

# (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  
2019 年 2 月 21 日 (21.02.2019)



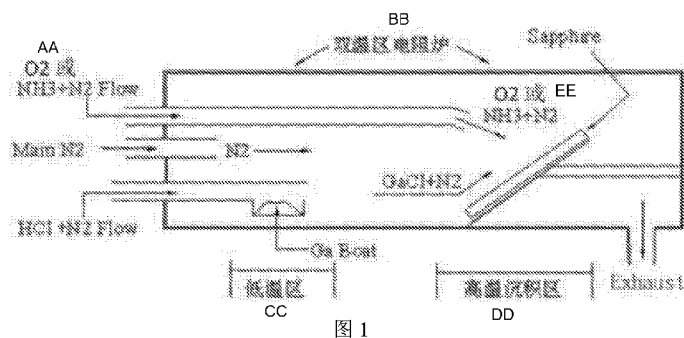
(10) 国际公布号  
**WO 2019/033975 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
**C30B 25/18** (2006.01) **C30B 29/40** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/099440
- (22) 国际申请日: 2018 年 8 月 8 日 (08.08.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201710691185.9 2017年8月14日 (14.08.2017) 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 号修向前, 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)。  
李悦文(LI, Yuewen); 中国江苏省南京市鼓楼区

汉口路 22 号修向前, Jiangsu 210093 (CN)。熊则宁(XIONG, Zening); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号修向前, Jiangsu 210093 (CN)。张荣(ZHANG, Rong); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号修向前, Jiangsu 210093 (CN)。华雪梅(HUA, Xuemei); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号修向前, Jiangsu 210093 (CN)。谢自力(XIE, Zi-li); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号修向前, Jiangsu 210093 (CN)。陈鹏(CHEN, Peng); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号修向前, Jiangsu 210093 (CN)。韩平(HAN, Ping); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号修向前, Jiangsu 210093 (CN)。陆海(LU, Hai); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号修向前, Jiangsu 210093 (CN)。施毅(SHI, Yi); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号修向前, Jiangsu 210093 (CN)。郑有

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING GAN SUBSTRATE MATERIAL

(54) 发明名称: 一种制备GaN衬底材料的方法



AA O<sub>2</sub> or NH<sub>3</sub>+N<sub>2</sub> Flow  
BB Dual temperature area resistance furnace  
CC Low temperature area  
DD High temperature deposition area  
EE O<sub>2</sub> or NH<sub>3</sub>+N<sub>2</sub>

(57) Abstract: A method for manufacturing a GaN substrate material: in a multifunctional halide vapor phase epitaxy (HVPE) growth system, in situ and outwardly extending Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and GaN thin films; first, growing a gallium oxide thin film by utilizing an HVPE-like method on a substrate such as sapphire, and nitriding the gallium oxide in an ammonia atmosphere to form a GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compound structured thin film; then, growing an HVPE thick film of GaN on the GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compound structured thin film to acquire a high-quality GaN thick film material; utilizing chemical corrosion to remove the gallium oxide layer to acquire a self-supported GaN substrate material; or utilizing a conventional laser stripping method to implement the separation of the GaN thick film from a heterogeneous substrate such as sapphire, thus producing a GaN self-supported substrate material.

(57) 摘要: 一种制备GaN衬底材料的方法, 在多功能卤化物气相外延(HVPE)生长系统中, 原位外延Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和GaN薄膜: 先在衬底如蓝宝石上利用类HVPE方法生长氧化镓薄膜, 并在氨气气氛中对氧化镓进行氮化形成GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合结构薄膜; 然后在GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合结构薄膜上进行GaN的HVPE厚膜生长, 获得高质量的GaN厚膜材料; 利用化学腐蚀去掉氧化镓层即可获得自支撑GaN衬底材料; 或者利用传统的激光剥离的方法, 实现GaN厚膜与异质衬底如蓝宝石之间的分离, 得到GaN自支撑衬底材料。

料(ZHENG, Youliao); 中国江苏省南京市鼓楼区  
汉口路22号修向前, Jiangsu 210093 (CN)。

(74) 代理人: 江苏斐多律师事务所(JIANGSU PHAEDO  
LAW FIRM); 中国江苏省南京市建邺区兴隆大  
街188-1号8楼, Jiangsu 210019 (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,  
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,  
LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

# 一种制备 GaN 衬底材料的方法

## 技术领域

本发明涉及一种利用利用卤化物气相外延(Halide gas phase epitaxy, HVPE)方法原位外延氧化镓薄膜,经氮化后形成 GaN /Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合结构薄膜,再原位外延 GaN 厚膜,并通过化学腐蚀或激光剥离最终获得 GaN 衬底材料的方法及工艺。

