

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
H01L 21/00
H01L 33/00
C30B 25/02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02108126.3

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1219314C

[22] 申请日 2002.3.27 [21] 申请号 02108126.3
[30] 优先权
[32] 2001. 3. 27 [33] JP [31] 090148/2001
[32] 2001. 10. 1 [33] JP [31] 305055/2001
[32] 2002. 3. 8 [33] JP [31] 064345/2002
[71] 专利权人 日本电气株式会社
地址 日本东京
共同专利权人 日立电线株式会社
[72] 发明人 碓井彰 柴田真佐知 大岛祐一
审查员 王 燕

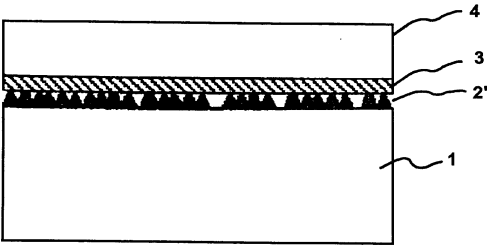
[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司
代理人 穆德骏 方 挺

权利要求书 6 页 说明书 30 页 附图 14 页

[54] 发明名称 III族氮化物制造的半导体衬底及其
制造工艺

[57] 摘要

为了提供具有低缺陷密度并且弯曲小的 III 族氮化物形成的半导体衬底，本发明提供的工艺包括这样的步骤：在蓝宝石衬底(1)的 C 面((0001)面)上形成 GaN 层(2)；在其上形成钛膜(3)；在含氢气或含氢混合气体的气体环境中热处理衬底以在 GaN 层(2)中形成空隙；然后在 GaN 层(2')上形成 GaN 层(4)。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺，包括如下步骤：

5 在基础衬底上形成含铂的金属膜，该基础衬底具有形成在基础材料上的 III 族氮化物第一半导体层，或该基础衬底包括 III 族氮化物第一半导体层，

 在空气的气体环境中对所述基础衬底进行热处理，以在所述 III 族氮化物第一半导体层中形成空隙，和

10 在所述金属膜上形成 III 族氮化物第二半导体层。

2. 一种用于制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺，包括如下步骤：

 在基础衬底上形成含钪、钇、钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼、
15 钨、铼、铁、钉、钨、钴、铈、铈、镍、钨、钼、铜、铂、或金的金属膜，该基础衬底具有形成在基础材料上的 III 族氮化物第一半导体层，或该基础衬底包括 III 族氮化物第一半导体层，

 在含有氢气或含氢化合物气体的气体环境中热处理所述基础衬底，以在所述 III 族氮化物第一半导体层中形成空隙，和

20 在所述金属膜上形成 III 族氮化物第二半导体层。

3. 一种用于制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺，包括如下步骤：

 在基础衬底上形成含钪、钇、钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼、
25 钨、铼、铁、钉、钨、钴、铈、铈、镍、钨、钼、铜、铂、或金的金属膜，该基础衬底具有形成在基础材料上的 III 族氮化物第一半导体层，或该基础衬底包括 III 族氮化物第一半导体层，

 在含有氢气或氢化合物气体的气体环境中热处理所述衬底，并在含有氮气的气体环境中进一步热处理，以在该 III 族氮化物第一半导体层中形成空隙，和

30

在所述金属膜上形成 III 族氮化物第二半导体层。

4. 一种用于制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺，包括如下步骤：

5 在基础衬底上形成含铈、铈、钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、镨、铁、钨、钼、钴、铈、铈、镍、钨、锰、铜、铂、或金的金属膜，该基础衬底具有形成在基础材料上的 III 族氮化物第一半导体层，或该基础衬底包括 III 族氮化物第一半导体层，

10 底，以将所述金属膜的表面转化为该金属的氮化物，

在含有氢气或含氢化合物气体的气体环境中热处理所述基础衬底，在所述 III 族氮化物第一半导体层中形成空隙，和

在由所述金属膜转化形成的所述氮化物表面上形成 III 族氮化物第二半导体层。

15

5. 一种用于制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺, 包括如下步骤:

在基础衬底上形成含钪、钇、铈、镨、钆、钷、铈、铉、铊、铋、铌、钽、钨、铼、铁、钒、钼、钴、镍、铟、锡、铜、铂、或金的金属膜，该基础衬底具有形成在基础材料上的 III 族氮化物第一半导体层，或该基础衬底包括 III 族氮化物第一半导体层，

在含有氮气或含氮化合物气体以及氢气或含氢化合物气体的气体环境中热处理所述基础衬底，在所述 III 族氮化物第一半导体层中形成空隙，并且同时将所述金属膜的表面转化为该金属的氮化物，和

25 在由所述金属膜转化形成的所述氮化物表面上形成 III 族氮化物第二半导体层。

6. 根据权利要求 5 所述的制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺, 其中, 所述 III 族氮化物第一半导体层的厚度不小于 10nm, 但不大于 $5\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求 6 所述的制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺，其中，作为热处理的结果，在金属膜或金属氮化物膜中形成细小的孔。

5

8. 根据权利要求 6 所述的制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺，其中，所述 III 族氮化物第一半导体层中空隙所占的体积百分比不小于 20%，但不大于 90%。

10

9. 根据权利要求 6 所述的制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺，其中，所述金属膜包含：钛、镍、钽或钨。

15

10. 根据权利要求 6 所述的制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺，其中，还包括在形成所述 III 族氮化物第二半导体层之后，腐蚀掉所述金属膜或金属氮化物膜以剥离所述基础衬底的步骤。

20

11. 根据权利要求 6 所述的制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺，其中，还包括在形成所述 III 族氮化物第二半导体层之后去掉所述基础衬底的步骤。

25

12. 根据权利要求 6 所述的制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺，其中，还包括在形成所述 III 族氮化物第二半导体层之后，在所述 III 族氮化物第一半导体层中施加应力以用机械方式剥离所述基础衬底的步骤。

30

13. 根据权利要求 6 所述的制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺，其中，所述形成 III 族氮化物第二半导体层的步骤是如下步骤：在衬底表面上形成具有开口的掩模，然后在所述开口和所述掩模上外延生长 III 族氮化物半导体层。

14. 根据权利要求 6 所述的制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺，其中，所述 III 族氮化物第二半导体层的厚度为 $1\mu\text{m}$ 或更厚。

5 15. 根据权利要求 6 所述的制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺，其中，所述 III 族氮化物第一和第二半导体层是独立地由 GaN、AlGaN、InGaN 或 InAlGaN 制成的。

10 16. 根据权利要求 6 所述的制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺，其中，所述基础材料是蓝宝石衬底。

15 17. 根据权利要求 16 所述的制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺，其中，晶体生长面是从所述蓝宝石衬底的 (0 0 0 1) 面或 (1 -1 0 0) 面选择的。

20 18. 根据权利要求 6 所述的制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺，其中，在所述 III 族氮化物第一半导体层中进行所述热处理以形成空隙的步骤是在不低于 700°C 但不高于 1400°C 的温度下进行的。

25 19. 根据权利要求 6 所述的制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺，其中，所述形成 III 族氮化物第二半导体层的步骤是在所述 III 族氮化物第一半导体层中进行所述热处理以形成空隙的步骤之后，在不从执行所述热处理的设备中取出基础衬底的情况下接着执行的。

30 20. 根据权利要求 6 所述的制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺，其中，用氢气和惰性气体的混合气体作为载气进行晶体生长，来执行所述形成 III 族氮化物第二半导体层的步骤。

导体衬底可通过去除权利要求 22 所述的带有基础衬底的半导体衬底上的所述基础衬底而获得。

III 族氮化物制造的半导体衬底及其制造工艺

5 技术领域

本发明涉及基于氮化化合物的半导体晶体衬底及其制造工艺。

背景技术

10 基于氮化镓的化合物半导体例如氮化镓 (GaN)、氮化铟镓 (InGaN) 和氮化铝镓 (GaAlN) 等作为蓝色发光二极管 (LED) 和激光二极管 (LD) 所用的聚光材料。此外, 用于电子器件的基于 GaN 的化合物半导体的应用开发已经开始, 其中利用了它们的高热阻特性和对环境的友善性。

15 基于 GaN 的化合物半导体大块晶体生长是困难的; 因此, 能够适合于实际使用的 GaN 衬底还没有得到。目前广为使用的用于 GaN 生长的衬底是蓝宝石, 通过金属有机物汽相外延 (MOVPE) 等技术在单晶蓝宝石衬底上外延生长 GaN 的方法已广泛使用。

20 因为蓝宝石衬底的晶格常数与 GaN 不同, 因此在蓝宝石衬底上不能直接生长连续的 GaN 单晶膜。因此, 已经提出了通过在蓝宝石衬底上低温生长的 AlN 或 GaN 的缓冲层来释放晶格应变、然后再在其上生长 GaN 的工艺 (日本专利未决公开 63-188983)。以低温生长的氮化物层作为缓冲层的使用使 GaN 的单晶外延生长已经能够进行。但是, 即使是这种方法也不能补偿衬底和晶体之间的晶格失配, 而且 GaN 膜具有大量的缺陷。这些大量的缺陷被认为是对以 GaN 为基的 LD 制造的干扰。近年来, 作为减少由蓝宝石和 GaN 之间晶格常数差异造成的缺陷的密度, 已经有关于各种关于晶体生长技术的报告, 诸如 ELO (应用物理报告 71 (18) 2638 (1997)), FIELO (Jpn. J. Appl. Phys. 日本应用物理期刊 38, L184(1999)), 以及 pendeo 外延 (MRS Internet

25

30

J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G3.38(1999)) 等。并且已经得到了具有相当高的晶体质量的 GaN 外延晶片。

5 尽管用诸如 ELO 和 FIELO 等方法已经能够生长出缺陷密度较低的单晶 GaN 层, 上述的外延型晶片仍然有由于蓝宝石和 GaN 之间的热膨胀系数或晶格常数的差异造成的衬底的弯曲问题。如果衬底弯曲, 则不仅衬底在处理过程中容易断开, 而且当掩模图形在光刻步骤中被印制在衬底上时该图像也不能均匀地聚焦投影在衬底的表面上, 这样就会降低器件生产的产出率。因此, 非常需要开发出一种具有低缺陷密度的无弯曲的 GaN 外延衬底。此外, 尽管低缺陷密度的无弯曲的 GaN 块衬底是最理想的, 但是大块 GaN 晶体的制造是非常困难的, 从而还不能得到可以适应于实际使用的晶体。最近, 提出了一种采用 HVPE (氢化物汽相处延) 方法等以在衬底上异质外延生长厚 GaN 膜、然后去除衬底来制造独立式 GaN 衬底的方法。在该方法中, 用于利用

10 腐蚀来将 GaN 生长同蓝宝石衬底分开的技术还未开发出来。尽管已经尝试用抛光法来以机械方式去除蓝宝石衬底的方法, 但还未投入实际应用, 这是因为衬底的弯曲在抛光步骤中加重, 从而衬底容易发生断裂。在日本应用物理文摘第 38 卷 (1999) Pt. 2, No. 3A 中, 报告了一种先用 HVPE 方法生长厚 GaN 层、然后照射激光脉冲以仅将 GaN 层剥离的方法。但是, 这种方法也有容易引起衬底断裂的问题。作为使用可以容易地去除衬底的方法, 日本专利未决公开 2000-012900 公开了一种用于使用 HVPE 方法在 GaAs 衬底上生长厚 GaN、然后去除 GaAs 衬底的方法。尽管大尺寸的 GaN 衬底可以用这种方法以较高的产率生产, 其问题在于在 GaN 晶体生长过程中 GaAs 衬底分解, 而 As 混入

15 GaN 中作为杂质。为了减少外延生长 GaN 的缺陷, 尽管象上述 FIELO 中使用构图的掩模的选择生长是有效的, 并且这种技术在日本专利未决公开 10-312971 (1998) 等中公开过, 该方法还不能用于独立 GaN 衬底的制造, 因为还没有能够容易地分离衬底的技术。

30 发明内容

体层中形成空隙，和

在所述金属膜上形成 III 族氮化物第二半导体层。

5 另外根据本发明，提供了一种用于制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺，包括如下步骤：

在基础衬底上形成含钪、钇、钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、镨、铁、钽、钼、钴、铈、铈、镍、钡、锰、铜、铂、或金的金属膜，该基础衬底具有形成在基础材料上的 III 族氮化物第一半导体层，或该基础衬底包括 III 族氮化物第一半导体层，

10 在含有氮气或含氮化合物气体的气体环境中热处理所述基础衬底，以将所述金属膜的表面转化为该金属的氮化物，

在含有氢气或含氢化合物气体的气体环境中热处理所述基础衬底，在所述 III 族氮化物第一半导体层中形成空隙，和

15 在由所述金属膜转化形成的所述氮化物表面上形成 III 族氮化物第二半导体层。

另外根据本发明，提供了一种用于制造由 III 族氮化物形成的半导体衬底的工艺，包括如下步骤：

20 在基础衬底上形成含钪、钇、钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、镨、铁、钽、钼、钴、铈、铈、镍、钡、锰、铜、铂、或金的金属膜，该基础衬底具有形成在基础材料上的 III 族氮化物第一半导体层，或该基础衬底包括 III 族氮化物第一半导体层，

25 在含有氮气或含氮化合物气体以及氢气或含氢化合物气体的气体环境中热处理所述基础衬底，在所述 III 族氮化物第一半导体层中形成空隙，并且同时将所述金属膜的表面转化为该金属的氮化物，和

在由所述金属膜转化形成的所述氮化物表面上形成 III 族氮化物第二半导体层。

30 另外根据本发明，提供了一种由 III 族氮化物形成的半导体衬底，包括：

基础衬底，该基础衬底具有形成在基础材料上的 III 族氮化物第一半导体层，或该基础衬底包括 III 族氮化物第一半导体层，和在所述基础衬底上形成的 III 族氮化物第二半导体层，

5 其中在所述 III 族氮化物第一半导体层与所述 III 族氮化物第二半导体层之间插入含钪、钇、钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、镨、铁、钕、钐、钴、铈、铈、镍、钡、锰、铜、铂、或金的金属膜或该金属膜的金属氮化物膜，并且在所述 III 族氮化物第一半导体层中形成有空隙。

10 另外根据本发明，提供了一种由 III 族氮化物形成的半导体衬底，其特征在于：

所述半导体衬底包含不带有任何基础衬底的 III 族氮化物半导体层，该半导体衬底可通过前一项技术方案所述的带有基础衬底的半导体衬底上的所述基础衬底而获得。

15

在根据本发明的制造工艺中，可以采用通过热处理在金属膜或金属氮化物膜中形成有细小的孔的构成。

20 因为本发明采用了这样的结构，其中 III 族氮化物的半导体层层叠在具有空隙的层的表面上，本发明具有如下效果：

首先，可以得到具有低缺陷密度和高晶体质量的 III 族氮化物的半导体衬底。这是因为，具有空隙的层作为释放应变的层，从而将缓解由于基础衬底和 III 族氮化物第二半导体层之间晶格常数或热膨胀系数的差异造成的应变。

