



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105008583 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 28

(21) 申请号 201480008649. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 02. 13

C23C 16/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/764, 819 2013. 02. 14 US

61/778, 449 2013. 03. 13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 08. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/016204 2014. 02. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/127102 EN 2014. 08. 21

(71) 申请人 威科仪器有限公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 A·达塔 F·M·切尔托 S·科利

B·L·德吕

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 苗征 于辉

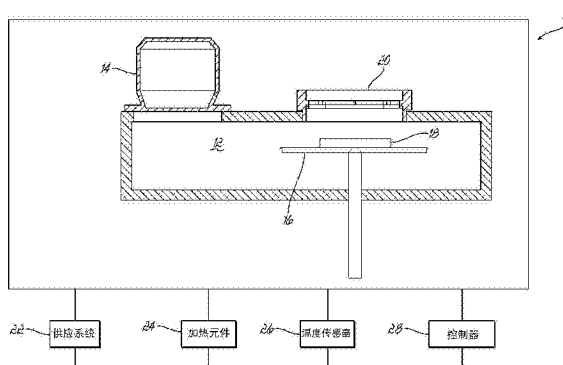
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

可变温度材料生长阶段及薄膜生长

(57) 摘要

本发明公开了在物理气相沉积系统的连续制造工艺中在衬底上形成材料的薄膜,其中在具有低于约 500°C 的温度以下实施的第一期的可变温度生长阶段期间沉积材料,且在第二期随着温度变化至大于约 800°C 连续沉积材料。



1. 在衬底上制备材料的薄膜的方法,其包括:

在可变温度材料生长阶段期间,操作物理气相沉积系统以在所述衬底上沉积所述材料,

其中所述可变温度材料生长阶段包括在低于第一温度的至少一个第一期期间沉积材料和在高于第二温度的第二期期间沉积材料,所述第二温度高于所述第一温度至少 50°C。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第一温度为约 500°C,且所述第二温度为约 800°C。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第二温度高于 900°C。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中操作物理气相沉积系统包括在所述第一期和所述第二期之间至少 50°C 的温度升高期间连续地将所述材料沉积在所述衬底上。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中操作物理气相沉积系统包括在所述第一期期间和所述第二期期间连续地将所述材料沉积在所述衬底上。

6. 根据权利要求 4 所述的方法,其中在所述第一期和所述第二期之间的时间期间减慢或停止沉积所述材料。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第一温度实质上为室温。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第一期的持续时间小于 30 秒。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第二期的持续时间大于 100 秒。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在启动所述第二期时,所述材料的厚度小于约 90 埃。

11. 根据权利要求 2 所述的方法,其中在所述第二期之后,所述材料的厚度小于约 600 埃。

12. 根据权利要求 2 所述的方法,其中在所述第二期之后,所述材料的厚度小于约 1000 埃。

## 可变温度材料生长阶段及薄膜生长

### 技术领域

[0001] 本发明一般涉及薄膜以及利用物理气相沉积技术形成所述薄膜的方法。更具体而言,本发明涉及形成可用作半导体材料中的缓冲层的薄膜。

### 背景技术

[0002] 薄膜沉积技术用于在底层衬底 (underlying substrate) 上形成薄膜。存在多种形式的薄膜沉积技术,包括物理气相沉积、化学气相沉积、原子层沉积以及其他。电子半导体器件常利用薄膜沉积技术制造。例如,发光二极管 (light-emitting diodes, LED) 通常包括多个沉积在衬底上的结晶 III-V 族半导体材料的薄层。当在 LED 之间施加电势时,电子在多层材料之间迁移,引起激发光。

[0003] 常见的 LED 衬底材料为蓝宝石,其为一种氧化铝的结晶材料。在第二相异材料的表面上生长第一材料的结晶薄膜,称为异质磊晶 (epitaxy),可能是困难的且通常需要其他材料的中间层,所述其他材料与第一材料和第二材料的结合都很好。例如,基于氮化物的电子和光电器件 (如氮化镓 LED) 通常藉由高温金属有机化学气相沉积法 (MOCVD) 在蓝宝石衬底上以异质磊晶的方式生长。然而,在蓝宝石和 GaN 之间存在 16% 的晶格失配,如果氮化镓 (GaN) 直接沉积在蓝宝石衬底上,蓝宝石 /GaN 界面的压缩应变的累积导致周期性的 GaN 晶体位错,随之造成超过  $10^{11}/\text{cm}^2$  的缺陷密度。在这样的缺陷水平下,器件的性质 (如光发射效率) 会非常差。此外,整个晶圆上的缺陷密度均匀性影响亮度的均匀性,且因此影响分级产率 (binning yield)。

[0004] 为改善这些挑战,生产商已开发了成核以及缓冲预层,其通常为低温 MOCVD-GaN (LT-GaN),由  $\sim 0.5\mu\text{m}$  低密度 GaN 成核层和  $\sim 2\text{-}3\mu\text{m}$  未掺杂的 GaN 缓冲层组成。低温成核产生缺陷表面,其随后在可变温度以及压力下通过多个耗时的处理工艺步骤修复。这些修复步骤强烈地影响扩散进入剩余的 LED 结构中的缺陷数量。LT-GaN 成核以及缓冲减小随后的 n-GaN 层的位错密度至约  $10^9/\text{cm}^2$ ,但需要最多三个小时来生长以及退火,且占全部磊晶制造成本的约 25%。该缓冲层用于减小异质磊晶诱导缺陷  $100\times$  以上,如 S. Y. Karpov and Y. N. Makarov, "Dislocation Effect on Light Emission Efficiency in Gallium Nitride", Applied Physics Letters 81, 4721 (2002) 所报道。