## 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)、高温高压合成体 GaN 单晶、分子束外延(MBE)、升华法以及卤化物气相外延(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。卤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。此法的突出优点是 GaN 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,一般直接 HVPE 外延层的位错密度达  $10^8\text{cm}^{-2}$  左右。进一步研究可以更好的降低外延层中的位错密度。目前主要采用卤化物气相外延(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。

氧化镓(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)是一种宽禁带半导体,  $E_g=4.9\text{eV}$ , 其导电性能和发光特性长期以来一直引起人们的注意。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是一种透明的氧化物半导体材料,在光电子器件方面有广阔的应用前景,被用作于 Ga 基半导体材料的绝缘层,以及紫外线滤光片。由于氧化镓单晶有透过蓝光和紫外光的性质,氧化镓单晶可用作 GaN 的衬底材料。光波公司和早稻田大学在 2005 年合作开发了导电性氧化镓单晶,其电阻率为  $0.02\Omega\cdot\text{cm}$ 。在氧化镓衬底上用 MOCVD 法生长多层氮化镓系列化合

物，就可得到垂直发光的蓝光发光二极管。

氧化镓单晶一般采用 CVD、水热法等方法制备，也可以用类似 HVPE 方法外延得到，将 HVPE 反应生长 GaN 中的氨气替换为氧气，控制不同的工艺参数如温度、流量、压力等即可生长氧化镓。本发明给出了利用卤化物气相外延方法原位外延氧化镓薄膜，经氮化后再原位外延 GaN 薄膜，最终获得自支撑 GaN 衬底的方法以及工艺。

因现有的 GaN 衬底一般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 外延层中存在较大的应力，无论采用机械抛光或者激光剥离去除异质衬底，应力仍然存在于 GaN 材料中。应力的存在会造成 GaN 基材料和器件性能的降低。

### 发明内容

本发明目的是：由于氧化镓单晶有透过蓝光和紫外光的性质，氧化镓单晶可用作 GaN 的衬底材料。另外氧化镓作为衬底，在 GaN 厚膜生长后可以通过化学腐蚀的方法去除掉界面层氧化镓，从而得到自支撑氮化镓衬底。本发明提出了利用卤化物气相外延方法外延氧化镓薄膜，原位氮化后形成 GaN /Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合结构薄膜，再其上进一步 HVPE 原位外延 GaN 厚膜，最终获得高质量低应力自支撑 GaN 衬底的方法。

本发明技术方案是：一种制备 GaN 衬底材料的方法，在多功能卤化物气相外延（Halide gas phase epitaxy, HVPE）生长系统中，原位外延 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 GaN 薄膜；先在衬底如蓝宝石或硅片上利用类 HVPE 方法生长氧化镓薄膜，并在氨气气氛中对氧化镓进行氮化形成 GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合结构薄膜；然后在 GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合结构薄膜上进行 GaN 的 HVPE 厚膜生长，获得高质量的 GaN 厚膜材料；利用化学腐蚀去掉界面层氧化镓即可获得自支撑 GaN 衬底材料；或者利用传统的激光剥离的方法，实现 GaN 厚膜与异质衬底如蓝宝石之间的分离，得到 GaN 自支撑衬底材料；

HVPE 方法生长氧化镓薄膜的条件是，以氧气和氯化氢或氯气作为反应气体，氯化氢或氯气与金属镓反应生成氯化镓作为镓源，在特定温度、特定工艺条件下，氧气与氯化镓反应生成氧化镓；压力为 1 个大气压，温度为 900-1150℃；O/Ga 原子输入比为 1.5-15。

所述的 HVPE 原位外延的氧化镓在氨气气氛或氨气氮气混合气体下退火氮化形成氮化镓的方法，通过控制工艺参数(氨气和氮气流量、温度和时间等)可以实现氧化镓氮化成 GaN 单晶层。在特定气氛、特定温度和特定时间下退火，氧化镓全部氮化形成 GaN 薄膜缓冲层或籽晶层；或者在特定气氛、特定温度和特定时间下退火，氧化镓部分氮化，形成 GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合衬底作为缓冲层或籽晶层。退火条件：温度范围 800-1100℃；氨气流量：100-5000sccm。时间：0.5-5 小时。

所述的一种卤化物气相外延生长进行 HVPE 生长的工艺，所述的 GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合结构薄膜上，继续进行 HVPE 原位生长 GaN 厚膜。

