

(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 2014/032468 A1

- (51) 国际专利分类号:
C30B 25/20 (2006.01) C30B 25/16 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/078006
- (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:
201210316953.X 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)。 林增钦 (LIN, Zengqin); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 张士英 (ZHANG, Shiyong); 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)。 郑有焘 (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。

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING GAN FILM MATERIAL

(54) 发明名称: 一种制备 GaN 薄膜材料的方法

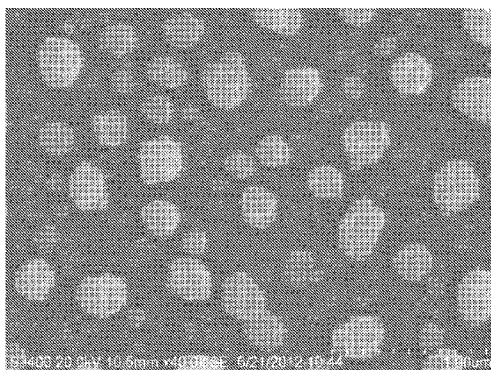


图 1 / FIG. 1

(57) Abstract: A method for preparing a GaN film material comprises: evaporating a metal nickel (Ni) film on a GaN/sapphire composite substrate, annealing to obtain nano Ni particles, then using an inductively coupled plasma etching (ICP) method to etch GaN on the GaN/sapphire composite substrate which is uncovered by Ni and forming a GaN/sapphire composite substrate with a nano structure. The hydride vapor phase epitaxy (HVPE) growth of GaN is carried out on the nano structure composite substrate to obtain a GaN film with low stress and high quality or a self-supporting GaN substrate material. The method of the invention can obtain the GaN film material with low stress and high quality.

(57) 摘要: 制备 GaN 薄膜材料的方法, 在 GaN/蓝宝石复合衬底上蒸镀金属镍 (Ni) 薄膜, 退火得到纳米 Ni 颗粒, 然后采用电感耦合等离子体刻蚀 (ICP) 方式蚀刻未被 Ni 覆盖的 GaN/蓝宝石复合衬底上的 GaN, 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) 生长得到低应力高质量的 GaN 薄膜或者自支撑 GaN 衬底材料。本发明获得低应力高质量 GaN 薄膜材料。



WO 2014/032468 A1



(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, 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 薄膜材料的方法

技术领域

本发明涉及一种降低氢化物气相外延 (HVPE) 生长半导体材料 GaN 薄膜材料中应力的方法以及工艺。尤其是高质量低应力 GaN 薄膜的方法。

背景技术

以 GaN 及 InGaN、AlGaN 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:因现有的 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 薄膜材料中应力方法。

本发明技术方案是：制备高质量低应力 GaN 薄膜材料的方法，在 GaN/蓝宝石复合衬底上蒸镀金属镍 (Ni) 薄膜，镍 (Ni) 薄膜 GaN/蓝宝石复合衬底在高温石英炉中进行高温退火处理：温度 600-1000℃，时间 5-60 分钟；气氛为氨气，流量 100-5000 毫升/分钟；退火完成后迅速通入氮气以排空氨气，待降温到室温后取出样品；高温退火在 GaN/蓝宝石复合衬底上得到纳米 Ni 颗粒，然后采用电感耦合等离子体刻蚀 (ICP) 方式蚀刻未被 Ni 覆盖的 GaN/蓝宝石复合衬底上的 GaN，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) 生长得到低应力高质量的 GaN 薄膜或者自支撑 GaN 衬底材料。

在退火气氛和温度控制的条件下进行退火，得到不同尺寸大小的 Ni 颗粒。

Ni 金属颗粒刻蚀速率比 GaN 刻蚀速率慢，从而刻蚀出 GaN 纳米结构 (纳米柱或者纳米点)。

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。

电感耦合等离子体刻蚀 (ICP) 腔体，对样品进行等离子体刻蚀。ICP 参数为： Cl_2 的气体流量为 10-100 cm^3/min ； BCl_3 的气体流量为 1-50 cm^3/min ；射频功率和 ICP 功率分别为 50-300W 和 100-500W，压强为 1E-09 Pa 量级；刻蚀时间 50-1000S。

