



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103378221 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 29

(21) 申请号 201210119613. 8

JP 2009111266 A, 2009. 05. 21,

(22) 申请日 2012. 04. 20

JP 2009111269 A, 2009. 05. 21,

(73) 专利权人 东莞市中镓半导体科技有限公司
地址 523500 广东省东莞市企石镇科技工业园

审查员 刘天飞

(72) 发明人 代锦红 王农华 孙永健 张国义

(74) 专利代理机构 北京君尚知识产权代理事务所 (普通合伙) 11200

代理人 李稚婷

(51) Int. Cl.

H01L 33/00(2010. 01)

(56) 对比文件

CN 101420003 A, 2009. 04. 29,

CN 101414653 A, 2009. 04. 22,

CN 1744396 A, 2006. 03. 08,

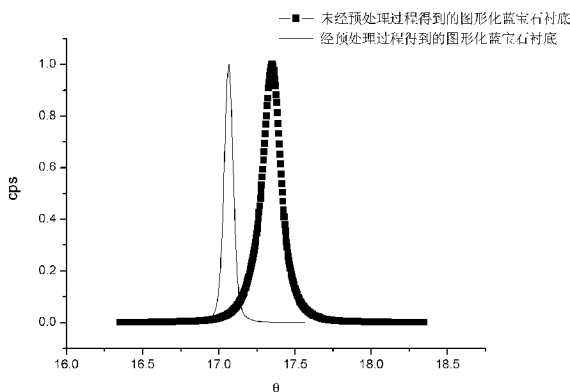
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种制备 GaN 生长用图形化蓝宝石衬底的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制备 GaN 生长用图形化蓝宝石衬底的方法。首先,在蓝宝石衬底上制备一层 SiO₂ 薄膜,以图形化光刻胶为掩膜,利用 BOE 溶液蚀刻 SiO₂,形成到二氧化硅掩膜图形;然后再湿蚀刻蓝宝石衬底,得到图形化蓝宝石衬底,其特征在于,在用 BOE 溶液蚀刻 SiO₂ 前,将衬底放入特定的缓冲液中浸泡进行预处理,从而有效解决了 BOE 溶液蚀刻裸露的 SiO₂ 时出现的不均匀现象,避免 SiO₂ 掩膜局部脱落,形成均匀、规则的 SiO₂ 掩膜,使得后续工艺制备的蓝宝石图形也很均匀,为外延生长提供一个外观完美、均匀的图形化蓝宝石衬底,有效提高外延生长质量,大大减少位错密度。



1. 一种制备图形化蓝宝石衬底的方法,包括以下步骤:

1) 在C面蓝宝石衬底上制备一层二氧化硅薄膜;

2) 在二氧化硅薄膜上光刻形成图形化光刻胶掩膜;

3) 将步骤2)得到的衬底放入质量百分比浓度为1.5-4%的氢氟酸溶液中,在20~50℃浸泡20-50秒,取出进行步骤4);

4) 将衬底放入BOE溶液中蚀刻去光刻胶掩膜图形间隙裸露的二氧化硅,然后去除光刻胶,形成图形化二氧化硅掩膜;所述BOE溶液中氢氟酸和水的体积比为1:6,质量百分比浓度为40%;所述蚀刻的温度为23~50℃,时间为0.2~3分钟;

5) 在图形化二氧化硅掩膜保护下,利用酸腐蚀液蚀刻蓝宝石衬底,得到图形化蓝宝石衬底;

6) 湿蚀刻去除二氧化硅掩膜。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤1)采用化学气相沉积、物理气相沉积、溅射、电子束蒸镀、氢化物气相外延或旋涂法在蓝宝石衬底上制备二氧化硅薄膜。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤1)制备的二氧化硅薄膜厚度为0.1~1.0 μm。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤2)形成的光刻胶掩膜图形厚度为1.0~3.0 μm。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤4)用丙酮和异丙醇去除光刻胶,再用去离子水冲洗干净。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤5)蚀刻蓝宝石衬底的酸腐蚀液是由质量百分比浓度为95%的硫酸与86%的磷酸按体积比5:1~1:5混合配制的混合酸腐蚀液。