[0005] LT-GaN 缓冲层的一种已知的替代形式是 AlN 缓冲层,通常由化学气相沉积 (CVD) 方法沉积。CVD 生长可提供高磊晶膜,但据报道其与表面粗糙度相关,而表面粗糙度对器件的性能不利。此外,CVD 膜中的缺陷密度仍限制器件效能。Cuomo,美国专利第 6692568 号,以及 Hanawa,美国公开专利第 2009/02897270 号探讨了通常在高温下利用物理气相沉积 (PVD) 工艺制造高质量 AlN 缓冲层,以诱导磊晶生长。一些优点是 PVD 工具具有较低的拥有成本,且 PVD 工艺相对易于控制且不需要使用或产生有害气体。此外已发现,相较于在 LT-GaN 缓冲层上生长 GaN,在 PVD-AlN 缓冲层上的 GaN 生长的缺陷密度可减少至  $1/3$  至  $1/2$ 。

[0006] 然而,PVD AlN 异质磊晶沉积在蓝宝石以及其他衬底上的一个问题是高膜应力。在

需要升高沉积温度以实现某些膜特性时,该应力被复合。较高的膜应力引起衬底上的应变及弯曲(bow)。此膜应力以及晶圆弯曲对该材料可能需要来制备相关器件的膜性质及任何随后处理造成消极影响。如果晶圆过度地弯曲,控制晶圆温度更为困难。在加工期间的抛光工艺如CMP或通过接触光刻进行图案化会受到晶圆弯曲影响。当膜沉积在弯曲或应变的晶圆上时,可观察到膜分层、裂纹和缺陷密度的增大。如果晶圆弯曲超过某些参数,背面金属化、接合以及晶圆薄化工艺是不可能的。当市售氮化物器件制造商将衬底的尺寸从100-150毫米增大至200毫米或更大以减小器件成本时,这些问题变得更加严重。

[0007] 在低温下沉积的PVD-AlN膜已被广泛地使用于其他应用十多年,最值得注意的是作为FBAR压电谐振材料,且关于其生长形态的技术知识的量是广泛地,并不直接针对缓冲层的应用。在L. La Spina, et al, "Characterization of PVD Aluminum Nitride for Heat Spreading in RF IC's", <http://ectm.ewi.tudelft.nl/publications/pdf/document1124.pdf>, 以及V. V. Felmetzger et al, "Innovative technique for tailoring intrinsic stress in reactively sputtered piezoelectric aluminum nitride films," JVST A, Vol. 27, 417 (2009) 中探讨了以设定的应力、颗粒尺寸、柱密度以及晶体取向来沉积PVD-AlN膜。然而,这种膜通常是多晶或非晶的,并不适合作为氮基器件的缓冲层。

[0008] 因此,需要薄膜层及制备所述薄膜层的高产率方法,其解决一个或多个上述讨论的缺陷且适合作为氮基器件的缓冲层。

## 发明内容

[0009] 本发明的实施方案涉及在物理气相沉积系统的连续工艺中在衬底上制备材料的薄膜的方法,其中在具有低于第一温度的第一较低温度期的可变温度生长阶段沉积材料,在第一期结束时,随着温度升高,在高于第二温度的第二较高温度期连续沉积材料,其中所述第二温度高于所述第一温度至少50°C或更高。

[0010] 根据本发明的一个实施方案,第一温度低于约600°C,第二温度高于约800°C。在本发明的实施方案中,在沉积材料时,依序地加热衬底至低于第一温度的温度,接着加热至高于第二温度的温度。材料沉积可以是连续的,或可在第一期与第二期之间的时间期间减慢或停止。

[0011] 根据本发明的实施方案,第一温度可以实质上为室温,且此阶段的持续时间可以少于30秒以沉积厚度小于90埃的沉积材料。第二期的持续时间大于100秒且沉积材料的厚度小于约600埃。

[0012] 已发现,根据本发明的概念形成的薄膜是低应力缓冲层,使底层衬底与沉积在缓冲层上的另外的薄膜层之间形成低应力介面。

[0013] 通过阅读以下结合附图对示例性实施方案的详细描述,本发明的各个其他特征和优势对于本领域技术人员来说更加明显。

## 附图说明

[0014] 附图并入本申请文件中并构成申请文件的一部分,附图显示了本发明的实施方案,结合以上对于本发明的一般性描述以及以下对实施方案的详细描述,来解释本发明的

原理。

[0015] 图 1 的示意图显示了用于根据本发明的概念用于在衬底上形成薄膜的物理气相沉积溅射系统的特征。

[0016] 图 2 的示意图显示了在材料生长阶段的第一期后薄膜层在衬底上的生长。

[0017] 图 3 的示意图显示了在材料生长阶段的第一期和第二期后薄膜在衬底上的生长。

[0018] 图 4A 的图表为测量的膜应力与第一期中生长的膜的厚度的关系,且图 4B 与图 4C 的图表为 x 射线衍射峰值宽度与第一期中生长的膜的厚度的关系。

[0019] 图 5A 为由现有工艺制备的蓝宝石上的 PVD 产生的 AlN 层的 TEM 影像,在蓝宝石-AlN 介面呈现出中断的波纹图案,图 5B 为根据本发明制备的蓝宝石上的 PVD 产生的 AlN 层的 TEM 影像,在蓝宝石-AlN 介面呈现出中断较少的波纹图案,且图 5C 为只利用第一期所制备的蓝宝石上的 PVD 产生的 AlN 层的 TEM 影像。

