

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102666945 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 12

(21) 申请号 201080057660. 3

(22) 申请日 2010. 11. 15

(30) 优先权数据

2009-287590 2009. 12. 18 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 06. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/070290 2010. 11. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02011/074361 JA 2011. 06. 23

(71) 申请人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 石桥惠二 善积祐介 美浓部周吾

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

代理人 韩峰 孙志湧

(51) Int. Cl.

G30B 29/38(2006. 01)

H01L 21/20(2006. 01)

H01L 21/205(2006. 01)

H01L 33/32(2006. 01)

H01S 5/343(2006. 01)

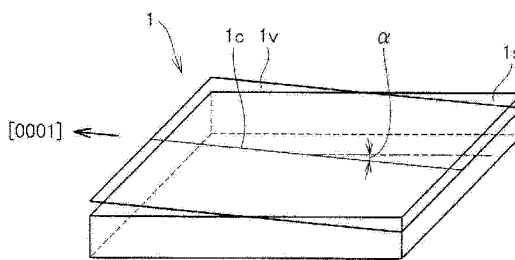
权利要求书 3 页 说明书 27 页 附图 4 页

(54) 发明名称

III族氮化物晶体衬底、包含外延层的III族氮化物晶体衬底、半导体器件及其制造方法

(57) 摘要

提供一种III族氮化物晶体衬底(1), 其中, 在满足所述晶体衬底的任意特定平行晶格面(1d)的X射线衍射条件的同时, 通过利用从所述晶体衬底的主表面(1s)起的X射线穿透深度的变化进行X射线衍射测量, 来获得所述晶体衬底的所述特定平行晶格面(1d)的面间距, 在由d<sub>1</sub>表示在X射线穿透深度为0.3μm时的面间距并且d<sub>2</sub>表示在X射线穿透深度为5μm时的面间距的情况下, 由|d<sub>1</sub> - d<sub>2</sub>|/d<sub>2</sub>的值表示的晶体衬底的表面层的平均形变等于或低于1.7×10<sup>-3</sup>, 并且, 其中, 主表面(1s)的面取向在[0001]方向上相对于包括晶体衬底的c轴(1c)的面(1v)具有等于或大于-10°且等于或小于10°的倾斜角。由此可以提供适合制造抑制了发光蓝移的发光器件的III族氮化物晶体衬底、包含外延层的III族氮化物晶体衬底、半导体器件及其制造方法。



1. 一种III族氮化物晶体衬底,其中,

在满足所述晶体衬底的任意特定平行晶格面(1d)的X射线衍射条件的同时,通过利用从所述晶体衬底的主表面(1s)起的X射线穿透深度的变化进行X射线衍射测量,来获得所述晶体衬底的所述特定平行晶格面(1d)的面间距,

在由 $d_1$ 表示在所述X射线穿透深度为 $0.3\mu\text{m}$ 时的面间距并且 $d_2$ 表示在所述X射线穿透深度为 $5\mu\text{m}$ 时的面间距的情况下,由 $|d_1 - d_2|/d_2$ 的值表示的所述晶体衬底的表面层(1p)的平均形变等于或低于 $1.7 \times 10^{-3}$ ,并且,其中,

所述主表面(1s)的面取向在[0001]方向上相对于包括所述晶体衬底的c轴(1c)的面(1v)具有等于或大于 $-10^\circ$ 且等于或小于 $10^\circ$ 的倾斜角。

2. 一种III族氮化物晶体衬底,其中,

在满足所述晶体衬底的任意特定平行晶格面(1d)的X射线衍射条件的同时,通过利用从所述晶体衬底的主表面(1s)起的X射线穿透深度的变化进行X射线衍射测量,来获得所述晶体衬底的所述特定平行晶格面(1d)的衍射强度剖面,在该衍射强度剖面上,

由 $|v_1 - v_2|$ 的值表示的所述晶体衬底的表面层(1p)的不规则形变等于或低于110弧度秒,其中由在所述X射线穿透深度为 $0.3\mu\text{m}$ 时的衍射强度峰值的半值宽度 $v_1$ 和在所述X射线穿透深度为 $5\mu\text{m}$ 时的衍射强度峰值的半值宽度 $v_2$ 来得到 $|v_1 - v_2|$ 的值,并且,其中,

所述主表面(1s)的面取向在[0001]方向上相对于包括所述晶体衬底的c轴(1c)的面(1v)具有等于或大于 $-10^\circ$ 且等于或小于 $10^\circ$ 的倾斜角。

3. 一种III族氮化物晶体衬底,其中,

通过使得从所述晶体衬底的主表面(1s)起的X射线穿透深度连同于所述晶体衬底的任意特定平行晶格面(1d)的X射线衍射发生变化来测量摇摆曲线,在该摇摆曲线上,

由 $|w_1 - w_2|$ 的值表示的所述晶体衬底的表面层(1p)的所述特定平行晶格面(1d)的面取向偏离等于或低于300弧度秒,其中由在所述X射线穿透深度为 $0.3\mu\text{m}$ 时的衍射强度峰值的半值宽度 $w_1$ 和在所述X射线穿透深度为 $5\mu\text{m}$ 时的衍射强度峰值的半值宽度 $w_2$ 来得到 $|w_1 - w_2|$ 的值,并且,其中,

所述主表面(1s)的面取向在[0001]方向上相对于包括所述晶体衬底的c轴(1c)的面(1v)具有等于或大于 $-10^\circ$ 且等于或小于 $10^\circ$ 的倾斜角。

4. 根据权利要求1所述的III族氮化物晶体衬底,其中,

所述主表面(1s)具有5nm或更低的表面粗糙度Ra。

5. 根据权利要求1所述的III族氮化物晶体衬底,其中,

所述主表面(1s)的面取向相对于所述晶体衬底的{10-10}、{11-20}和{21-30}面中的任意一个面具有等于或大于 $0^\circ$ 且小于 $0.1^\circ$ 的倾斜角以至与该面基本平行。

6. 根据权利要求1所述的III族氮化物晶体衬底,其中,

所述主表面(1s)的面取向相对于所述晶体衬底的{10-10}、{11-20}和{21-30}面中的任意一个面具有等于或大于 $0.1^\circ$ 且等于或小于 $10^\circ$ 的倾斜角。

7. 根据权利要求1所述的III族氮化物晶体衬底,其中,

存在于所述主表面(1s)的氧具有等于或大于2原子%且等于或小于16原子%的浓度。

8. 根据权利要求1所述的III族氮化物晶体衬底,其中,

在所述主表面(1s)的位错密度等于或小于 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。

9. 根据权利要求 1 所述的 III 族氮化物晶体衬底, 其具有等于或大于 40mm 且等于或小于 150mm 的直径。

10. 一种含有外延层的 III 族氮化物晶体衬底, 其包括在根据权利要求 1 所述的 III 族氮化物晶体衬底 (1) 的所述主表面 (1s) 上通过外延生长提供的至少一个半导体层 (2)。

11. 一种半导体器件, 其包括根据权利要求 10 所述的含有外延层的 III 族氮化物晶体衬底 (3)。

12. 根据权利要求 11 所述的半导体器件, 其中,

在所述含有外延层的 III 族氮化物晶体衬底 (3) 中包含的所述半导体层 (2) 包括: 发光层 (210), 所述发光层 (210) 发射峰值波长等于或大于 430nm 且等于或小于 550nm 的光。

13. 一种制造半导体器件的方法, 其包括以下各步骤:

准备 III 族氮化物晶体衬底 (1), 其中,

在满足所述晶体衬底的任意特定平行晶格面 (1d) 的 X 射线衍射条件的同时, 通过利用从所述晶体衬底的主表面 (1s) 起的 X 射线穿透深度的变化进行 X 射线衍射测量, 来获得所述晶体衬底的所述特定平行晶格面 (1d) 的面间距,

在由  $d_1$  表示在所述 X 射线穿透深度为  $0.3 \mu\text{m}$  时的面间距并且  $d_2$  表示在所述 X 射线穿透深度为  $5 \mu\text{m}$  时的面间距的情况下, 由  $|d_1 - d_2|/d_2$  的值表示的所述晶体衬底的表面层 (1p) 的平均形变等于或低于  $1.7 \times 10^{-3}$ , 并且, 其中,

所述主表面 (1s) 的面取向在 [0001] 方向上相对于包括所述晶体衬底的 c 轴 (1c) 的面 (1v) 具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角; 以及

在所述晶体衬底的所述主表面 (1s) 上外延生长至少一个半导体层 (2), 由此形成含有外延层的 III 族氮化物晶体衬底 (3)。

14. 一种制造半导体器件的方法, 包括步骤:

准备 III 族氮化物晶体衬底 (1), 其中,

在满足所述晶体衬底的任意特定平行晶格面 (1d) 的 X 射线衍射条件的同时, 通过利用从所述晶体衬底的主表面 (1s) 起的 X 射线穿透深度的变化进行 X 射线衍射测量, 来获得所述晶体衬底的所述特定平行晶格面 (1d) 的衍射强度剖面, 在该衍射强度剖面上,

由  $|v_1 - v_2|$  的值表示的所述晶体衬底的表面层 (1p) 的不规则形变等于或低于 110 弧度秒, 其中由在所述 X 射线穿透深度为  $0.3 \mu\text{m}$  时的衍射强度峰值的半值宽度  $v_1$  和在所述 X 射线穿透深度为  $5 \mu\text{m}$  时的衍射强度峰值的半值宽度  $v_2$  来得到  $|v_1 - v_2|$  的值, 并且, 其中,

所述主表面 (1s) 的面取向在 [0001] 方向上相对于包括所述晶体衬底的 c 轴 (1c) 的面 (1v) 具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角; 以及

在所述晶体衬底的所述主表面 (1s) 上外延生长至少一个半导体层 (2), 由此形成含有外延层的 III 族氮化物晶体衬底 (3)。

15. 一种制造半导体器件的方法, 其包括以下各步骤:

准备 III 族氮化物晶体衬底 (1), 其中,

通过使得从所述晶体衬底的主表面 (1s) 起的 X 射线穿透深度连同于所述晶体衬底的任意特定平行晶格面 (1d) 的 X 射线衍射发生变化来测量摇摆曲线, 在该摇摆曲线上,

由  $|w_1 - w_2|$  的值表示的所述晶体衬底的表面层 (1p) 的所述特定平行晶格面 (1d) 的面取向偏离等于或低于 300 弧度秒, 其中由在所述 X 射线穿透深度为  $0.3 \mu\text{m}$  时的衍射强度峰

值的半值宽度  $w_1$  和在所述 X 射线穿透深度为  $5\mu\text{m}$  时的衍射强度峰值的半值宽度  $w_2$  来得到  $|w_1-w_2|$  的值, 并且, 其中,

所述主表面(1s)的面取向在  $[0001]$  方向上相对于包括所述晶体衬底的 c 轴(1c)的面(1v)具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角; 以及

通过在所述晶体衬底的所述主表面(1s)上外延生长至少一个半导体层(2), 来形成含有外延层的 III 族氮化物晶体衬底(3)。

16. 根据权利要求 13 所述的制造半导体器件的方法, 其中,

在形成所述含有外延层的 III 族氮化物晶体衬底(3)的步骤中, 所述半导体层(2)被构造以包括发光层(210), 所述发光层(210)发射峰值波长等于或大于  $430\text{nm}$  且等于或小于  $550\text{nm}$  的光。

## III族氮化物晶体衬底、包含外延层的III族氮化物晶体衬底、 半导体器件及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种III族氮化物晶体衬底、包含外延层的III族氮化物晶体衬底、半导体器件及其制造方法,更具体地涉及一种生产半导体器件时可以优选用作生长外延晶体半导体层的衬底的III族氮化物晶体衬底。

### 背景技术

[0002] 众所周知,近年来已经生产了各种使用氮化物半导体晶体(例如,III族氮化物晶体)的器件,并且已经生产了氮化物半导体发光器件(例如,III族氮化物半导体发光器件)作为这种半导体器件的典型示例。

[0003] 通常,在制造氮化物半导体器件的工艺中,在衬底上外延生长多个氮化物半导体层(例如,III族氮化物半导体层)。外延生长的氮化物半导体层的晶体质量受到用来外延生长的衬底的表面层的状态的影响,并且该质量影响包含氮化物半导体层的半导体器件的性能。因此,在氮化物半导体晶体用作上面类型的衬底的情况下,期望至少提供外延生长基础的衬底主表面具有没有形变的光滑形式。

[0004] 更具体地,用于外延生长的氮化物半导体衬底的主表面通常会受到光滑处理和形变去除处理。在各种化合物半导体中,氮化镓基半导体是相对较硬的,使得其表面光滑处理不容易进行,并且平滑处理之后的形变去除处理也不容易进行。