7. 如权利要求6所述的方法,其特征在于,步骤5)酸腐蚀液蚀刻温度为200~300℃,时间为10~30分钟,然后取出衬底,用去离子水冲洗干净。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤6)将衬底放入氢氟酸溶液中,在显微镜下观察直到顶部二氧化硅掩膜层被完全蚀去后,取出衬底,再用去离子水冲洗干净。

9. 如权利要求8所述的方法,其特征在于,步骤6)所述氢氟酸溶液的质量百分比浓度为5-40%。

10. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤2)形成周期性排列的底径2.0~4.0 μm,高度1.0~3.0 μm的圆柱形光刻胶掩膜图形,相邻图形间距为0.5~1.0 μm;步骤4)得到周期性排列的底径2.0~3.0 μm,高度0.1~1.0 μm的圆柱形二氧化硅掩膜;步骤5)酸腐蚀液蚀刻后得到表面周期性排列有上宽1.0~3.0 μm,下宽1.5~4.0 μm,高度0.5~3.0 μm的凸台的图形化蓝宝石衬底。

一种制备GaN生长用图形化蓝宝石衬底的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及湿蚀刻法制备图形化蓝宝石衬底的技术,具体地说是涉及一种在湿蚀刻法制备GaN材料生长用的图形化蓝宝石衬底过程中,避免BOE溶液蚀刻二氧化硅掩膜时腐蚀不均匀问题的方法,属于半导体光电子学领域。

背景技术

[0002] 目前制备黄色、绿色、蓝色、白色以及紫外发光二极管和激光二极管光电子器件,主要采用GaN材料。传统的GaN的生长是在诸如蓝宝石、硅、碳化硅衬底上进行的,可是这些衬底的晶格常数和热膨胀系数与GaN的相比相差很大,导致GaN基生长层的穿透位错密度高达 $10^8-10^{10}\text{cm}^{-2}$ 。高位错密度的存在限制了光电子器件性能的进一步提高,因此降低其位错密度势在必行。

[0003] 于是人们研发出,在蓝宝石衬底上先蒸镀一层 SiO_2 后,在该图形衬底上实施外延生长技术,以减少GaN基生长层的位错密度,提高晶体的品质,改善器件性能。但是,这种制备衬底的方法容易引进杂质、增加应力,限制了晶体品质的提高。后来人们又研发出一种采用干蚀刻法制备图形化蓝宝石衬底的技术,至今广泛使用。该技术虽然不再含有 SiO_2 层,但是这种方法容易造成衬底的损伤,污染衬底。

[0004] 近来人们研发了一种采用湿蚀刻法制备图形化蓝宝石衬底的技术,以克服干蚀刻法所存在的上述缺点。该技术包括:在蓝宝石衬底上蒸镀二氧化硅掩膜层,利用光刻技术刻出圆柱形光刻胶掩膜;然后用BOE溶液蚀刻二氧化硅,得到有圆柱形二氧化硅掩膜的蓝宝石衬底;再用硫酸、或硫酸与磷酸的混合液作为腐蚀液湿蚀刻该衬底;最后用稀释氢氟酸溶液蚀去二氧化硅掩膜层,得到图形化蓝宝石衬底。然而上述用BOE溶液蚀刻二氧化硅掩膜时,容易出现腐蚀不均匀、二氧化硅局部脱落、针孔和印痕等缺陷。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于,提供一种用于生长GaN的图形化蓝宝石衬底的制备方法,该方法在湿蚀刻制备图形化蓝宝石衬底的过程中,通过特殊的预处理,以避免用BOE溶液腐蚀裸露部分的二氧化硅掩膜层时出现腐蚀不均匀、二氧化硅脱落等缺陷,最终取得外观完美、均匀的图形化蓝宝石衬底。

[0006] 本发明的制备图形化蓝宝石衬底的方法,包括以下步骤:

[0007] 1)在C面蓝宝石衬底上制备一层二氧化硅薄膜;

[0008] 2)在二氧化硅薄膜上光刻形成图形化光刻胶掩膜;

[0009] 3)将步骤2)得到的衬底放入质量百分比浓度为1.5-4%氢氟酸溶液中,在20~50℃浸泡20~50秒,取出;