25

其次，可以显著减少所得到的半导体衬底的弯曲，从而可以改善在器件处理中光刻步骤的产出率。这是因为具有空隙的层作为释放应变的层，从而将缓解由于基础衬底和 III 族氮化物第二半导体层之间晶格常数或热膨胀系数的差异造成的应变。

30

第三，因为可以容易地去掉基础衬底，可以容易地得到没有断裂和故障的良好成型的 GaN 单晶独立衬底。这是因为，在基础衬底和 III

族氮化物第二半导体层之间插入了具有空隙的层、从而基础衬底可以容易地通过化学药剂、机械冲击等方法去除。

5 作为在具有空隙的层上形成 GaN 层的方法，日本专利未决公开 2000-277435 公开了一种方法。在该方法中，形成有抗表面活性剂区（保留着 Si 的部分），在该区域上生长基于 GaN 的半导体，同时留下空腔以减少错位密度。相反，在本发明，密集而均匀地形成了更细小的空隙。通过形成这种空隙，因为应变释放效果更为显著、并且化学药剂更容易渗透，所以也更容易去掉基础衬底。

10

尽管可以选择各种方法来在 III 族氮化物半导体层中形成空隙，但优选采用上述将金属膜形成于 III 族氮化物第一半导体层之上然后在含氢气或含氢化合物气体中对该衬底进行热处理的方法。此外，也可以在含氮气、氧气或氮气和氧气混合物的气体环境中热处理上述衬底。通过这种热处理，III 族氮化物第一半导体层分解，而其组成元素如氮等将挥发，由此在该层中形成空隙。根据该方法，可以在良好的控制下形成具有能够充分缓解应变的结构的多孔渗透层。特别是，对热处理条件选择的充分性使得在良好的控制下实现理想的空隙百分比。

20

附图说明

图 1 是显示根据本发明的半导体衬底的剖视图。

图 2 是显示制造根据本发明的半导体衬底的工艺步骤的剖视图。

图 3 是显示制造根据本发明的半导体衬底的工艺步骤的剖视图。

25 图 4 是显示制造根据本发明的半导体衬底的工艺步骤的剖视图。

图 5 是显示制造根据本发明的半导体衬底的工艺步骤的剖视图。

图 6 是显示制造半导体衬底的工艺步骤的剖视图。

图 7 是显示根据本发明的半导体衬底剖视图的照片，是通过 SEM 观察方法得到的。

30 图 8 是显示根据本发明的通过示例性工艺可得到的衬底的 X 射线

衍射测量结果图。

图 9 是显示根据本发明的通过示例性工艺可得到的另一衬底的 X 射线衍射测量结果图。

5 图 10 是显示根据本发明的通过例 9 的工艺可得到的 TiN 顶层的表面形态的 SEM 观察的照片。

图 11 是显示根据本发明的通过例 9 的工艺可得到的基础衬底部分的 SEM 观察的照片。

图 12 是显示制造根据本发明的半导体衬底的工艺步骤的剖视图。

10 图 13 是显示制造根据本发明的半导体衬底的工艺步骤的剖视图。

图 14 是显示制造根据本发明的半导体衬底的工艺步骤的剖视图。

15 图 15 是显示独立 GaN 衬底的荧光显微观察的照片，该独立 GaN 衬底是根据本发明通过含有氮气的 2%氢气混合物作为载气进行晶体生长所得到的。

图 16 是显示独立 GaN 衬底的荧光显微观察的照片，该独立 GaN 衬底是根据本发明通过含有氮气的 10%氢气混合物作为载气进行晶体生长所得到的。

20 图 17 是显示对独立 GaN 衬底以 X 射线衍射摆动曲线测量观察到的半最大值处的全宽 (FWHM) 和曲率半径荧光显微观察的照片，其是相对于在根据本发明的工艺中采用作为载气的混合物的含氢比率来绘制的。

25 具体实施方式

本发明的发明人发现，当在 III 族氮化物的半导体层上层叠特定的材料，如钛、镍、钽、钨等，然后在含有氢的气体环境中进行热处理时，则在 III 族氮化物的半导体层中形成空隙。此外，本发明人发现，如果钛膜表面转化为其氮化物，则可以在其上外延生长 III 族氮化物的半导体的单晶体。

30

因为如果诸如钛之类的金属膜暴露于生长 III 族氮化物的第二半导体层的气体环境中，其表面将被氮化，所以不需要采用特殊的氮化步骤；但是，最好单独地提供这一步骤，以控制氮化的程度，从而提高 III 族氮化物的第二半导体层的复制能力。还有，可以在形成空隙的步骤中在热处理环境下引入氮气或含氮原子的化合物以及氢气来形成空隙的同时，将钛转换为其氮化物。具有空隙的 III 族氮化物的第一半导体层具有减轻由晶格常数的差异、特别是在蓝宝石和 III 族氮化物的第一半导体层之间的热膨胀系数不同所造成的应变的效果，从而可以减少缺陷密度并且制造几乎没有弯曲的 III 族氮化物的半导体衬底。另外，金属（如钛）膜有助于在 III 族氮化物的第一半导体层下的空隙的形成，同时，还起到作为在外延生长具有优良晶体质量的 III 族氮化物的第二半导体层时的缓冲层的作用。

作为淀积金属膜的方法，汽相淀积、溅射、各种 CVD 技术等等都可以使用。优选金属膜或氮化的金属膜具有平坦的表面，并覆盖基础衬底的整个表面；但是，即使该膜有很小的孔，可以生长在其上生长的 III 族氮化物的第二半导体层以覆盖这些孔。为了在生长 III 族氮化物半导体层时减少缺陷密度，更好的是以均匀溅射方式在金属膜或氮化金属膜上形成小孔。孔的生成可以通过金属膜的厚度、在蓝宝石衬底上的 III 族氮化物半导体层的厚度、或热处理的条件来控制。例如，优选在不低于 700℃但不高于 1400℃的温度下进行热处理，以将金属膜氮化，并且形成基本上均匀的孔。如果温度低于 700℃，则氮化反应不能充分地发生，因而不能形成基本均匀的孔。如果温度高于 1400℃，则单晶氮化镓层的热分解将会过度地发生，从而金属氮化膜会发生剥落。优选在含有氮气或含氮化合物气体的气体环境中进行将金属膜氮化和形成基本均匀的孔的热处理。其原因在于，尽管金属膜的氮化仅通过与 GaN 反应发生，不使用这些气体的热处理有时会造成金属氮化膜的碎片，或使 GaN 分解形成的金属 Ga 留在金属氮化膜的表面上。

作为本发明的生长 III 族氮化物半导体的方法，可以使用各种方法，包括 MOVCD（金属-有机汽相生长）方法、以及 MBE（molecular beam epitaxy 分子束外延）、HVPE（氢化物汽相外延）等。为了生长
5 III 族氮化物半导体膜的厚度以得到独立的 III 族氮化物半导体衬底，HVPE 是优选的。这是因为其晶体生长率非常高，以致于可以容易地得到厚膜，并且其它方法如 MOCVD、或两种或更多种的方法的组合都可以使用；例如可以通过 MOCVD 方法生长 III 族氮化物半导体层达到一定的厚度，然后可以使用 HVPE 方法生长厚的 III 族氮化物半
10 导体层。用于选择生长的掩模的材料可以是任何材料，只要 III 族氮化物半导体的晶体不易于在其上生长即可，例如可以使用 SiO_2 或 SiN_x 。

根据本发明的 III 族氮化物的第二半导体层可以用氢和惰性气体的混合气体作为载气来形成。惰性气体可包括如下至少一种： N_2 、He、
15 Ne、Ar、Kr、Xe、Rn。

当诸如 N_2 之类的惰性气体被用作载气时，可以维持 III 族氮化物的第一半导体层中形成的空隙，但是 III 族氮化物的第二半导体层的晶体质量将变差，其内部的应变将增加，导致断裂更多地发生，这使得难以得到独立的大块晶体。另一方面，当氢气被用作载气时，III 族
20 氮化物的第二半导体层的晶体质量将是好的。但是，当只使用氢时，在 III 族氮化物的第一半导体层中形成的空隙会有可能被在第二层生长的初始阶段生长的 III 族氮化物填充，因而这种容易地从基础衬底分离的效果在某些情况下可能不会充分地实现。
25

图 17 显示了绘制 X 射线衍射摆动曲线（XRD）的半最大值处的全宽（FWHM）（其是对晶体质量的很好的表示）以及独立衬底的曲率半径（其是对晶体中应变的很好表示）相对于用于制备 III 族氮化
30 物的第二半导体层的载气的混合物的含氢比率（体积百分比）的典型

关系。从该图中，当在载气中不包含氢气时（即含氢比设为 0%时），可以看出 XRD 的 FWHM 较大，并且其曲率半径与含氢的情况相比较小。换言之，当氢未包含在载气中时，晶体质量差，这会导致在晶体中产生应变的概率高。当载气中选择氢的比率增加时，观察到 XRD 的 FWHM 减小，并且得到曲率半径的增加。按照这种方式，即载气中包含氢，可以将 III 族氮化物第二半导体层的晶体质量提高到良好的水平，并且减小晶体中的应变。特别是，发现当载气中混合的氢的比率被选择为不少于 5%时，晶体质量被改善，曲率半径增加，从而可以得到在实际当中良好的独立 GaN 衬底。

因此，可以优选载气中混合的氢的体积比率选择为不少于 5%，更优选的是不少于 10%，这是 XRD 的 FWHM 近似为常数的临界点。另一方面，如果载气中混合的氢的比率过高，则在 III 族氮化物的第一半导体层中形成的几乎所有空隙都消失，这会影响基础衬底分离的容易程度。因此，在载气中混合的氢的比率被选择为不多于 70%的体积，更优选的是不多于 50%。

此外，当 III 族氮化物的第二半导体层形成时，诸如 N_2 之类的惰性气体可以用作在生长初始阶段的载气，然后随后该载气可以改换为氢以生长具有优良晶体质量的层。

在本发明中，各种基础材料都可以使用。例如异质材料的衬底，诸如蓝宝石、硅、SiC、Langasite ($La_3Ga_5SiO_{14}$)，Al 和 GaAs，或由 III 族氮化物半导体构成的衬底，如 GaN、AlN 和 AlGaIn。当使用蓝宝石时，可以从例如 (0 0 0 1) 面或 (1 -1 0 0) 面选择晶体生长的表面。当使用 (0 0 0 1) 面时，如果属于六边形晶系，则层叠的 GaN 层、金属层和氮化金属层的每个层可以朝向 [0 0 0 1] 轴方向；如果是立方晶系，则朝向 [1 1 1] 轴，最后，在顶部的 GaN 外延生长层可以是具有 C 面的单晶。在这种情况下，尽管偏离角 (off angle) 是可接受的，优选与 C 轴的偏离角在 1° 以内。其将几乎不影响金属膜的朝向，并

且有时 GaN 的单晶可能难以在最外侧的面上生长。另外当使用蓝宝石的面 (1 -1 0 0) 时, 优选与该轴的偏离角在 1° 以内。

本发明中使用的基础衬底是:

- 5 (i) 包含形成在上述基础材料上的 III 族氮化物第一半导体层的衬底, 或
- (ii) 包含 III 族氮化物的第一半导体层的衬底。
- (i) 的特定例子包括形成在异质材料的衬底上的 GaN 单晶硅膜, 诸如蓝宝石, 可选择通过低温生长 GaN 缓冲层。另一方面, (ii) 的
- 10 特定例子包括独立的 GaN 衬底和独立的 AlGaN 衬底。本发明的特征是提供 III 族氮化物的第一半导体层中的空隙, 并且优选在基础衬底的晶体生长表面附近形成这些空隙。换言之, 在 (i) 的基础衬底中, 优选在 III 族氮化物的第一半导体层中形成空隙; 优选在 (ii) 的基础衬底中在 III 族氮化物的第一半导体层中用于晶体生长的表面附近形成
- 15 空隙。

在本发明中, 尽管 III 族氮化物的第一半导体层可以是各种半导体层之一, 优选由 GaN、AlGaN、InGaN、InAlGaN 形成半导体层。通过选择这类材料, 可以在层中充分地形成空隙, 可以很好地控制空隙的百分比, 从而由此提高制造的稳定性。

20

在本发明中, 尽管 III 族氮化物的第一半导体层的厚度可以根据工艺的具体情况进行选择, 优选其为不小于 10nm 和不大于 5 μm, 更优选的是不小于 20nm 和不大于 1 μm。通过这种选择, 具有空隙的结构可以以很好的控制性和重复性来形成。如果其厚度过薄, 空隙百分比的控制难以在形成空隙的步骤中得到控制。如果其厚度过大, 则可能难以形成均匀的空隙, 并且因此使得在衬底表面应变的缓解效果变得不均匀。

25

30 优选在本发明中使用的金属膜满足如下要求:

(i) 金属膜传播基础衬底的朝向，并且 III 族氮化物半导体层可以以优选的方式在金属膜或金属氮化膜上外延生长。优选金属膜或金属氮化膜具有六边形或立方形的晶系；并且如果其为六边形晶系的，其可以朝向[0 0 0 1]轴方向；如果是立方晶系，则朝向[1 1 1]轴方向。

5 (ii) 金属膜或金属氮化膜的熔点或分解开始温度比用于生长 III 族氮化物的第二半导体层的温度更高，并且可以在生长温度下维持膜的形成。

(iii) 金属膜或金属氮化膜在 III 族氮化物的第二半导体层的生长温度时的蒸汽压力足够低, 并且在生长温度时没有升华作用发生。

10 (iv) 当处于在金属膜或金属氮化膜上生长 III 族氮化物的第二半导体层的温度时, 金属膜不与氮化物半导体反应, 或与起始材料气体和生长所在的气体环境的气体 (氨气、氢气等) 反应, 从而上述 C 轴的朝向不被干扰。

15 此外，优选要满足的要求如下：

(v) 金属膜具有接触反应的功能, 以加速下层的 III 族氮化物的第一半导体层的分解。

(vi) 金属膜或金属氮化膜所形成的晶格失配与 III 族氮化物半导体层的生长之比小。优选晶格失配的比率为 15% 或更小。

20 (vii) 在金属膜或金属氮化膜的线性热膨胀系数与 III 族氮化物第二半导体层的线性热膨胀系数之差小。

25 通过选择满足这些要求的金属膜，可以用优选方式有效地形成能够减轻应变和弯曲的空隙。满足这些要求的材料包括，例如优选为含钛、镍、钽或钨的金属膜；但是其它含钪、钇、锆、铪、钒、铌、铬、钼、铯、铁、钨、钽、钼、铈、铉、钡、锰、铜、铂、或金的材料也可以使用。如果它们可以满足上述的本质需要的话。

当形成金属膜、然后在含氢气或含氢化合物气体的气体环境中热
30 处理时，在金属膜中形成细孔，并且从 III 族氮化物的第一半导体层

通过这些孔发生蒸发，从而形成空隙。通过使用上述的材料，可以充分地形成这种孔，并且加速形成空隙。当从上述材料中选择含钛或镍的金属时，特别能够加速形成空隙。尽管其原因目前还不清楚，可以考虑是因为这些金属起到了加速 III 族氮化物半导体（特别是基于 GaN 的半导体）分解的催化剂作用的缘故。