[0005] 美国专利 No. 6, 596, 079 (专利文献 1) 已经公开了一种由通过在 (AlGaIn)N 籽晶上气相外延生长的 (AlGaIn)N 块状晶体来生产衬底的情况下形成衬底表面的方法,更具体地,公开了一种形成衬底表面的方法,该衬底表面具有 1nm 或更低的 RMS (均方根) 表面粗糙度且没有由于在经受机械抛光的衬底表面上实施 CMP (化学机械抛光) 或蚀刻而造成的表面损伤。美国专利 No. 6, 488, 767 (专利文献 2) 公开了一种  $Al_xGa_yIn_zN$  ( $0 < y \leq 1, x+y+z=1$ ) 衬底,其具有通过 CMP 处理实现的 0.15nm 的 RMS 表面粗糙度。用于这种 CMP 的处理试剂包含  $Al_2O_3$  颗粒、 $SiO_2$  颗粒、pH 控制剂和氧化剂。

[0006] 在现有技术中,如上所述,在机械抛光 GaN 晶体之后实施 CMP 处理或干法蚀刻,以便去除由机械抛光形成的处理引起的损伤层,并形成具有抛光的衬底表面的 GaN 衬底。然而,CMP 处理的处理速度很低,导致成本和生产率问题。此外,干法蚀刻会造成表面粗糙度方面的问题。

[0007] 利用 CMP 的 Si 衬底的抛光方法和用于该方法的抛光剂并不适用于硬的氮化物半导体衬底,并且表面层的去除速度降低。具体地,GaN 是化学稳定的,并且相对耐受湿法蚀刻,使得不容易进行 CMP 处理。虽然干法蚀刻能够去除氮化物半导体表面,但是没有在水平方向上使表面平坦化的效果,使得不能获得表面光滑效果。

[0008] 为了在衬底的主表面上外延生长优良晶体质量的化合物半导体层,必需使用具有如上所述的良好晶体质量且很少工艺损伤和很少形变的表面层的衬底表面。然而,衬底主表面上要求的表面层的晶体质量并不明确。

[0009] 日本专利特开 No. 2007-005526 (专利文献 3), 涉及一种氮化物晶体衬底和利用这种衬底制造的半导体器件, 已经提到: 为了制造半导体器件, 氮化物晶体衬底适合于: 对 GaN 晶体或 AlN 晶体经受机械抛光, 然后在预定的条件下进行 CMP, 并在改变从衬底的晶体表面起的 X 射线穿透深度落在预定范围内的同时, 通过进行 X 射线衍射测量来评估晶体表面层的平均形变、不规则形变和面取向偏离中的至少一种,。

[0010] 引用列表

[0011] 专利文献

[0012] PTL 1: 美国专利 No. 6, 596, 079

[0013] PTL 2: 美国专利 No. 6, 488, 767

[0014] PTL 3: 日本专利特开 No. 2007-005526

## 发明内容

[0015] 技术问题

[0016] 在美国专利 No. 6, 596, 079 (专利文献 1)、美国专利 No. 6, 488, 767 (专利文献 2) 和日本专利特开 No. 2007-005526 (专利文献 3) 中示出的每个衬底都是由六方晶纤锌矿 III 族氮化物晶体制成的, 主表面采用 (0001) 面。在作为至少包含一个在这种晶体衬底的主表面上外延生长的半导体层的半导体器件的发光器件中, 半导体层的主表面也采用 (0001) 面, 该 (0001) 面是在该面的法线方向上改变极性的极化面, 由这种极化造成的压电极化所导致的量子限制斯塔克效应, 致使很大的发光蓝移, 并伴随有增大的电流注入量, 造成发光强度降低。

[0017] 为了制造抑制发光蓝移的发光器件, 要求减小用于制造发光器件的衬底主表面上的极性, 换句话说, 用与 (0001) 面不同的面作为衬底的主表面。

[0018] 然而, 适合制造抑制发光蓝移的发光器件的衬底, 有关其主表面的面取向、其主表面的表面粗糙度、其表面层的结晶度等方面尚未阐明。

[0019] 因此, 本发明的目的是提供一种适合制造抑制发光蓝移的发光器件的 III 族氮化物晶体衬底、包含外延层的 III 族氮化物晶体衬底、半导体器件及其制造方法。

[0020] 解决问题的方案

[0021] 根据本发明的一方面, 在 III 族氮化物晶体衬底中, 其中, 在满足所述晶体衬底的任意特定平行晶格面 (1d) 的 X 射线衍射条件的同时, 通过利用从所述晶体衬底的主表面 (1s) 起的 X 射线穿透深度的变化进行 X 射线衍射测量, 来获得所述晶体衬底的所述特定平行晶格面 (1d) 的面间距, 在由  $d_1$  表示在 X 射线穿透深度为  $0.3 \mu\text{m}$  时的面间距并且  $d_2$  表示在 X 射线穿透深度为  $5 \mu\text{m}$  时的面间距的情况下, 由  $|d_1 - d_2|/d_2$  的值表示的晶体衬底的表面层的平均形变等于或低于  $1.7 \times 10^{-3}$ , 并且其中, 主表面的面取向在 [0001] 方向上相对于包括晶体衬底的 c 轴的面具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角。

[0022] 根据本发明的另一方面, 在 III 族氮化物晶体衬底中, 其中, 在满足所述晶体衬底的任意特定平行晶格面 (1d) 的 X 射线衍射条件的同时, 通过利用从所述晶体衬底的主表面 (1s) 起的 X 射线穿透深度的变化进行 X 射线衍射测量, 来获得所述晶体衬底的所述特定平行晶格面 (1d) 的衍射强度剖面, 在该衍射强度剖面上, 由  $|v_1 - v_2|$  的值表示的晶体衬底的表面层的不规则形变等于或低于 110 弧度秒, 其中由在 X 射线穿透深度为  $0.3 \mu\text{m}$  时的衍射强

度峰值的半值宽度  $v_1$  和在 X 射线穿透深度为  $5\mu\text{m}$  时的衍射强度峰值的半值宽度  $v_2$  来得到  $|v_1-v_2|$  的值, 并且其中, 主表面的面取向在  $[0001]$  方向上相对于包括晶体衬底的  $c$  轴的面具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角。

[0023] 根据本发明的再另一方面, 在 III 族氮化物晶体衬底中, 其中, 通过使得从所述晶体衬底的主表面 (1s) 起的 X 射线穿透深度连同于所述晶体衬底的任意特定平行晶格面 (1d) 的 X 射线衍射发生变化来测量摇摆曲线, 在该摇摆曲线上, 由  $|w_1-w_2|$  的值表示的晶体衬底的表面层的特定平行晶格面的面取向偏离等于或低于 300 弧度秒, 其中由在 X 射线穿透深度为  $0.3\mu\text{m}$  时的衍射强度峰值的半值宽度  $w_1$  和在 X 射线穿透深度为  $5\mu\text{m}$  时的衍射强度峰值的半值宽度  $w_2$  来得到  $|w_1-w_2|$  的值, 并且其中, 主表面的面取向在  $[0001]$  方向上相对于包括晶体衬底的  $c$  轴的面具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角。

[0024] 在上述 III 族氮化物晶体衬底中, 主表面可具有 5nm 或更低的表面粗糙度 Ra。主表面的面取向相对于晶体衬底的  $\{10-10\}$ 、 $\{11-20\}$  和  $\{21-30\}$  面中的任一个具有等于或大于  $0^\circ$  且小于  $0.1^\circ$  的倾斜角以至与该面基本平行。主表面的面取向相对于该晶体衬底的  $\{10-10\}$ 、 $\{11-20\}$  和  $\{21-30\}$  面中的任一个具有等于或大于  $0.1^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角。存在于主表面中的氧具有等于或大于 2 原子 % 且等于或小于 16 原子 % 的浓度。主表面的位错密度可等于或小于  $1\times 10^7\text{cm}^{-2}$ 。III 族氮化物晶体衬底, 可具有等于或大于 40mm 且等于或小于 150mm 的直径。

[0025] 根据本发明的再另一个方面, 包含外延层的 III 族氮化物晶体衬底, 包括至少一个在 III 族氮化物晶体衬底的主表面上通过外延生长提供的半导体层。

[0026] 根据本发明的再另一个方面, 一种半导体器件包括包含外延层的 III 族氮化物晶体衬底。在该半导体器件中, 包含在包含外延层的 III 族氮化物晶体衬底中的半导体层包括: 发光层, 其能发射峰值波长等于或大于 430nm 且等于或小于 550nm 的光。

[0027] 根据本发明的再另一个方面, 一种制造半导体器件的方法, 包括以下步骤: 准备 III 族氮化物晶体衬底, 其中, 在满足所述晶体衬底的任意特定平行晶格面 (1d) 的 X 射线衍射条件的同时, 通过利用从所述晶体衬底的主表面 (1s) 起的 X 射线穿透深度的变化进行 X 射线衍射测量, 来获得所述晶体衬底的所述特定平行晶格面 (1d) 的面间距, 在由  $d_1$  表示在 X 射线穿透深度为  $0.3\mu\text{m}$  时的面间距并且  $d_2$  表示在 X 射线穿透深度为  $5\mu\text{m}$  时的面间距的情况下, 由  $|d_1-d_2|/d_2$  的值表示的晶体衬底的表面层的平均形变等于或低于  $1.7\times 10^{-3}$ , 并且其中, 主表面的面取向在  $[0001]$  方向上相对于包括晶体衬底的  $c$  轴的面具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角; 以及在晶体衬底的主表面上外延生长至少一个半导体层, 由此形成含有外延层的 III 族氮化物晶体衬底。

[0028] 根据本发明的再另一个方面, 一种制造半导体器件的方法, 包括以下步骤: 准备 III 族氮化物晶体衬底, 其中, 在满足所述晶体衬底的任意特定平行晶格面 (1d) 的 X 射线衍射条件的同时, 通过利用从所述晶体衬底的主表面 (1s) 起的 X 射线穿透深度的变化进行 X 射线衍射测量, 来获得所述晶体衬底的所述特定平行晶格面 (1d) 的衍射强度剖面, 在该衍射强度剖面上, 由  $|v_1-v_2|$  的值表示的晶体衬底的表面层的不规则形变等于或低于 110 弧度秒, 其中由在 X 射线穿透深度为  $0.3\mu\text{m}$  时的衍射强度峰值的半值宽度  $v_1$  和在 X 射线穿透深度为  $5\mu\text{m}$  时的衍射强度峰值的半值宽度  $v_2$  来得到  $|v_1-v_2|$  的值, 并且其中, 主表面的面取向在  $[0001]$  方向上相对于包括晶体衬底的  $c$  轴的面具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小

于  $10^\circ$  的倾斜角；以及在晶体衬底的主表面上外延生长至少一个半导体层，由此形成含有外延层的 III 族氮化物晶体衬底。

[0029] 根据本发明的再另一个方面，一种制造半导体器件的方法，包括以下步骤：准备 III 族氮化物晶体衬底，其中，通过使得从所述晶体衬底的主表面 (1s) 起的 X 射线穿透深度连同于所述晶体衬底的任意特定平行晶格面 (1d) 的 X 射线衍射发生变化来测量摇摆曲线，在该摇摆曲线上，由  $|w_1 - w_2|$  的值表示的晶体衬底的表面层的特定平行晶格面的面取向偏离等于或低于 300 弧度秒，其中由在 X 射线穿透深度为  $0.3 \mu\text{m}$  时的衍射强度峰值的半值宽度  $w_1$  和在 X 射线穿透深度为  $5 \mu\text{m}$  时的衍射强度峰值的半值宽度  $w_2$  来得到  $|w_1 - w_2|$  的值，并且其中，主表面的面取向在 [0001] 方向上相对于包括晶体衬底的 c 轴的面具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角；以及通过在晶体衬底的主表面上外延生长至少一个半导体层，来形成含有外延层的 III 族氮化物晶体衬底。

[0030] 在该半导体器件制造方法中的形成包含外延层的 III 族氮化物晶体衬底的步骤中，半导体层被构造以包括发光层，其能发射峰值波长等于或大于 430nm 且等于或小于 550nm 的光。

[0031] 发明的有利效果

[0032] 本发明可以提供一种适合用于制造具有抑制了蓝光偏移且具有增强的发光强度的发光器件的 III 族氮化物晶体衬底、包含外延层的 III 族氮化物晶体衬底、半导体器件及其制造方法。

## 附图说明

[0033] 图 1 是示出从 III 族氮化物晶体衬底主表面起在深度方向上晶体状态的示意截面图。

[0034] 图 2 是示出在本发明中采用的 X 射线衍射方法中的测量轴和测量角度的示意图。

[0035] 图 3A 是示出 III 族氮化物晶体衬底的晶格的平均形变的示例的示意图。

[0036] 图 3B 是示出对于图 3A 中示出的 III 族氮化物晶体衬底的晶格的平均形变，在 X 射线衍射方法中的衍射强度剖面上示出的特定平行晶格面的面间距的示意图。

[0037] 图 4A 是示出 III 族氮化物晶体衬底的晶格的不规则形变的示例的示意图。

[0038] 图 4B 是示出对于图 4A 中示出的 III 族氮化物晶体衬底的晶格的不规则形变，在 X 射线衍射方法中的衍射强度剖面上示出的衍射强度峰的半值宽度的示意图。