本发明有益效果是：给出了一种在卤化物气相外延生长系统中原位外延氧化镓，经过氮化后形成 GaN 籽晶层或缓冲层，持续原位外延生长 GaN 厚膜，从而获得自支撑氮化镓衬底的工艺和技术。氧化镓相比于 GaN 更有利于材料应力的释放和剥离，氧化镓薄膜氮化形成氮化物是可以作为氮化镓的同质外延层，GaN 再外延时可以提高 GaN 晶体质量和降低应力；同时也可以防止后续卤化物气相外延时防止氧扩散至 GaN 中降低材料质量。由于氧化镓和氮化后形成的氮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 GaN 厚膜，可以有效降低卤化物气相外延（HVPE）生长 GaN 厚膜材料中应力并降低位错密度，得到高质量的自支撑 GaN 厚膜，同时也更易于分离。

### 附图说明

图 1 为卤化物气相外延生长氧化镓/氮化镓设备反应原理示意图。

图 2 为本发明技术实施路线示意图。

图 3 为实施例 1 中氮化形成 GaN 单晶层/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合结构薄膜的表面形貌 SEM 图。

图 4 为实施例 1 中 GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合薄膜衬底上卤化物气相外延生长 GaN 厚膜，经过腐蚀后得到的 GaN 衬底材料的照片。

### 具体实施方式

本发明方法和工艺包括几个部分：卤化物气相外延方法制备氧化镓薄膜；氧化镓薄膜氮化形成 GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合结构薄膜；HVPE 原位外延 GaN 厚膜。具体技术路线示意图见图 2。

所述的 GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合结构薄膜上, 继续进行 HVPE 原位生长 GaN 厚膜; 在卤化物气相外延(HVPE)生长系统中, 引入新的氧气作为源气体, 利用类似于 HVPE 生长 GaN 的方法原位外延 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。先在衬底如蓝宝石上 HVPE 生长氧化镓薄膜, 并在氨气气氛中对氧化镓进行原位部分或全部氮化形成 GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合结构薄膜。然后在缓冲层上进行 GaN 的 HVPE 厚膜生长, 获得高质量的 GaN 厚膜材料。利用化学腐蚀去掉界面层氧化镓即可获得自支撑 GaN 衬底材料, 或者利用传统的激光剥离的方法, 实现 GaN 厚膜与异质衬底如蓝宝石之间的分离, 得到 GaN 自支撑衬底材料。

卤化物气相外延法制备氧化镓薄膜的方法, 反应系统主要包含两个温区, 在低温区, 温度一般为 850-950℃, 金属镓与氯化氢或氯气反应生成 GaCl 作为镓源; 氧气作为氧源, 在高温生长区 GaCl 和 O<sub>2</sub> 混合发生反应, 得到氧化镓薄膜(如图 1 所示), 高温区温度一般为 900-1150℃。反应在常压下进行, O/Ga 输入比为 1.5-15。

氮化氧化镓薄膜形成 GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合结构薄膜的方法, 在卤化物气相外延生长系统中, 氧化镓生长完成后, 关闭氧气。一段时间后, 通入氨气, 在特定温度下退火一定时间, 可以得到 GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合结构薄膜。氨气流量: 100-5000sccm, 温度: 800-1100℃, 退火时间: 0.5-5h。

氮化完成后, 关闭氧气, 一段时间后通入氨气, 保持一定流量的氨气气氛, 通入氯化氢气体与金属镓反应生成 GaCl, 在上述 GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合结构薄膜上进行 GaN 的 HVPE 生长, 得到 GaN 厚膜材料, GaN 厚膜一般厚度大于 10 微米。

利用化学腐蚀去掉界面层氧化镓即可获得自支撑 GaN 衬底材料; 或者利用传统的激光剥离的方法, 实现 GaN 厚膜与异质衬底之间的分离, 得到 GaN 自支撑衬底材料。

本发明技术实施方式之一, 氮化镓衬底材料的制备, 包括下面几步:

1、衬底(蓝宝石)的清洗和处理。

2、卤化物气相外延法制备氧化镓薄膜, 在低温区, 温度一般为 850-950℃, 金属镓与氯化氢或氯气反应生成 GaCl 作为镓源; 氧气作为氧源, 在高温生长区 GaCl 和 O<sub>2</sub> 混合发生反应, 得到氧化镓薄膜, 高温区温度一般为 900-1150℃。反应在常压下进行, O<sub>2</sub>/Ga 输入流量比为 1.5-15。

3、氧化镓薄膜生长完成后，关闭氧气，一定时间后通入氨气，进行高温退火处理。参数：温度 800-1100℃，时间 0.5-5 小时；气氛为氨气或者氨气氮气混合气体，氨气流量 100-5000sccm。

