施例 7

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

以与实施例 1 中相同的方式，在 GaN 衬底的一个主面上生长掺杂氧的 GaN 晶体。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

除了腐蚀温度为 1050℃，腐蚀时间为 150 分钟以外，以与实施例 1 中相同的方式进行腐蚀，以除去 400 μm 厚的 GaN 衬底和 GaN 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 700 μm 厚度处的部分)，得到 1400 μm 厚的 GaN 晶体。关于通过与刚才描述的相同加工步骤得到的 100 个 GaN 晶体样品，加工变质层厚度为 0 μm，晶体中的翘曲为 6 μm，破裂发生率为 3%。所述结果列于表 II 中。

表 II

			实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
衬底	构成原子的类型和比例		GaN	GaN	GaN	GaN	GaN
	直径(cm)		5.08	5.08	5.08	5.08	5.08
	厚度(μm)		400	400	400	400	400
晶体生长	构成原子类型和比例		GaN	GaN	GaN	GaN	GaN
	掺杂剂类型		O	O	O	O	O
	掺杂剂浓度(cm^{-3})		7×10^{18}	7×10^{18}	7×10^{18}	7×10^{18}	7×10^{18}
	生长温度(℃)		1050	1050	1050	1050	1050
	生长厚度(μm)		2100	2100	2100	2100	2100
除去衬底和晶体的一部分	去除方法		气相腐蚀	气相腐蚀	气相腐蚀	气相腐蚀	气相腐蚀
	腐蚀气体		HCl	HCl	HCl	HCl	HCl
	腐蚀温度(℃)		1050	1150	1250	1000	1050
	腐蚀时间(分钟)		60	30	10	150	150
	除去厚度(μm)	衬底	400	400	400	400	400
		晶体	100	300	350	300	700
	除去晶体后的厚度(μm)		2000	1800	1750	1800	1400
	加工变质层厚度(μm)		0	0	0	0	0
	晶体中的翘曲(μm)		5	6	6.5	2.5	6
	破裂发生率(%)		9	4	5	7	3
注释							

参考表 I 和表 II：III 族氮化物晶体生长中的温度与气相腐蚀中的腐蚀温度之间的温度差越小，且衬底和晶体去除厚度越大，则破裂发生率降低得越多。同时，在气相腐蚀中，腐蚀温度越高，腐蚀速度越快(实施例 1 至 7)。

实施例 8

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

以与实施例 1 中相同的方式，在 GaN 衬底的一个主面上生长掺杂氧的 GaN 晶体。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

除了使用 H_2 作为腐蚀气体且腐蚀温度为 1050℃、腐蚀时间为 200 分钟以外，以与实施例 1 中相同的方式进行腐蚀，以除去 400 μm 厚的 GaN 衬底和 GaN 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 1100 μm 厚度处的部分)，得到 1000 μm 厚的 GaN 晶体。关于通过与刚才描述的相同加工步骤得到的 100 个 GaN 晶体样品，加工变质层厚度为 0 μm，晶体中的翘曲为 6.8 μm，破裂发生率为 8%。所述结果列于表 III 中。

实施例 9

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

以与实施例 1 中相同的方式，在 GaN 衬底的一个主面上生长掺杂氧的 GaN 晶体。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

除了使用 Cl_2 作为腐蚀气体且腐蚀温度为 950℃、腐蚀时间为 150 分钟以外，以与实施例 1 中相同的方式进行腐蚀以除去 400 μm 厚的 GaN 衬底和 GaN 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 150 μm 厚度处的部分)，得到 1950 μm 厚的 GaN 晶体。关于通过与刚才描述的相同加工步骤得到的 100 个 GaN 晶体样品，加工变质层厚度为 0 μm，晶体中的翘曲为 3 μm，破裂发生率为 10%。所述结果列于表 III 中。

实施例 10

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

以与实施例 1 中相同的方式，在 GaN 衬底的一个主面上生长掺杂

氧的 GaN 晶体。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

除了使用 Cl_2 作为腐蚀气体且腐蚀温度为 1000℃、腐蚀时间为 150 分钟以外，以与实施例 1 中相同的方式进行腐蚀，以除去 400 μm 厚的 GaN 衬底和 GaN 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 320 μm 厚度处的部分)，得到 1780 μm 厚的 GaN 晶体。关于通过与刚才描述的相同加工步骤得到的 100 个 GaN 晶体样品，加工变质层厚度为 0 μm，晶体中的翘曲为 5 μm，破裂发生率为 9%。所述结果列于表 III 中。