[0039] 图 5A 是示出 III 族氮化物晶体衬底的特定平行晶格面的面取向偏离的示例的示意图。

[0040] 图 5B 是示出对于图 5A 中示出的 III 族氮化物晶体衬底的特定平行晶格面的面取向偏离，X 射线衍射的摇摆曲线上示出的衍射强度峰的半值宽度的示意图。

[0041] 图 6 示意性示出了根据本发明的 III 族氮化物晶体衬底的示例。

[0042] 图 7 示意性示出了根据本发明的 III 族氮化物晶体衬底的主表面在 [0001] 方向上相对于包含 c 轴的面取向的倾斜的示例。

[0043] 图 8 示意性示出了根据本发明的 III 族氮化物晶体衬底的主表面在 [0001] 方向上相对于包含 c 轴的面取向的倾斜的另一示例。

[0044] 图 9 示意性示出了根据本发明的 III 族氮化物晶体衬底的主表面在 [0001] 方向上



相对于包含 c 轴的面取向的倾斜的再另一示例。

[0045] 图 10 是示出根据本发明的包含外延层的 III 族氮化物晶体衬底的示例的示意截面。

[0046] 图 11 是示出根据本发明的半导体器件的示例的示意截面。

### 具体实施方式

[0047] [ III 族氮化物晶体衬底 ]

[0048] 在结晶学中,定义晶轴来描述晶系。在六方晶中,如组成 III 族氮化物晶体衬底的 III 族氮化物晶体,定义了从原点在同一个面的三个方向上延伸的  $a_1$  轴、 $a_2$  轴和  $a_3$  轴,每个轴相对于彼此形成  $120^\circ$  的角度,还定义了与包括这三个轴的面垂直的 c 轴。对于这些晶轴,在  $a_1$  轴、 $a_2$  轴、 $a_3$  轴和 c 轴上的截距分别为  $1/h$ 、 $1/k$ 、 $1/i$  和  $i/l$  的晶面,用  $(hki1)$  的符号表示(称为米勒符号)。

[0049] 在上述的米勒符号  $(hki1)$  中,  $h$ 、 $k$ 、 $i$  和  $l$  是称为米勒指数的整数,存在关系  $i = -(h+k)$ 。至少包含  $a_1$  轴、 $a_2$  轴、 $a_3$  轴和 c 轴的任意一个的面,或与这种面平行的面在这个任意轴上没有截距,并且对应这个轴的米勒指数用 0 表示。例如,包括 c 轴的面或与 c 轴平行的面的面取向表示为  $(hki0)$ ,例如,  $(10-10)$ 、 $(11-20)$  或  $(21-30)$ 。

[0050] 具有面取向  $(hki1)$  的面称为  $(hki1)$  面。贯穿本说明书,每个单个面取向表示为  $(hki1)$ ,并且包含  $(hki1)$  的面取向及其在结晶学方面等效的面取向的集合表示为  $\{hki1\}$ 。每个单个方向表示为  $[hki1]$ ,并且包括  $[hki1]$  及其在结晶学方面等效的方向的方向的族表示为  $\langle hki1 \rangle$ 。贯穿本说明书,负指数表示为在数字前面加上负号(-)的指数指示的数字,尽管在结晶学中,通常表示为在指数上加上“-”(短横线)指示的数字。

[0051] III 族氮化物晶体在  $\langle 0001 \rangle$  方向上具有极性,由于 III 族元素原子面和氮原子面在  $\langle 0001 \rangle$  方向上是交替排列的。在本发明中,确定晶轴,以便 III 族元素原子面由  $(0001)$  实现,并且氮原子面由  $(000-1)$  面实现。

[0052] 本发明使用 X 射线衍射方法,由此可以在不破坏晶体的情况下对 III 族氮化物晶体衬底表面层上的结晶度进行直接评价。结晶度的评价表现为评价或确定晶体存在形变的范围或程度,并且更具体地表现为评价存在的晶格的形变和晶格面的面取向偏离的范围或程度。晶格的形变可以具体分成由平均形变的晶格造成的平均形变和由不规则形变的晶格造成的不规则形变。晶格面的面取向偏离表现为每个晶格的晶格面的面取向偏离整个晶格的晶格面的面取向的平均取向的量。

[0053] 如图 1 所示,在 III 族氮化物晶体衬底 1 中,由于如从 III 族氮化物晶体物质切割、研磨或抛光的工艺,导致在距晶体衬底的主表面 1s 一定深度方向上的表面层 1p 中会出现平均形变、不规则形变和晶格的面取向偏离中的至少一个(图 1 示出了平均形变、不规则形变和晶格的面取向偏离出现在表面层 1p 中的情况)。平均形变、不规则形变和晶格的面取向偏离中的至少一个还可能出现在与表面层 1p 邻接的表面-邻接层 1q 中(图 1 示出了晶格的面取向偏离出现在表面邻接层 1q 中的情况)。此外,可以认为,位于表面邻接层 1q 内的内层 1r 具有晶体的原始晶体结构。表面层 1p 和表面邻接层 1q 的状态和厚度取决于表面处理中研磨或抛光的方式和程度。

[0054] 在上述结构中,从晶体衬底主表面起在深度方向上评估平均形变、不规则形变和 /

或晶格的面取向偏离,以便可以直接且可靠地评估表面层的结晶度。

[0055] 在用于评估根据本发明的III族氮化物晶体衬底的表面层的结晶度的X射线衍射测量中,改变从晶体衬底的主表面起起的X射线的穿透深度,同时满足III族氮化物晶体衬底任意特定平行晶格面的X射线衍射条件。

[0056] 参考图1和2,任意特定平行晶格面的衍射条件表示任意特定平行晶格面衍射X射线的条件。假设布拉格角为 $\theta$ ,X射线的波长为 $\lambda$ ,并且特定平行晶格面1d的面间距是 $d$ ,X射线被满足布拉格条件( $2d\sin\theta = n\lambda$ ,这里 $n$ 是整数)的晶格面衍射。

[0057] X射线穿透深度表示当入射的X射线的强度等于 $1/e$ (其中 $e$ 是自然对数的底)时在垂直于晶体衬底主表面1s的深度方向上测量的距离。参考图2,III族氮化物晶体衬底1的X射线线性吸收系数 $\mu$ 、晶体衬底主表面1s的倾斜角 $\chi$ 、X射线相对于晶体衬底的主表面1s的入射角 $\omega$ 和布拉格角 $\theta$ 确定X射线穿透深度 $T$ ,其由等式(1)表示。 $x$ 轴21存在于由入射的X射线11和出射的X射线12形成的面中, $\omega$ 轴(2 $\theta$ 轴)22垂直于由入射的X射线11和出射的X射线12形成的面,并且 $\phi$ 轴23垂直于晶体衬底的主表面1s。旋转角 $\phi$ 表示晶体衬底的主表面1s中的旋转角。

$$[0058] \quad T = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{\cos\chi \cdot \sin\omega \cdot \sin(2\theta - \omega)}{\sin\omega + \sin(2\theta - \omega)} \quad (1)$$

[0059] 因此,通过调节倾斜角 $\chi$ 、X射线入射角 $\omega$ 和旋转角 $\phi$ 中至少之一以满足上述特定平行晶格面的衍射条件,X射线穿透深度 $T$ 可以连续变化。

[0060] 为了连续改变X射线穿透深度 $T$ 以满足特定平行晶格面1d的衍射条件,需要特定平行晶格面1d不平行于晶体衬底的主表面1s。如果特定平行晶格面平行于晶体衬底的主表面,则特定平行晶格面1d和入射的X射线11之间的布拉格角 $\theta$ 变得等于晶体衬底的主表面1s和入射的X射线11之间的X射线入射角 $\omega$ ,使得X射线穿透深度在特定平行晶格面1d上不能变化。特定平行晶格面没有具体限制,只要如上所述它们不平行于晶体衬底的主表面,但是从便于在期望的穿透深度上通过X射线衍射进行评估的角度考虑,特定平行晶格面优选实现为(10-10)、(10-11)、(10-13)、(10-15)、(11-20)、(22-41)、(11-21)、(11-22)、(11-24)、(10-1-1)、(10-1-3)、(10-1-5)、(22-4-1)、(11-2-1)、(11-2-2)、(11-2-4)面等。

[0061] 利用X射线照射晶体衬底的任意特定平行晶格面,同时改变X射线穿透深度,从关于特定平行晶格面的衍射强度剖面上的面间距的变化来评估晶格的平均形变,由衍射强度剖面上衍射强度峰的半值宽度的变化来评估晶格的不规则形变,并且由摇摆曲线上衍射强度峰的半值宽度的变化来评估晶格的面取向偏离。

[0062] 参考图6,根据本发明的III族氮化物晶体衬底1的主表面1s的面取向在[0001]方向上相对于包含晶体衬底的 $c$ 轴1c的面1v具有等于或大于 $-10^\circ$ 且等于或小于 $10^\circ$ 的倾斜角 $\alpha$ 。这里,当倾斜角 $\alpha$ 具有正值时,表示主表面1s的面取向在[0001]方向上倾斜,即,相对于包含 $c$ 轴的面1v朝向(0001)面。当倾斜角 $\alpha$ 为负值时,表示主表面1s的面取向在[000-1]方向上倾斜,即,相对于包含 $c$ 轴的面1v朝向(000-1)面。

[0063] 由于III族氮化物晶体衬底的主表面1s的面取向在[0001]方向上相对于包含晶体衬底的 $c$ 轴1c的面1v具有等于或大于 $-10^\circ$ 且等于或小于 $10^\circ$ 的倾斜角,在作为至少包含一个在晶体衬底的主表面上外延生长的半导体层的半导体器件的发光器件中,抑制了半

导体层中发光层的压电极化,以降低量子限制斯塔克效应,便于空穴和电子的重新结合,这增加了辐射跃迁概率。这抑制了发光器件中的蓝移,并且增加了发光的累积强度。从这些点考虑,III族氮化物晶体衬底的主表面 1s 的面取向在 [0001] 方向上相对于包含 c 轴 1c 的面 1v 的倾斜角  $\alpha$ , 优选等于或大于  $-9^\circ$  且等于或小于  $9^\circ$ , 更优选等于或大于  $-6^\circ$  且等于或小于  $6^\circ$ , 且进一步优选等于或大于  $-3^\circ$  且等于或小于  $3^\circ$ 。主表面面取向的倾斜角  $\alpha$  可以通过 X 射线衍射方法等测量。

[0064] (第一实施例)

[0065] 参考图 1、2、3A、3B 和 6, 在根据本发明的实施例的 III 族氮化物晶体衬底 1 中, 在满足 III 族氮化物晶体衬底 1 的任意特定平行晶格面 1d 的 X 射线衍射条件的同时, 通过利用从晶体衬底的主表面 1s 起的 X 射线穿透深度的变化进行 X 射线衍射测量, 获得特定的平行晶格面 1d (指由相应的晶格的特定平行晶格面 31d、32d 和 33d 形成的特定平行晶格面; 同样适用于整个本实施例) 的面间距, 关于所述面间距, 在由  $d_1$  表示在 X 射线穿透深度为  $0.3 \mu\text{m}$  时的面间距 (面间距  $d_1$ ; 同样适用于下文) 并且  $d_2$  表示在 X 射线穿透深度为  $5 \mu\text{m}$  时的面间距 (面间距  $d_2$ ; 同样适用于下文) 的情况下, 由  $|d_1 - d_2|/d_2$  的值表示的晶体衬底的表面层 1p 的平均形变等于或低于  $1.7 \times 10^{-3}$ , 并且, 主表面 1s 的面取向在 [0001] 方向上相对于包括晶体衬底的 c 轴 1c 的面 1v 具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角  $\alpha$ 。

[0066] 由于根据本实施例的 III 族氮化物晶体衬底 1 的表面层 1p 上的平均形变等于或小于  $1.7 \times 10^{-3}$ , 并且主表面 1s 的面取向在 [0001] 方向上相对于包括晶体衬底的 c 轴 1c 的面 1v 具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角  $\alpha$ , 所以在作为至少包含一个在晶体衬底的主表面 1s 上外延生长的半导体层的半导体器件的发光器件中, 可以抑制蓝光偏移, 并且可以增加发光的累积强度。从这些点考虑, 表面层 1p 上的平均形变优选等于或小于  $1.2 \times 10^{-3}$ , 并且更优选等于或小于  $1.0 \times 10^{-3}$ , 进一步优选等于或小于  $0.8 \times 10^{-3}$ , 并且尤其优选等于或小于  $0.5 \times 10^{-3}$ 。通过调整将在后面描述的本发明中的晶体衬底的主表面的处理条件, 表面层 1p 上的平均形变优选尽可能小, 并且表面层 1p 上的平均形变减小到约  $0.1 \times 10^{-3}$ 。主表面 1s 的面取向的倾斜角  $\alpha$  优选等于或大于  $-8^\circ$  且等于或小于  $8^\circ$ , 更优选等于或大于  $-5^\circ$  且等于或小于  $5^\circ$ , 进一步优选等于或大于  $-2^\circ$  且等于或小于  $2^\circ$ , 尤其优选等于或大于  $-1.5^\circ$  且等于或小于  $-0.1^\circ$  或者等于或大于  $0.1^\circ$  且等于或小于  $1.5^\circ$ 。