[0010] 4)将经步骤3)处理的衬底放入BOE溶液中蚀刻去光刻胶掩膜图形间隙裸露的二氧化硅,然后去除光刻胶,形成图形化二氧化硅掩膜;

[0011] 5)在图形化二氧化硅掩膜保护下,利用酸腐蚀液蚀刻蓝宝石衬底,得到图形化蓝

宝石衬底；

[0012] 6)湿蚀刻去除二氧化硅掩膜。

[0013] 上述步骤1)采用常规技术制备二氧化硅薄膜,包括化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)、溅射(sputtering)、电子束蒸镀(EBV)、氢化物气相外延(HVPE)、旋涂法等。其中CVD方法又包括常压化学气相沉积、低压化学气相沉积(LPCVD)和等离子体增强化学气相沉积(PECVD)。制备的二氧化硅薄膜厚度为0.1~1.0 μm 。

[0014] 上述步骤2)形成的光刻胶掩膜图形例如周期性排列的底径为2.0~4.0 μm ,高度为1.0~3.0 μm 圆柱状图形,相邻光刻胶掩膜图形之间间距为0.5~1.0 μm 。

[0015] 上述步骤3)是BOE溶液蚀刻二氧化硅之前的预处理步骤,经该预处理后的衬底被取出后不需吹干,直接进行步骤4)。

[0016] 上述步骤4)BOE溶液蚀刻二氧化硅是将步骤3)预处理后的衬底放入BOE溶液中,在20~50 $^{\circ}\text{C}$ 腐蚀0.2~3分钟,蚀去光刻胶间隙裸露的二氧化硅,取出衬底,用丙酮和异丙醇去除光刻胶,再用去离子水冲洗干净。以周期性排列的底径为2.0~4.0 μm ,高度为1.0~3.0 μm 的圆柱状光刻胶掩膜图形为例,经步骤4)BOE溶液蚀刻后,得到周期性排列的底径为2.0~3.0 μm ,高度为0.1~1.0 μm 的圆柱形 SiO_2 掩膜;

[0017] 上述步骤5)蚀刻蓝宝石衬底的酸腐蚀液可以是由市售浓度为95%(质量百分比浓度,下同)的硫酸与86%(质量百分比浓度)的磷酸溶液按体积比5:1~1:5混合配制的混合酸腐蚀液,在200~300 $^{\circ}\text{C}$ 蚀刻10~30分钟,取出衬底,用去离子水冲洗干净,得到高度为0.5~3.0 μm 的图形化蓝宝石衬底(图形顶部尚带有二氧化硅掩膜)。

[0018] 上述步骤6)蚀去 SiO_2 掩膜层的方法通常是将经步骤5)湿蚀刻的衬底放入氢氟酸溶液中,在显微镜下观察直到顶部二氧化硅掩膜层被完全蚀去后,取出衬底,再用去离子水冲洗干净,即可得到外观完美、均匀的图形化蓝宝石衬底。其中所述的氢氟酸溶液是质量百分比浓度为5-40%的氢氟酸溶液。

[0019] 以上述周期性排列的圆柱形光刻胶掩膜图形为例,采用本发明提供的湿蚀刻法得到的图形化蓝宝石衬底,是在C面蓝宝石衬底上周期性排列有上窄下宽的凸台,所述凸台的上宽为1.0~3.0 μm ,下宽为1.5~4.0 μm ,高度为0.5~3.0 μm ,该凸台的俯视图和纵截面图分别如图1和图2所示。

[0020] 本发明通过在进行BOE溶液蚀刻前,将衬底放入特定的缓冲液中浸泡进行预处理,有效地解决了后续BOE溶液蚀刻裸露的 SiO_2 层时出现的不均匀的现象,能形成均匀、规则的二氧化硅掩膜,使得后续工艺制备的蓝宝石图形也很均匀,为外延生长提供一个外观完美、均匀的图形化蓝宝石衬底

[0021] 本发明所提供的BOE溶液蚀刻前对衬底进行特定溶液浸泡的预处理方法,能有效地避免在湿蚀刻图形化蓝宝石衬底时出现的腐蚀不均匀、外观不完美等缺陷,具体优势体现在:

[0022] 1、在用BOE溶液蚀刻前,先将衬底放入按一定配比混合特制的HF缓冲溶液浸泡,然后再进行BOE溶液蚀刻,就能得到图形均匀、规则排列的二氧化硅掩膜,有效地避免二氧化硅掩膜局部脱落,腐蚀不均以及残留印痕等缺陷;

[0023] 2、图形均匀、规则的二氧化硅掩膜形成后,进行混合酸腐蚀,就能得到外观完美、均匀的图形化蓝宝石衬底;

[0024] 3、质量完美的图形化蓝宝石衬底,能有效提高外延生长质量,大大减少位错密度。

附图说明

[0025] 图1是本发明制备的图形化蓝宝石衬底在显微镜下观察呈现的俯视图的示意图;

[0026] 图2是本发明制备的图形化蓝宝石衬底凸台纵截面的示意图;

[0027] 图3是本发明对比例在用BOE蚀刻前,未经预处理得到的二氧化硅掩膜衬底的表面图;

[0028] 图4是本发明实施例在用BOE蚀刻前,经预处理后得到的二氧化硅掩膜衬底的表面图;

[0029] 图5是本发明对比例未经预处理过程得到的图形化蓝宝石衬底I的表面图;

[0030] 图6是本发明实施例经预处理过程后得到的图形化蓝宝石衬底II的表面图;

[0031] 图7是分别在本发明对比例未经预处理过程得到的图形化蓝宝石衬底I和实施例经预处理过程得到的图形化蓝宝石衬底II上,外延生长Ga_N的样品(002)面的X射线衍射峰谱。

具体实施方式

[0032] 下面结合附图,通过实施例和对比例对本发明做进一步详细描述。对比例、制备图形化蓝宝石衬底I(不经预处理)

[0033] 采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术,在C面蓝宝石上制备厚度为0.1~1.0 μm 的二氧化硅掩膜层。

[0034] 利用光刻技术,在二氧化硅掩膜层上刻出光刻胶掩膜图形,该图形为周期性排列的底径2.0~4.0 μm ,高度为1.0~3.0 μm 的圆柱状,相邻图形之间的间距为0.5~1.0 μm 。

[0035] 将此衬底放入按体积比1:6混合的浓度为40%(质量百分比浓度)的氢氟酸和水的混合液中,在23~50 $^{\circ}\text{C}$ 腐蚀0.2~3min,蚀去光刻胶掩膜图形间隙裸露的二氧化硅掩膜层,取出衬底,用丙酮和异丙醇去除光刻胶,并用去离子水冲洗干净,在蓝宝石上得到周期性排列的刻蚀高度为0.1~1.0 μm ,直径为1.5~3.5 μm 的圆柱状的二氧化硅掩膜图形。此时二氧化硅掩膜衬底的表面如图3所示,可以看到二氧化硅有脱落现象。

[0036] 然后再将此衬底放入由浓度为95%的硫酸和86%的磷酸溶液按体积比5:1~1:5混合而成的腐蚀液中,采用石英缸加热,在200~300 $^{\circ}\text{C}$ 腐蚀10~30分钟,取出衬底,用去离子水冲洗干净,得到周期性排列的台面高度为0.5~3.0 μm 的图形化蓝宝石衬底(图形顶部尚带有二氧化硅掩膜)。

[0037] 最后将此经湿法腐蚀的衬底放入由浓度为40%的氢氟酸溶液与去离子水按体积比5:1配制而成的氢氟酸液中,腐蚀1分钟,在显微镜下观察直到二氧化硅掩膜层被完全蚀去后,取出衬底,再用去离子水冲洗3分钟,即可得到图形化蓝宝石衬底I,其表面如图5所示,可以看到制备出的图形化蓝宝石衬底表面存在很多缺陷,其衬底边缘部分在显微镜下观察是没有图形的。

[0038] 实施例、制备图形化蓝宝石衬底II(经预处理)

[0039] 采用等离子增强化学气相沉积(PECVD)技术,在C面蓝宝石上制备厚度为0.1~1.0 μm 的二氧化硅掩膜层。

[0040] 利用光刻技术,在该二氧化硅掩膜层上,刻出周期性排列的厚度为 $1.0\sim 3.0\mu\text{m}$ 、底径为 $2.0\sim 4.0\mu\text{m}$ 的圆柱状光刻胶掩膜图形,相邻图形之间的间距为 $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ 。