### 具体实施方案

[0020] 首先参考图 1,图 1 显示了物理气相沉积 (physical vapor deposition, PVD) 溅射系统且一般由标号 10 表示。根据本发明的概念, PVD 溅射系统 10 用于在衬底上产生材料的薄膜。然而,应理解的是, PVD 溅射系统 10 只是例示性的,本文中的教导也可应用于其他 PVD 系统中。

[0021] PVD 溅射系统 10 一般包括沉积室 12。提供真空泵 14 以控制沉积室 12 内的压力(真空或其他)。提供衬底载体 16 以在沉积室 12 内支撑衬底 18。如实施方案所示,衬底载体 16 为旋转载体,其在沉积室 12 内旋转衬底 18。PVD 溅射系统还包括溅射靶 20,其提供材料源从溅射靶 20 溅射开且沉积至衬底 18 上。将材料沉积至衬底 18 上通常被称为“生长”。如实施方案所示,溅射靶 20 为磁控管壳。还提供供应系统 22 以传送一种或多种气体至沉积室 12。还提供加热元件 24 以调节沉积室 12 内的衬底 18 的温度。例如,加热元件 24 可以是电阻加热器,包括于限定沉积室 12 的壁中,衬底载体 16 中,或在任何适当的位置。还提供温度传感器 26 以检测 PVD 溅射系统 10 内的各温度,如衬底 18、衬底载体 16 以及沉积室 12 内的温度。提供控制器 28 以控制 PVD 溅射系统的所有方面,包括沉积室 12 内的压力, PVD 溅射系统 10 的各个部件的温度,控制 PVD 溅射系统 10 以开始或停止沉积材料至衬底 18 上,以及其他与制备薄膜相关的特征。PVD 溅射系统 10 可根据本领域的公知方法而启动,且根据以下概念操作以在衬底 18 上制备薄膜。

[0022] 具体地,在可变温度材料生长阶段期间,操作 PVD 溅射系统 10 以在衬底 18 上制备材料的薄膜。在可变温度材料生长阶段期间,衬底 18 的温度可变。利用加热元件 24 可改变温度,且利用温度传感器 26 监测衬底 18 的温度。控制器 28 监控温度传感器 26 且控制加热元件 24 以使衬底 18 及沉积室 12 内达到适当温度。

[0023] 可变温度材料生长阶段包括至少两个生长期,其中在这两个生长期之间,沉积室 12 内的某些条件变化很大。

[0024] 在第一期,在低于第一温度下操作 PVD 溅射系统 10,且材料沉积至衬底 18 上。在第二期,在高于第二温度下操作 PVD 溅射系统 10,且材料连续沉积至衬底 18 上。有利地,第一期在第二期之前,从而在第一期期间以及随后在第二期期间将材料连续地沉积至衬底上,且在第一期期间沉积至衬底上的材料的顶部上(且除其以外)沉积在第二期中沉积的

材料。图 2 与图 3 显示分别在第一期与第二期后以其原样沉积至衬底 18 上的材料 30 与 32。

[0025] 更具体而言,材料生长阶段的第一期的特征在于操作温度,其中衬底 18 的温度为约 500°C 或更低,低至约室温。在此第一期,操作 PVD 溅射系统 10 使得材料从溅射靶 20 沉积至衬底 18。第一期期间的沉积时间,即在此温度下材料沉积至衬底 18 的时间,约为 30 秒或更少,或短至 4 秒钟。在多个实施方案中,当使用不同的沉积速率以及载体旋转速度时,可在宽范围内调整第一期时间。在第一期期间,如图 2 所示,材料的薄膜层 30 开始在衬底 18 上生长,其具有大致均匀的厚度。有利地,当薄膜层 30 的厚度小于约 90 埃且大于约 5 埃时,通过升高衬底 18 的温度结束第一期。当然,可以调节第一期的持续时间以获得所需的厚度。

[0026] 材料生长阶段的第二期的特征为衬底 18 的温度大于在第一期中的温度。具体而言,第二期期间衬底 18 的温度升高至约 800°C 或更高。在此第二期,连续地操作 PVD 溅射系统 10 使得材料从溅射靶 20 沉积至衬底 18。更具体而言,材料连续地沉积至在材料生长阶段的第一期中已形成于衬底 18 上的薄膜层 30 上,使得在第二期完成时,在衬底 18 上形成材料的薄膜 32,其包括在第一期沉积的材料和在第二期沉积的材料,以及可能在两期之间的温度转变期间沉积的材料。

[0027] 因此,在第一期后形成薄膜层 30,在第二期后完成薄膜 32。第二期期间的沉积时间通常约为 100 秒。这里,第二期的沉积时间也可根据沉积速率以及所希望的缓冲层厚度而改变,且可大于 100 秒或小于 250 秒。有利地,当薄膜 32 的厚度小于约 600 埃但大于约 200 埃时结束第二期。当然,可调节第二期的持续时间以达到所需的厚度。