[0067] 参考图 1,  $0.3 \mu\text{m}$  的 X 射线穿透深度对应于从 III 族氮化物晶体衬底 1 的主表面 1s 到表面层 1p 内部的距离,  $5 \mu\text{m}$  的 X 射线穿透深度对应于从 III 族氮化物晶体衬底 1 的主表面 1s 到内层 1r 内部的距离。参考图 3A,  $5 \mu\text{m}$  的 X 射线穿透深度时的面间距  $d_2$ , 可以认为是初始状态中 III 族氮化物晶体的特定晶格面 1d 的面间距, 但是由于晶体衬底的表面处理的影响 (例如, 在与特定平行晶格面 1d 平行的方向上的张应力  $\sigma$ ),  $0.3 \mu\text{m}$  的 X 射线穿透深度时的面间距  $d_1$  反映表面层 1p 上晶格的平均形变, 因此取值与  $5 \mu\text{m}$  的 X 射线透射时的面间距  $d_2$  不同。

[0068] 在上述情况下, 参考图 3B,  $0.3 \mu\text{m}$  的 X 射线透射时的面间距  $d_1$  和  $5 \mu\text{m}$  的 X 射线透射时的面间距  $d_2$  出现在图 3A 中示出的关于 III 族氮化物晶体衬底的任意特定平行晶格面 1d 的衍射强度剖面上。因此, 由  $d_1$  和  $d_2$  之间的差与  $d_2$  的比率  $|d_1 - d_2|/d_2$  的值能够表示表面层的平均形变。

[0069] (第二实施例)

[0070] 参考图 1、2、4A、4B 和 6, 在根据本发明的另一实施例的 III 族氮化物晶体衬底 1 中, 在满足晶体衬底的任意特定平行晶格面 1d 的 X 射线衍射条件的同时, 通过利用从晶体衬底的主表面 1s 起的 X 射线穿透深度的变化进行 X 射线衍射测量, 来获得晶体衬底的特定平行晶格面 1d (指由相应的晶格的特定平行晶格面 41d、42d 和 43d 形成的特定平行晶格面; 同样适用于整个本实施例) 的衍射强度剖面, 在该衍射强度剖面上, 由  $|v_1-v_2|$  的值表示的晶体衬底的表面层 1p 的不规则形变等于或低于 110 弧度秒, 其中由在 X 射线穿透深度为  $0.3\ \mu\text{m}$  时的衍射强度峰值的半值宽度  $v_1$  和在 X 射线穿透深度为  $5\ \mu\text{m}$  时的衍射强度峰值的半值宽度  $v_2$  来得到  $|v_1-v_2|$  的值, 并且, 主表面 1s 的面取向在 [0001] 方向上相对于包括晶体衬底的 c 轴 1c 的面 1v 具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角  $\alpha$ 。

[0071] 由于根据本实施例的 III 族氮化物晶体衬底 1 的表面层 1p 上的不规则形变等于或小于 110 弧度秒, 并且主表面 1s 的面取向在 [0001] 方向上相对于包括晶体衬底的 c 轴 1c 的面 1v 具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角  $\alpha$ , 所以在作为至少包含一个在晶体衬底的主表面 1s 上外延生长的半导体层的半导体器件的发光器件中, 可以抑制蓝光偏移, 并且可以增加发光的累积强度。从这些点考虑, 表面层 1p 上的不规则形变优选等于或小于 70 弧度秒, 并且更优选等于或小于 50 弧度秒, 且进一步优选等于或小于 20 弧度秒。通过调整将在后面描述的本发明中的晶体衬底的主表面的处理条件, 表面层 1p 上的不规则形变优选尽可能小, 并且表面层 1p 上的不规则形变减小到 0 弧度秒。主表面 1s 的面取向的倾斜角  $\alpha$  优选等于或大于  $-7^\circ$  且等于或小于  $7^\circ$ , 更优选等于或大于  $-4^\circ$  且等于或小于  $4^\circ$ , 进一步优选等于或大于  $-1^\circ$  且等于或小于  $1^\circ$ , 尤其优选等于或大于  $-1^\circ$  且等于或小于  $-0.1^\circ$  或者等于或大于  $0.1^\circ$  且等于或小于  $1^\circ$ 。

[0072] 参考图 1,  $0.3\ \mu\text{m}$  的 X 射线穿透深度对应于从 III 族氮化物晶体衬底 1 的主表面 1s 到表面层 1p 内部的距离,  $5\ \mu\text{m}$  的 X 射线穿透深度对应于从 III 族氮化物晶体衬底 1 的主表面 1s 到内层 1r 内部的距离。参考图 4A,  $5\ \mu\text{m}$  的 X 射线穿透深度时的衍射强度峰的半值宽度  $v_2$ , 可以认为是初始状态中 III 族氮化物晶体的半值宽度, 但是由于 III 族氮化物晶体衬底 1 的表面处理的影响 (例如, 相应的晶格面的不同面间距  $d_3$ 、 $d_4$ - $d_5$ 、 $d_6$ ),  $0.3\ \mu\text{m}$  的 X 射线穿透深度时衍射强度峰的半值宽度  $v_1$  反映表面层 1p 上晶格的不规则形变, 因此取值与  $5\ \mu\text{m}$  的 X 射线透射时的衍射强度峰的半值宽度  $v_2$  不同。

[0073] 在上述情况下, 参考图 4B,  $0.3\ \mu\text{m}$  的 X 射线透射时的衍射强度峰的半值宽度  $v_1$  和  $5\ \mu\text{m}$  的 X 射线透射时的衍射强度峰的半值宽度  $v_2$  出现在图 4A 中示出的关于 III 族氮化物晶体衬底的特定平行晶格面 1d 的衍射强度剖面上。因此, 由  $v_1$  和  $v_2$  之间的差  $|v_1-v_2|$  的值能够表示表面层的不规则形变。

[0074] (第三实施例)

[0075] 参考图 1、2、5A、5B 和 6, 在根据本发明的再另一实施例的 III 族氮化物晶体衬底 1 中, 通过使得从晶体衬底的主表面 1s 起的 X 射线穿透深度连同于晶体衬底 1 的任意特定平行晶格面 1d (指由相应的晶格的特定平行晶格面 51d、52d 和 53d 形成的特定平行晶格面; 同样适用于整个本实施例) 的 X 射线衍射发生变化来测量摇摆曲线, 在该摇摆曲线上, 由  $|w_1-w_2|$  的值表示的晶体衬底的表面层 1p 的特定平行晶格面 1d 的面取向偏离等于或低于 300 弧度秒, 其中由在 X 射线穿透深度为  $0.3\ \mu\text{m}$  时的衍射强度峰值的半值宽度  $w_1$  和在 X 射线穿透深度为  $5\ \mu\text{m}$  时的衍射强度峰值的半值宽度  $w_2$  来得到  $|w_1-w_2|$  的值, 并且, 主表面 1s

的面取向在 [0001] 方向上相对于包括晶体衬底的 c 轴 1c 的面 1v 具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角  $\alpha$ 。

[0076] 在根据本实施例的 III 族氮化物晶体衬底 1 中, 由于表面层 1p 上的特定平行晶格面的面取向偏离等于或小于 300 弧度秒, 并且主表面 1s 的面取向在 [0001] 方向上相对于包括晶体衬底的 c 轴 1c 的面 1v 具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角  $\alpha$ , 所以在作为至少包含一个在晶体衬底的主表面 1s 上外延生长的半导体层的半导体器件的发光器件中, 可以抑制蓝光偏移, 并且可以增加发光的累积强度。从这些点考虑, 表面层 1p 上的特定平行晶格面的面取向偏离优选等于或小于 220 弧度秒, 并且更优选等于或小于 140 弧度秒, 且进一步优选等于或小于 70 弧度秒。通过调整将在后面描述的本发明中的晶体衬底的主表面的处理条件, 表面层 1p 上的特定平行晶格面的面取向偏离优选尽可能小并且可以减小到 0 弧度秒。主表面 1s 的面取向的倾斜角  $\alpha$  优选等于或大于  $-8^\circ$  且等于或小于  $8^\circ$ , 更优选等于或大于  $-5^\circ$  且等于或小于  $5^\circ$ , 进一步优选等于或大于  $-2^\circ$  且等于或小于  $2^\circ$ , 尤其优选等于或大于  $-1.5^\circ$  且等于或小于  $-0.1^\circ$  或者等于或大于  $0.1^\circ$  且等于或小于  $1.5^\circ$ 。

[0077] 参考图 1,  $0.3\ \mu\text{m}$  的 X 射线穿透深度对应于从 III 族氮化物晶体衬底 1 的主表面 1s 到表面层 1p 内部的距离,  $5\ \mu\text{m}$  的 X 射线穿透深度对应于从 III 族氮化物晶体衬底 1 的主表面 1s 到内层 1r 内部的距离。参考图 5A,  $5\ \mu\text{m}$  的 X 射线穿透深度时的衍射强度峰的半值宽度  $w_2$ , 可以认为是初始状态中 III 族氮化物晶体的半值宽度, 但是由于 III 族氮化物晶体衬底 1 的表面处理的影响 (例如, 相应的晶格的相应的特定平行晶格面 51d、52d、53d 的不同面取向),  $0.3\ \mu\text{m}$  的 X 射线穿透深度时衍射强度峰的半值宽度  $v_1$  反映表面层 1p 上晶格的特定平行晶格面 1d 的面取向偏离, 因此取值与  $5\ \mu\text{m}$  的 X 射线透射时的衍射强度峰的半值宽度  $v_2$  不同。

[0078] 在上述情况下, 参考图 5B,  $0.3\ \mu\text{m}$  的 X 射线透射时的衍射强度峰的半值宽度  $w_1$  和  $5\ \mu\text{m}$  的 X 射线透射时的衍射强度峰的半值宽度  $w_2$  出现在图 5A 中示出的关于 III 族氮化物晶体衬底的任意特定平行晶格面的摇摆曲线上。因此, 由  $w_1$  和  $w_2$  之间的差  $|w_1 - w_2|$  的值可以表示晶体表面的特定平行晶格面的面取向偏离。

[0079] 在已经描述的第一至第三实施例的 III 族氮化物晶体衬底 1 中, 主表面 1s 优选具有 5nm 或更低的表面粗糙度 Ra。表面粗糙度 Ra 表示在 JIS B 0601-1994 中定义的算术平均粗糙度 Ra, 更具体地, 其是通过关于参考面积对于从采样部分的平均面到测量的曲面的偏离 (即, 距离) 的绝对值的和求平均而获得的值, 该采样部分是通过从作为参考面的粗糙曲面在平均面方向上每个边测量  $10\ \mu\text{m}$  (即,  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m} = 100\ \mu\text{m}^2$ ; 下同) 进行提取而获得的。这种表面粗糙度 Ra 可以通过 AFM (原子力显微镜)、光干涉型粗糙度检测仪等测量。由于 III 族氮化物晶体衬底的主表面粗糙度 Ra 为 5nm 或更小, 所以可以在 III 族氮化物晶体衬底的主表面上外延生长具有低位错密度的良好结晶度的半导体层, 并且可以制造优良特性的半导体器件, 如具有高的发光累积强度的发光器件。从这些点考虑, III 族氮化物晶体衬底的主表面更优选具有 3nm 或更低的表面粗糙度 Ra, 进一步优选为 1nm 或更低。

[0080] 另一方面, 从提高 III 族氮化物晶体衬底和半导体器件的生产率的角度考虑, III 族氮化物晶体衬底的主表面优选具有 1nm 或更高的表面粗糙度 Ra。因此, 从同时实现高质量和高生产率的 III 族氮化物晶体衬底和半导体器件的角度考虑, III 族氮化物晶体衬底的主表面优选具有 1nm 或更高且 3nm 或更低的表面粗糙度 Ra。

[0081] 在已经描述的第一至第三实施例的III族氮化物晶体衬底1中,主表面1s优选具有50nm或更低的表面粗糙度 $R_y$ 。表面粗糙度 $R_y$ 表示在JIS B 0601-1994中定义的最大高度 $R_y$ ,更具体地,其是从采样部分的平均面到它的最高峰的高度与从该平均面到它的最低底部的深度的和,该采样部分是通过从作为参考面的粗糙曲面在其平均面方向上每个边测量10 $\mu$ m进行提取而获得的。这种表面粗糙度 $R_y$ 可以通过AFM(原子力显微镜)、光干涉型粗糙程度检测仪等测量。由于III族氮化物晶体衬底的表面粗糙度 $R_y$ 为50nm或更小,所以可以在III族氮化物晶体衬底的主表面上外延生长低位错密度的良好结晶度的半导体层,并且可以制造优良特性的半导体器件,如具有高的发光累积强度的发光器件。从这些点考虑,III族氮化物晶体衬底的主表面更优选具有30nm或更低的表面粗糙度 $R_y$ ,进一步优选为10nm或更低。从同时实现高质量和高生产率的角度考虑,优选为10nm或更高且30nm或更低。