表 III

			实施例 8	实施例 9	实施例 10
衬底	构成原子的类型和比例		GaN	GaN	GaN
	直径(cm)		5.08	5.08	5.08
	厚度(μm)		400	400	400
晶体生长	构成原子的类型和比例		GaN	GaN	GaN
	掺杂剂类型		O	O	O
	掺杂剂浓度(cm^{-3})		7×10^{18}	7×10^{18}	7×10^{18}
	生长温度(℃)		1050	1050	1050
	生长厚度(μm)		2100	2100	2100
除去衬底和晶体的一部分	去除方法		气相腐蚀	气相腐蚀	气相腐蚀
	腐蚀气体		H_2	Cl_2	Cl_2
	腐蚀温度(℃)		1050	950	1000
	腐蚀时间(分钟)		200	150	150
	除去厚度(μm)	衬底	400	400	400
		晶体	1100	150	320
	除去晶体后的厚度(μm)		1000	1950	1780
	加工变质层厚度(μm)		0	0	0
	晶体中的翘曲(μm)		6.8	3	5
	破裂发生率(%)		8	10	9
注释					

参考表 III：在将 H_2 或 Cl_2 用作腐蚀气体的实施方式中，也能获得具有轻微翘曲、加工变质层厚度为 0 μm 且低破裂发生率的 III 族氮化物晶体。

实施例 11

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

除了控制 O_2 气体分压使得晶体掺杂 2×10^{19} cm^{-3} 的 O 原子以外，以与实施例 1 中相同的方式生长了 2100 μm 厚的 GaN 晶体(III 族氮化物晶体 20)。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

以与实施例 1 中相同的方式进行腐蚀，以除去 400 μm 厚的 GaN 衬底和 GaN 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 100 μm 厚度处的部分)，得到 2000 μm 厚的 GaN 晶体。关于通过与刚才描述的相同加工步骤得到的 100 个 GaN 晶体样品，加工变质层厚度为 0 μm，晶体中的翘曲为 5 μm，破裂发生率为 18%。所述结果列于表 IV 中。

实施例 12

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

除了使用分压受控的 $SiCl_4$ 气体使得晶体掺杂 2×10^{18} cm^{-3} 的 Si 原子以外，以与实施例 1 中相同的方式生长了 2100 μm 厚的 GaN 晶体(III 族氮化物晶体 20)。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

以与实施例 1 中相同的方式进行腐蚀，以除去 400 μm 厚的 GaN 衬底和 GaN 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 100 μm 厚度处的部分)，得到 2000 μm 厚的 GaN 晶体。关于通过与刚才描述的相同加工步骤得到的 100 个 GaN 晶体样品，加工变质层厚度(平均厚度)为 0 μm，晶体中的翘曲(平均翘曲)为 5 μm，破裂发生率为 7%。所述结果列于表 IV 中。

实施例 13

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

除了使用分压受控的 Cp_2Fe 二茂铁气体使得晶体掺杂 8×10^{17} cm^{-3} 的 Fe 原子以外，以与实施例 1 中相同的方式生长了 2100 μm 厚的

GaN 晶体(III 族氮化物晶体 20)。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

以与实施例 1 中相同的方式进行腐蚀，以除去 400 μm 厚的 GaN 衬底和 GaN 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 100 μm 厚度处的部分)，得到 2000 μm 厚的 GaN 晶体。关于通过与刚才描述的相同加工步骤得到的 100 个 GaN 晶体样品，加工变质层厚度为 0 μm，晶体中的翘曲为 5 μm，破裂发生率为 12%。所述结果列于表 IV 中。

实施例 14

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

除了使用分压受控的 CH_4 气体使得晶体掺杂 5×10^{17} cm^{-3} 的 C 原子以外，以与实施例 1 中相同的方式生长了 2100 μm 厚的 GaN 晶体(III 族氮化物晶体 20)。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

以与实施例 1 中相同的方式进行腐蚀，以除去 400 μm 厚的 GaN 衬底和 GaN 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 100 μm 厚度处的部分)，得到 2000 μm 厚的 GaN 晶体。关于通过与刚才描述的相同加工步骤得到的 100 个 GaN 晶体样品，加工变质层厚度为 0 μm，晶体中的翘曲为 5 μm，破裂发生率为 12%。所述结果列于表 IV 中。

表 IV

			实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14
衬底	构成原子的类型和比例		GaN	GaN	GaN	GaN
	直径(cm)		5.08	5.08	5.08	5.08
	厚度(μm)		400	400	400	400
晶体生长	构成原子类型和比例		GaN	GaN	GaN	GaN
	掺杂剂类型		O	Si	Fe	C
	掺杂剂浓度(cm^{-3})		2×10^{19}	2×10^{18}	8×10^{17}	5×10^{17}
	生长温度(℃)		1050	1050	1050	1050
	生长厚度(μm)		2100	2100	2100	2100
除去衬底和晶体的一部分	去除方法		气相腐蚀	气相腐蚀	气相腐蚀	气相腐蚀
	腐蚀气体		HCl	HCl	HCl	HCl
	腐蚀温度(℃)		950	950	950	950
	腐蚀时间(分钟)		150	150	150	150
	除去厚度(μm)	衬底	400	400	400	400
		晶体	100	100	100	100
	除去晶体后的厚度(μm)		2000	2000	2000	2000
	加工变质层厚度(μm)		0	0	0	0
	晶体中的翘曲(μm)		5	5	5	5
	破裂发生率(%)		18	7	12	12
注释						