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 (具体实施方式可参考专利：《横向外延技术生长高质量氮化镓薄膜》，ZL021113084.1)，即可得到高质量低应力 GaN 薄膜。

控制 ICP 刻蚀得到的纳米结构 GaN 的分布和尺度，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。在降温后实现 GaN 厚膜从蓝宝石上面的分离，得到高质量低应力的 GaN 衬底材料。

本发明有益效果是：给出了一种降低氢化物气相外延 (HVPE) 生长半导体材料 GaN 薄膜材料中应力的方法以及工艺。

附图说明

图 1 为本发明实施例照片示意图，镀金属 Ni 薄膜退火后形成的纳米 Ni 颗粒形貌。氨气气氛，800 度，氨气流量 800 毫升/分钟。

图 2 为本发明实施例照片示意图，是图 1 中的样品在 ICP 刻蚀后形成的 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：金属 Ni 薄膜在 GaN/蓝宝石复合衬底上的物理气相沉积；金属 Ni 薄膜的气氛退火处理；电感耦合等离子体刻蚀 GaN/蓝宝石复合衬底；GaN 薄膜的 HVPE 再生长。

金属 Ni 薄膜的厚度和退火后 Ni 颗粒的大小，视 GaN 纳米结构的长度尺寸定。较厚的 Ni 薄膜和较大的 Ni 颗粒，有助于获得纵向和横向尺寸较长和较粗的 GaN 纳米结构。

本发明技实施方式之一，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。
- 2、 GaN/蓝宝石复合衬底放入物理气相沉积装置反应腔内，在一定反应腔体压力和金属源温度下，即可开始金属 Ni 薄膜的蒸镀。Ni 薄膜沉积速率设置约为 1-2 埃/秒，Ni 纳米薄膜厚度 5-50nm。
- 3、 将步骤 2 中的样品放入高温石英炉中进行高温退火处理。参数：温度 600-1000 °C，时间 5-60 分钟；气氛为氨气，流量 100-5000 毫升/分钟。刻蚀完成后迅速通入氮气以排空氨气，待降温到室温后取出样品。
- 4、 将步骤 3 中的样品清洗后，放入电感耦合等离子体刻蚀（ICP）腔体，对样品进行等离子体刻蚀。ICP 参数为：Cl₂ 的气体流量为 10-100cm³/min； BCl₃ 的气体流量为 1-50 cm³/min；射频功率和 ICP 功率分别为 50-300W 和 100-500W，压强为 1E-09 Pa 量级；刻蚀时间 50-1000S。
- 5、 将步骤 4 中的样品清洗后，放入氢化物气相外延设备中，进行 HVPE 横向外延生长 GaN。具体参数可参考专利：ZL021113084.1 横向外延技术生长高质量氮化镓薄膜。
- 6、 将步骤 5 中样品取出，即获得高质量低应力 GaN 薄膜材料。
- 7、 控制步骤 2-5 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 GaN 薄膜材料的方法，其特征是在 GaN/蓝宝石复合衬底上蒸镀金属镍 Ni 薄膜，退火得到纳米 Ni 颗粒，然后采用电感耦合等离子体刻蚀 ICP 方式蚀刻未被 Ni 覆盖的 GaN/蓝宝石复合衬底上的 GaN，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 生长得到低应力高质量的 GaN 薄膜或者自支撑 GaN 衬底材料。

2、根据权利要求 1 所述的制备 GaN 薄膜材料的方法，其特征是金属 Ni 退火成纳米 Ni 颗粒时，在特定气氛、特定温度下进行退火，得到不同尺寸大小的 Ni 颗粒：退火温度 600-1000℃，时间 5-60 分钟；气氛为氨气，流量 100-5000 毫升/分钟；退火完成后迅速通入氮气以排空氨气。