金属膜的厚度优选为 $1\mu\text{m}$ 或更小，更优选地为 300nm 或更小，最好是 100nm 或更小。如果金属膜过厚，当金属膜被氮化时膜的表面会不平整，导致其上生长的 III 族氮化物的第二半导体层的缺陷，而且在最坏的情况下，会阻碍单晶的生长。尽管对金属膜的厚度下限没有严格的限制，一般其厚度例如应为 0.5nm 或更大一些。

在形成金属膜后，对衬底例如在含氢气或含氢化合物气体的气体环境中进行热处理，以在 III 族氮化物的第一半导体层形成空隙。通过这种热处理，III 族氮化物的第一半导体层的晶体结构被破坏，其组成元素如氮挥发，导致在层中形成空隙。根据这种方法，可以在精确的控制下形成具有空隙的层，从而充分地缓解应变。

从含氢气或含氢化合物气体的气体环境中选择处理环境。含氢化合物的气体是指在其分子中含有氢原子的化合物的气体，例如氨、肼、胺、盐酸、二氯甲硅烷。

优选用于处理的气体环境是含氢气的气体混合物，并且，优选采用例如氢气和氨气的混合气体。由此可以稳定地得到理想的空隙百分比。但是，不推荐使用主要含氨的气体。其原因在于，因为氨被用作生长 III 族氮化物的气体，如果在氨气体环境下进行处理，则从 III 族氮化物的第一半导体层挥发出的材料可能会与氨反应，其产物会再次粘附在金属膜上，从而导致在金属膜上生长 III 族氮化物的第二半导体层时产生有缺陷的膜。尽管优选采用氢和氨的混合气体，氨在气体中的混合比优选为占 95% 以下的体积。

用于形成空隙的热处理优选在低于 700℃ 的温度下进行。更优选是不低于 800℃。如果温度过低,则会降低形成空隙的效率,温度的上限可根据膜的材料充分地加以确定,在基于 GaN 的材料的情况下,优选温度不高于 1400℃。

如果用于氮化金属膜的热处理与用于形成空隙的热处理分别进行,则用于氮化金属膜的热处理优选在不低于 500℃ 的温度下进行。如果热处理温度过低,则对金属膜的氮化反应会不充分,并且 III 族氮化物的第二半导体层的生长有时会变得困难。

III 族氮化物的第一半导体层中空隙的体积百分比优选不小于 20%,但不大于 90%。如果空隙的百分比过低,缓解应变的效果会降低,并且有时还会得不到减小弯曲和缺陷密度的效果。如果空隙百分比过高,金属膜会在进行第二次氮化时部分地剥离,优选在不将衬底从用于上述热处理的设备中去除的情况下进行 III 族氮化物的第二半导体层的生长步骤。由此,可以保持衬底表面的清洁度,并且可以以良好的重复性来实现高纯度和几乎无缺陷的外延生长。

在本发明中,在金属膜上形成 III 族氮化物的第二半导体层的步骤可以是用于形成具有直接在金属膜上或通过其它层形成具有开口的掩模、并用该开口作为初始生长区生外延生长 III 族氮化物半导体层的步骤。在这种情况下,III 族氮化物半导体层是从作为起点的该掩模开口生长的,首先覆盖开口然后覆盖掩模,直到衬底的整个表面。作为这种生长方法,称为 ELO 的用于选择性横向生长的方法、或称为 FIELO 的用于与形成刻面结构相关的选择性掩模生长的方法都可以被采用。

在本发明中,在形成 III 族氮化物的第二半导体层之后,可以执行去除基础衬底的步骤。为了去除基础衬底,可以采用这样的方法:

对具有空隙的 III 族氮化物的第一半导体层施加应力，并用机械方法将基础衬底分开；或采用这种方法，即腐蚀金属膜或氮化金属膜以去掉基础衬底。

5 例子

下面将参考一些例子进一步说明本发明，在这些例子中，混合气体的混合比是根据流速（按体积）来确定的。

例 1

10 图 1 示出了通过本发明得到的半导体衬底结构，图 2 示出了其制造工艺的剖视图。通过用 TMG（trimethyl gallium 三甲基镓）和 NH_3 作为起始材料的 MOCVD 方法，在具有 2 英寸直径的单晶蓝宝石衬底 1 的 C 面（ $(0\ 0\ 0\ 1)$ 面）上形成 400nm 厚的未掺杂的 GaN 层 2，来制备该衬底（图 2（a））。在外延 GaN 衬底上汽相淀积 20nm 的钛膜 3（图 2（b）），然后装入 MOCVD 室中，在 1050℃ 的温度下，在混入 20% 氢气的氩气流中热处理 20 分钟（图 2（c））。然后，在相同的室中，用 TMG 和氨作为起始材料，在 1050℃ 的温度下，生长 $2\ \mu\text{m}$ 的 GaN 层 4（图 2（d））。由此，得到具有图 1 所示截面结构的半导体衬底。

20

这样所得到的外延 GaN 衬底的表面是非常平坦的，通过显微镜和 SEM 观察证实其表面的形态与常规的在蓝宝石衬底上在低温下通过缓冲层生长的外延 GaN 衬底一样甚至更好。对该例子中得到的衬底进行 X 射线衍射测试所得到的在衬底的任何位置上从 GaN $(0\ 0\ 0\ 2)$ 面衍射的 FWHM 是大约 200 秒，从而证实该衬底具有良好的和均匀的晶体质量。另外在 X 射线衍射测量中，观察到从氮化钛的 $(1\ 1\ 1)$ 面衍射的峰值，证明在用于生长 GaN 晶体的气体环境中汽相淀积的钛转化为其氮化物。

30 通过原子力显微镜观察在该例子中所得到的衬底表面，并且测量

整个衬底表面上的凹坑密度。已经证实凹坑密度低至 $4 \times 10^7/\text{cm}^2$ ，并且得到了高质量晶体的 GaN 单晶。

5 该衬底弯曲的曲率半径测得为大约 20m，该测量结果表明形成了非常平坦的衬底。另一方面，如果使用常规方法通过缓冲层在低温下在蓝宝石衬底上生长 $2 \mu\text{m}$ 的 GaN，衬底弯曲的曲率半径将为大约 8m。这样，结论是在该例子中所得到的 GaN 衬底的弯曲被显著减小了。

10 将衬底劈开，通过 SEM 观察其横截面。已经证实在蓝宝石衬底上形成了具有空隙的 GaN 层 2，并且通过氮化钛层 3 在其上淀积了平坦的 GaN 层 4。从通过 SEM 对横截面的观察结果计算出 GaN 层 2 的空隙百分比为大约 50%。在该例子中生长的晶体表现出这种高晶体质量和平坦性的原因被认为是由于具有空隙的 GaN 层 2' 的介入。

15 例 2

为了确认 GaN 层 2' 中的空隙是在例 1 中衬底的热处理过程中形成的，将其上汽相淀积有钛膜的衬底用与例 1 中相同的方法进行热处理，并将其取出而不生长 GaN 层。然后，通过 SEM 观察其横截面。图 7 显示了对衬底横截面的 SEM 观察结果。从该结果证明，在蓝宝石衬底上的 GaN 层 2' 中形成了与例 1 中观察到的那些空隙相同的空隙。

例 3

25 图 2 显示了该例子的工艺的剖视图。通过用 TMG 和 NH_3 作为起始材料的 MOCVD 方法，在具有 2 英寸直径的单晶蓝宝石衬底 1 的 C 面上形成 200nm 厚的未掺杂的 GaN 层 2，来制备该衬底（图 2（a））。在外延 GaN 衬底上汽相淀积 25nm 厚的钛膜 3（图 2（b）），然后装入 MOCVD 室中，在 1050°C 的温度下，在混入 20% 氢气的氩气流中热处理 10 分钟（图 2（c））。接着在 N_2 流中在 1050°C 的温度下进一步热处理 30 分钟。然后，在相同的室中，用 TMG 和氨作为起始材料，

在 1050℃ 的温度下，在钛膜 3 上生长 2 μm 的 GaN 层 4（图 2（d））。

5 这样所得到的外延 GaN 衬底的表面是非常平坦的，通过显微镜和 SEM 观察证实其表面的形态与常规的在蓝宝石衬底上在低温下通过缓冲层生长的外延 GaN 衬底一样甚至更好。对该例子中得到的衬底进行 X 射线衍射测试所得到的在衬底的任何位置上从 GaN（0 0 0 2）面衍射的 FWHM 是大约 180 秒，从而证实该衬底具有良好的和均匀的晶体质量。另外在 X 射线衍射测量中，观察到从氮化钛的（1 1 1）面衍射的峰值，证明在用于生长 GaN 晶体的气体环境中汽相淀积的钛
10 转化为其氮化物。对此衬底弯曲的曲率半径测得为大约 25m，该测量结果表明形成了非常平坦的衬底。

将该例子中得到的衬底劈开，通过 SEM 观察其横截面。已经证
15 实在蓝宝石衬底 1 上形成了具有空隙的 GaN 层 2，并且通过氮化钛层 3 在其上淀积了平坦的 GaN 层 4，如图 1 所示的例 1 中的情况一样。

将用此方法的生长重复 10 次，确实地得到了良好的重现性。

例 4

20 图 2 显示了该例子的工艺的剖视图。通过用 TMG 和 NH₃ 作为起始材料的 MOCVD 方法，在具有 2 英寸直径的单晶蓝宝石衬底 1 的 C 面上形成 500nm 厚的未掺杂的 GaN 层 2，来制备该衬底（图 2（a））。在外延 GaN 衬底上汽相淀积 30nm 厚的钛膜 3（图 2（b）），然后装入 MOCVD 室中，在 1050℃ 的温度下，在 80% 氢气+20% 氨气的混合
25 气流中热处理 30 分钟（图 2（c））。然后，在相同的室中，用 TMG 和氨作为起始材料，在 1050℃ 的温度下，在钛膜 3 上生长 1 μm 的 GaN 层 4（图 2（d））。

30 这样所得到的外延 GaN 衬底的表面是非常平坦的，通过显微镜和 SEM 观察证实其表面的形态与常规的在蓝宝石衬底上在低温下通

过缓冲层生长的外延 GaN 衬底一样甚至更好。对该例子中得到的衬底进行 X 射线衍射测试所得的在衬底的任何位置上从 GaN (0 0 0 2) 面衍射的 FWHM 是大约 180 秒, 从而证实该衬底具有良好的和均匀的晶体质量。

5

通过原子力显微镜观察在该例子中所得到的衬底表面, 并且测量整个衬底表面上的凹坑密度。已经证实凹坑密度低至 $4 \times 10^7/\text{cm}^2$, 并且得到了高质量晶体的 GaN 单晶衬底。

10 该衬底弯曲的曲率半径测得为大约 25m, 该测量结果表明形成了非常平坦的衬底。

将该衬底劈开, 通过 SEM 观察其横截面。已经证实在蓝宝石衬底 1 上形成了具有空隙的 GaN 层 2', 并且通过氮化钛层 3 在其上淀积了平坦的 GaN 层 4, 如图 1 所示的例 1 中的情况一样。

15

例 5

例 4 中得到的外延 GaN 衬底被放置在 HVPE 室 中, 并且在外延 GaN 层 4 上进一步淀积 $300 \mu\text{m}$ 的 GaN。用于 HVPE 生长的起始材料为 NH_3 和 GaCl 。生长条件选择为在正常压力下, 衬底温度为 1050°C , 生长速率为 $80 \mu\text{m/h}$ 。

20

当将该得到的衬底浸没入氢氟酸和硝酸的混合液时, 选择性地腐蚀掉钛层 3 (包括氮化钛), 将蓝宝石衬底 1 分离而不破坏 GaN 层 4 和其上形成的厚的 GaN 层。结果, 得到了 GaN 单晶的独立衬底。

25

这里得到的 GaN 单晶衬底弯曲的曲率半径经测量为大约 3m, 该测量结果表明形成了非常平坦的衬底。通过原子力显微镜观察在该例子中所得到的 GaN 单晶衬底的表面, 并且测量整个衬底表面上的凹坑密度。已经证实凹坑密度低至 $1 \times 10^7/\text{cm}^2$, 并且得到了高质量晶体的

30

GaN 单晶衬底。

例 6

通过 MOCVD 方法，用 TMG 和 NH_3 作为起始材料，在具有 2 英寸直径的单晶蓝宝石衬底 1 的 C 面上形成 300nm 厚的未掺杂的 GaN 层 2，来制备该衬底（图 3（a））。在外延 GaN 衬底上汽相淀积 20nm 厚的钛膜 3（图 3（b）），然后装入 HVPE 室中，在 1050℃ 的温度下，在 80% 氢气+20% 氨气的混合气流中热处理 45 分钟（图 3（c））。然后，在相同的室中，用 NH_3 和 GaCl 作为起始材料，并且用 SiH_3Cl_2 作为掺杂剂，在 1050℃ 的温度下，生长 330 μm 的掺硅的 GaN 层 4（图 3（d））。

当对生长衬底反复进行以 20℃/分钟的速率从 600℃ 冷却至 200℃ 的热冲击（thermal shock）时，由于蓝宝石和 GaN 的热膨胀系数之差异而使具有空隙的 GaN 层 2' 被破坏，厚度为 330 μm 的 GaN 层 4 与蓝宝石衬底 1 分开（图 3（e））。

尽管剥离的 GaN 层的背面非常粗糙，当对其进行抛光以去除钛层 3（包括氮化钛）时，就可得到具有平坦的上表面和背面的独立的 GaN 衬底（图 3（f））。

用与上述相同的方法热处理的衬底被从处理室中取出，通过 SEM 观察其横截面。GaN 层 2' 的空隙百分比为 60% 至 70%。对表面进行 X 射线衍射测量，并且观察到氮化钛（1 1 1）衍射的峰值。这证明引入了钛层 3 的氮化和在 GaN 层 2 中空隙的形成。观察到氮化钛层 3 是基本上平整的，但其中形成有无数细小的气孔。

例 7

图 4 显示了该例子的工艺的剖视图。通过 MOCVD 方法，用 TMG 和 NH_3 作为起始材料，在具有 2 英寸直径的单晶蓝宝石衬底 1 的 C 面

上形成 300nm 厚的未掺杂的 GaN 层 2，来制备该衬底（图 4（a））。在外延 GaN 衬底上汽相淀积 25nm 厚的钛膜 3（图 4（b）），然后装入电炉中，在 1050℃的温度下，在氢气和氨气等比率混合的气流中热处理 20 分钟，然后在氮气的气流中在 1050℃进一步热处理 30 分钟（图 4（c））。

下面，用 FIELO 方法生长 GaN 层 4。首先，通过热 CVD 方法在衬底上淀积 0.5 微米的 SiO₂ 膜，在光刻步骤中在 SiO₂ 膜中与<1 1 -2 0>平行地形成带状开口以露出氮化钛层 3 并形成掩模 5（图 4（d））。开口的宽度为 3 微米，掩模的宽度为 7 微米。该衬底被装入 MOCVD 室中，在 1050℃的衬底温度下从 TMG 和 NH₃ 生长 4 μm 的 GaN 层 4（图 4（e））。最初，选择性地生长 GaN 以在开口中的氮化钛上形成刻面；一旦掩模 5 的沟槽被填满，则通过在掩模 5 上横向生长而覆盖整个表面；最后，形成具有平坦表面的 GaN 层 4。通过原子力显微镜观察由此得到的 GaN 单晶的外延衬底的表面，并且测量整个衬底表面上的凹坑密度。已经证实凹坑密度低至 $2 \times 10^7/\text{cm}^2$ ，并且得到了高质量晶体的 GaN 单晶外延衬底。