[0028] 材料生长阶段的第一期以及第二期可由多个不同的方式实施。例如,可控制 PVD 系统 10 以达到衬底 18 的适当温度(“衬底温度”)且在第一期保持该温度(低于约 500°C 的温度)。一旦达到温度并保持,可操作 PVD 系统 10 使得材料沉积至衬底 18 上。一旦适当的期间已经过去或者已达到薄膜层 30 的期望厚度,控制 PVD 系统 10 以减慢或停止材料进一步沉积于衬底 18 上。接着,可控制 PVD 系统以达到适当的衬底温度且在第二期保持该温度(高于约 800°C 的温度)。一旦达到温度并保持,可操作 PVD 系统 10 使得材料沉积至衬底 18(以及沉积至第一期期间产生的薄膜层 30 上)。一旦适当的期间过去或者已达到薄膜 32 的期望厚度,控制 PVD 系统 10 以停止材料进一步地沉积至衬底 18 上。因此,在此实例中,可保持第一期与第二期期间的温度并中断第一期与第二期之间的衬底 18 上的材料沉积。

[0029] 其他选择也是可能的。作为进一步的实例,材料生长阶段中的第一期与第二期的任一个或两个可随衬底温度改变来实施。举例而言,当衬底温度从初始温度(如室温)升高至第一期较高的截止温度(同样,低于约 500°C 的温度)时,可实施材料生长阶段的第一期。此外,一旦衬底温度升高且度过第二期较低的截止温度(同样,高于约 800°C 的温度)时,可实施材料生长阶段的第二期。在这些实例当中,不一定需要保持第一期与第二期期间的衬底温度。

[0030] 此外,可选择溅射靶 20 以将所期望的材料沉积至衬底 18 上。例如,可能需要在特定的衬底上生长氮化铝 (AlN) 薄膜,可以选择适当的溅射靶 20。另外,可以选择特定的衬底 18,例如蓝宝石或硅。

[0031] 也可控制 PVD 溅射系统 10 的其他操作参数。例如,可根据特定的应用而选择由供

应系统 22 提供的气体。氩气和氮气通常用于 PVD 系统中,本发明也可使用这些气体。这些气体的流量比的选择在本领域一般技术人员的能力范围内,且可选择所述流量比,使得在材料沉积阶段的第一期与第二期都保持在恒定的比率。此外,可选择沉积室 12 内的压力,且其选择也在本领域一般技术人员的能力范围内。例如,可以在材料生长阶段的第一期与第二期期间保持约为 2mT 的压力。此外,也可控制提供至溅射靶 20 的电力的电性特征。例如,可提供 2kW, 150kHz 的电力至溅射靶 20,以产生 1.5 微秒的脉冲,且可在材料生长阶段的第一期与第二期期间保持这些电性特征。当然,可以根据特定的应用而选择和调整这些操作参数。

[0032] 根据本发明的概念所形成的薄膜可有利地作为底层衬底和沉积在缓冲层上的附加膜层之间的缓冲层。

[0033] 不希望受限于任何特定理论,申请人认为在材料生长阶段的第一期期间沉积在衬底 18 上的薄膜层 30 为非晶形态,其在低应力状态下较好地附着至底层衬底 18。申请人也认为当在第二期期间在较高的温度下沉积其他材料时,所得到的薄膜 32 是磊晶形态,能提供做为缓冲层所需的品质。

[0034] 图 4A 的图表显示测量的晶圆的膜应力与例如本文描述的工艺的第一期中生长的膜的厚度之间的关系。此图中所示的测量值由用于在通过所描述的工艺沉积之前和之后测量晶圆弯曲的激光测量工具所产生。蓝宝石的应力应变公式以 GPa 计算应力值。应注意应力值的零点在图中的顶部,且应力随着所绘曲线的斜率上升而减小。当第一期沉积的厚度从 0 增加至大致 40 埃时,应力减小,但当厚度接近且超过约 60 埃时,应力的减小速率接近零,表示第一期膜生长可能在小于约 90 埃的厚度具有最大优势。更详细而言,第一期中小于 50 埃的生长目前被认为是最佳的应力减小窗口,如图中所绘。

[0035] 图 4B 和 4C 绘示由本文描述的工艺所产生的膜的 X 射线衍射数据与第一期厚度之间的关系。FWHM(单位:角秒)根据衍射峰值的宽度测量结晶膜的感测度。在图 4B 的图中,绘制 103 峰值宽度且其针对 0-90 埃的第一期厚度范围,介于 850-1650FWHM(角秒)的范围内。在图 4C 中,针对左侧轴绘制 002 峰值宽度且其介于 200-400FWHM(角秒)的范围内。这些测量为“半峰全宽”,且当特定的晶体特征的衍射峰值更宽且不尖时具有较高的值,表明更多的晶体缺陷,并且当特定的晶体特征的衍射峰值界定的窄且尖时具有较低的值,表明较少的晶体缺陷。通常,130 峰的较低值代表尖锐窄峰,为 AlN 晶体生长的六重对称指标,且因此为磊晶薄膜生长的指标。如图所示,103 峰/边缘缺陷速率在第一期厚度为约 30-40 埃时达到最小值,且在大于约 40 埃时大幅地增加,而 002 峰/螺旋缺陷速率在第一期厚度为最高约 40 埃的范围减小。这两个测量值指示最佳的低缺陷率可在上文所述范围中间的第一期厚度为 50 埃下达到。因此,第一期生长厚度的最佳窗口已标注在图中。

[0036] 关于本发明的多期工艺制造的膜的质量,还有更进一步的证据。图 5A 为产生自现有工艺的在蓝宝石上的 PVD 所产生的 AlN 层的 TEM 影像,在蓝宝石-AlN 介面处呈现出中断的波纹图案,这是为 AlN 晶格中的缺陷造成的,特别在 AlN-蓝宝石介面附近可以看到。图 5B 为根据本发明的多期生长工艺而制备的在蓝宝石上的 PVD 产生的 AlN 层的 TEM 影像,在蓝宝石 AlN 介面处呈现出较少的中断波纹图案。为了比较,图 5C 为只使用第一期所制备的在蓝宝石上的 PVD 产生的 AlN 层的 TEM 影像。在此种情况下,没有观察到 AlN 的磊晶生长。