[0082] 参考图7至9,在已经描述的第一至第三实施例的III族氮化物晶体衬底1中,主表面1s的面取向相对于{10-10}、{11-20}和{21-30}面中任意一个优选具有等于或大于 $0^\circ$ 且等于或小于 $10^\circ$ 的倾斜角 $\alpha$ ,{10-10}、{11-20}和{21-30}面每个都是包括晶体衬底的c轴1c的面1v。

[0083] 这里,当主表面1s的面取向具有等于或大于 $0^\circ$ 且小于 $0.1^\circ$ 的倾斜角 $\alpha$ ,使得基本平行于{10-10}、{11-20}和{21-30}面中的任意一个时,可以增加注入到包含在至少一个在主表面1s上外延生长的半导体层中的发光层的阱层内的In(铟)的浓度。这可以生长期望的组合物而没有降低生长温度,使得可以提高阱层的结晶度。因此,获得的发光器件(半导体器件)呈现良好的发光特性。

[0084] 即使主表面1s的面取向相对晶体衬底的{10-10}、{11-20}和{21-30}面中的任意一个具有等于或大于 $0.1^\circ$ 且等于或小于 $10^\circ$ 的倾斜角,也能够获得呈现出与倾斜角 $\alpha$ 等于或大于 $0^\circ$ 且小于 $0.1^\circ$ 使主表面1s具有基本平行于{10-10}、{11-20}和{21-30}面中的任意一个的面取向的情况近似相同的良好发光特性的半导体器件。由于当主表面1s的面取向相对晶体衬底的{10-10}、{11-20}和{21-30}面中的任意一个具有等于或大于 $0.1^\circ$ 且等于或小于 $10^\circ$ 的倾斜角时改善了生长的半导体层(包括发光层)的形态,所以获得的发光器件(半导体器件)呈现良好的发光特性。尤其是当主表面1s的面取向相对晶体衬底的{10-10}、{11-20}和{21-30}面中的任意一个具有等于或大于 $0.1^\circ$ 且等于或小于 $2^\circ$ 的倾斜角时,通过由于提高了作为半导体器件的发光器件中阱层的结晶度而减少在发射光谱中出现的发射峰的半值宽度,所以可以获得良好发光特性。

[0085] 此外,主表面1s的面取向在[0001]方向上相对{10-10}、{11-20}和{21-30}面中的任意一个可具有等于或大于 $-3^\circ$ 且等于或小于 $3^\circ$ 的倾斜角。这里,这种在[0001]方向上的倾斜角优选等于或大于 $-2^\circ$ 且等于或小于 $-0.1^\circ$ ,或者等于或大于 $0.1^\circ$ 且等于或小于 $2^\circ$ 。

[0086] 参考图1,在已经描述的第一至第三实施例的III族氮化物晶体衬底1中,主表面1s中存在的氧优选具有等于或大于2原子%且等于或小于16原子%的氧浓度。主表面1s上存在的氧包括由于主表面1s氧化而进入的氧、吸附到主表面1s上的氧等。当III族氮化物晶体衬底1的主表面1s上存在的氧具有小于2原子%的氧浓度时,获得的半导体器件中的晶体衬底和在该晶体衬底上外延生长的半导体层之间的界面电阻将增加,造成发光的累积强度降低。当III族氮化物晶体衬底1的主表面1s上存在的氧具有大于16原子%的氧浓度

时,在晶体衬底的主表面上外延生长的半导体层结晶度降低,造成发光的累积强度减小。从这些点考虑,主表面 1s 上存在的氧更优选具有等于或大于 3 原子%且等于或小于 10 原子%的浓度。主表面上存在的氧的浓度通过 AES (俄歇电子能谱)、XPS (X 射线光电子能谱) 等来测量。

[0087] 从如上所述通过 AES 和 XPS 进行测量的角度考虑,本发明中主表面 1s 上存在的氧包括附着到主表面 1s 的氧、由于晶体衬底的氧化等进入主表面 1s 的氧,以及进入主表面下方通常达到约 5nm、至多 10nm 深度的区域的氧。

[0088] 参考图 1,在已经描述的第一至第三实施例的 III 族氮化物晶体衬底 1 中,主表面 1s 上的位错密度优选等于或小于  $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。当主表面上的位错密度大于  $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$  时,在晶体衬底主表面上外延生长的半导体层结晶度降低,因此,发光的累积强度降低。从这一点考虑,主表面 1s 上的位错密度更优选等于或小于  $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ ,进一步更优选等于或小于  $1 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 。从降低成本和提高制造半导体器件的生产率的角度考虑,主表面 1s 上的位错密度优选等于或大于  $1 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$ 。

[0089] 从降低成本和提高制造半导体器件的生产率的角度考虑,III 族氮化物晶体衬底优选具有等于或大于 40mm 的直径,更优选等于或大于 50mm,且进一步优选等于或大于 75mm。当衬底具有大直径时,可以增加由单个衬底制造的器件的数量。为了制造大直径衬底,使用大直径的底层衬底,并且生长厚晶体,并以期望的角度切割用于处理。或者,多个小直径的 III 族氮化物晶体衬底可以以它们的边彼此相邻面对来排列,并且当在多个衬底的主表面上生长时,相应的 III 族氮化物晶体相互结合形成单个晶体。获得的单个 III 族氮化物晶体可以被处理以形成大直径 III 族氮化物晶体衬底。

[0090] 从实现提高的几何精确度,如减少翘曲和厚度变化的角度考虑,III 族氮化物晶体衬底优选具有等于或小于 150mm 的直径,更优选等于或小于 100mm。

[0091] III 族氮化物晶体衬底的主表面并不限于圆形,只要其具有生产器件的足够尺寸,并且可以是多边形,如四边形。在主表面具有多边形形状的情况下,从降低成本和提高制造半导体器件的效率的角度出发,最短边优选具有等于或大于 5mm 的长度,更优选等于或大于 10mm。从实现提高的几何精确度,如减少翘曲和厚度变化的角度考虑,最长边优选具有等于或小于 150mm 的长度,更优选等于或小于 100mm。其主表面是所有拐角形成为直角的四边形,如长方形或正方形,的 III 族氮化物晶体衬底,包括具有例如 5mm $\times$ 15mm、10mm $\times$ 10mm、10mm $\times$ 30mm、18mm $\times$ 18mm、30mm $\times$ 50mm 等的主表面的衬底。

[0092] 加入到 III 族氮化物晶体衬底的杂质(掺杂剂)没有具体限制,但是从制造导电衬底或绝缘衬底的角度考虑,优选注入下面的杂质。对于具有等于或大于  $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  且等于或小于  $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$  (优选等于或大于  $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  且等于或小于  $0.05 \Omega \cdot \text{cm}$ ) 的特定电阻和等于或大于  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  且等于或小于  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  (优选等于或大于  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  且等于或小于  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) 的载流子浓度的 n 型导电衬底,从达到该范围内的期望导电性同时保持结晶度的角度考虑,0 和 Si 是优选的加入到衬底的杂质。对于具有等于或大于  $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  且等于或小于  $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  (优选等于或大于  $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  且等于或小于  $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ) 的特定电阻的绝缘衬底,从达到该范围内的期望导电性同时保持结晶度的角度考虑,C 和 Fe 优选作为加入到衬底的杂质。衬底的特定电阻可以通过四探针方法、两探针方法等测量。衬底的载流子浓度可以通过霍尔测量方法、C-V 测量方法等测量。

[0093] [制造III族氮化物晶体衬底的方法]

[0094] 已经描述的第一至第三实施例的III族氮化物晶体衬底的制造方法没有具体限制,但是可以包括以下步骤,例如:生长III族氮化物晶体物质;在平行于在[0001]方向上相对于包括晶体物质的c轴的面具有等于或大于 $-10^\circ$ 且等于或小于 $10^\circ$ 的倾斜角 $\alpha$ 的面的多个面上切割III族氮化物晶体物质,由此提供了主表面具有在[0001]方向上相对于包括晶体衬底的c轴的面等于或大于 $-10^\circ$ 且等于或小于 $10^\circ$ 的倾斜角 $\alpha$ 的III族氮化物晶体衬底;以及在该III族氮化物晶体衬底的主表面上处理。

[0095] (制造III族氮化物晶体物质的步骤)

[0096] 制造III族氮化物晶体物质的方法没有具体限制,除了如HVPE(氢化物气相外延)方法或升华方法的气相生长方法之外,也可以适当地使用液相生长方法,如熔盐法或氨热法等。例如,在制造GaN晶体物质时适合使用HVPE法、熔盐法、氨热法等,而在制造AlN晶体物质时适合使用HVPE法、升华法等。在制造InN晶体物质、AlGaIn晶体物质和InGaIn晶体物质时,适合使用HVPE法等。

[0097] 在制造上述III族氮化物晶体物质时,底层衬底没有具体限制,但是从减少晶格与III族氮化物晶体物质的失配和提高III族氮化物晶体物质的结晶度的角度考虑,适合使用GaAs衬底、蓝宝石衬底、SiC衬底等。

[0098] (形成III族氮化物晶体衬底的步骤)

[0099] 在平行于在[0001]方向上相对于包括晶体物质的c轴的面具有等于或大于 $-10^\circ$ 且等于或小于 $10^\circ$ 的倾斜角 $\alpha$ 的面的多个面上切割如上所述的制造的III族氮化物晶体物质的方法,没有具体限制,可以使用各种切割方法,如线锯、内切刃、外切刃、激光加工、放电加工和水注。

[0100] (III族氮化物晶体衬底主表面上的处理步骤)

[0101] 使如上所述获得的III族氮化物晶体衬底的主表面平滑以减少工艺引起的破坏层的方法没有具体限定,但是从减少表面粗糙度和工艺引起的破坏层的角度考虑,在研磨或机械抛光的机械加工之后,优选进行CMP(化学机械抛光)。不必从III族氮化物晶体衬底完全去除工艺引起的破坏层,且通过外延生长半导体层之前的退火处理可以提高表面层的质量。生长半导体层之前的退火使晶体衬底表面层上的晶体重排,可以外延生长优良结晶度的半导体层。

[0102] 现在将描述适合于有效减少III族氮化物晶体衬底的主表面的表面粗糙度和工艺引起的破坏层的CMP,该III族氮化物晶体衬底的主表面具有在[0001]方向上相对于包括c轴的面具有等于或大于 $-10^\circ$ 且等于或小于 $10^\circ$ 的倾斜角 $\alpha$ 。

[0103] 优选,在CMP中使用的浆中,pH的值X和氧化还原电势的值Y(mV)满足下面的等式(2)和(3):

$$[0104] \quad Y \geq -50X + 1400 \quad (2)$$

$$[0105] \quad Y \leq -50X + 1700 \quad (3)$$

[0106] 在 $Y < -50X + 1400$ 的情况下,抛光速度变慢,增加了CMP期间的机械负荷,使III族氮化物晶体衬底的表面质量降低。在 $Y > -50X + 1700$ 的情况下,抛光垫和抛光器件受到较大的侵蚀影响,使得稳定的抛光变得困难。

[0107] 从进一步提高抛光速度以提高III族氮化物晶体衬底的表面质量的角度考虑,进一



步优选另外满足下面的等式(4)：

$$[0108] \quad Y \geq -50X + 1500 \quad (4)$$

[0109] CMP 的浆通常包含加入其中的如盐酸、硫酸或硝酸的酸和如 KOH 或 NaOH 的碱。然而，当单独使用这些酸和 / 或碱时，对于化学稳定的氮化镓的表面的氧化的效果很小。因此，优选通过加入氧化剂来增加氧化还原电势，以便满足前文等式(2)和(3)的关系或前文等式(3)和(4)的关系。

[0110] 加入到 CMP 的浆中的氧化剂没有具体限定，但是从提高抛光速度的角度考虑，优选从次氯酸、如三氯异氰尿酸的氯化异氰酸、如二氯异氰脲酸钠的氯化异氰脲酸酯、如高锰酸钾的高锰酸盐、如重铬酸钾的铬酸盐、如溴酸钾的溴酸盐、如硫代硫酸钠的硫代硫酸盐、硝酸、硫酸、盐酸、过氧化氢溶液和臭氧中选择。这些氧化剂每个都可以单独使用，或者它们的两种或更多种组合使用。

[0111] 优选 CMP 浆的 pH 值为 6 或更低，或者 8 或更大。使 pH 值为 6 或更低的酸性浆或 pH 值为 8 或更大的碱性浆接触 III 族氮化物晶体以蚀刻并去除 III 族氮化物晶体的工艺引起的破坏层，以便可以增加抛光速度。从这一点考虑，更优选浆的 pH 值为 4 或更低，或者 10 或更大。

[0112] 用于控制浆的 pH 值的酸和碱都没有特别限制，例如，可以选自：无机酸，如盐酸、硝酸、硫酸和磷酸；有机酸，如甲酸、乙酸、草酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、邻苯二甲酸和富马酸；碱，如 KOH、NaOH、NH<sub>4</sub>OH 和胺；以及盐，如无机酸或有机酸的盐和碳酸盐。此外，pH 值可通过加入上述氧化剂来控制。