例 8

图 5 显示了该例子的工艺的剖视图。首先，以与例 4 相同的方式执行图 5（a）的步骤，以获得外延 GaN 衬底。接着，通过热 CVD 方法在衬底上淀积 0.5 微米的 SiO₂ 膜，在光刻步骤中在 SiO₂ 膜中与<1 1 -2 0>平行地形成带状开口以露出氮化钛层 3 并形成掩模 5（图 5（b））。开口的宽度为 3 微米，掩模的宽度为 7 微米。该衬底被装入 HVPE 室中，在 1050℃的衬底温度下用 GaCl 和 NH₃ 作为起始材料生长 300 μm 的 GaN 层 6（图 5（c））。生长条件选择为在正常压力下，衬底温度为 1050℃，生长速率为 80 μm/h。最初，选择性地生长 GaN 以在开口中的 GaN 4 上形成刻面；一旦掩模的沟槽被填满，则通过在掩模 5 上横向生长而覆盖整个表面；最后，形成具有平坦表面的 GaN 层 6（图 5（c））。

将该得到的衬底浸入氢氟酸和硝酸的混合液，选择性地腐蚀掉氮化钛层 3，将具有厚 GaN 层 6 的 GaN 层 4 从蓝宝石衬底 1 上分离而不破坏 GaN 层。结果，得到了 GaN 单晶的独立衬底（图 5（d））。

5

通过原子力显微镜观察在该例子中所得到的 GaN 单晶衬底的表面，并且测量整个衬底表面上的凹坑密度。已经证实凹坑密度低至 $6 \times 10^6/\text{cm}^2$ ，并且得到了高质量晶体的 GaN 单晶的外延衬底。该衬底弯曲的曲率半径测得为大约 5m，表明为非常平坦。

10

比较例 1

图 6 显示了该比较例的工艺剖视图。在具有 2 英寸直径的单晶蓝宝石衬底的 C 面的衬底 1 上，汽相淀积 0.1 微米厚的钛膜 3（图 6（a）），并且汽相淀积 10 至 20nm 厚的金膜 9 以防止氧化。

15

该衬底被装入 MBE（分子束外延）室中，在衬底 1 上在 700℃时生长厚度为 2 微米的 GaN 层 4（图 6（b））。

当从 MBE 室取出的衬底被浸入氢氟酸中时，钛层 3 被选择性地腐蚀掉，从而 GaN 层 4 同蓝宝石衬底 1 分离（图 6（c））。但是，与上面的例子相比，与衬底的分离需要更长的时间。

20

由此得到的外延 GaN 层在生长过程中引入的热应力及其晶格不匹配的作用下，在很大程度上保持弯曲，这样当从衬底 1 上剥离时有时会卷起。

25

从该比较例与上述例子的比较可知，在衬底上提供具有空隙的层使得易于和衬底分离，并显著减少了衬底的弯曲。此外，在上述例 1 至例 8 中，用 He 作为载气来生长 GaN 层 4。

30

例 9

下面将参考图 12 说明该例。通过 MOCVD 方法，用 TMG 和 NH_3 作为起始材料，在具有 2 英寸直径的单晶蓝宝石衬底 1 的 C 面上形成 500nm 厚的未掺杂的 GaN 层 2，来制备该衬底（图 12（a））。在外延 GaN 衬底上汽相淀积 20nm 厚的钛膜 3（图 12（b））。图 8 显示了淀积钛的衬底的 X 射线衍射测量结果。在外延 GaN 衬底上观察到 Ti 的取向在[0 0 0 1]晶向上。将该衬底放入电炉中，在 1070℃的温度下，在加入 25%氨气的 H_2 气流中热处理 30 分钟。当进行对热处理衬底的 X 射线衍射测量时，观察到图 9 所示的来自 TiN 的衍射峰值。证明钛膜 3 转化为取向为[1 1 1]晶向的氮化钛膜。

通过 SEM 对其表面和横截面观察的结果分别显示出如图 10 和 11 所示的结构。具体地说，其截面结构是在钛层 3 的表面上均匀地开出了亚微米级的细孔，深度达 500nm 的空隙在底下的 GaN 层 2 中形成，钛层 3 由剩下的三角形的 GaN 层 2 的顶点来支持（图 12（c））。从截面 SEM 照相估计的空隙的百分比是大约 65%。该衬底被装入 HVPE 室，并淀积 300 μm 厚的 GaN 4（图 12（d））。用 NH_3 和 GaCl 作为生长的起始材料，在供气中 GaCl 和 NH_3 的分压分别是 $8 \times 10^{-3}\text{atm}$ 和 $8 \times 10^{-2}\text{atm}$ 。在常压下在 1040℃时生长 GaN。用 N_2 作为载气，选择 N_2 作为载气的原因是加速横向生长和由此防止下面的 GaN 层被填充。通过使用惰性气体如 Ar 和 He，可以得到类似的效果。另外，惰性气体如 N_2 、Ar 和 He 可以最初用来作为载气以生长厚度例如为大约 20 μm 的足以覆盖表面的 GaN，然后载气可以切换至 H_2 以连续生长 GaN，从而得到 GaN 层 4。例如，通过用 H_2 作为载气的生长步骤（其中在供气中的 GaCl 和 NH_3 的分压分别选择为 $1 \times 10^{-2}\text{atm}$ 和 $2.5 \times 10^{-1}\text{atm}$ ）生长总厚度为 300 μm 的 GaN 层 4 与完全用 N_2 载气生长的 GaN 层表面相比，在以混合方式得到的 GaN 层 4 的表面发现不规则晶粒生长减少并且表面形态也有了改善。在完成生长后的冷却步骤期间，GaN 层 4 自动与蓝宝石衬底 1 的处于空隙层的 C 面分离，从而得到独立的 GaN 衬底（图 12（e））。

得到的独立 GaN 衬底表面是非常平坦的，显微镜和 SEM 的观察证明，其表面形态与通过缓冲层在低温下在蓝宝石上生长常规 GaN 层相同或更好。在 X 射线衍射测量中从 GaN (0 0 0 2) 面和 (1 0 -1 0) 面衍射的 FWHM 在衬底的任何位置大约分别是 120 弧度秒和 150 弧度秒，并且证实，该衬底具有良好和均匀的晶体质量。此处得到的 GaN 单晶衬底弯曲的曲率半径经测量为大约 4m，该测量结果证实形成了非常平坦的衬底。如果通过常规方法在蓝宝石衬底上生长 300 μm 的 GaN 层，衬底弯曲的曲率半径大约为 50cm；因此，结论是由该方法得到的 GaN 衬底的弯曲显著降低。另外，观察通过将样品浸入磷酸和硫酸 (250℃) 的混合液中产生的腐蚀凹坑。并且发现此处得到的对独立 GaN 单晶衬底测量的错位密度低至 $1 \times 10^7/\text{cm}^2$ 。当再通过原子力显微镜测量表面上的凹坑的密度时，所测量的值很小，为 $8 \times 10^6/\text{cm}^2$ ，经证实得到了高晶体质量的 GaN 单晶衬底。

例 10

下面将参考图 12 说明该例，其中以与例 9 相似的方式，用 Pt 作为金属膜。通过 MOCVD 方法，用 TMG 和 NH_3 作为起始材料，在具有 2 英寸直径的单晶蓝宝石衬底 1 的 C 面上形成 1 μm 厚的未掺杂的 GaN 层 2，来制备该衬底 (图 12 (a))。在 GaN 层 2 上汽相淀积 20nm 厚的 Pt 金属膜 3 (图 12 (b))。将其放入电炉中，在 850℃ 的温度下，在空气中热处理 20 分钟。结果在 GaN 层 2 中形成高密度的空隙，并且在 Pt 金属膜上形成了高密度的亚微米级的孔 (图 12 (c))。

该晶体被装入 HVPE 室，淀积 300 μm 厚的 GaN 4 (图 12 (d))。用 GaCl 和 NH_3 作为生长的起始材料。在供气中 GaCl 和 NH_3 的分压分别是 $8 \times 10^{-3}\text{atm}$ 和 $8 \times 10^{-2}\text{atm}$ 。在常压下在 1040℃ 时进行生长。用 Ar 作为载气，但其它惰性气体如 N_2 和 He 也可以代替 Ar 作为载气。另外，象例 9 中一样，也可以选择两级生长过程，其中惰性气体如 N_2 、Ar 和 He 可以用来作为衬始载气以生长厚度例如为大约 50 μm 的

GaN, 然后载气可以切换至含 H_2 的载气, 以在第二阶段连续生长 GaN 达到所要的厚度。通过这种方法, 将得到不规则晶粒生长减少并且表面形态改善的效果。在该例子中, 生长厚度为 $250\mu m$ 的 GaN 层 4。在完成生长后的冷却步骤期间, GaN 层 4 自动与蓝宝石衬底 1 的处于空隙层的 C 面分离, 从而得到独立的 GaN 衬底 (图 12 (e))。

得到的独立 GaN 衬底表面是非常平坦的, 显微镜和 SEM 的观察证明, 其表面形态与通过缓冲层在低温下在蓝宝石上生长常规 GaN 层相同或更好。在 X 射线衍射测量中从 GaN (0 0 0 2) 面和 (1 0 -1 0) 面衍射的 FWHM 在衬底的任何位置大约分别是 100 弧度秒和 130 弧度秒, 并且证实, 该衬底具有良好和均匀的晶体质量。此处得到的 GaN 单晶衬底弯曲的曲率半径经测量为大约 5m, 该测量结果证实形成了非常平坦的衬底。如果通过常规方法在蓝宝石衬底上生长 $300\mu m$ 的 GaN 层, 衬底弯曲的曲率半径大约为 50cm; 因此, 结论是由该方法得到的 GaN 衬底的弯曲显著降低。另外, 观察通过将样品浸入磷酸和硫酸 ($250^\circ C$) 的混合液中产生的腐蚀凹坑, 并且发现此处得到的对独立 GaN 单晶衬底测量的错位密度低至 $5 \times 10^6/cm^2$ 。当再通过原子力显微镜测量表面上的凹坑的密度时, 所测量的值很小, 为 $5 \times 10^6/cm^2$, 经证实得到了高晶体质量的 GaN 单晶衬底。

例 11

下面将参考图 13 说明根据本发明的该例。

通过 MOCVD 方法, 用 TMG 和 NH_3 作为起始材料, 在具有 2 英寸直径的单晶蓝宝石衬底 1 的 C 面上形成 300nm 厚的未掺杂的 GaN 层 2, 来制备该衬底 (图 13 (a))。

在该衬底上, 通过热 CVD 方法淀积 $0.5\mu m$ 厚的 SiO_2 膜。在光刻步骤中在 SiO_2 膜中与 $\langle 1\ 1\ -2\ 0 \rangle$ 平行地形成带状开口以露出 GaN 层 2 并形成掩模 5 (图 13 (b))。开口的宽度为 3 微米, 掩模 5 的宽度

为 7 微米。

在外延 GaN 衬底上汽相淀积钛膜 3 达到 25nm (图 13 (c)) ,
然后将其放入 HVPE 室中, 在 1050℃ 的温度下, 在 H_2 和 NH_3 等比率
5 混合的气流中热处理 20 分钟, 然后在 1050℃ 的温度下, 在 H_2 的气流
中热处理 30 分钟。结果在 GaN 层 2 中形成高密度的空隙(图 13(d)) ,
通过氮化将钛层 3 转化为 TiN, 并且在其表面上形成了高密度的亚微
米级的孔。接着, 在相同的室中, 淀积 300 μm 厚的 GaN 4。用 GaCl
和 NH_3 作为生长的起始材料。在供气中 GaCl 和 NH_3 的分压分别是 8
10 $\times 10^{-3} atm$ 和 $8 \times 10^{-2} atm$ 。在常压下在 1040℃ 时进行生长。最初, 在开
口中选择生长 GaN; 当掩模的窗口已被填充时通过横向生长覆盖整个
表面; 最后形成具有平坦表面的 GaN 层 4 (图 13(e))。其它惰性气
体如 N_2 和 Ar 也可以代替 He 作为载气。在该生长中, 也可以采用两
级生长过程, 其中惰性气体如 N_2 、Ar 和 He 可以用来作为衬始阶段的
15 载气, 以通过横向生长覆盖整个表面, 然后载气可以切换至含 H_2 的载
气, 以在第二阶段连续生长 GaN 并达到所要的厚度。通过这种方法,
将得到减少不规则晶粒生长并且表面形态改善的效果。在完成生长后
的冷却步骤期间, GaN 层 4 自动与蓝宝石衬底 1 的在空隙层分离 (图
13(f))。进行抛光以去除被分离的 GaN 层 4 的粗糙背面, 并且由此去
20 掉包含钛层 3 和 SiO_2 掩模 5, 从而得到顶部和背面都平坦的独立的 GaN
衬底 (图 13 (g))。

得到的独立 GaN 衬底 4 的表面是非常平坦的, 通过显微镜和 SEM
的观察证明, 其表面形态与通过缓冲层在低温下在蓝宝石上生长常规
25 GaN 层相同或更好。在衬底的任何位置, 在 X 射线衍射测量中从 GaN
(0002) 面和 (10-10) 面衍射的 FWHM 大约分别是 60 弧度秒和
80 弧度秒, 并且证实, 该衬底具有良好和均匀的晶体质量。此处得到
的 GaN 单晶衬底弯曲的曲率半径经测量为大约 7m, 该测量结果证实
形成了非常平坦的衬底。如果通过常规方法在蓝宝石衬底上生长 300
30 μm 的 GaN 层, 衬底弯曲的曲率半径大约为 50cm; 因此, 结论是由

该方法得到的 GaN 衬底的弯曲显著降低。另外，观察通过将样品浸入磷酸和硫酸（250℃）的混合液中产生的腐蚀凹坑，并且发现，对此处得到的独立 GaN 单晶衬底的错位密度进行测量，所得到的结果为低至 $2 \times 10^6/\text{cm}^2$ 。当再通过原子力显微镜测量表面上的凹坑密度时，所测到的值很小，为 $2 \times 10^6/\text{cm}^2$ ，从而证实得到了高晶体质量的 GaN 单晶衬底。

例 12

在 GaN 单晶衬底 7 上，汽相淀积 20nm 的钛膜 3（图 14（a），（b））。将该衬底置于电炉中，在 1100℃ 的温度下，在混合有 25% 氮气的 H_2 气流中热处理 30 分钟。当通过 SEM 观察其表面和横截面时，在钛层 3 的表面上均匀地形成亚微米级的细孔，在底下的 GaN 层 2 中形成大约 500nm 深度的空隙，其截面的结构为钛层 3 由剩下的三角形的 GaN 晶体 7 的顶点来支持（图 14（c））。