[0041] 将此衬底放入特制的缓冲溶液中,在 $23\sim 50^\circ\text{C}$ 浸泡30s,让缓冲液充分润湿衬底后,取出衬底(不需吹干),所述特制的缓冲溶液由浓度为40%的氢氟酸溶液和水按体积比 $10:1\sim 20:1$ 混合而得。

[0042] 接着将预处理后的衬底放入体积比为 $1:6$ 的浓度为40%的氢氟酸溶液和水的混合液中,在 $23\sim 50^\circ\text{C}$ 腐蚀 $0.2\sim 3\text{min}$,蚀去光刻胶掩膜图形间隙裸露的二氧化硅掩膜层,取出衬底,用丙酮和异丙醇将光刻胶去除,并用去离子水冲洗干净,在蓝宝石上得到周期性排列的高度为 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$,直径为 $1.5\sim 3.5\mu\text{m}$ 的圆柱状二氧化硅掩膜图形。此时二氧化硅掩膜衬底的表面如图4所示,衬底表面光滑、均匀,没有缺陷,在光学显微镜下观察可以看到均匀、规则的二氧化硅圆柱状图形。

[0043] 然后再将此衬底放入由体积比为 $5:1\sim 1:5$ 的浓度为95%的硫酸和86%的磷酸溶液混合而成的腐蚀液中,采用石英缸加热,在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 蚀刻 $10\sim 30\text{min}$,取出衬底,用去离子水冲洗干净,就可得到本发明的周期性排列的台面高度为 $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 的图形化蓝宝石衬底(参见图1和图2)。

[0044] 最后将此经湿法腐蚀的衬底放入由浓度为40%的氢氟酸与去离子水按体积比 $5:1$ 配制而成的氢氟酸液中,腐蚀1分钟,在显微镜下观察直到二氧化硅掩膜层被完全蚀去后,取出衬底,再用去离子水冲洗3分钟,即可得到图形化蓝宝石衬底II,其表面如图6所示,外观完美、均匀。

[0045] 分别在上述对比例制备的图形化蓝宝石衬底I和实施例制备的图形化蓝宝石衬底II上,外延生长GaN,图7是所得样品(002)面的X射线衍射峰谱,可以看出,图形化蓝宝石衬底II的半宽高比图形化蓝宝石衬底I要小,晶体质量有提高。