[0037] 虽然已通过本发明特定实施方案的描述说明了本发明,且尽管已相当详细地阐述

了实施方案。但并不意在限制或以任何方式将随附的权利要求的范围限制于这些细节。本文所讨论的各种特征可单独地或以任何方式组合。其他的优点或修改对于本领域技术人员来说是显而易见的。因此,本发明广义来说不限于具体的细节、代表性设备和方法以及所示与描述的实例。因此,在不脱离本发明的精神和范围内可背离这些细节。



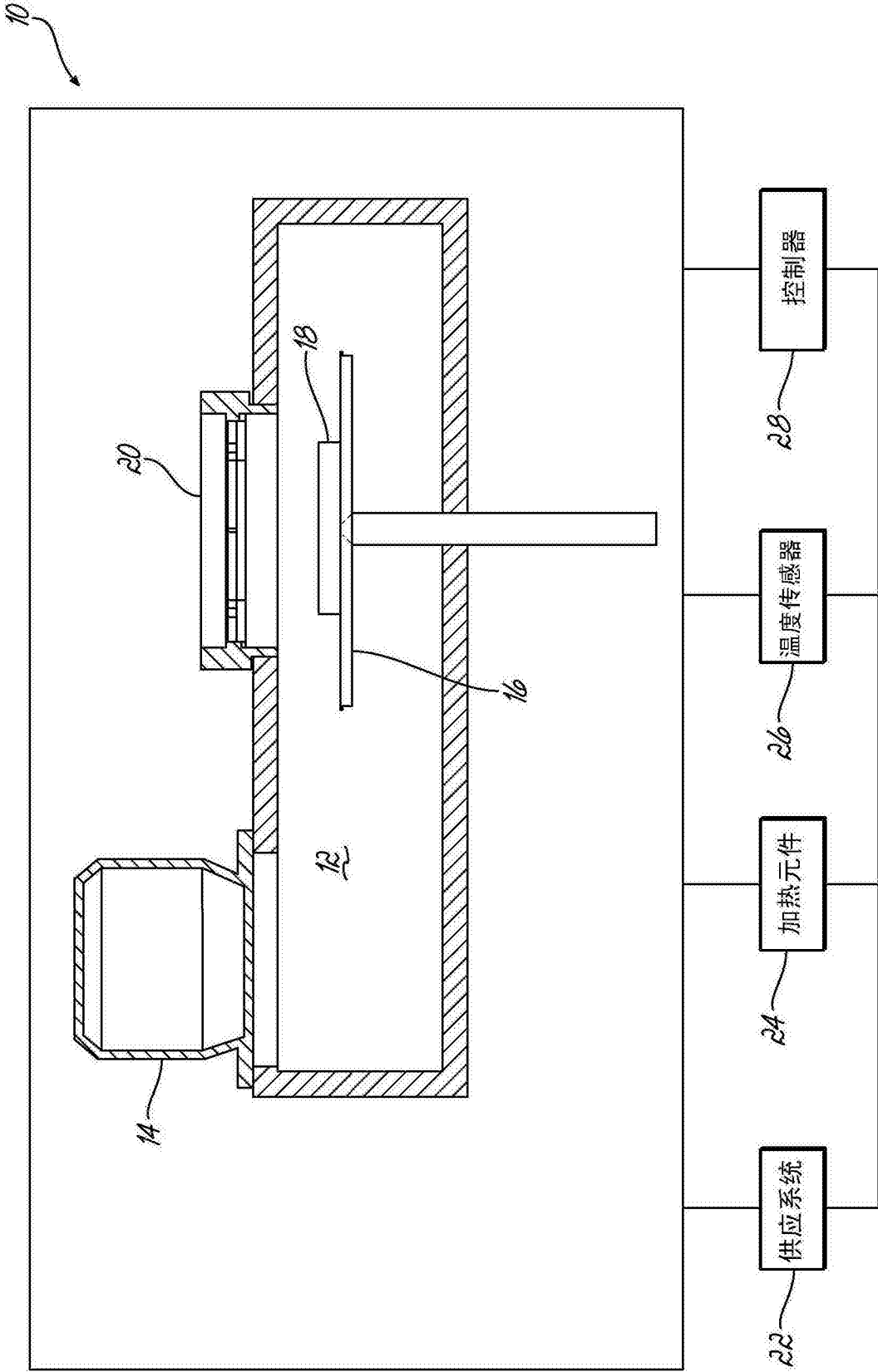


图 1

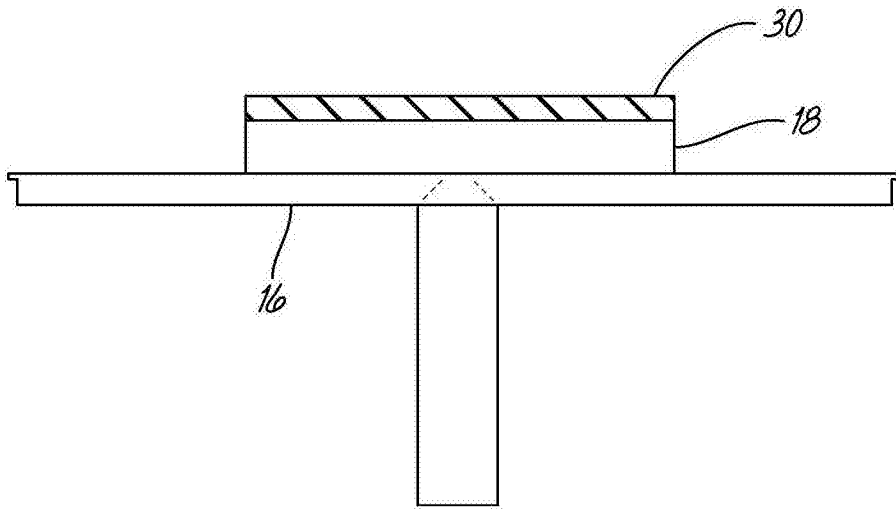


图 2

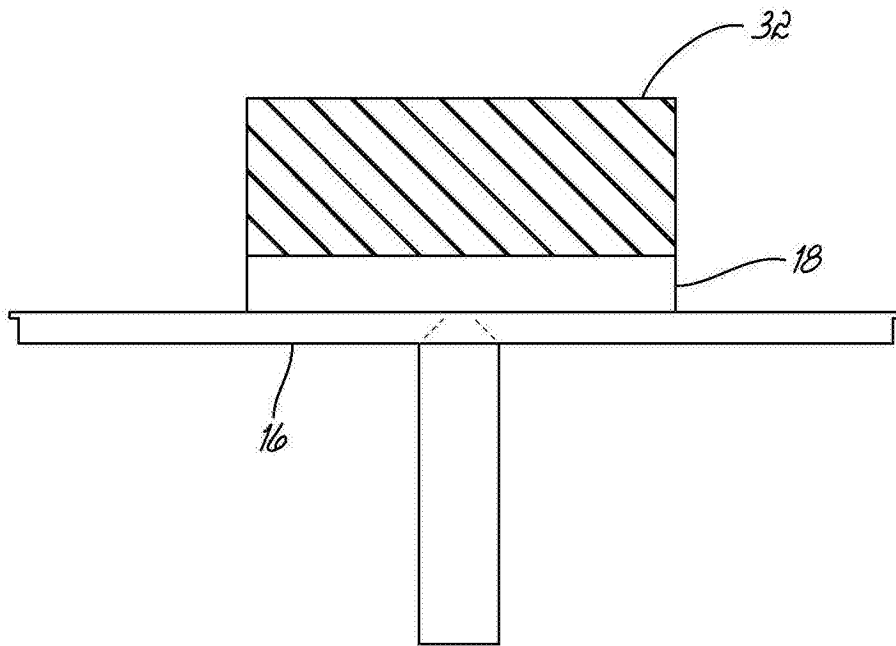