[0113] 从提高抛光速度的角度考虑，CMP 浆优选包含磨粒。这些磨粒可以进一步提高抛光速度。浆中包含的磨粒没有特别限制，可以是硬度等于或低于 III 族氮化物晶体衬底的软磨粒。使用软磨粒可以减少主表面的表面粗糙度和晶体衬底的工艺引起的破坏层。

[0114] 软磨粒没有特别限制，只要它们的硬度等于或低于要被抛光的 III 族氮化物晶体硬度，但优选包含选自由以下所组成的组中的至少一种材料：SiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、MgO、MnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NiO、ZnO、CoO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CuO、Cu<sub>2</sub>O、GeO<sub>2</sub>、CaO、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0115] 磨粒不仅限于包含单一金属元素的氧化物，并且可以是包含两种或更多种金属元素的氧化物(如具有铁氧体，钙钛矿，尖晶石，钛铁矿等结构的氧化物)。或者，可使用：氮化物，如 AlN、GaN 和 InN；碳酸盐，如 CaCO<sub>3</sub> 和 BaCO<sub>3</sub>；金属，如 Fe、Cu、Ti 和 Ni；或碳(具体地说，碳黑，碳纳米管，C60 等)。

[0116] 从短时间内降低表面粗糙度 Ra 和表面粗糙度 Ry 而在 III 族氮化物晶体衬底的主表面没有产生任何划痕的角度考虑，磨粒优选采用其中组合了一次颗粒的二次颗粒。二次颗粒的平均粒径 D<sub>2</sub> 与一次颗粒的平均粒径 D<sub>1</sub> 的比率(比率 D<sub>2</sub>/D<sub>1</sub>)优选等于或大于 1.6。二次颗粒的平均粒径 D<sub>2</sub> 优选等于或大于 200nm。二次颗粒优选具有茧状物、团聚和链中至少一种的形状。二次颗粒优选通过其中一次颗粒已化学组合进二次颗粒的雾化二氧化硅或硅溶胶的 SiO<sub>2</sub> 磨粒来实现。一次颗粒的粒径可以由被气体吸附的吸附比表面积来评估，并且二次颗粒可以通过动态光散射来评估。

[0117] 另一方面，从减小 III 族氮化物晶体衬底表面层的平均形变、不规则形变和面取向偏离以及进一步降低表面粗糙度的角度考虑，CMP 的浆优选不包含磨粒。

[0118] 从减小 III 族氮化物晶体衬底表面层的平均形变、不规则形变和面取向偏离的角

度考虑,在 CMP 中使用的浆中, pH 的值 X 和氧化还原电势的值 Y (mV) 满足关系  $-50X + 1400 \leq Y \leq -50X + 1700$ , 并且 CMP 中的接触系数 C (单位:  $10^{-6}\text{m}$ ) 优选等于或大于  $1.2 \times 10^{-6}\text{m}$  且等于或小于  $1.8 \times 10^{-6}\text{m}$ , 更优选等于或大于  $1.4 \times 10^{-6}\text{m}$  且等于或小于  $1.6 \times 10^{-6}\text{m}$ 。通过下面的表达式 (5), 利用浆粘度  $\eta$  (mPa·s)、CMP 中的圆周速度 V (m/s) 和 CMP 中的压强 P (kPa) 来表示接触系数 C:

$$[0119] \quad C = \eta \times V / P \quad (5)$$

[0120] 在浆的接触系数 C 小于  $1.2 \times 10^{-6}\text{m}$  的情况下, 在 CMP 中施加在 III 族氮化物晶体衬底上的负载增加, 使 III 族氮化物晶体衬底表面层的平均形变、不规则形变和 / 或面取向偏离增加。在浆的接触系数大于  $1.8 \times 10^{-6}\text{m}$  的情况下, 抛光速度降低, 使 III 族氮化物晶体衬底的主表面表面粗糙度、平均形变、不规则形变和 / 或表面层的面取向偏离增加。通过加入高粘度的如乙二醇的有机化合物或如薄水铝石的无机化合物, 可调节浆的粘度, 并且可以由奥氏粘度计、布氏粘度计等测量粘度。

[0121] 通过在一个或多个如上所述获得的第一至第三实施例的 III 族氮化物晶体衬底 1 的主表面 1s 上生长另一 III 族氮化物晶体, 可进一步制造第一至第三实施例的 III 族氮化物晶体衬底, 在与晶体衬底的主表面 1s 平行的面上切割生长的 III 族氮化物晶体来产生 III 族氮化物晶体衬底, 并对 III 族氮化物晶体衬底的主表面进行与上述类似的表面处理。对于这种 III 族氮化物晶体的进一步生长 (重复生长), 用作底层衬底的 III 族氮化物晶体衬底没有必要是一个衬底, 而是可以采用多个小尺寸晶体衬底。它们可以在该重复生长中结合在一起成为单个晶体。通过在重复生长中的结合, 可以获得大直径的 III 族氮化物晶体衬底。从在重复生长中结合的 III 族氮化物晶体切割的晶体衬底可以用作再次进行重复生长的底层衬底。III 族氮化物晶体的这种重复使用, 可以降低生产成本。

[0122] 在第一至第三实施例的 III 族氮化物晶体衬底 1 的主表面 1s 上进一步生长 III 族氮化物晶体的方法没有具体限定, 可以适当地使用如 HVPE 方法或升华方法的气相生长方法、如熔盐法或氨热法的液相生长方法等。例如, 在制造 GaN 晶体物质时适合使用 HVPE 法、熔盐法、氨热法等, 而在制造 AlN 晶体物质时适合使用 HVPE 法、升华法等。在制造 InN 晶体物质、AlGaIn 晶体物质和 InGaIn 晶体物质时, 适合使用 HVPE 法等。

[0123] [包含外延层的 III 族氮化物晶体衬底]

[0124] (第四实施例)

[0125] 参考图 10, 根据本发明的包含外延层的 III 族氮化物晶体衬底的实施例包括在第一至第三实施例的 III 族氮化物晶体衬底 1 的主表面 1s 上外延生长的至少一个半导体层 2。

[0126] 在根据本实施例的包含外延层的 III 族氮化物晶体衬底 3 中, 由于已在 III 族氮化物晶体衬底 1 的主表面 1s 上外延生长半导体层 2, 所以半导体层 2 的主表面 2s 具有与 III 族氮化物晶体衬底 1 的主表面 1s 的面取向相同的面取向。由于第一至第三实施例的 III 族氮化物晶体衬底 1 的主表面 1s 的面取向在 [0001] 方向上相对于包括 c 轴 1c 的面 1v 具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角, 所以半导体层 2 的主表面 2s 的面取向在 [0001] 方向上相对于包括 c 轴的面具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角。通过这种方式, 可以获得包括高结晶度的半导体层 2 的包含外延层的 III 族氮化物晶体衬底 3, 半导体层 2 的主表面 2s 的面取向在 [0001] 方向上相对于包括 c 轴的面具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角。

[0127] 没有具体限制半导体层 2 的制造方法,但从外延生长高结晶度的半导体层的角度考虑,优选使用气相外延生长法,如 MOCVD (金属有机化学气相沉积)、MBE (分子束外延)等。

[0128] [ 半导体器件 ]

[0129] (第五实施例)

[0130] 参考图 11,根据本发明的半导体器件的实施例包括根据第四实施例的包含外延层的 III 族氮化物晶体衬底 3。

[0131] 包括在本实施例的半导体器件中的第四实施例的包含外延层的 III 族氮化物晶体衬底 3 包括:在第一至第三实施例的 III 族氮化物晶体衬底 1 的主表面 1s 上外延生长的至少一个半导体层 2,其中主表面 1s 的面取向在 [0001] 方向上相对于包括 c 轴的面具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角。由于半导体层 2 具有高结晶度,其主表面的面取向在 [0001] 方向上相对于包括 c 轴的面具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角,所以抑制了压电极化,以至于还抑制了量子限制斯塔克效应,使得提高了根据本实施例的半导体器件的特性。例如,在具有包括在上述半导体层 2 中的发光层 210 的发光器件中,抑制了压电极化以至于抑制了量子限制斯塔克效应,这样抑制了发光蓝移,并且导致提高的发射强度。从而,在半导体层 2 中可以提供以高效发射出峰值波长等于或大于 430nm 且等于或小于 550nm 的光的发光层 210。具体地,显著提高了在波长范围从 500nm 到 550nm 的绿光区域中的光的发射强度。

[0132] 参考图 11,根据本实施例的半导体器件包括第四实施例的包含外延层的 III 族氮化物晶体衬底 3。包含外延层的 III 族氮化物晶体衬底 3 包括第一至第三实施例的 III 族氮化物晶体衬底 1,其中主表面 1s 的面取向在 [0001] 方向上相对于包括 c 轴的面具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角。包含外延层的 III 族氮化物晶体衬底 3 还包括:顺序提供在上述 III 族氮化物晶体衬底 1 的一个主表面 1s 上的 1000nm 厚的 n 型 GaN 层 202、1200nm 厚的 n 型  $\text{In}_{x_1}\text{Al}_{y_1}\text{Ga}_{1-x_1-y_1}\text{N}$  ( $0 < x_1, 0 < y_1, x_1 + y_1 < 1$ ) 覆层 204、200nm 厚的 n 型 GaN 引导层 206、65nm 厚的未掺杂的  $\text{In}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2}\text{N}$  ( $0 < x_2 < 1$ ) 引导层 208、具有三个循环的由 15nm 厚的 GaN 势垒层和 3nm 厚的  $\text{In}_{x_3}\text{Ga}_{1-x_3}\text{N}$  ( $0 < x_3 < 1$ ) 阱层组成的 MQW (多量子阱) 结构的发光层 210、65nm 厚的未掺杂的  $\text{In}_{x_4}\text{Ga}_{1-x_4}\text{N}$  ( $0 < x_4 < 1$ ) 引导层 222、20nm 厚的 p 型  $\text{Al}_{x_5}\text{Ga}_{1-x_5}\text{N}$  ( $0 < x_5 < 1$ ) 阻挡层 224、200nm 厚的 p 型 GaN 层 226、400nm 厚的 p 型  $\text{In}_{x_6}\text{Al}_{y_6}\text{Ga}_{1-x_6-y_6}\text{N}$  ( $0 < x_6, 0 < y_6, x_6 + y_6 < 1$ ) 覆层 228 和 50nm 厚的 p 型 GaN 接触层 230 作为至少一个半导体层 2。300nm 厚的  $\text{SiO}_2$  绝缘层 300 部分提供在 p 型 GaN 接触层 230 上,且 p 侧电极 400 提供在 p 型 GaN 接触层 230 的暴露部分和  $\text{SiO}_2$  绝缘层 300 的一部分上。n 侧电极 500 提供在 III 族氮化物晶体衬底 1 的另一主表面上。

[0133] [ 制造半导体器件的方法 ]

[0134] 参考图 11,根据本发明的半导体器件制造方法的实施例包括以下步骤:准备第一至第三实施例的 III 族氮化物晶体衬底,和在该晶体的主表面 1s 上至少生长一个半导体层 2,形成包含外延层的 III 族氮化物晶体衬底。这种制造方法提供一种具有良好特性的半导体器件,抑制了由于半导体层中的压电极化导致的量子限制斯塔克效应。例如,通过在上述半导体层 2 中包含发光层 210,抑制了发光层 210 中由于压电极化导致的量子限制斯塔克效应,使得可以获得抑制了发光蓝移的发光器件,并且具有高的发光累积强度(例如,具有等于或大于 430nm 且等于或小于 550nm 的峰波长的发光,具体地,在峰波长从 500nm 至 550nm

范围内的绿光区中发光)。

[0135] 参考图 11, 本实施例的半导体器件 4 的制造方法, 具体地, 开始于准备第一至第三实施例的 III 族氮化物晶体衬底 1。在 [ III 族氮化物晶体衬底 ] 和 [ III 族氮化物晶体衬底的制造方法 ] 中已经描述了这种 III 族氮化物晶体衬底 1 的准备, 将不再重复。

[0136] 然后, 在准备的 III 族氮化物晶体衬底 1 的主表面 1s 上至少生长一个半导体层 2, 以形成包含外延层的 III 族氮化物晶体衬底 3。生长半导体层 2 的方法没有具体限制, 但是从外延生长高结晶度的半导体层的角度考虑, 优选利用气相外延生长法, 如 MOCVD (金属有机化学气相沉积)、MBE (分子束外延) 等。