4、上述退火氮化完成后，调整温度、气体流量等参数，进行 GaN 的 HVPE 厚膜生长。

5、将步骤 4 中的样品降温取出，置于酸或碱溶液中，腐蚀掉界面层氧化物也可以得到自支撑 GaN 衬底材料。酸可以使用 30-50% 的 HF 水溶液。

6、将步骤 4 中的样品降温取出，利用传统的激光剥离的方法，实现 GaN 厚膜与异质衬底之间的分离，得到 GaN 自支撑衬底材料。

### 实施例 1

本制备 GaN 衬底材料的方法，步骤包括：

1、常规方法清洗和处理蓝宝石衬底。

2、卤化物气相外延法制备氧化镓薄膜，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；氧气作为氧源，在高温生长区 GaCl 和 O<sub>2</sub> 混合发生反应，得到氧化镓薄膜，高温区温度设置为 950℃。反应在常压下进行，O<sub>2</sub>/Ga 输入流量比为 3。

3、氧化镓薄膜生长完成后，关闭氧气，一定时间后通入氨气，进行高温退火处理，形成 GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合结构。参数：温度 800℃，时间 5 小时；气氛为氨气，流量 200sccm。得到的 GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合衬底的表面 SEM 照片如图 3 所示。

4、上述退火氮化完成后，调整低温区温度 850℃，高温区温度 1050℃，氨气流量 500sccm，氨气载气（氮气）流量 5slm；氯化氢流量 50sccm，氯化氢载气（氮气）流量 500sccm，总氮气 10sccm，进行 GaN 的 HVPE 厚膜生长。

5、将步骤 4 中的样品降温取出，置于酸溶液中，腐蚀掉界面层氧化物可以得到自支撑 GaN 衬底材料。酸溶液使用 40% 的 HF 水溶液。分离后的自支撑 GaN 衬底材料照片如图 4 所示。图中白色部分为蓝宝石，发黑的是氮化镓。为说明分离效果，蓝宝石只剥离了部分。

### 实施例 2

本制备 GaN 衬底材料的方法，步骤包括：

1、常规方法清洗和处理蓝宝石衬底。

2、卤化物气相外延法制备氧化镓薄膜，在低温区，温度设置为 870℃，金属镓与氯气反应生成 GaCl 作为镓源；氧气作为氧源，在高温生长区 GaCl 和 O<sub>2</sub> 混合发生反应，得到氧化镓薄膜，高温区温度为 900℃。反应在常压下进行，O<sub>2</sub>/Ga 输入流量比为 1.5。

3、氧化镓薄膜生长完成后，关闭氧气，一定时间后通入氨气，进行高温退火处理，形成 GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合结构薄膜。参数：温度 900℃，时间 4 小时；气氛为氨气氮气混合气体，总流量 5000sccm，本实施例中，氨气和氮气流量比为 1:4。

4、上述退火氮化完成后，调整温度、气体流量等参数，进行 GaN 的 HVPE 厚膜生长。

5、将步骤 4 中的样品降温取出，置于氢氧化钠或氢氧化钾碱溶液中，腐蚀掉界面层氧化物也可以得到自支撑 GaN 衬底材料。

### 实施例 3

本制备 GaN 衬底材料的方法，步骤包括：

1、衬底(蓝宝石)的清洗和处理。

2、卤化物气相外延法制备氧化镓薄膜，在低温区，温度设置为 950℃，金属镓与氯化氢或氯气反应生成 GaCl 作为镓源；氧气作为氧源，在高温生长区 GaCl 和 O<sub>2</sub> 混合发生反应，得到氧化镓薄膜，高温区温度为 1150℃。反应在常压下进行，O<sub>2</sub>/Ga 输入流量比为 15。

3、氧化镓薄膜生长完成后，关闭氧气，一定时间后通入氨气，进行高温退火处理，形成 GaN/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合结构薄膜。参数：温度 1100℃，时间 1 小时；气氛为氨气，流量 100sccm。

4、上述退火氮化完成后，调整温度、气体流量等参数，进行 GaN 的 HVPE 厚膜生长。

5、将步骤 4 中的样品降温取出，利用传统的激光剥离的方法，实现 GaN 厚膜与异质衬底之间的分离，得到 GaN 自支撑衬底材料。

所属领域的普通技术人员应当理解：以上所述仅为本发明的具体实施例而已，并不用于限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替

换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

## 权利要求书

1.一种制备 GaN 衬底材料的方法，其特征是在多功能卤化物气相外延生长系统中，原位外延  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  和 GaN 薄膜；即先在衬底上利用 HVPE 方法生长氧化镓薄膜，并在氨气气氛或者氨气氮气混合气体中对氧化镓进行表面氮化形成 GaN/ $\text{Ga}_2\text{O}_3$  复合结构薄膜；然后在该复合结构薄膜上进行 GaN 的 HVPE 厚膜生长，获得高质量的 GaN 厚膜材料；利用化学腐蚀去掉复合结构薄膜的界面层氧化镓即可获得自支撑 GaN 衬底材料；或者利用传统的激光剥离方法，实现 GaN 厚膜与异质衬底如蓝宝石之间的分离，得到 GaN 自支撑衬底材料；