图 3

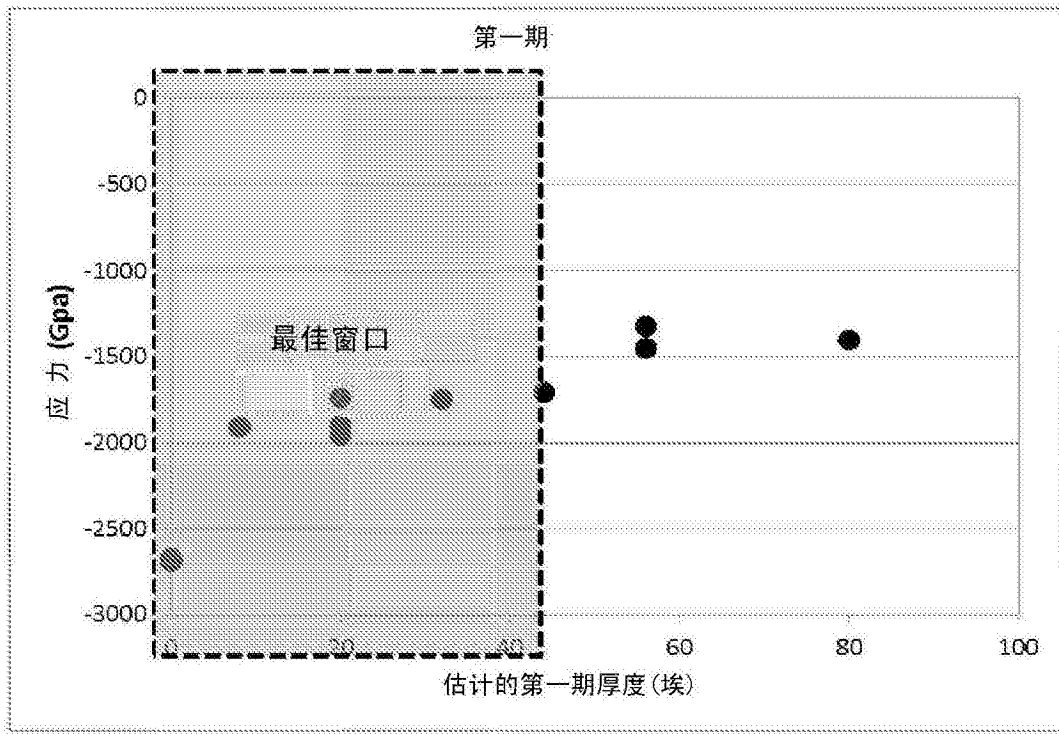


图 4A

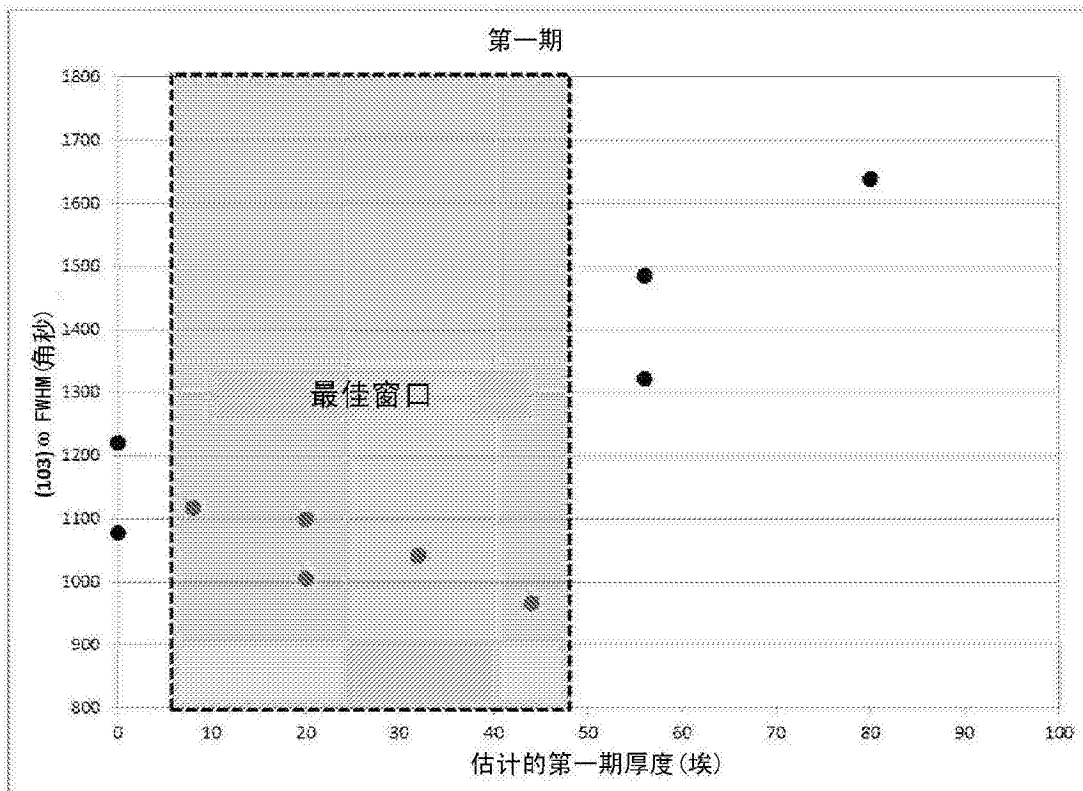


图 4B

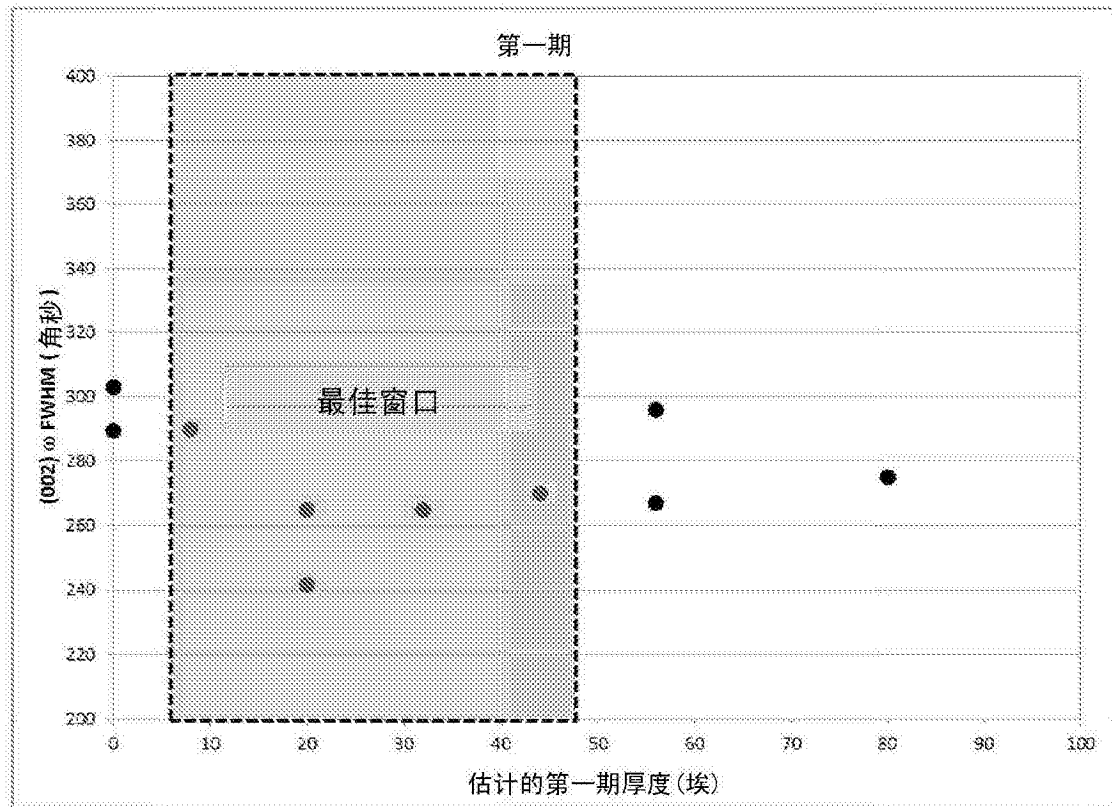