[0137] 例如, 通过 MOCVD 方法, 在 III 族氮化物晶体衬底 1 的一个主表面 1s 上, 顺序生长 1000nm 厚的 n 型 GaN 层 202、1200nm 厚的 n 型  $\text{In}_{x1}\text{Al}_{y1}\text{Ga}_{1-x1-y1}\text{N}$  覆层 204、200nm 厚的 n 型 GaN 引导层 206、65nm 厚的未掺杂的  $\text{In}_{x2}\text{Al}_{y2}\text{Ga}_{1-x2-y2}\text{N}$  引导层 208、具有三个循环的由 15nm 厚的 GaN 阻挡层和 3nm 厚的  $\text{In}_{x3}\text{Ga}_{1-x3}\text{N}$  阱层形成的 MQW (多量子阱) 结构的发光层 210、65nm 厚的未掺杂的  $\text{In}_{x4}\text{Ga}_{1-x4}\text{N}$  的引导层 222、20nm 厚的 p 型  $\text{Al}_{x5}\text{Ga}_{1-x5}\text{N}$  阻挡层 224、200nm 厚的 p 型 GaN 层 226、400nm 厚的 p 型  $\text{In}_{x6}\text{Al}_{y6}\text{Ga}_{1-x6-y6}\text{N}$  覆层 228 和 50nm 厚的 p 型 GaN 接触层 230, 作为至少一个半导体层 2。

[0138] 然后, 通过沉积方法, 在 p 型 GaN 接触层 230 上提供 300nm 厚的  $\text{SiO}_2$  绝缘层 300。随后, 通过光刻和湿法蚀刻, 形成  $10\mu\text{m}$  宽的条纹窗口。在平行于半导体层主表面上  $\langle 0001 \rangle$  方向轴 (c 轴) 的投影的方向上提供激光条纹。然后, 通过沉积方法在这些条纹窗口和  $\text{SiO}_2$  绝缘层 300 的一部分上提供 Ni/Au 电极, 作为 p 侧电极 400。通过沉积方法在 III 族氮化物晶体衬底的另一主表面上提供 Ti/Al/Ti/Au 电极, 作为 n 侧电极 500。

[0139] 示例

[0140] (示例 I)

[0141] 1. 制造 III 族氮化物晶体物质

[0142] 利用 50mm 直径的 GaAs 晶体衬底作为底层衬底, 通过 HVPE 方法生长 50mm 厚的 GaN 晶体物质 (III 族氮化物晶体物质)。更具体地, 在大气压下, 在 HVPE 反应器中, 保持有金属 Ga 的舟被加热到  $800^\circ\text{C}$ , 并且 HCl 气体和载气 ( $\text{H}_2$  气体) 的混合气体被引入到该舟中, 造成金属 Ga 和 HCl 气体之间的反应, 从而产生 GaCl 气体。同时,  $\text{NH}_3$  气体和载气 ( $\text{H}_2$  气体) 的混合气体被引入 HVPE 反应器中, 造成 GaCl 气体和  $\text{NH}_3$  气体之间的反应, 从而在放置在 HVPE 反应器中的 GaAs 晶体衬底 (底层衬底) 上生长了 GaN 晶体物质。GaN 晶体物质的生长温度为  $1050^\circ\text{C}$ , HVPE 反应器中的 HCl 气体具有 2kPa 的分压强,  $\text{NH}_3$  气体具有 30kPa 的分压强。

[0143] 2. 制造 III 族氮化物晶体衬底

[0144] 在平行于在 [0001] 方向上相对于包含 c 轴的面具有  $-10^\circ$  至  $10^\circ$  范围内的倾斜角  $\alpha$  的面的面, 切割由此获得的 GaN 晶体物质 (III 族氮化物晶体物质), 由此制造了 GaN 晶体衬底 (III 族氮化物晶体衬底), 其主表面具有如表 1 所示的每个面取向。这里, 当倾斜角  $\alpha$  具有正号时, 说明主表面的面取向是在 [0001] 方向上相对于包含 c 轴的面倾斜 (即, 朝着 (0001) 面)。当倾斜角  $\alpha$  具有负号时, 说明主表面的面取向是在 [000-1] 方向上相对于包含 c 轴的面倾斜 (即, 朝着 (000-1) 面)。

[0145] 3. III 族氮化物晶体衬底的表面处理

[0146] 对由此获得的 GaN 晶体衬底 (III 族氮化物晶体衬底) 的主表面进行研磨 (机械抛

光), 然后进行 CMP (化学机械抛光), 以获得用于半导体器件的 GaN 衬底。准备具有  $2\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$  和  $9\mu\text{m}$  粒径的三种金刚石磨粒, 利用铜面板或锡面板进行研磨, 同时以步进方式减小金刚石磨粒的粒径。研磨压强在  $100\text{gf}/\text{cm}^2$  至  $500\text{gf}/\text{cm}^2$  ( $9.8\text{kPa}$  至  $49.0\text{kPa}$ ) 的范围内, 并且 GaN 晶体衬底和面板的旋转数在  $30\text{rpm}$  (转/分钟) 至  $60\text{rpm}$  的范围内。在接触系数 C 调整为具有表 1 中示出的值的情况下, 利用包含硅溶胶作为磨粒及包含硝酸作为 pH 值控制剂和三氯异氰尿酸作为氧化剂的浆, 在 pH 值和氧化还原电势 (ORP) 准备成表 1 所示值的情况下, 进行 CMP, 在磨粒中一次颗粒已经化学组合进二次颗粒 (一次颗粒具有  $90\text{nm}$  的直径, 而二次颗粒具有  $210\text{nm}$  的直径)。

[0147] 对于经历了表面处理的 GaN 晶体衬底, 测量从 (11-22) 面 (在本测量中特定的平行晶格面) 起的衍射 X 射线, 同时从  $0.3\mu\text{m}$  到  $5\mu\text{m}$  地改变 X 射线穿透深度, 由此获得 (11-22) 面的面间距和衍射强度剖面上衍射强度峰的半值宽度, 以及摇摆曲线上衍射强度峰的半值宽度。从这些值, 评估 GaN 晶体衬底表面层上的平均形变和不规则形变, 以及晶格面的面取向偏离。对于 X 射线衍射测量, 利用平行光学系统中的  $\text{CuK}\alpha_1$  的 X 射线波长。通过改变与晶面的 X 射线入射角  $\omega$ 、晶面的倾斜角  $\chi$  和晶面内的旋转角  $\phi$  中的至少一个, 控制 X 射线穿透深度。从便于在上面提到的 X 射线穿透深度上通过 X 射线衍射评估的角度考虑, 在示例 I -1 和 I -2 中特定平行晶格面通过 (10-13) 面实现, 而在示例 I -13 和 I -15 中特定平行晶格面通过 (10-11) 面实现。

[0148] 通过类似于本实施例中的制造方法和表面处理方法获得的另一个 GaN 晶体衬底, 当通过四探针方法测量时具有  $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  的特定电阻, 并且当通过霍尔测量方法测量时具有  $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  的载流子浓度。

#### [0149] 4. 制造半导体器件

[0150] 参考图 11, 在如上所述获得的用于半导体器件的 GaN 晶体衬底 (III 族氮化物晶体衬底 1) 的一个主表面 1s 上, 通过 MOCVD 方法, 顺序地生长  $1000\text{nm}$  厚的 n 型 GaN 层 202、 $1200\text{nm}$  厚的 n 型  $\text{In}_{x_1}\text{Al}_{y_1}\text{Ga}_{1-x_1-y_1}\text{N}$  ( $x_1=0.03$ ,  $y_1=0.14$ ) 覆层 204、 $200\text{nm}$  厚的 n 型 GaN 引导层 206、 $65\text{nm}$  厚的未掺杂的  $\text{In}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2}\text{N}$  ( $x_2=0.03$ ) 引导层 208、具有三个循环的由  $15\text{nm}$  厚的 GaN 阻挡层和  $3\text{nm}$  厚的  $\text{In}_{x_3}\text{Ga}_{1-x_3}\text{N}$  ( $x_3=0.2$  至  $0.3$ ) 阱层形成的 MQW (多量子阱) 结构的发光层 210、 $65\text{nm}$  厚的未掺杂的  $\text{In}_{x_4}\text{Ga}_{1-x_4}\text{N}$  ( $x_4=0.03$ ) 的引导层 222、 $20\text{nm}$  厚的 p 型  $\text{Al}_{x_5}\text{Ga}_{1-x_5}\text{N}$  ( $x_5=0.11$ ) 阻挡层 224、 $200\text{nm}$  厚的 p 型 GaN 层 226、 $400\text{nm}$  厚的 p 型  $\text{In}_{x_6}\text{Al}_{y_6}\text{Ga}_{1-x_6-y_6}\text{N}$  ( $x_6=0.03$ ,  $y_6=0.14$ ) 覆层 228 和  $50\text{nm}$  厚的 p 型 GaN 接触层 230, 作为至少一个半导体层 2。

[0151] 然后, 通过沉积方法, 在 p 型 GaN 接触层 230 上提供  $300\text{nm}$  厚的  $\text{SiO}_2$  绝缘层 300。随后, 通过光刻和湿法蚀刻, 形成  $10\mu\text{m}$  宽的条纹窗口。在示例 I -1 和 I -2 中, 在平行于半导体层主表面上  $\langle 10-10 \rangle$  方向轴 (m 轴) 的投影的方向上提供激光条纹; 而在另一示例中, 在平行于半导体层主表面上  $\langle 0001 \rangle$  方向轴 (c 轴) 的投影的方向上提供激光条纹。然后, 通过沉积方法在这些条纹窗口和  $\text{SiO}_2$  绝缘层 300 的一部分上提供 Ni/Au 电极作为 p 侧电极 400。对 GaN 晶体衬底 (III 族氮化物晶体衬底 1) 的另一主表面进行研磨 (机械抛光), 以提供镜表面。然后, 通过沉积方法, 在已经变成镜表面的 GaN 晶体衬底的另一主表面上提供 Ti/Al/Ti/Au 电极作为 n 侧电极 500。在该阶段, 利用接触型膜厚度测厚仪, 或使用光学显微镜或 SEM (扫描电子显微镜), 监测包含衬底的晶片的横截面, 以测量晶片每层的厚度和总厚度。

[0152] 为了制造对应激光条纹的腔镜,使用具有 355nm 峰波长的 YAG 激光器的激光切片机。在利用激光切片机切断的情况下,与利用金刚石切片机的情况相比,能够提高激光芯片产率。在激光束功率为 100mW 并且扫描速度为 5mm/s 的条件下,形成切割槽。这样形成的切割槽具有例如 30  $\mu\text{m}$  的长度、10  $\mu\text{m}$  的宽度和 40  $\mu\text{m}$  的深度。通过衬底绝缘膜的开口,以 800  $\mu\text{m}$  的节距,用激光束直接照射半导体层的主表面,形成切割槽。腔长度是 600  $\mu\text{m}$ 。通过利用刀具劈裂来产生腔镜。通过在用于破裂的衬底后侧上施加压力来制造激光棒。

[0153] 然后,通过真空沉积方法,用电介质多层膜涂覆激光棒的端面。该电介质多层膜是通过循环交替堆叠  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  而获得的。每个膜厚度调整为 50nm 到 100nm 的范围内,反射的峰波长设计在 500nm 至 530nm 的范围内。通过 10 次循环获得了一个端面上的反射面,且设计的反射率设定在约 95%。通过 6 次循环获得了另一个端面上的反射面,设计的反射率设定在约 80%。

[0154] 以下面的方式在室温(25 $^{\circ}\text{C}$ )下通过施加电流评估如上所述获得的半导体器件。电源采用提供 500ns 的脉宽和 0.1% 的占空比的脉冲电源,并且通过将探针放低到表面电极上来施加电流。电流密度是 100A/ $\text{cm}^2$ 。通过在激光棒的主表面一侧上放置光纤来监测 LED 模式的光,并测量从主表面发射的发光光谱。表 1 示出了在 LED 模式光的发光光谱的 500nm 至 550nm 范围内波长的发光峰值的累积强度。表 1 还示出了在 LED 模式光的发光光谱的 500nm 至 550nm 范围内波长的发光峰值的半值宽度。通过在激光棒的端面一侧上放置光纤来监测激光束,并测量从端面发射的发光光谱。LED 模式光的发光峰波长范围为 500nm 至 550nm。激光束的激光峰波长范围为 500nm 至 530nm。

[0155] [表 1]

器件	晶体衬底		CMP 条件			晶体衬底	
	LED 峰的 累积强度 (a.u.)	LED 峰的 半高值 (nm)	平均形变 ( $\times 10^{-3}$ )	不规则形 变(弧度秒)	浆的 pH 值	浆的 ORP (mV)	包含 c 轴 的面
							倾斜 角 $\alpha(^{\circ})$
-	0	-	2.2	160	2	900	(0001)
-	5	-	1.7	110	2	1500	(0001)
-	3	-	2.0	140	2	900	(10-10)
45	10	45	1.6	100	2	1400	(10-10)
43	11	43	1.7	110	2	1300	(10-10)
38	14	38	1.7	110	2	1300	(10-10)
30	22	30	1.6	100	2	1300	(10-10)
34	15	34	1.7	110	2	1300	(10-10)
32	18	32	1.7	110	2	1300	(10-10)
42	11	42	1.7	110	2	1300	(10-10)
-	3	-	2.0	140	2	800	(10-10)
-	4	-	1.9	130	2	800	(10-10)
-	3	-	2.0	140	2	1400	(11-20)
43	11	43	1.6	110	2	1400	(11-20)
32	19	32	1.6	100	2	1300	(11-20)
-	3	-	2.0	140	2	1400	(21-30)
38	12	38	1.7	110	2	1400	(21-30)
32	20	32	1.6	100	2	1300	(21-30)
40	12	40	1.7	110	2	1300	(10-10)