将该衬底置于 HVPE 室中，淀积 $300 \mu\text{m}$ 厚的 GaN 4（图 14（d））。用 GaCl 和 NH_3 作为生长的起始材料。在供气中 GaCl 和 NH_3 的分压分别是 $8 \times 10^{-3}\text{atm}$ 和 $8 \times 10^{-2}\text{atm}$ 。在常压下在 1040℃ 时生长 GaN。用 N_2 作为载气。选择 N_2 作为载气的原因是加速横向生长和由此防止下面的 GaN 层被填充。通过使用惰性气体如 Ar 和 He，可以得到类似的效果。另外，惰性气体如 N_2 、Ar 和 He 可以最初用来作为载气以生长厚度例如为大约 $20 \mu\text{m}$ 的足以覆盖表面的 GaN，然后载气可以切换至 H_2 以连续生长 GaN，从而得到厚的 GaN 层 4。与完全用 N_2 载气生长的 GaN 层表面相比，发现通过用 H_2 作为载气的生长步骤（其中在供气中的 GaCl 和 NH_3 的分压分别选择为 $1 \times 10^{-2}\text{atm}$ 和 $2.5 \times 10^{-1}\text{atm}$ ）生长的总厚度为 $300 \mu\text{m}$ 的 GaN 层 4 的表面不规则晶粒生长减少，并且表面形态也有了改善。当在完成生长后将 TiN 层 3 用氢氟酸和硝酸腐蚀掉时，GaN 层 4 与衬底 7 分离。得到新的 GaN 单晶衬底 4（图 14（e））。

所得到的独立 GaN 单晶衬底 4 的表面是非常平坦的，通过显微

镜和 SEM 的观察证明, 其表面形态与通过缓冲层在低温下在蓝宝石上生长的常规 GaN 层相同或更好。在 X 射线衍射测量中从 GaN (0 0 0 2) 面和 (1 0 -1 0) 面衍射的 FWHM 在衬底的任何位置大约分别是 50 弧度秒和 70 弧度秒, 并且证实, 该衬底具有良好和均匀的晶体质量。此处得到的 GaN 单晶衬底 4 弯曲的曲率半径经测量为大约 8m, 该测量结果证实形成了非常平坦的衬底。与用蓝宝石等作为基础衬底的情况不同, 由于由晶格常数和热膨胀系数的差异很小而得到非常好的平坦度。

对通过将样品浸入磷酸和硫酸 (250℃) 的热混合液中产生的腐蚀凹坑测量, 得到独立 GaN 单晶衬底的错位密度, 结果显示该密度低至 $7 \times 10^5/\text{cm}^2$ 。从而证实得到了高晶体质量的 GaN 单晶衬底。

例 13

将以参考图 12 对例 9 的说明相似的方式来说明该例子。通过 MOCVD 方法, 用 TMG 和 NH_3 作为起始材料, 在具有 2 英寸直径的单晶蓝宝石衬底 1 的 C 面上形成 300nm 厚的未掺杂的 GaN 层 2, 来制备该衬底 (图 12 (a))。在外延 GaN 衬底上汽相淀积 10nm 厚的钛膜 3 (图 12 (b))。将该衬底放入电炉中, 在 1070℃ 的温度下, 在加入 25% 氨气的 H_2 气流中热处理 30 分钟。当进行对热处理衬底的 X 射线衍射测量时, 观察到例 9 所述的来自 TiN 的衍射峰值。证明钛膜 3 转化为取向为 [1 1 1] 晶向的氮化钛膜。

通过 SEM 对其表面和横截面观察的结果分别显示出如图 10 和 11 所示的结构。具体地说, 其截面结构是在钛层 3 的表面上均匀地开出了亚微米级的细孔, 深度达 300nm 的空隙在底下的 GaN 层 2 中形成, 钛层 3 由剩下的三角形的 GaN 层 2 的顶点来支持 (图 12 (c))。从截面 SEM 照相估计的空隙的百分比是大约 60%。该衬底被装入 HVPE 室, 并淀积 300 μm 厚的 GaN 4 (图 12 (d))。用 NH_3 和 GaCl 作为生长的起始材料, 在供气中 GaCl 和 NH_3 的分压分别是 $8 \times 10^{-3}\text{atm}$ 和

$8 \times 10^{-2} \text{atm}$ 。在常压下在 1060°C 时生长 GaN。用具有 2% H_2 气的 N_2 混合气作为载气，选择 H_2 和 N_2 混合气作为载气可以达到高晶体质量和易于分离衬底的效果。另外，还可减小衬底的弯曲。

5 不用 N_2 ，也可以用惰性气体如 Ar 和 He。与完全用 N_2 载气生长的 GaN 层表面相比，这样得到的 GaN 层 4 表面改善了表面形态。在完成生长后的冷却步骤期间，GaN 层 4 自动与蓝宝石衬底 1 的处于空隙层的 C 面分离，从而得到独立的 GaN 衬底（图 12（e））。得到的独立 GaN 衬底表面是非常平坦的，通过显微镜和 SEM 的观察证明，
10 其表面形态与通过缓冲层在低温下在蓝宝石上生长的常规 GaN 层相同或更好。

 图 15 显示了通过荧光显微镜观察的独立 GaN 衬底的截面照片。如图中所示，在蓝宝石衬底 1 被分离的晶面的一侧，观察到黑色的带状线，其被认为是由靠近钛膜 3 和 GaN 层 4 之间的界面引入的缺陷，
15 并且该缺陷将在晶体生长的方向上传播。但是，在与所分离的面相反的一侧表面（顶部一侧），这种线消失了，这表明 GaN 层 4 具有良好的晶体结构。

20 例 14

 在该例子中，以与例 13 相似的方式制备独立的 GaN 衬底，但是在 GaN 层 4 的生长步骤中用具有 10% H_2 的氨气作为载气。选择 H_2 和 N_2 混合气作为载气可以达到高晶体质量和易于分离衬底的效果。另外，还可减小衬底的弯曲。

25 不用 N_2 ，也可以用惰性气体如 Ar 和 He。与完全用 N_2 载气生长的 GaN 层表面相比，此处得到的 GaN 层 4 表面改善了表面形态。所得到的独立 GaN 衬底 4 表面是非常平坦的，通过显微镜和 SEM 的观察证明，其表面形态与通过缓冲层在低温下在蓝宝石上生长的常规
30 GaN 层相同或更好。在衬底的任何位置，在 X 射线衍射测量中从 GaN

(0002)面和(10-10)面衍射的FWHM大约分别是70弧度秒和90弧度秒,并且证实,该衬底具有良好和均匀的晶体质量。此处得到的独立GaN单晶衬底4弯曲的曲率半径为大约8m,该测量结果表明形成了非常平坦的衬底。将所得到的独立GaN衬底4用磷酸和硫酸(250℃)的热混合液中进行腐蚀,对其表面上形成的腐蚀凹坑计数。结果显示该密度低至 $4 \times 10^6/\text{cm}^2$ 。从而表明得到了低错位密度的GaN单晶衬底。

图16显示了通过荧光显微镜观察的独立GaN衬底的截面照片。如图中所示,在图15中显示的这种黑色的带状线消失了,但在靠近蓝宝石衬底1被分离的面处只观察到墨色的阴影。可以理解,与例13相比,通过增加载气中混合的氢含量,防止了缺陷向上表面的传播,这样晶体向上生长就具有了高质量。

在上述的例子中,只对将本发明用于制造GaN衬底的方法中的情况进行了说明,另外,本发明可以用于制造三重混合晶体的独立单晶衬底,例如铝镓氮化物和镓铟氮化物,以及制造掺杂有Mg等的p型GaN衬底。还有,尽管上述例子中只用钛膜作为金属膜,也可以使用合金膜。另外,也可以选择具有表面活性效果的元素如硅在金属膜上被吸收、以及在其生长GaN层的过程来进一步减少缺陷密度。

此外,关于用掩模的选择生长,尽管在上述例子中使用的是带状掩模图形,也可以考虑使用各种掩模图形,诸如断续的开口和棋盘格式构图的开口。

还有,尽管上面详细解释了用 H_2 和惰性气体的混合气体作为载气来生长GaN层4,GaN层4也可以按分阶段方式生长,其中最初使用只有惰性气体或含低浓度的 H_2 的混合惰性气体作为生长其厚度足以覆盖下层GaN层2表面的薄GaN层,然后在下一阶段逐渐增加载气中 H_2 的浓度,以生长厚的GaN层4。

根据本发明的 III 族氮化物半导体衬底可以广泛地用作基于 GaN 的器件的衬底。特别是，因为通过用作激光二极管的衬底，可以得到低缺陷密度的高质量的基于 GaN 的晶体，因而可以制造具有高度可靠性、高性能的激光二极管。

小结

根据本发明，如上所述，因为在具有空隙的 III 族氮化物第一半导体衬底上形成 III 族氮化物第二半导体衬底，从而可以得到如下的效果：

首先，可以得到具有低缺陷密度和高晶体质量的 III 族氮化物半导体衬底。这是因为具有空隙的层起到应变缓解层的作用，其将缓解由于基础衬底和 III 族氮化物半导体衬底之间晶格常数或热膨胀系数的差异造成的应变。

其次，可以大大减小所得到的半导体衬底的弯曲，由此能够提高用于器件处理的光刻步骤中的产出率。这是因为具有空隙的层起到应变缓解层的作用，其将缓解由于基础衬底和 III 族氮化物半导体衬底之间晶格常数或热膨胀系数的差异造成的应变。

第三，因为可以容易地去掉基础衬底，可以容易地得到没有裂缝和故障的形状良好的 GaN 单晶的独立衬底。因为具有空隙的层被插入基础衬底和 III 族氮化物第二半导体衬底层之间，由此通过化学药剂、机械冲击等可以容易地去除基础衬底。