图 4C

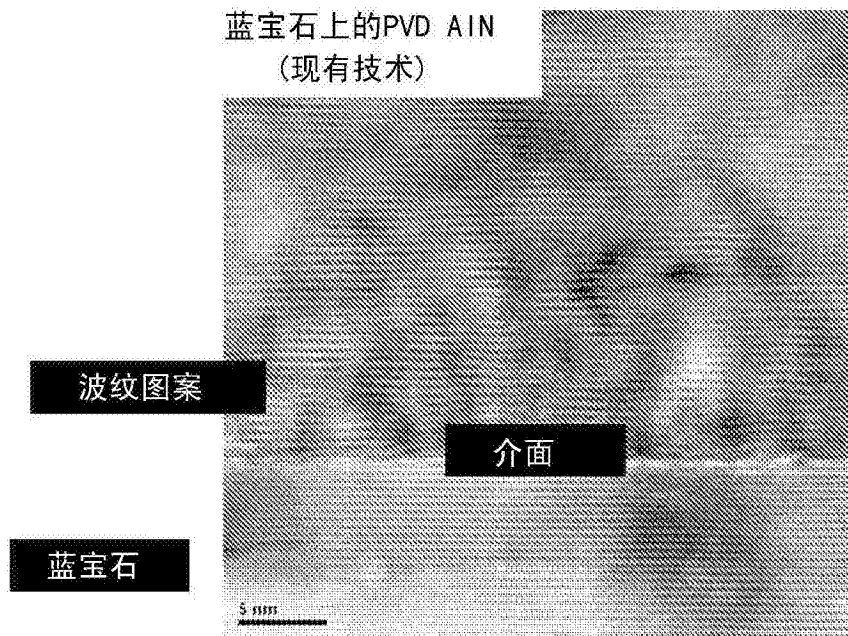


图 5A

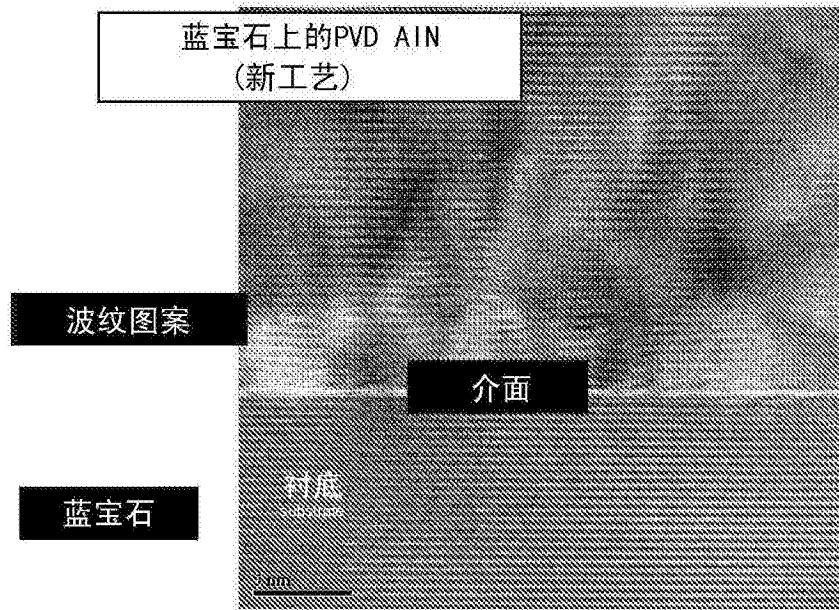


图 5B

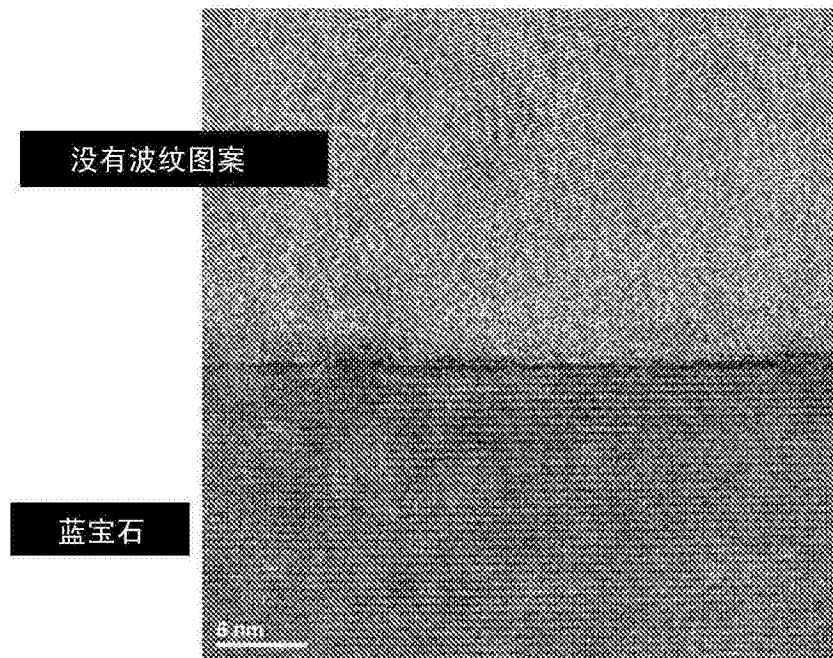


图 5C