参考表 IV：在掺杂剂类型和浓度不同的实施例中，也能获得轻微

翘曲、加工变质层厚度为 0 μm 和低破裂发生率的 III 族氮化物晶体。

实施例 15

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

参考图 1：通过 HVPE，在 5.08 cm(2 英寸)直径和 400 μm 厚的 AlN 衬底(III 族氮化物衬底 10)的一个主面 10m 上，生长 2100 μm 厚的、用 7×10^{18} cm^{-3} 的 O 原子掺杂的 AlN 晶体(III 族氮化物晶体 20)。在该方法中，将 AlN 晶体生长温度设定为 1350℃；将 Al 氯化物气体(其为 III 族前体气体)的分压设定为 1 kPa；将 NH_3 气体(其为氮前体气体)的分压设定为 10 kPa。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

除了使用 Cl_2 作为腐蚀气体且腐蚀温度为 1400℃、腐蚀时间为 60 分钟以外，以与实施例 1 中相同的方式进行腐蚀，以除去 400 μm 厚的 AlN 衬底和 AlN 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 250 μm 厚度处的部分)，得到 1850 μm 厚的 AlN 晶体。关于通过与刚才描述的相同加工步骤得到的 100 个 AlN 晶体样品，加工变质层厚度为 0 μm，晶体中的翘曲为 6.5 μm，破裂发生率为 15%。所述结果列于表 V 中。

实施例 16

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

参考图 1：通过 HVPE，在 5.08 cm(2 英寸)直径和 400 μm 厚的 AlN 衬底(III 族氮化物衬底 10)的一个主面 10m 上，生长 2100 μm 厚的、用 7×10^{18} cm^{-3} 的 O 原子掺杂的 GaN 晶体(III 族氮化物晶体 20)。在该方法中，将 GaN 晶体的生长温度设定为 1350℃；将 Ga 氯化物气体(其为 III 族前体气体)的分压设定为 4 kPa；将 NH_3 气体(其为氮前体气体)的分压设定为 10 kPa。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

除了使用 Cl_2 作为腐蚀气体以外，以与实施例 1 中相同的方式进行

腐蚀，以除去 400 μm 厚的 AlN 衬底和 GaN 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 100 μm 厚度处的部分)，得到 2000 μm 厚的 GaN 晶体。关于通过与刚才描述的相同加工步骤得到的 100 个 GaN 晶体样品，加工变质层厚度为 0 μm，晶体中的翘曲为 5 μm，破裂发生率为 15%。所述结果列于表 V 中。

实施例 17

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

参考图 1：通过 HVPE，在 5.08 cm(2 英寸)直径和 400 μm 厚的 AlN 衬底(III 族氮化物衬底 10)的一个主面 10m 上，生长 2100 μm 厚的、用 7×10^{18} cm^{-3} 的 O 原子掺杂的 $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ 晶体(III 族氮化物晶体 20)。在该方法中，将 $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ 晶体的生长温度设定为 1250℃；将 Al 氯化物气体和 Ga 氯化物气体(它们是 III 族前体气体)的分压分别设定为 250 Pa 和 750 Pa；将 NH_3 气体(其为氮前体气体)的分压设定为 10 kPa。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

除了使用 Cl_2 作为腐蚀气体且腐蚀温度为 1400℃以及腐蚀时间为 60 分钟以外，以与实施例 1 中相同的方式进行腐蚀，以除去 400 μm 厚的 AlN 衬底和 $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 250 μm 厚度处的部分)，得到 1850 μm 厚的 $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ 晶体。关于通过与刚才描述的相同加工步骤得到的 100 个 $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ 晶体样品，加工变质层厚度为 0 μm，晶体中的翘曲为 6.5 μm，破裂发生率为 15%。所述结果列于表 V 中。

实施例 18

1. III 族氮化物晶体的生长步骤

参考图 1：通过 HVPE，在 5.08 cm(2 英寸)直径和 400 μm 厚的 GaN 衬底(III 族氮化物衬底 10)的一个主面 10m 上，生长 2100 μm 厚的、用 7×10^{18} cm^{-3} 的 O 原子掺杂的 $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ 晶体(III 族氮化物晶体 20)。在该方法中，将 $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ 晶体的生长温度设定为 1150℃；Al 氯化