3、根据权利要求 1 所述的制备 GaN 薄膜材料的方法，其特征是电感耦合等离子体 ICP 刻蚀 GaN 工艺中，Ni 金属颗粒刻蚀速率比 GaN 刻蚀速率慢，从而刻蚀出纳米柱或者纳米点的 GaN 纳米结构。

4、根据权利要求 1 至 3 之一所述的制备 GaN 薄膜材料的方法，其特征是氢化物气相外延生长进行横向外延生长的工艺中，将纳米结构的 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。

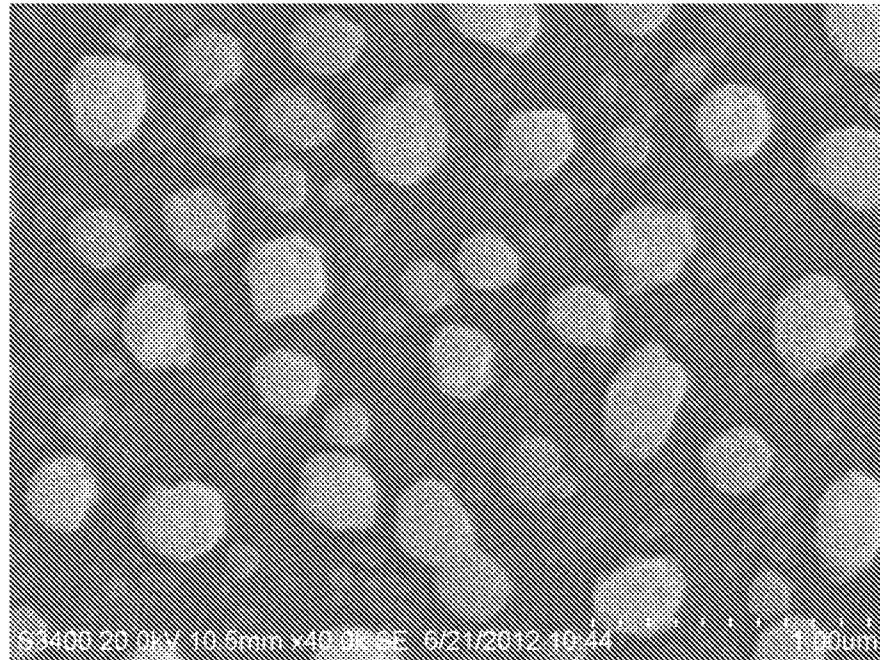


图 1

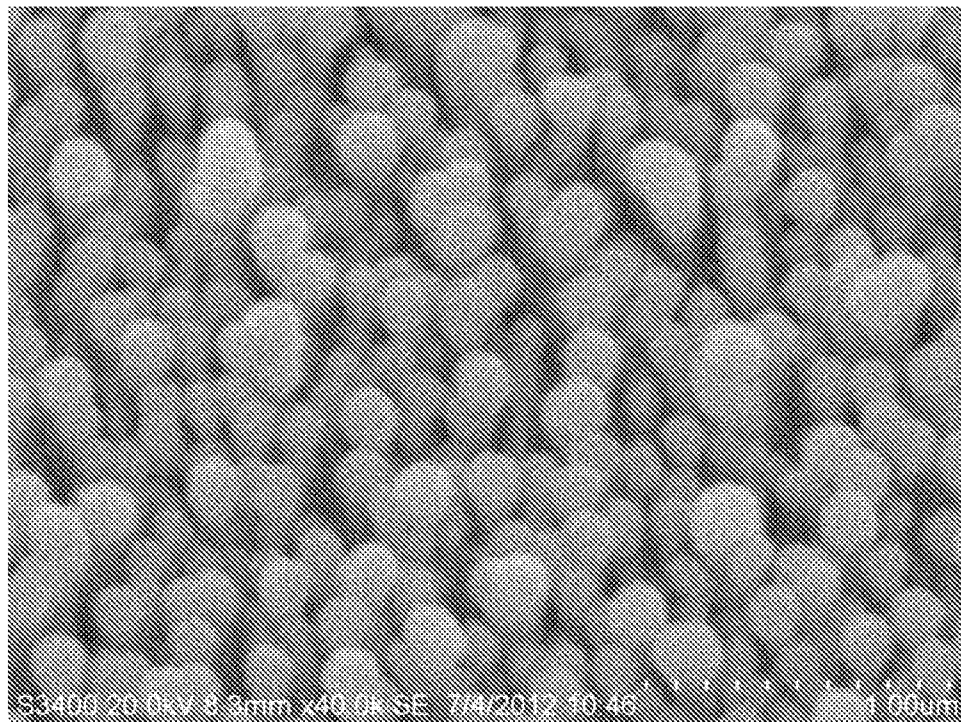


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/078006

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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: C30B 25/-

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)

WPI, EPODOC, CNKI, CNPAT: GaN, Ni, ICP, HVPE, film?, membrane?, anneal+, substrate, nano?meter, etch+, NH₃, xiu xiangqian, hua
xuemei, sapphire

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 102828240 A (NANJING UNIVERSITY) 19 December 2012 (19.12.2012) description, paragraphs [0006]-[0010]	1-4
Y	YANG, Guofeng et al. Fabrication of GaN Nanocolumns with Semipolar Plane Using Ni Nano-Island Masks. SEMICONDUCTOR TECHNOLOGY June 2011, vol. 36, no. 6, pages 417-420 and 442, ISSN 1003-353X	1-4
Y	CN 101240451 A (NANJING UNIVERSITY) 13 August 2008 (13.08.2008) description, page 1, paragraph [0005]	1-4
Y	CN 1388537 A (NANJING UNIVERSITY) 01 January 2003 (01.01.2003) description, page 2, paragraph [0004]	2, 4

☐ 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 24 July 2013 (24.07.2013)	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 DING, Debao Telephone No. (86-10) 82245104

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/078006