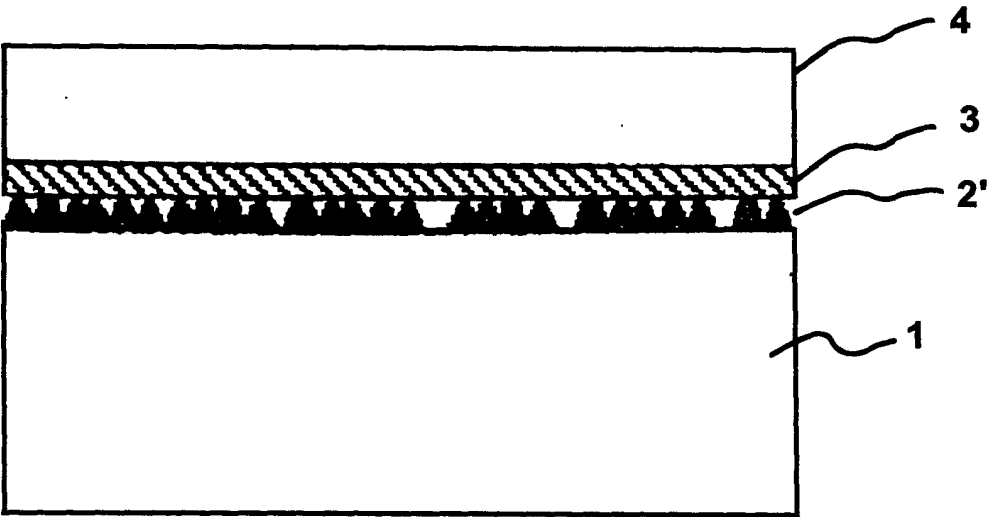


图 1

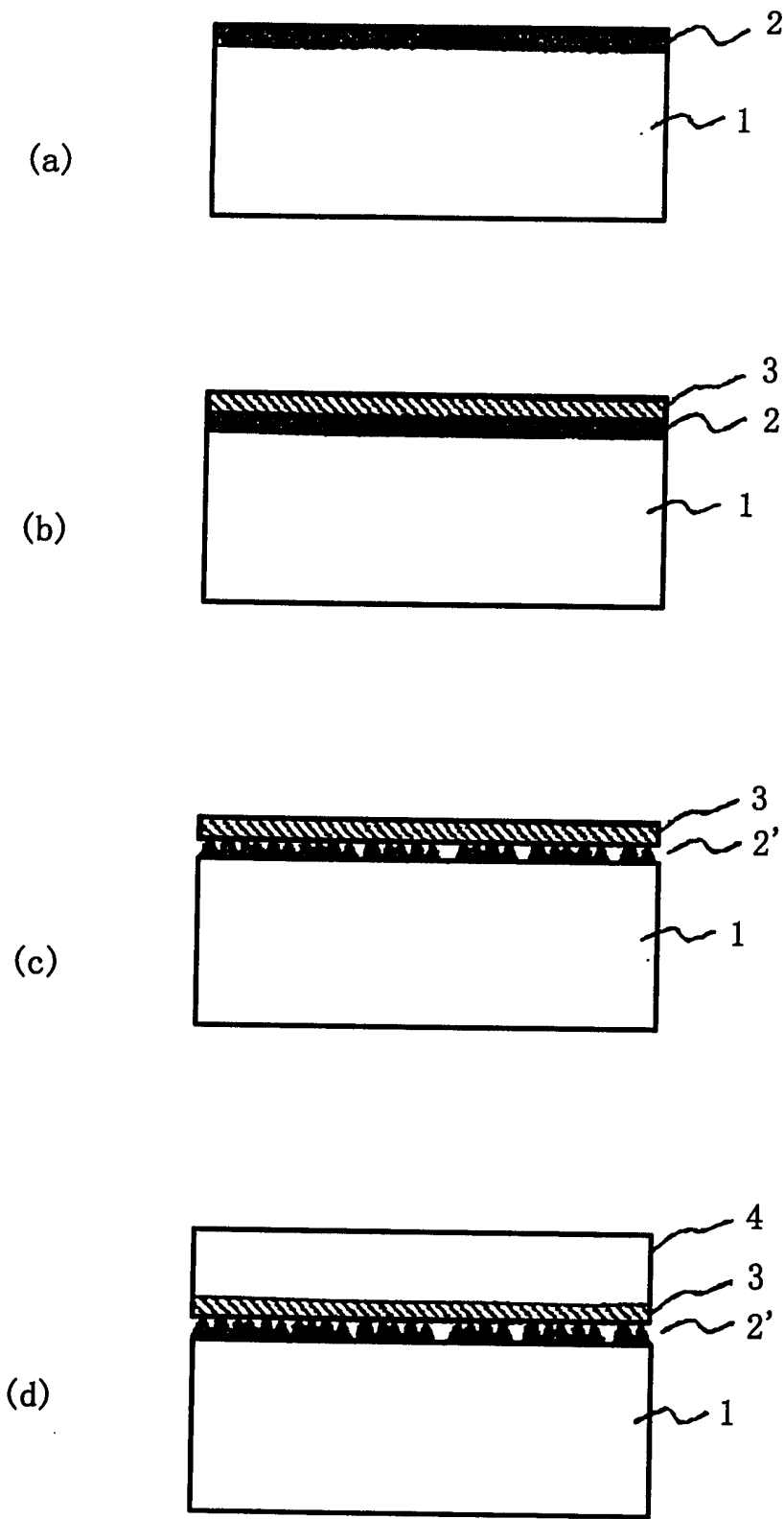


图 2

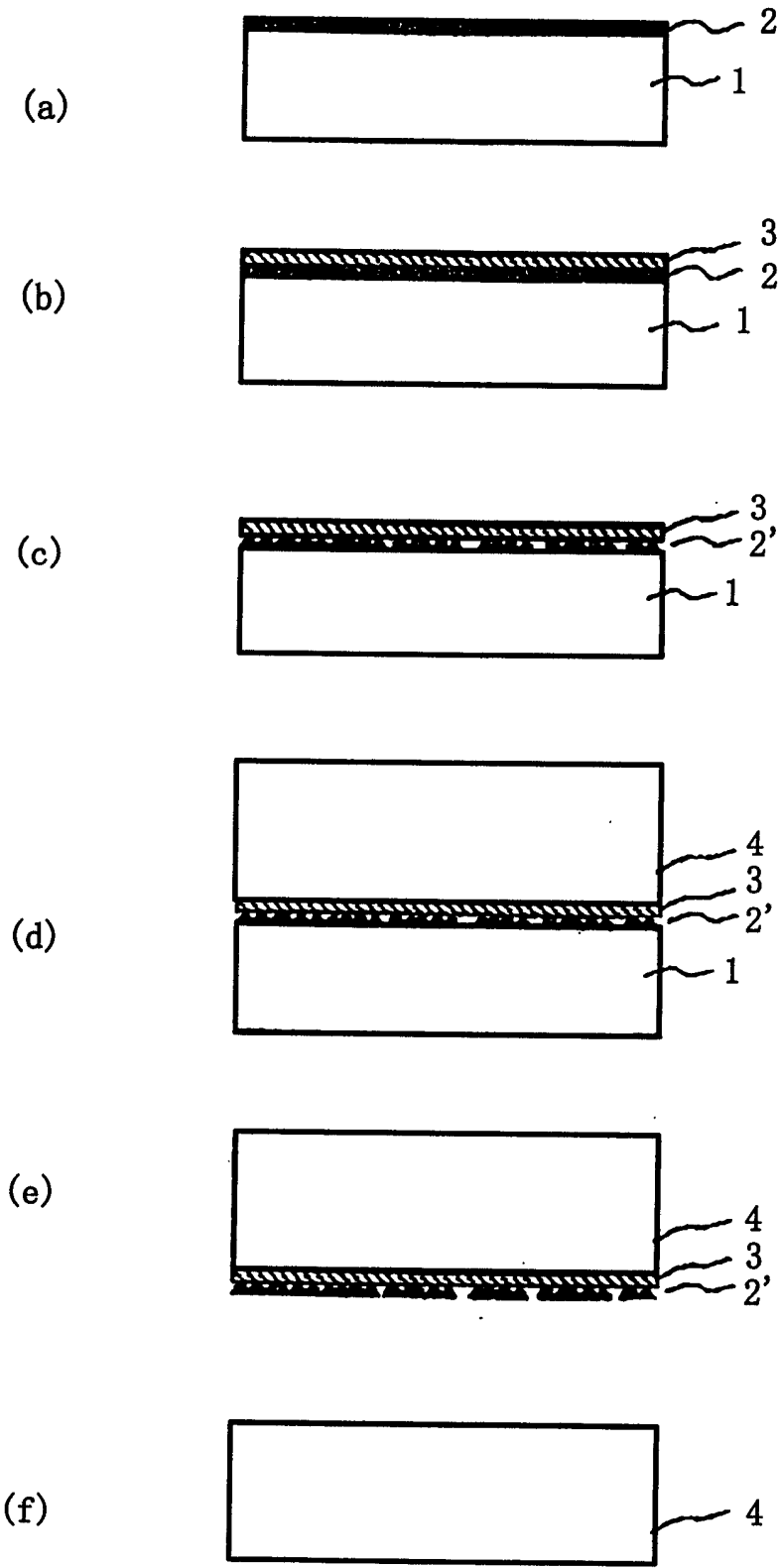


图 3

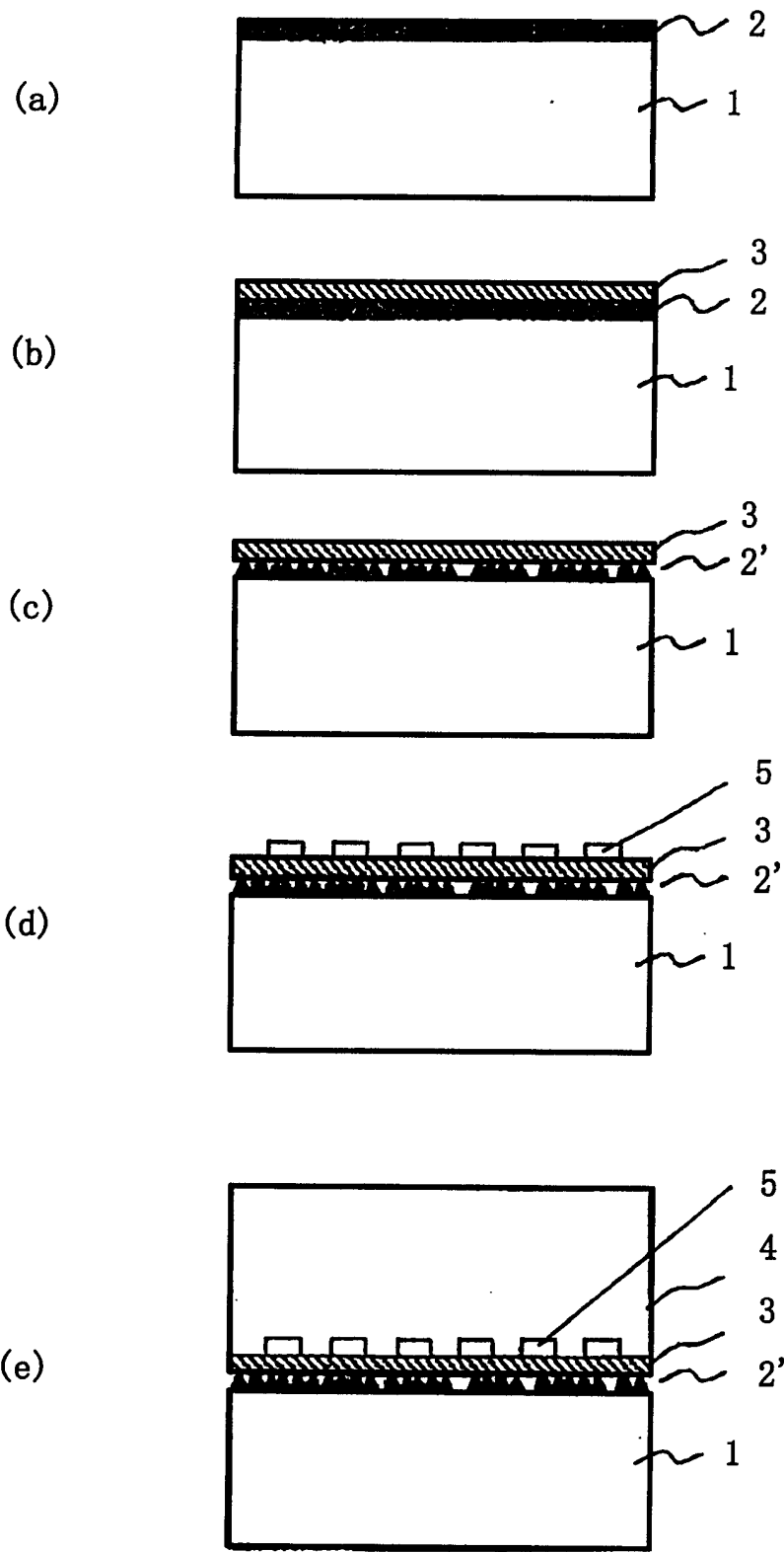


图 4

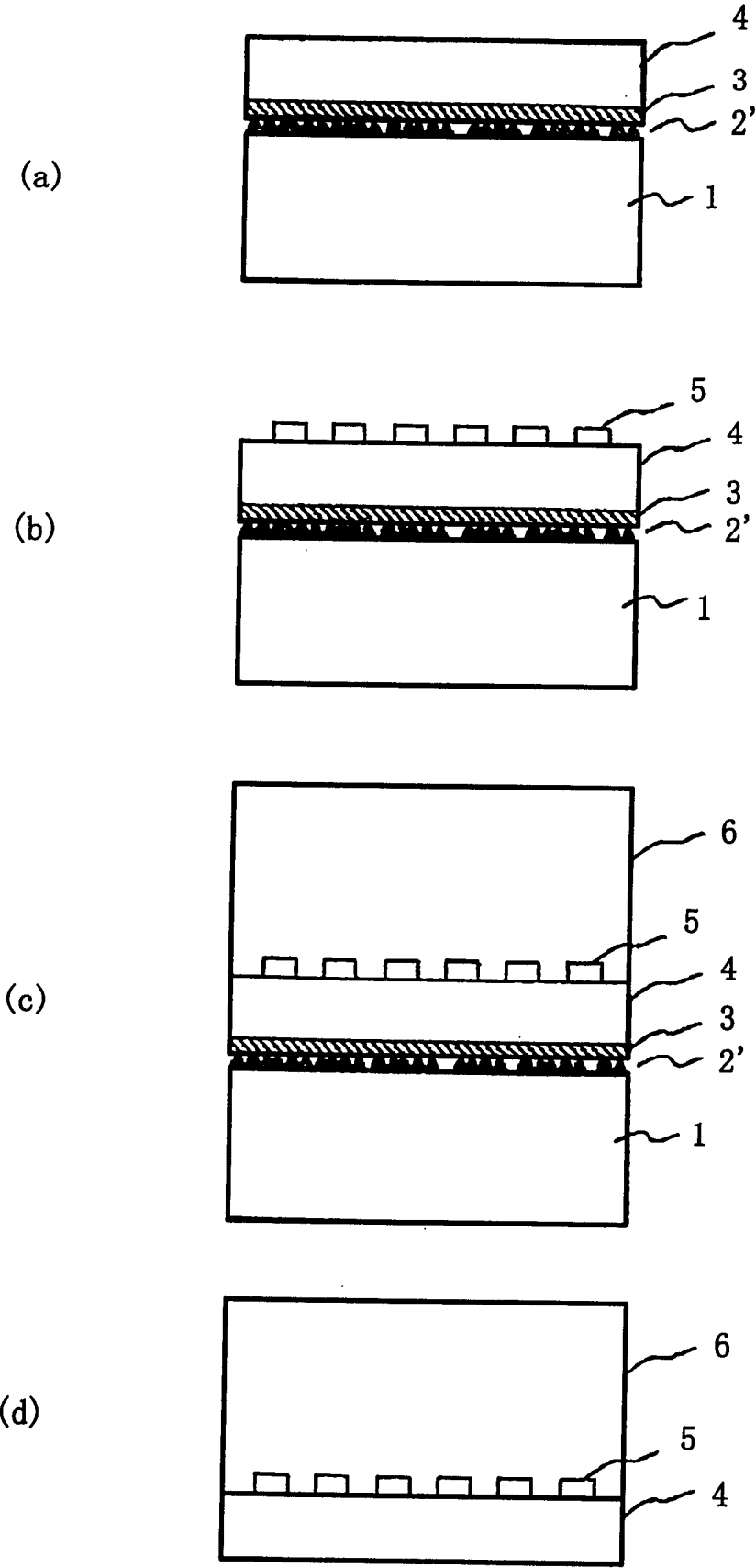


图 5

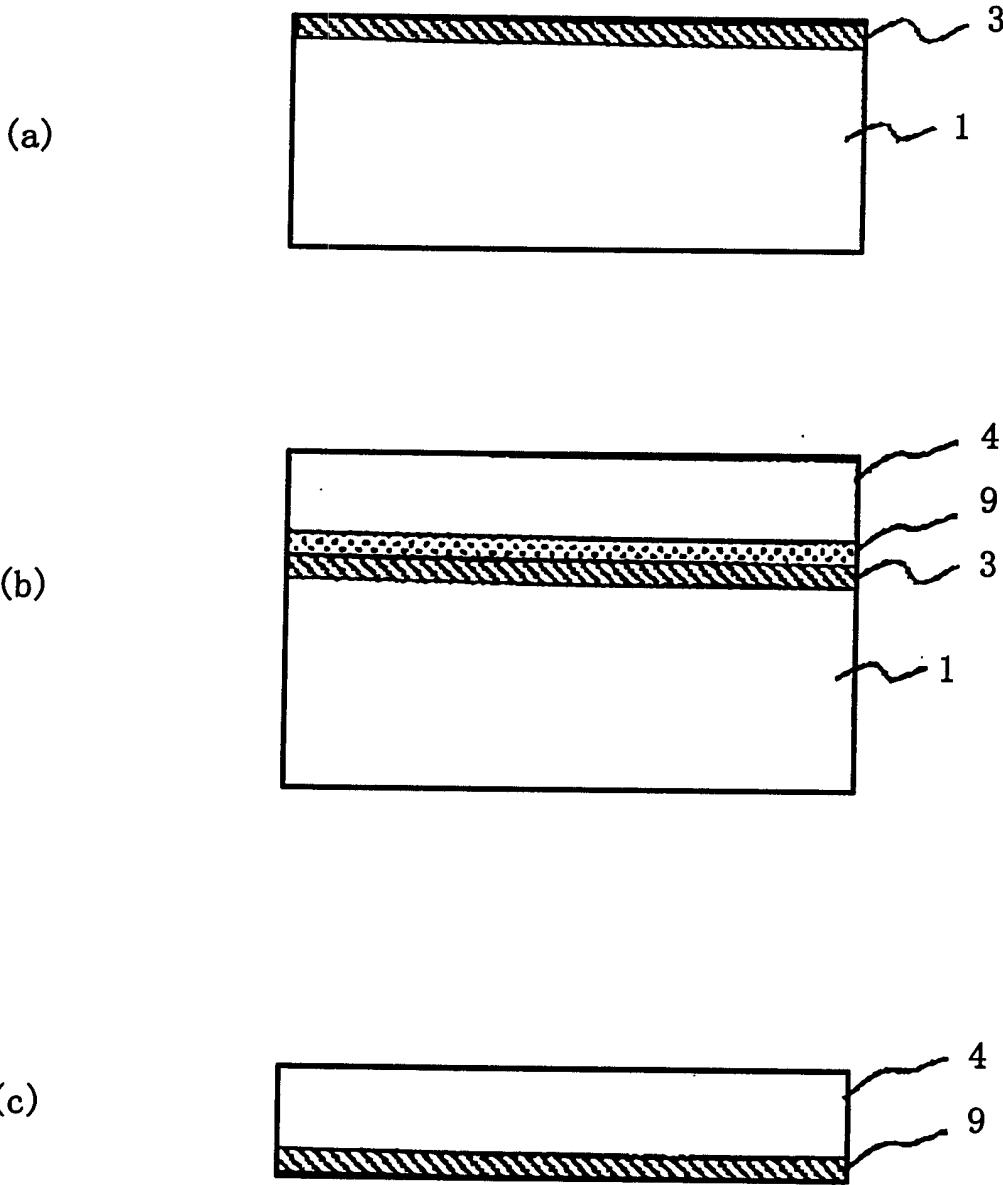
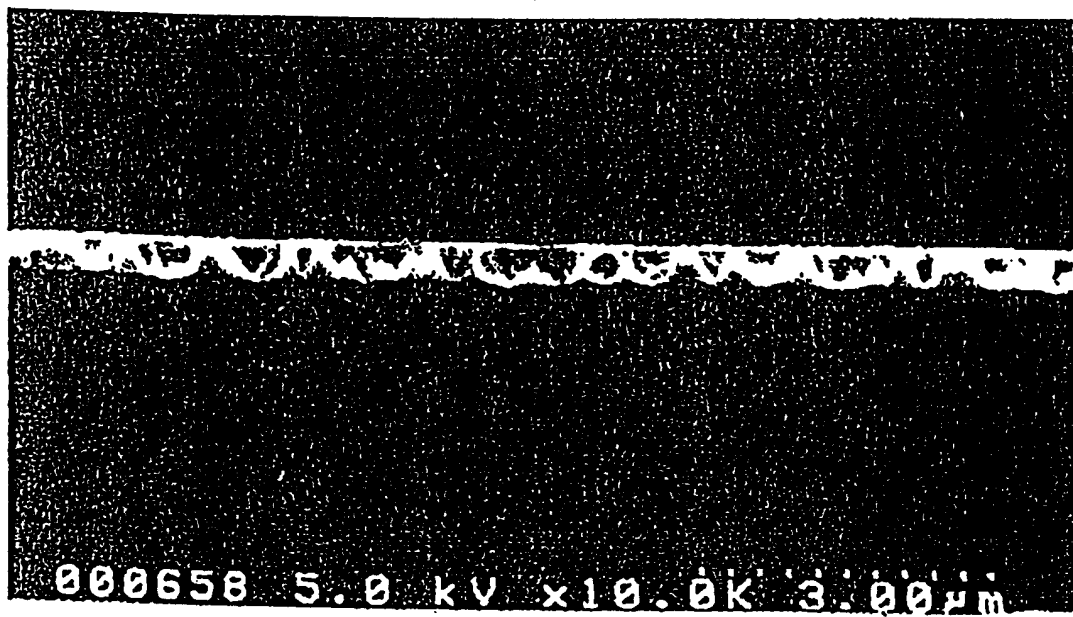