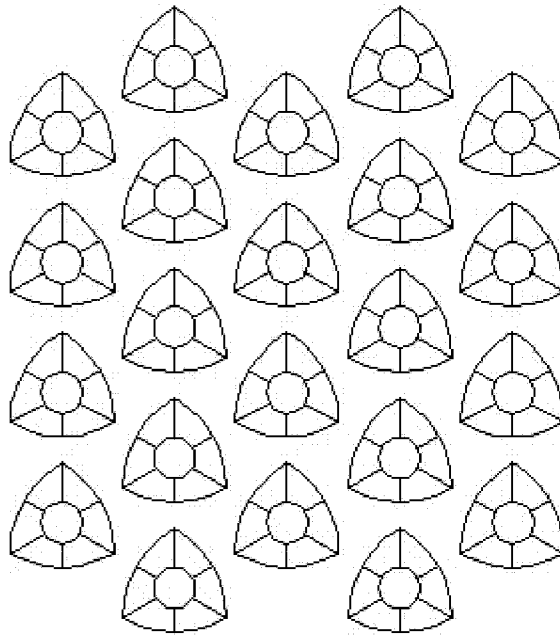


图1

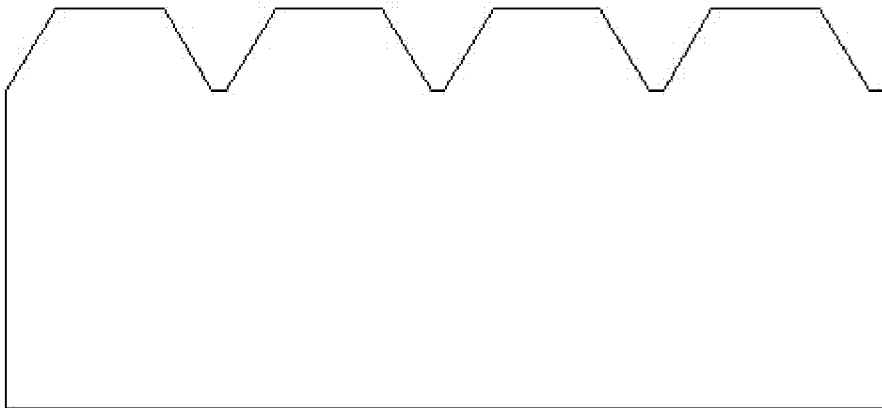


图2

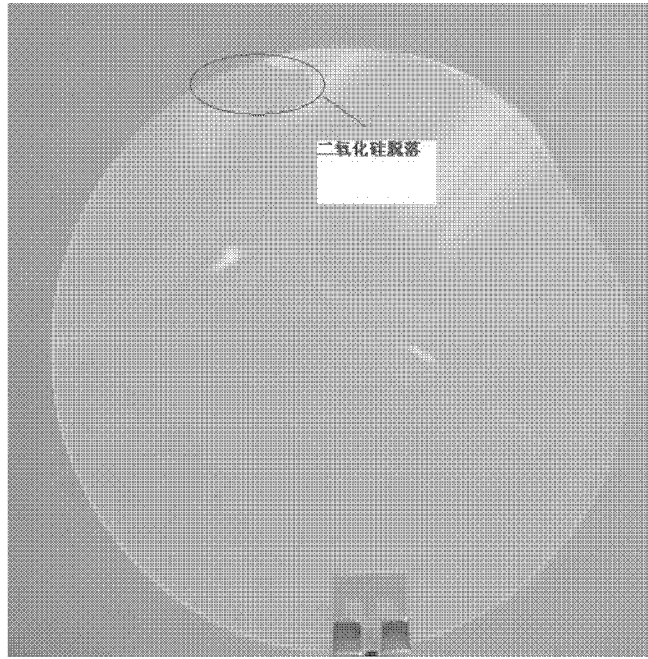


图3

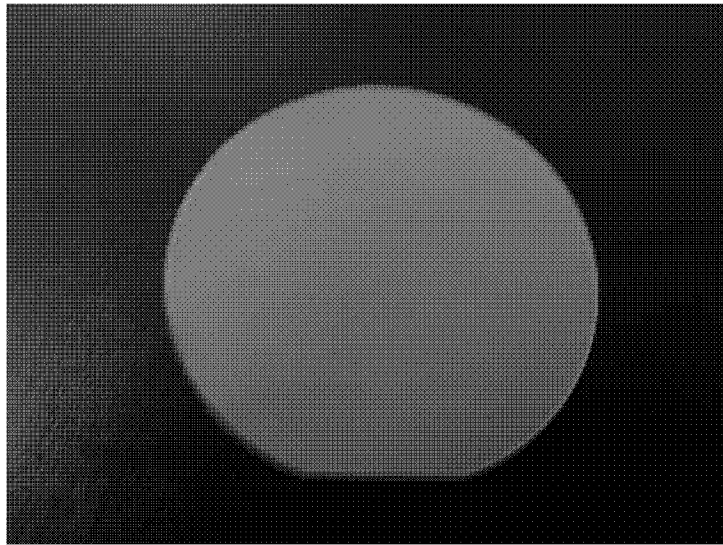