物气体和 Ga 氯化物气体(它们是 III 族前体气体)的分压分别设定为 250 Pa 和 750 Pa；将 NH_3 气体(其为氮前体气体)的分压设定为 10 kPa。

2. III 族氮化物衬底的去除步骤

以与实施例 1 中相同的方式进行腐蚀，以除去 400 μm 厚的 GaN 衬底和 $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ 晶体的一部分(从其与衬底的界面至 100 μm 厚度处的部分)，得到 2000 μm 厚的 $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ 晶体。关于通过与刚才描述的相同加工步骤得到的 100 个 $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ 晶体样品，加工变质层厚度为 0 μm，晶体中的翘曲为 5 μm，破裂发生率为 15%。所述结果列于表 V 中。

表 V

		实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
衬底	构成原子的类型和比例	AlN	AlN	AlN	GaN
	直径(cm)	5.08	5.08	5.08	5.08
	厚度(μm)	400	400	400	400
晶体生长	构成原子类型和比例	AlN	GaN	$Al_{0.25}Ga_{0.75}N$	$Al_{0.25}Ga_{0.75}N$
	掺杂剂类型	O	O	O	O
	掺杂剂浓度(cm^{-3})	7×10^{18}	7×10^{18}	7×10^{18}	7×10^{18}
	生长温度(℃)	1350	1350	1250	1150
	生长厚度(μm)	2100	2100	2100	2100
除去衬底和晶体的一部分	去除方法	气相腐蚀	气相腐蚀	气相腐蚀	气相腐蚀
	腐蚀气体	Cl_2	Cl_2	Cl_2	HCl
	腐蚀温度(℃)	1400	950	1400	950
	腐蚀时间(分钟)	60	150	60	150
	除去厚度(μm) 衬底	400	400	400	400
	除去厚度(μm) 晶体	250	100	250	100
	除去晶体后的厚度(μm)	1850	2000	1850	2000
	加工变质层厚度(μm)	0	0	0	0
	晶体中的翘曲(μm)	6.5	5	6.5	5
	破裂发生率(%)	15	15	15	15
注释					

参考表 V：在 III 族氮化物衬底和 III 族氮化物晶体的组合为 AlN 衬底和 AlN 晶体、或 AlN 衬底和 GaN 晶体、或 AlN 衬底和 $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ 晶体、或 GaN 衬底和 $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ 晶体的实施中，也能得到轻微翘曲、加工变质层厚度为 0 μm 且低破裂发生率的 III 族氮化物晶体。

应当理解，在前述的实施例和比较例中，为了彻底清除 III 族氮化物衬底并得到高结晶度的 III 族氮化物晶体，在除去 III 族氮化物衬底的同时除去了 III 族氮化物晶体的一部分，当然，仅单独除去 III 族氮化物衬底也是适当的。

无论如何，此处公开的具体化的方式和实施例是示例性而不是限制性的。本发明的范围不是由前述说明提出而是通过本专利的权利要求书的范围确定，而且，本发明的范围包括与本专利的权利要求范围等同的含义和在该范围内的所有修改。

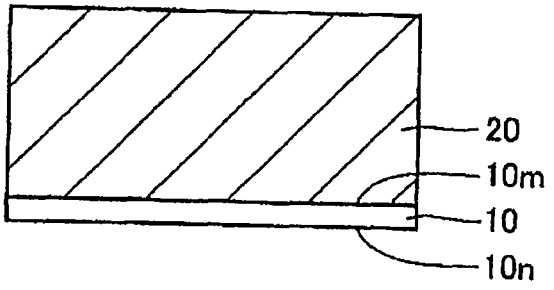


图1A

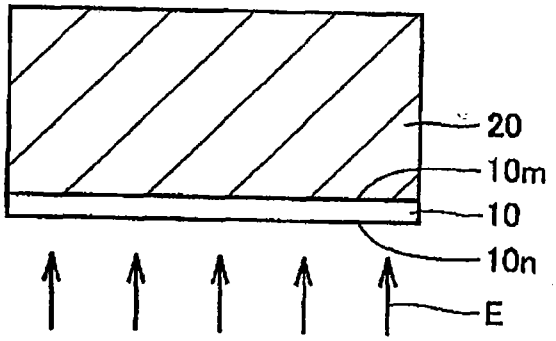


图1B

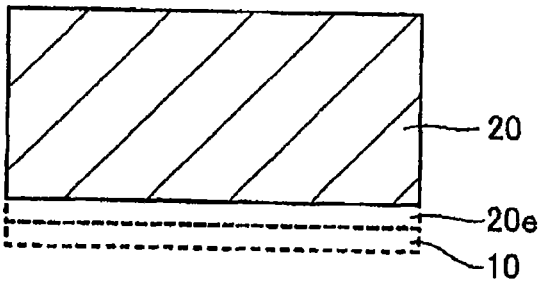


图1C