图 6

图 7



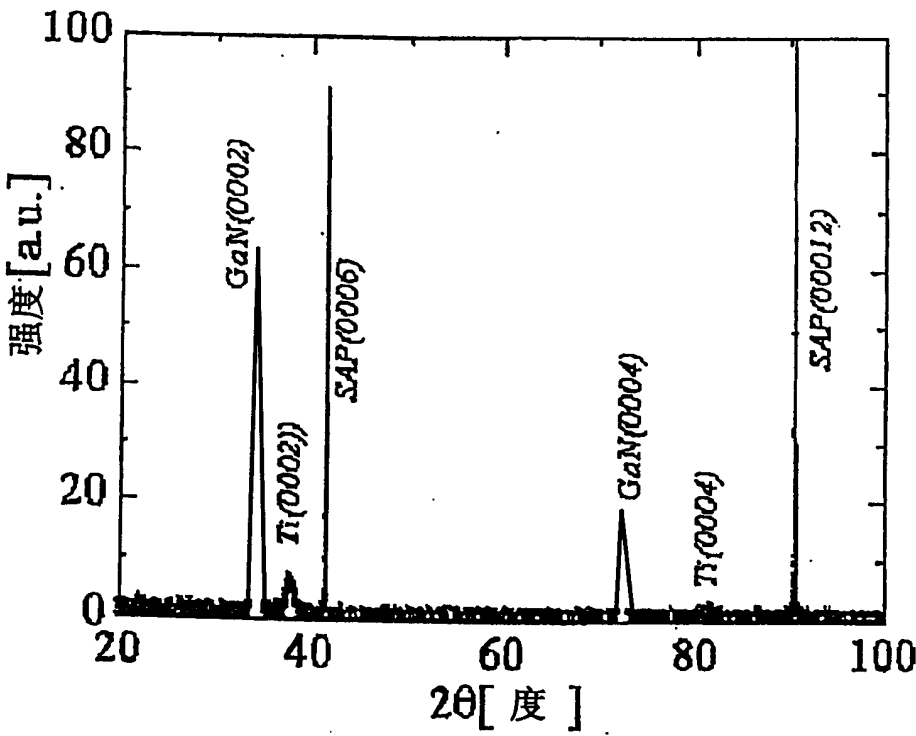


图 8

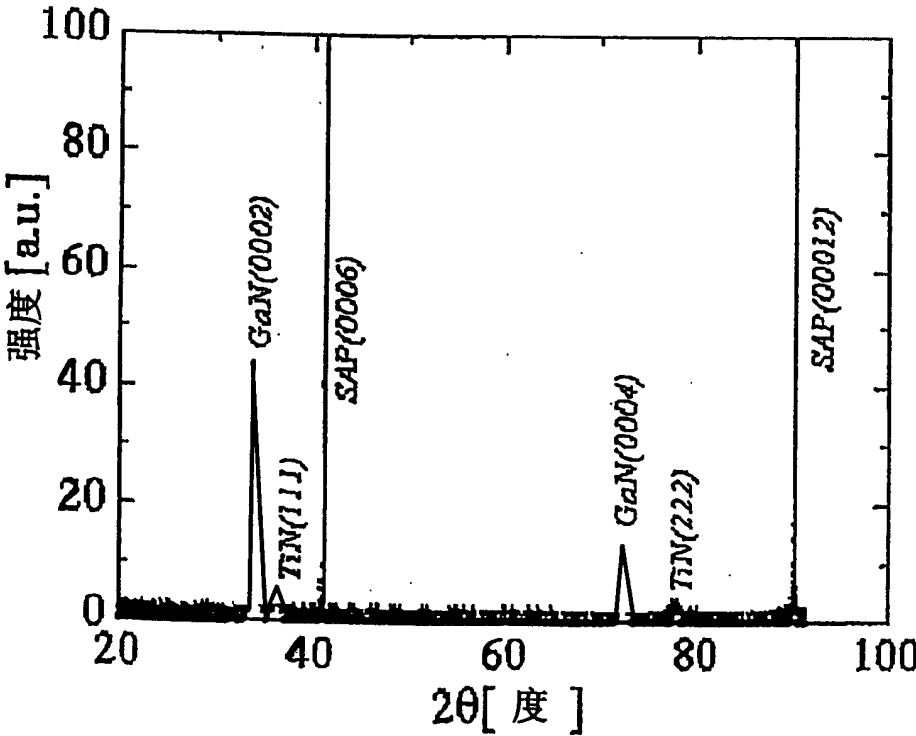


图 9

图 10

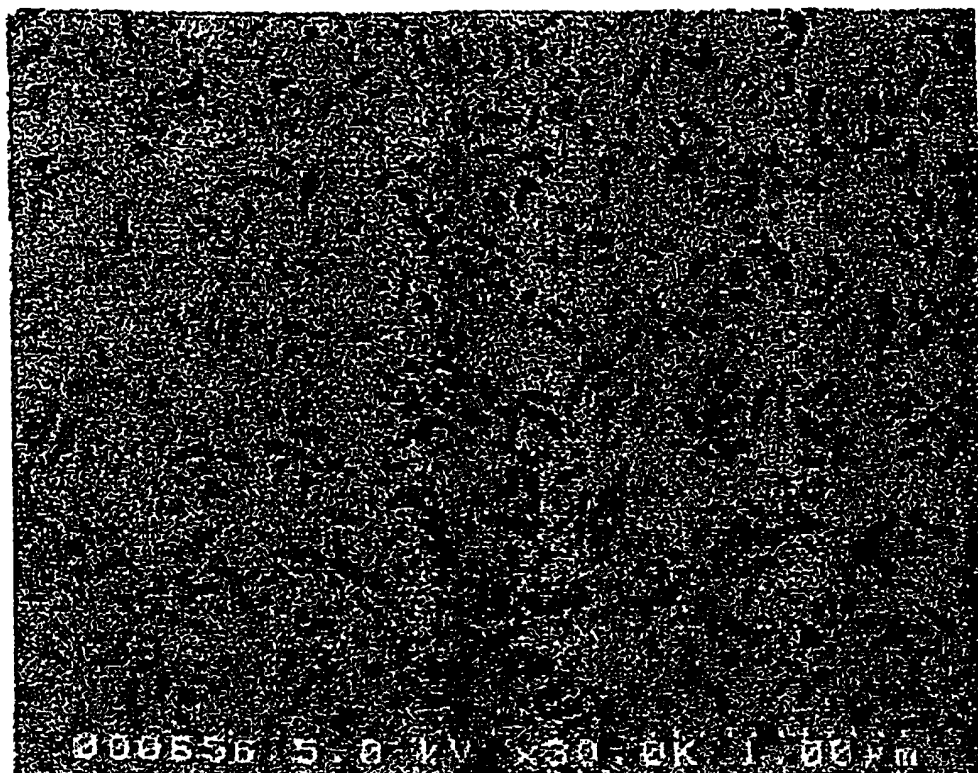
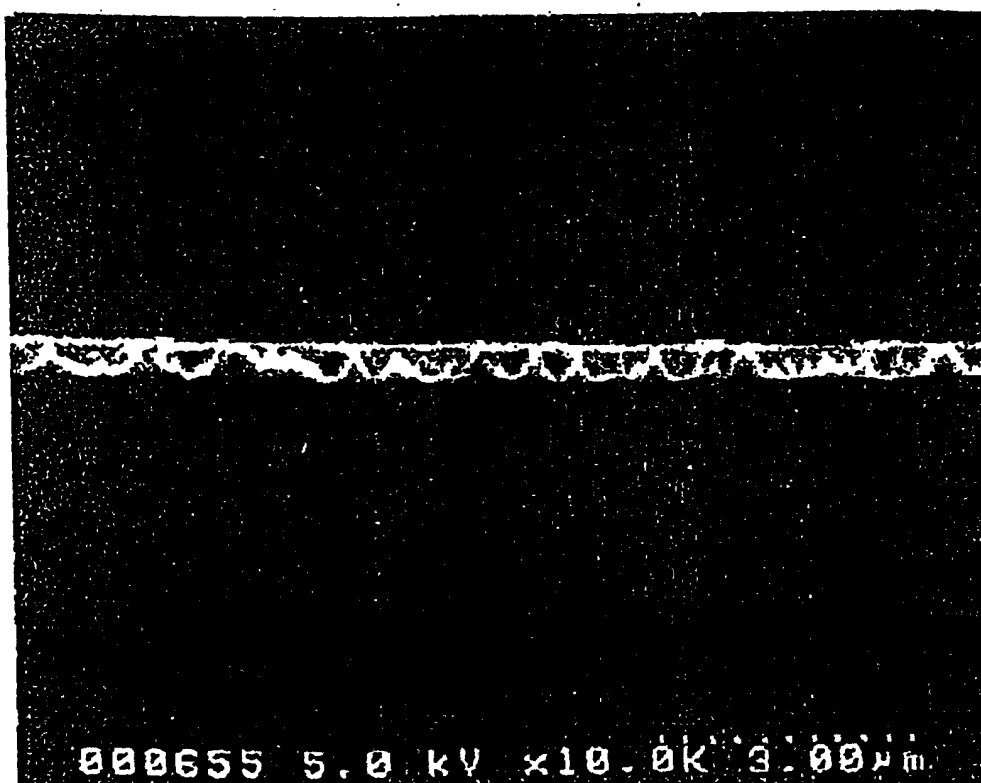