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102828240 A	19.12.2012	None	
CN 101240451 A	13.08.2008	CN 100564617 C	02.12.2009
CN 1388537 A	01.01.2003	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/078006

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

C30B 25/20 (2006.01) i

C30B 25/16 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2013/078006

A. 主题的分类

参见附加页

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: C30B 25/-

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))

WPI, EPODOC, CNKI, CNPAT: 修向前, 华雪梅, GaN, 薄膜, 蓝宝石, 衬底, 镍, Ni, 退火, 纳米, ICP, 氨, 蚀刻, HVPE, film?, membrane?, anneal+, substrate, nano? meter, etch+, NH3

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
PX	CN102828240A(南京大学) 19.12 月 2012(19.12.2012) 说明书第 0006-0010 段	1-4
Y	杨国锋等. 利用 Ni 纳米岛模板制备半极性晶面 GaN 纳米柱. 半导体技术. 6 月 2011, 第 36 卷, 第 6 期, 第 417-420, 442 页, ISSN 1003-353X	1-4
Y	CN101240451A(南京大学) 13.8 月 2008(13.08.2008) 说明书第 1 页第 5 段	1-4
Y	CN1388537A(南京大学) 01.1 月 2003(01.01.2003) 说明书第 2 页第 4 段	2, 4

☐ 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

24.7 月 2013 (24.07.2013)

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

丁德宝

电话号码: (86-10) **82245104**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/078006

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102828240A	19.12.2012	无	
CN101240451A	13.08.2008	CN100564617C	02.12.2009
CN1388537A	01.01.2003	无	

主题的分类

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

C30B 25/20 (2006.01) i

C30B 25/16 (2006.01) i