HVPE 方法生长氧化镓薄膜的条件是，以氧气和氯化氢或氯气作为反应气体，氯化氢或氯气与金属镓反应生成氯化镓作为镓源，在特定温度、特定工艺条件下，氧气与氯化镓反应在蓝宝石衬底上生成氧化镓；压力为 1 个大气压，温度为  $900-1150^\circ\text{C}$ ；O/Ga 原子输入比为 1.5-15。

2.根据权利要求 1 所述的制备 GaN 衬底材料的方法，其特征是在特定气氛、特定温度和特定时间下退火，氧化镓表面层氮化，形成 GaN/ $\text{Ga}_2\text{O}_3$  复合结构薄膜，用作下一步外延的衬底；退火温度范围  $800-1100^\circ\text{C}$ ；氨气流量：100-5000sccm，时间：0.5-5 小时。采用氨气氮气混合气体时，氨气和氮气流量比从 0.5-5。

3.根据权利要求 2 所述的制备 GaN 衬底材料的方法，其特征是所述的 GaN/ $\text{Ga}_2\text{O}_3$  复合结构薄膜上，继续进行 HVPE 原位生长 GaN 厚膜。

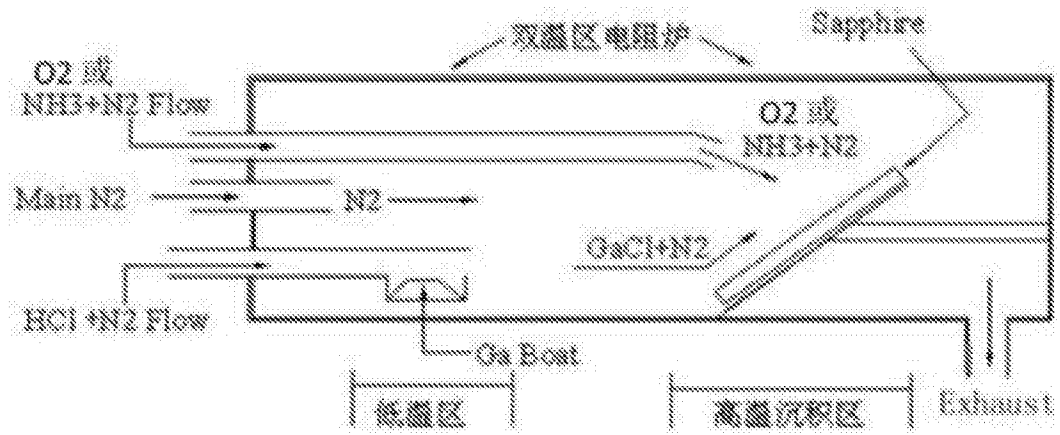


图 1

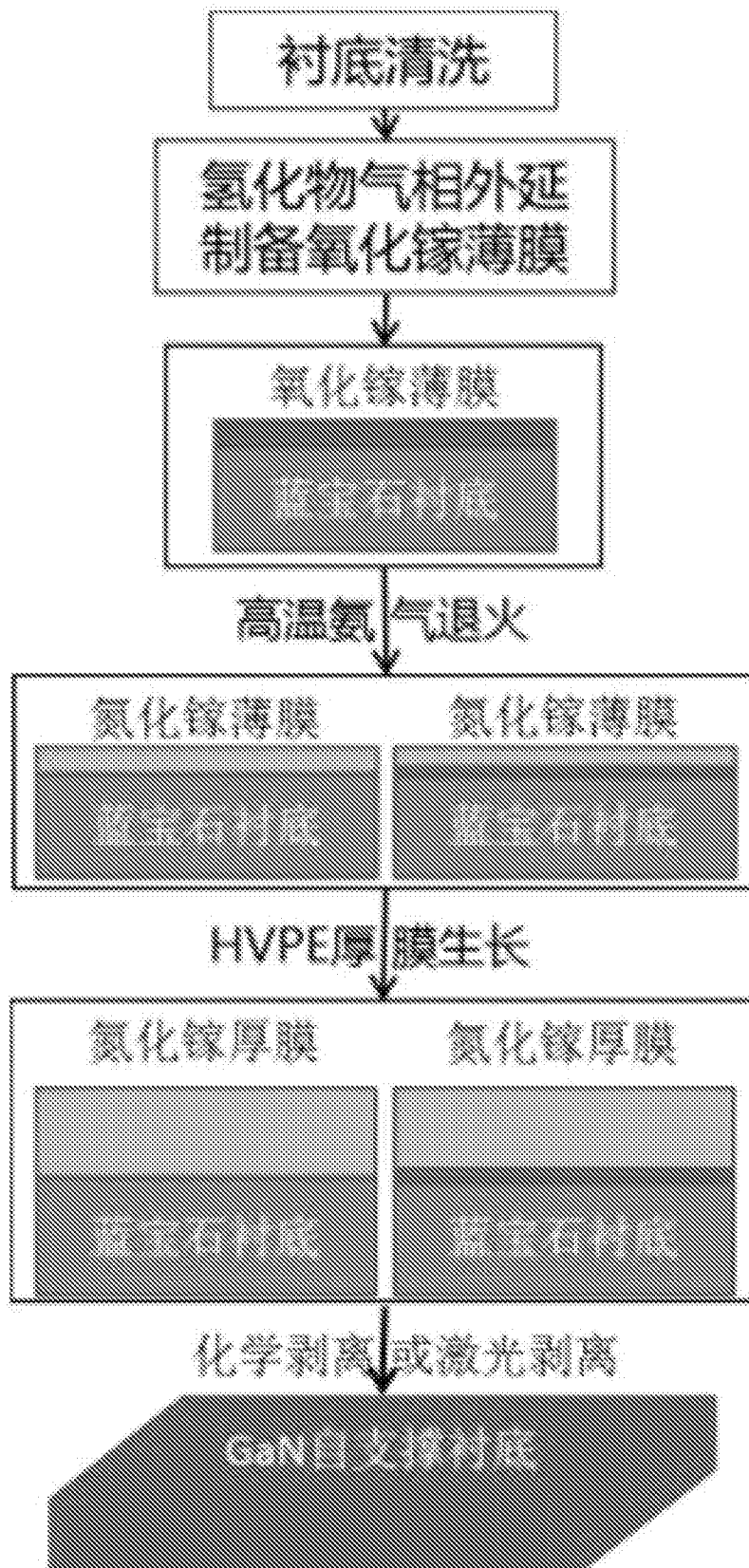


图 2

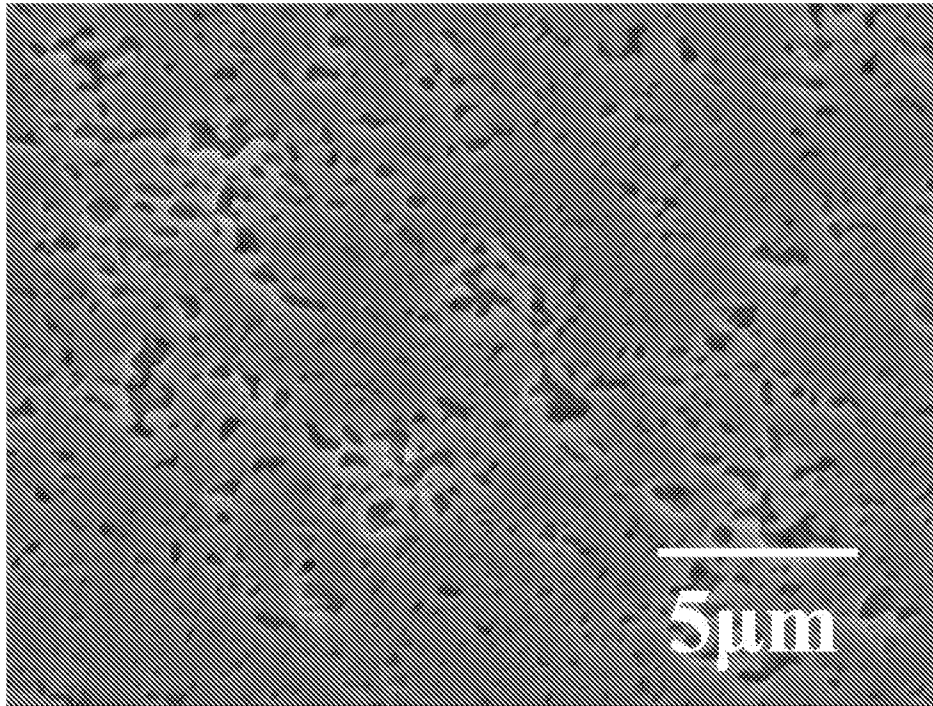


图 3

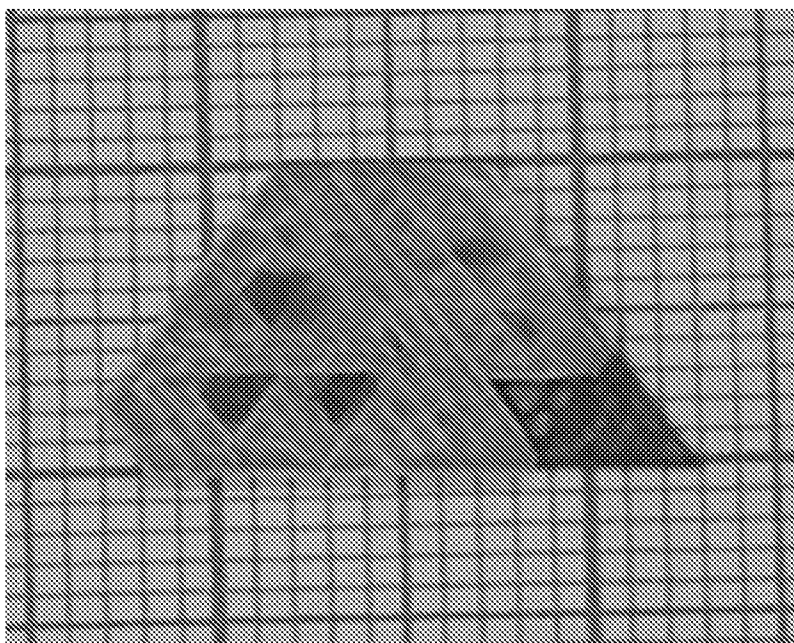


图 4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/099440

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C30B 25/18(2006.01)i; C30B 29/40(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)

C30B 25/-;C30B 29/-

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)

CNPAT; WPI; EPODOC; Google; CNKI: 氮化镓, GaN, HCl, gallium nitride, 氢化物气相外延, halide vapour phase epitaxy, gallium oxide, 氯化氢, substrate?, HVPE, 氧化镓, 蓝宝石, G2O3, 硅, 基底, 衬底, 氮化镓, 氧气, oxygen

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                  | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | CN 1694225 A (SHANGHAI INSTITUTE OF OPTICS AND FINE MECHANICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 09 November 2005 (2005-11-09)<br>description, page 2, 2nd paragraph from the bottom to page 3, paragraph 3                                                              | 1-3                   |
| Y         | CN 101257079 A (KOH CO., LTD.) 03 September 2008 (2008-09-03)<br>description, page 4, paragraph 2                                                                                                                                                                   | 1                     |
| Y         | NIKOLAEV, V.I. et al. "Epitaxial Growth of (201) $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> on (0001) Sapphire Substrates by Halide Vapour Phase Epitaxy"<br><i>Materials Science in Semiconductor Processing</i> , Vol. 47, 31 December 2016 (2016-12-31),<br>page 17 | 1-3                   |
| PX        | CN 107587190 A (NANJING UNIVERSITY) 16 January 2018 (2018-01-16)<br>description, paragraphs 7-9 and 21-28                                                                                                                                                           | 1-3                   |

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

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 October 2018