图 11



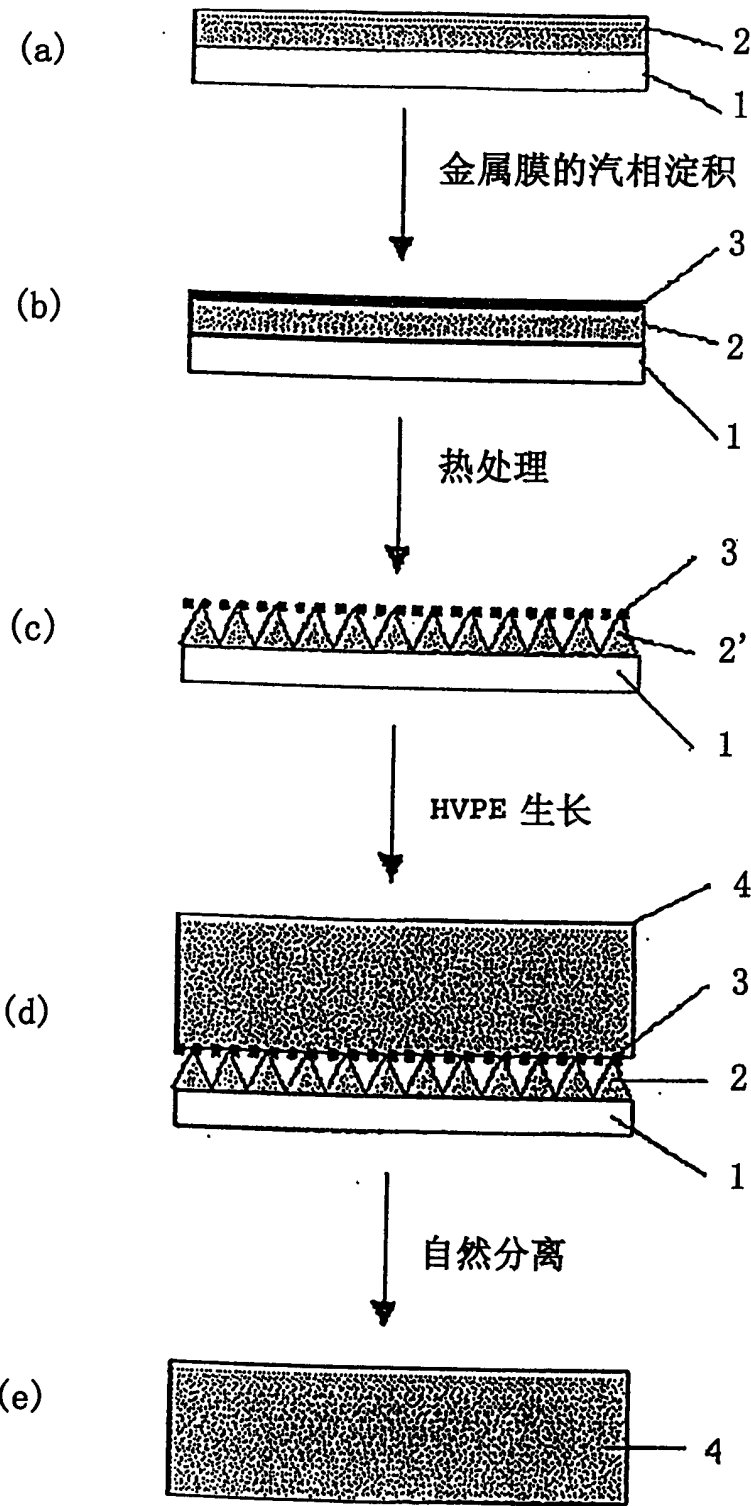


图 12

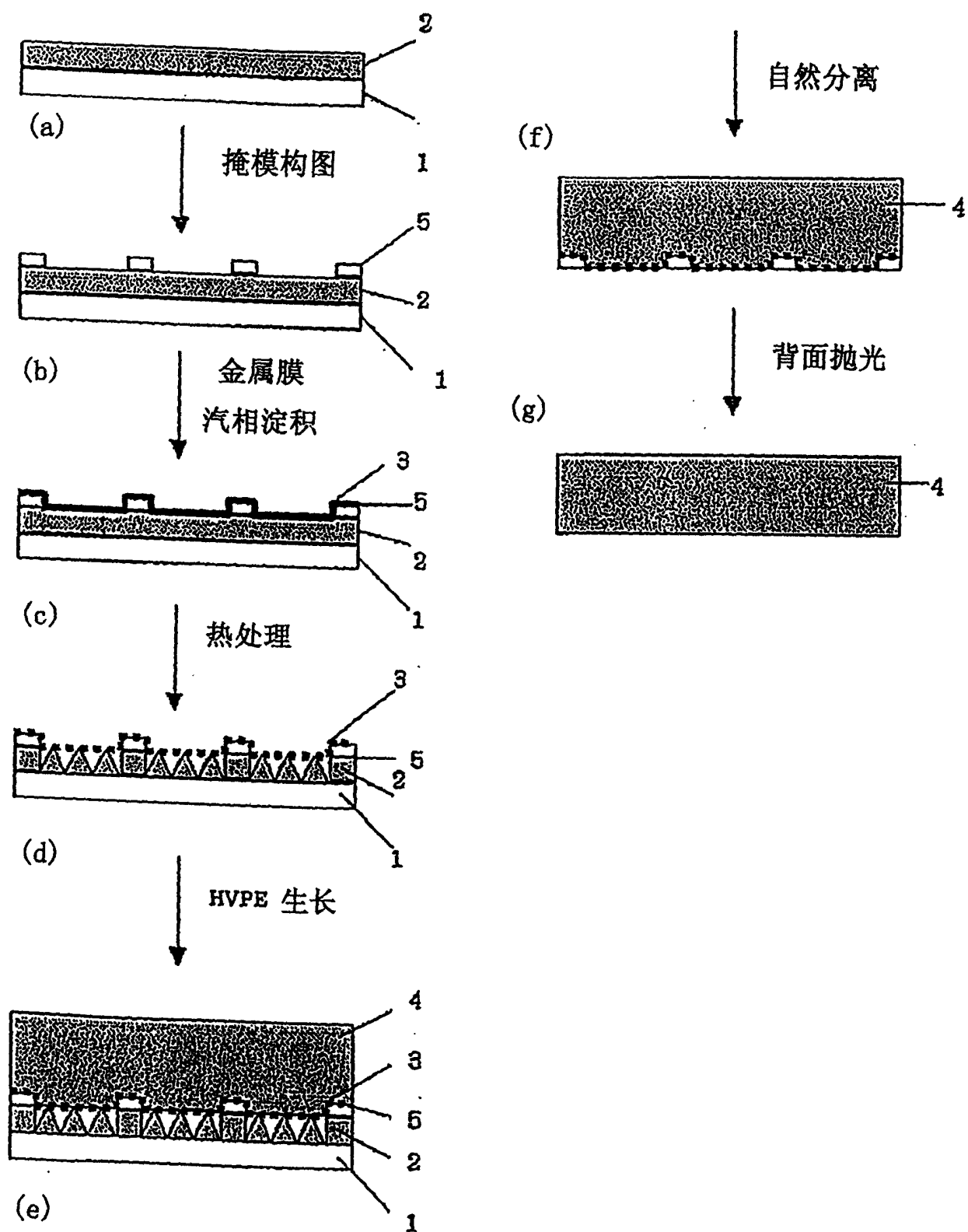


图 13

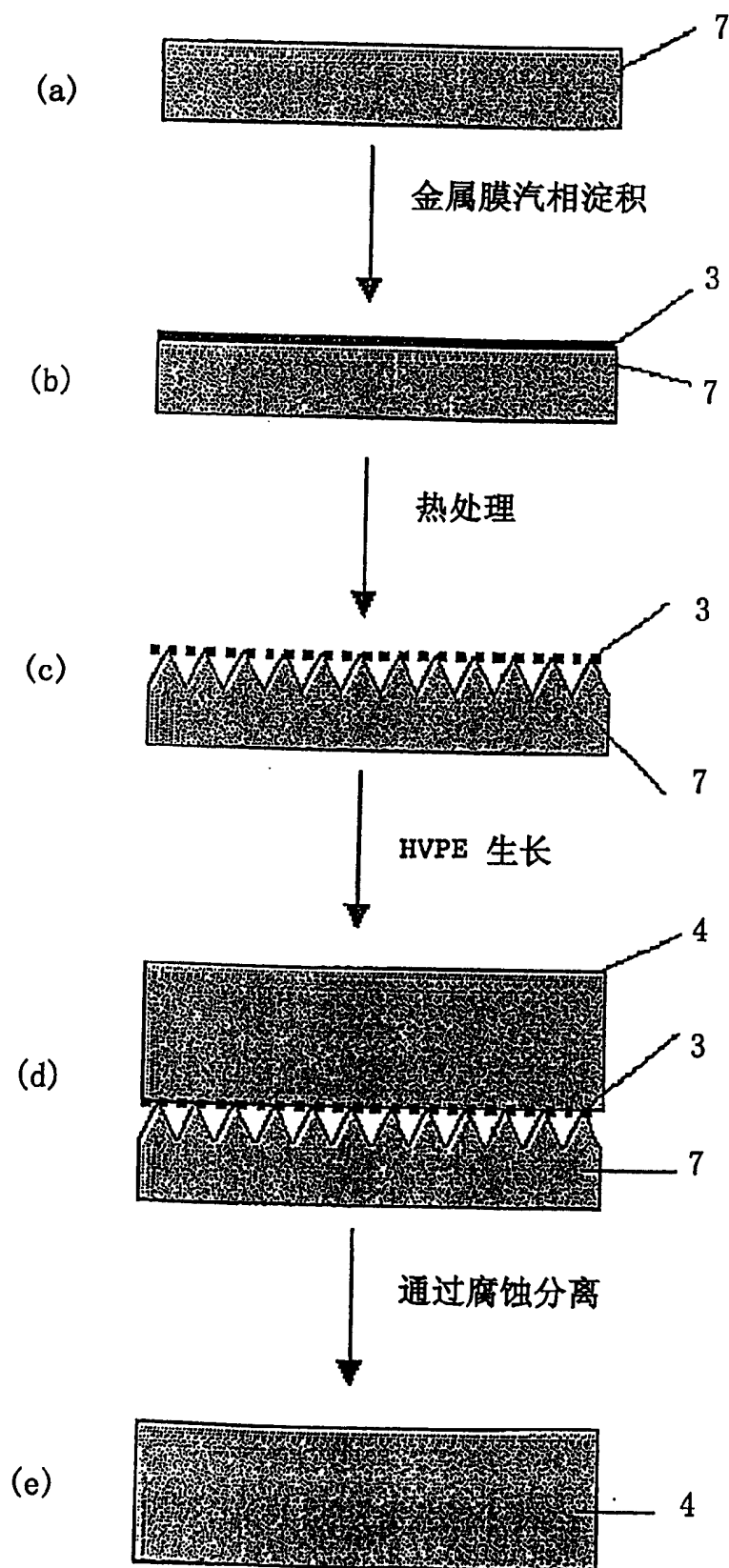


图 14

图 15

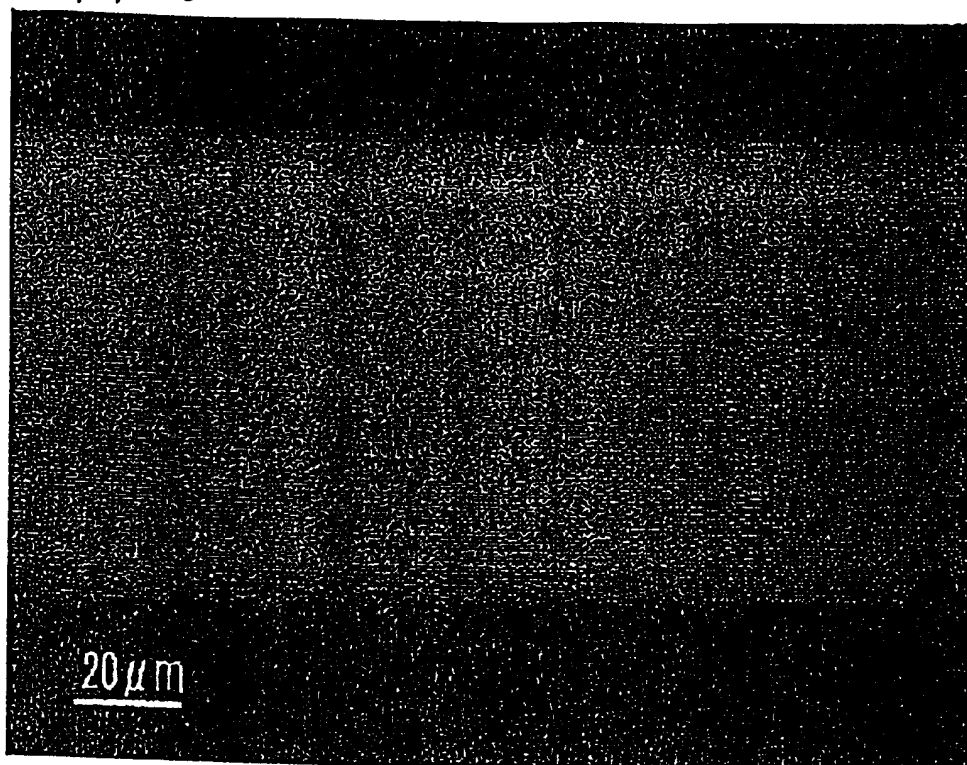
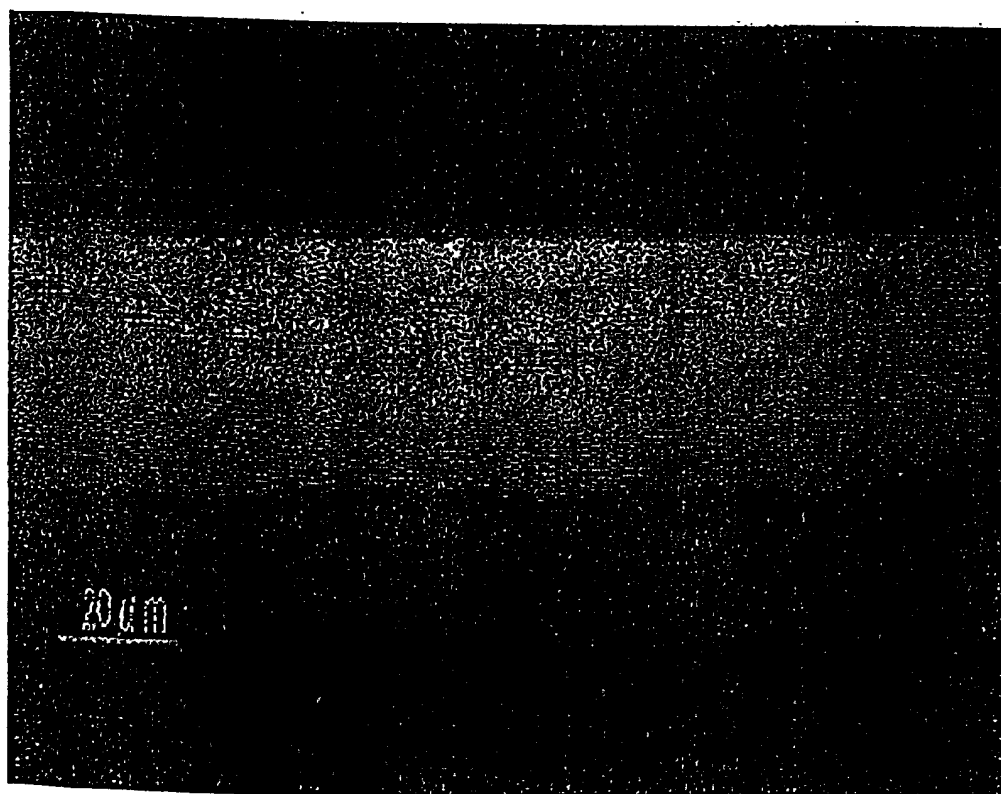


图 16



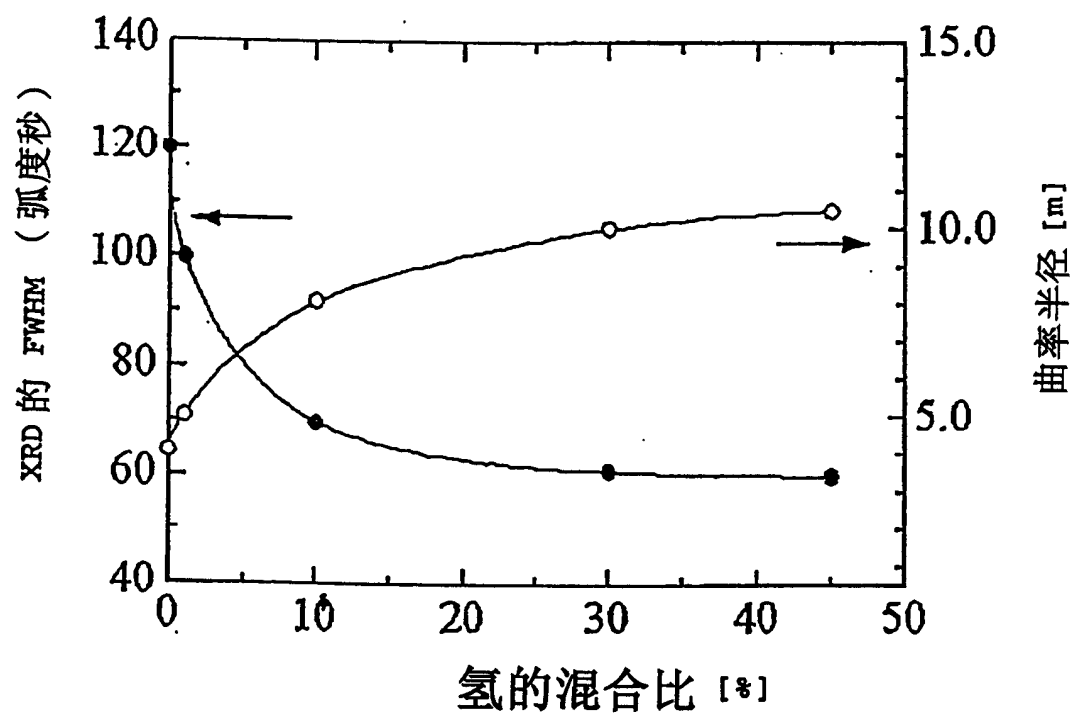


图 17