图4

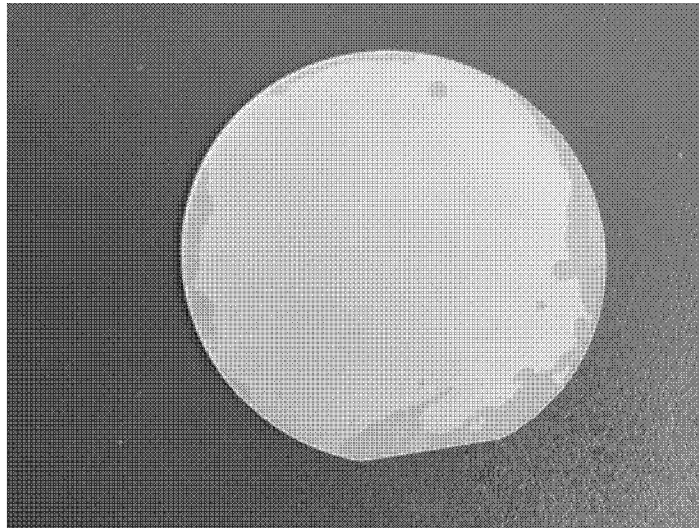


图5

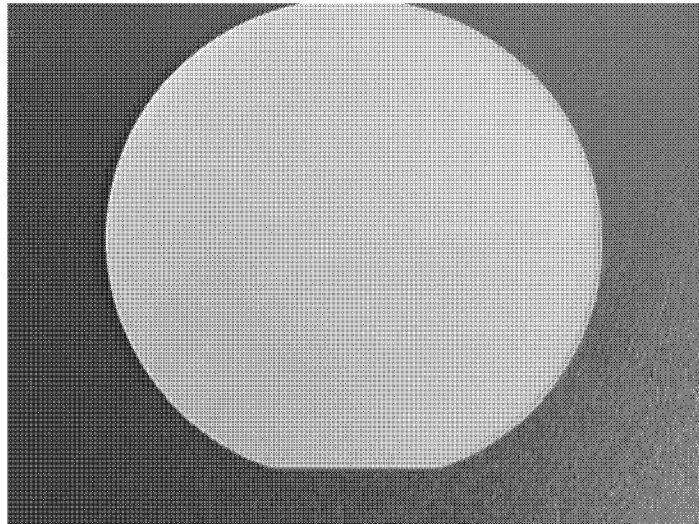


图6

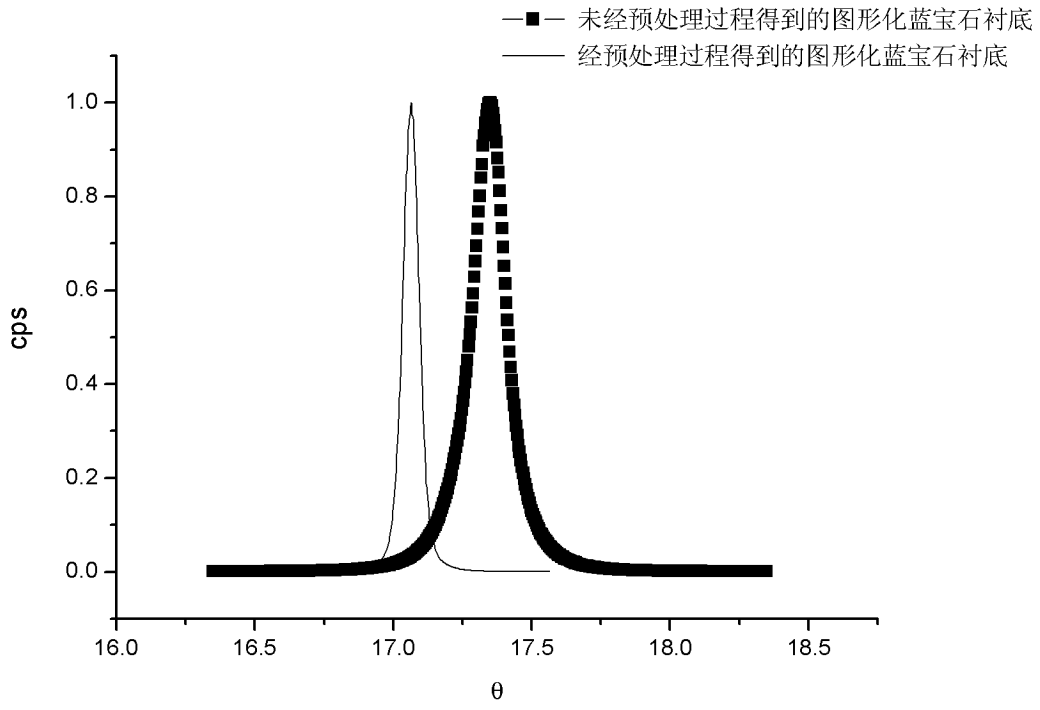


图7