Date of mailing of the international search report

01 November 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China  
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing  
100088  
China

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2018/099440**

| Patent document<br>cited in search report |           |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |             |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-----------|---|--------------------------------------|-------------------------|-------------|----|--------------------------------------|
| CN                                        | 1694225   | A | 09 November 2005                     | None                    |             |    |                                      |
| CN                                        | 101257079 | A | 03 September 2008                    | KR                      | 101197416   | B1 | 05 November 2012                     |
|                                           |           |   |                                      | TW                      | I488814     | B  | 21 June 2015                         |
|                                           |           |   |                                      | EP                      | 1653502     | A1 | 03 May 2006                          |
|                                           |           |   |                                      | US                      | 2011253973  | A1 | 20 October 2011                      |
|                                           |           |   |                                      | US                      | 8674399     | B2 | 18 March 2014                        |
|                                           |           |   |                                      | KR                      | 101132546   | B1 | 03 April 2012                        |
|                                           |           |   |                                      | KR                      | 20060034723 | A  | 24 April 2006                        |
|                                           |           |   |                                      | TW                      | 200510252   | A  | 16 March 2005                        |
|                                           |           |   |                                      | WO                      | 2005015617  | A1 | 17 February 2005                     |
|                                           |           |   |                                      | CN                      | 101257079   | B  | 18 July 2012                         |
|                                           |           |   |                                      | EP                      | 1653502     | A4 | 16 December 2009                     |
|                                           |           |   |                                      | US                      | 2006289860  | A1 | 28 December 2006                     |
|                                           |           |   |                                      | TW                      | I362365     | B  | 21 April 2012                        |
|                                           |           |   |                                      | CN                      | 100394549   | C  | 11 June 2008                         |
|                                           |           |   |                                      | KR                      | 20120003506 | A  | 10 January 2012                      |
|                                           |           |   |                                      | JP                      | 4754164     | B2 | 24 August 2011                       |
|                                           |           |   |                                      | EP                      | 2472567     | A2 | 04 July 2012                         |
|                                           |           |   |                                      | CN                      | 1833310     | A  | 13 September 2006                    |
|                                           |           |   |                                      | EP                      | 2472567     | A3 | 15 August 2012                       |
|                                           |           |   |                                      | JP                      | 2005064153  | A  | 10 March 2005                        |
|                                           |           |   |                                      | TW                      | 201213239   | A  | 01 April 2012                        |
|                                           |           |   |                                      | US                      | 7977673     | B2 | 12 July 2011                         |
| CN                                        | 107587190 | A | 16 January 2018                      | None                    |             |    |                                      |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/099440

## A. 主题的分类

C30B 25/18(2006.01)i; C30B 29/40(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)

C30B 25/-;C30B 29/-

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))

CNPAT;WPI;EPDOC;Google;CNKI:氮化镓, GaN, HCl, gallium nitride, 氢化物气相外延, halide vapour phase epitaxy, gallium oxide, 氯化氢, substrate?, HVPE, 氧化镓, 蓝宝石, G203, 硅, 基底, 衬底, 氯化镓, 氧气, oxygen

## 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 |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Y    | CN 1694225 A (中国科学院上海光学精密机械研究所) 2005年 11月 9日 (2005 - 11 - 09)<br>说明书第2页倒数第2段至第3页第3段                                                                                                                                      | 1-3     |
| Y    | CN 101257079 A (株式会社光波) 2008年 9月 3日 (2008 - 09 - 03)<br>说明书第4页第2段                                                                                                                                                        | 1       |
| Y    | NIKOLAEV V.I. 等. "Epitaxial growth of (201) $\beta$ -Ga2O3 on (0001) sapphire substrates by halide vapour phase epitaxy"<br>Materials Science in Semiconductor Processing, 第47卷, 2016年 12月 31日 (2016 - 12 - 31),<br>第17页 | 1-3     |
| PX   | CN 107587190 A (南京大学) 2018年 1月 16日 (2018 - 01 - 16)<br>说明书7-9、21-28段                                                                                                                                                     | 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

“&amp;” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 10月 9日

国际检索报告邮寄日期

2018年 11月 1日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)  
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

陈春淳

电话号码 86-(10)53962329

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/099440

| 检索报告引用的专利文件 |           |   | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 |             |    | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|-----------|---|----------------|------|-------------|----|----------------|
| CN          | 1694225   | A | 2005年 11月 9日   | 无    |             |    |                |
| CN          | 101257079 | A | 2008年 9月 3日    | KR   | 101197416   | B1 | 2012年 11月 5日   |
|             |           |   |                | TW   | I488814     | B  | 2015年 6月 21日   |
|             |           |   |                | EP   | 1653502     | A1 | 2006年 5月 3日    |
|             |           |   |                | US   | 2011253973  | A1 | 2011年 10月 20日  |
|             |           |   |                | US   | 8674399     | B2 | 2014年 3月 18日   |
|             |           |   |                | KR   | 101132546   | B1 | 2012年 4月 3日    |
|             |           |   |                | KR   | 20060034723 | A  | 2006年 4月 24日   |
|             |           |   |                | TW   | 200510252   | A  | 2005年 3月 16日   |
|             |           |   |                | WO   | 2005015617  | A1 | 2005年 2月 17日   |
|             |           |   |                | CN   | 101257079   | B  | 2012年 7月 18日   |
|             |           |   |                | EP   | 1653502     | A4 | 2009年 12月 16日  |
|             |           |   |                | US   | 2006289860  | A1 | 2006年 12月 28日  |
|             |           |   |                | TW   | I362365     | B  | 2012年 4月 21日   |
|             |           |   |                | CN   | 100394549   | C  | 2008年 6月 11日   |
|             |           |   |                | KR   | 20120003506 | A  | 2012年 1月 10日   |
|             |           |   |                | JP   | 4754164     | B2 | 2011年 8月 24日   |
|             |           |   |                | EP   | 2472567     | A2 | 2012年 7月 4日    |
|             |           |   |                | CN   | 1833310     | A  | 2006年 9月 13日   |
|             |           |   |                | EP   | 2472567     | A3 | 2012年 8月 15日   |
|             |           |   |                | JP   | 2005064153  | A  | 2005年 3月 10日   |
|             |           |   |                | TW   | 201213239   | A  | 2012年 4月 1日    |
|             |           |   |                | US   | 7977673     | B2 | 2011年 7月 12日   |
| CN          | 107587190 | A | 2018年 1月 16日   | 无    |             |    |                |

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)