[0156]

[0157] 如表 1 可以看出,在 III 族氮化物晶体衬底中,当表面层上的平均形变等于或小于  $1.7 \times 10^{-3}$ ,表面层上的不规则形变等于或小于 110 弧度秒,和 / 或表面层的特定平行晶格面

的面取向偏离等于或小于 300 弧度秒时,并且当主表面的面取向在 [0001] 方向上相对于包含 c 轴的面具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角时,那么就增加了利用这种晶体衬底生产的半导体器件的 LED 模式光的发光光谱的 500nm 至 550nm 范围内波长的发光峰值的累积强度。

[0158] 在示例 I -2、I -8 和 I -18 每个中,分别通过测量具有  $1\text{A}/\text{cm}^2$  和  $100\text{A}/\text{cm}^2$  的电流密度的 LED 模式光的发光波长来评估蓝移。示例 I -2 中的蓝移是 40nm,示例 I -8 中的蓝移是 10nm,且示例 I -18 中的蓝移是 8nm。在 III 族氮化物晶体衬底中,当表面层上的平均形变等于或小于  $1.7 \times 10^{-3}$ ,表面层上的不规则形变等于或小于 110 弧度秒,和 / 或表面层的特定平行晶格面的面取向偏离等于或小于 300 弧度秒时,并且当主表面的面取向在 [0001] 方向上相对于包含 c 轴的面具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角时,利用这种晶体衬底制造的半导体器件的蓝移非常小。

[0159] (示例 II)

[0160] GaN 晶体衬底(III 族氮化物晶体衬底)和半导体器件类似于示例 I 来造,除了以下方面之外,在 pH 值和氧化还原电势(ORP)准备成表 2 所示值的情况下,且在接触系数 C 调整为具有表 2 中示出的值的情况下,利用包含硅溶胶作为磨粒及包含苹果酸作为 pH 值控制剂和三氯异氰尿酸作为氧化剂的浆进行 CMP,其中在磨粒中一次颗粒已经化学组合进二次颗粒(一次颗粒具有 15nm 的直径,而二次颗粒具有 40nm 的直径)。类似于示例 I,评估经过表面处理的 GaN 晶体衬底的表面层上的平均形变和不规则形变以及晶格面的面取向偏离,并且测量了半导体器件的 LED 模式光的发光光谱的 500nm 至 550nm 波长范围内的发光峰值的累积强度和半值宽度。这里,从便于通过 X 射线衍射评估的角度考虑,在示例 II -1 至 II -8 中,特定平行晶格面采用(10-11)面。表 2 示出了结果。

[0161] [表 2]



晶体衬底	主表面		II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	II-7	II-8	II-9	II-10	II-11
	包含 c 轴的面 倾斜角 $\alpha$ (°)	浆的 pH 值	(11-20)	(11-20)	(11-20)	(11-20)	(11-20)	(11-20)	(11-20)	(11-20)	(21-30)	(21-30)	(10-10)
CMP 条件	浆的 ORP (mV)		1550	1500	1500	1450	1450	1400	1400	1200	1450	1200	1450
	接触系数 $C (\times 10^{-6} \text{ m})$		1.6	1.6	1.5	1.5	1.4	1.4	1.2	1.0	1.5	0.9	1.6
	平均形变 ( $\times 10^{-3}$ )		0.1	0.5	0.8	1.0	1.2	1.5	1.7	1.9	1.1	2.1	0.9
晶体衬底	不规则形变(弧度秒)		0	20	40	50	70	90	110	130	60	150	50
	面取向偏离(弧度秒)		0	70	110	140	180	220	300	330	160	400	130
	LED 峰累积强度(a.u.)		26	23	21	19	17	14	12	4	18	3	21
器件	LED 峰半宽度 (nm)		40	42	42	43	43	44	44	-	40	-	42

[0162]

[0163] 如从表 2 可以看到的,在III族氮化物晶体衬底中,当主表面的面取向在 [0001] 方向上相对于包括 c 轴的面具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角时,利用这种

晶体衬底制得的半导体器件的 LED 模式光的发射光谱从 500nm 到 550nm 波长范围内的发射峰值的累积强度随着表面层的平均形变、不规则形变和 / 或特定平行晶格面的面取向偏移减小而增大。

[0164] (示例 III)

[0165] GaN 晶体衬底(III族氮化物晶体衬底)和半导体器件类似于示例 I 来造,除了以下方面之外,在 pH 值和氧化还原电势(ORP)准备为具有表 3 所示的值且接触系数 C 调节为具有表 3 所示的值的条件下,GaN 晶体衬底(III族氮化物晶体衬底)的主表面的面取向相对于作为包括 c 轴的一个面的(21-30)面具有 0.2° 的倾斜角,并且利用含球形硅溶胶(具有表 3 所示的粒径)作为磨粒(但示例 III-1 不包含磨粒)以及含有酒石酸钠和碳酸钠作为 pH 控制剂和二氯异氰尿酸钠作为氧化剂的浆料进行 CMP。类似于示例 I,GaN 晶体衬底表面层的平均形变和不规则形变经受了表面处理,以及评估出了晶格面的面取向偏离,并且测量了半导体器件的 LED 模式光的发射光谱从 500nm 到 550nm 波长范围的发射峰值的累积强度和半值宽度。结果示于表 3 中。

[0166] [表 3]

[0167]

示例		III-1	III-2	III-3	III-4	III-5	III-6	
晶体衬底	主表面	包含 c 轴的面 (21-30)	(21-30)	(21-30)	(21-30)	(21-30)	(21-30)	
		倾斜角 $\alpha$ (°)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
CMP 条件	颗粒直径 (nm)		-	20	30	80	100	200
	浆的 pH 值		10	10	10	10	10	10
	浆的 ORP (mV)		1000	1000	1050	1050	1100	1100
	接触系数 C ( $\times 10^{-6} \text{ m}$ )		1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
晶体衬底	平均形变 ( $\times 10^{-3}$ )		1.1	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3
	不规则形变 (弧度秒)		40	50	50	50	60	60
	面取向偏离(弧度秒)		160	180	180	180	200	200
	表面粗糙度 Ra (nm)		0.3	0.7	1.0	3.0	5.0	7.0
	表面粗糙度 Ry (nm)		3.2	6.7	10	30	55	82
器件	LED 峰累积强度 (a.u.)		27	26	25	24	20	17
	LED 峰半宽值 (nm)		39	39	40	40	40	40

[0168] 如从表 3 可以看到的,在 III 族氮化物晶体衬底中,当表面层的平均形变等于或小于  $1.7 \times 10^{-3}$  时,表面层的不规则形变等于或小于 110 弧度秒,和 / 或表面层的特定平行晶

格面的面取向偏离等于或小于 300 弧度秒,并且当主表面的面取向在 [0001] 方向上相对于包括 c 轴的面具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角时,利用这种晶体衬底制得的半导体器件的 LED 模式光的发射光谱从 500nm 到 550nm 波长范围内的发射峰值的累积强度随着表面层的表面粗糙度 Ra 和表面粗糙度 Ry 减小而增大。

[0169] (示例 IV)

[0170] GaN 晶体衬底(III族氮化物晶体衬底)和半导体器件类似于示例 I 来造,除了以下方面之外,在 pH 值和氧化还原电势(ORP)准备为具有表 4 所示的值且接触系数 C 调节为具有表 4 所示的值的条件下,GaN 晶体衬底(III族氮化物晶体衬底)的主表面的面取向相对于作为包括 c 轴的一个面的(21-30)面具有  $0.2^\circ$  的倾斜角  $\alpha$ ,以及利用含硅溶胶作为磨粒还含有硝酸作为 pH 控制剂以及过氧化氢溶液和三氯异氰尿酸作为氧化剂的浆料进行 CMP,其中在磨粒中一次颗粒已被化学组合进二次颗粒(一次颗粒的直径为 35nm,二次颗粒的直径为 70nm)。评估了经过表面处理的 GaN 晶体衬底表面层的平均形变和不规则形变以及晶格面的面取向偏离,并且测量了半导体器件的 LED 模式光的发射光谱从 500nm 到 550nm 波长范围的发射峰值的累积强度和半值宽度。这里,从便于通过 X 射线衍射进行评估的角度考虑,在示例 IV-1 至 IV-7 中通过(10-11)面实现了特定平行晶格面。结果示于表 4 中。

[0171] [表 4]

[0172]

示例		IV-1	IV-2	IV-3	IV-4	IV-5	IV-6	IV-7	
晶体衬底	主表面	含 c 轴的面	(11-20)	(11-20)	(11-20)	(11-20)	(11-20)	(11-20)	(11-20)
		倾斜角 $\alpha$ ( $^\circ$ )	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
CMP 条件 s	浆 pH 值		4	4	3	3	2	2	0.8
	浆的 ORP (mV)		1200	1250	1300	1350	1500	1550	1650
	接触系数 C ( $\times 10^{-6}$ m)		1.8	1.6	1.5	1.4	1.3	1.2	1.2
晶体衬底	平均形变 ( $\times 10^{-3}$ )		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	不规则形变 (弧度秒)		50	50	50	50	50	50	50
	面取向偏离 (弧度秒)		110	110	110	110	110	110	110
	氧浓度 (原子%)		1	2	3	5	10	16	21
器件	LED 峰累积强度(a.u.)		20	27	27	26	25	23	20
	LED 峰半宽值 (nm)		38	38	36	36	38	38	38

[0173] 如从表 4 可以看到的,在 III 族氮化物晶体衬底中,当表面层的平均形变等于或小于  $1.7 \times 10^{-3}$  时,表面层的不规则形变等于或小于 110 弧度秒,和 / 或表面层的特定平行晶格面的面取向偏离等于或小于 300 弧度秒,并且当主表面的面取向在 [0001] 方向上相对于包括 c 轴的面具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角时,通过 AES(俄歇电子能

谱) 测量了位于主表面的氧的浓度, 表明, 当浓度等于或大于 2 原子 % 且等于或小于 16 原子 % 时, 利用这种晶体衬底制得的半导体器件的 LED 模式光的发射峰值的累积强度增大。

[0174] (示例 V)

[0175] 1. III族氮化物晶体物质和III族氮化物晶体衬底的制造

[0176] 在示例 V-1 和 V-2 中, 对于主表面具有面取向 (10-10) 的示例 I 的示例 I-4 中制得的 GaN 晶体衬底 (III族氮化物晶体衬底), 通过实施底层衬底的熔盐法生长了 GaN 晶体物质。更具体地, 将 GaN 晶体衬底 (底层衬底)、用作 Ga 材料的金属 Ga 和用作助熔剂的金属 Na 储存在坩埚中, 使得 Ga:Na 的比为摩尔比 1:1。然后加热坩埚以获得与 GaN 晶体衬底的 (10-10) 主表面接触的 800°C 熔融的 Ga-Na。在该熔融的 Ga-Na 中溶解了 5MPa 的 N<sub>2</sub> 气作为 N 材料以在 GaN 晶体衬底的 (10-10) 主表面上生长 2mm 厚的 GaN 晶体。随着晶体生长进行, 位错密度减小。取决于从 GaN 晶体切割 GaN 晶体衬底的位置调节 GaN 晶体衬底的主表面的位错密度 (参见表 5)。

[0177] 在示例 V-3 至 V-6 中, 对于主表面具有面取向 (10-10) 的示例 I 的示例 I-4 中制得的 GaN 晶体衬底 (III族氮化物晶体衬底), 通过实施底层衬底的 HVPE 法生长了 5mm 厚的 GaN 晶体物质。通过 HVPE 法生长 GaN 晶体的条件与示例 I 中的条件类似。随着晶体生长进行, 位错密度减小。取决于从 GaN 晶体切割 GaN 晶体衬底的位置调节 GaN 晶体衬底的主表面的位错密度 (参见表 5)。

[0178] 2. III族氮化物晶体衬底的表面处理

[0179] 通过对 GaN 晶体衬底 (III族氮化物晶体衬底) 进行与示例 I 类似的表面处理获得了用于半导体器件的 GaN 晶体衬底, 除了以下方面之外, 在 pH 值和氧化还原电势 (ORP) 准备为具有表所示的值且接触系数 C 调节为具有表 2 所示的值的条件下, 利用含硅溶胶作为磨粒还含有柠檬酸作为 pH 控制剂以及高锰酸钾作为氧化剂的浆料进行 CMP, 其中在磨粒中一次颗粒已被化学组合进二次颗粒 (一次颗粒的直径为 20nm, 二次颗粒的直径为 150nm)。类似于示例 I, 评估了由此获得的用于半导体器件的 GaN 晶体衬底 (GaN 晶体衬底经历了表面处理) 表面层的平均形变和不规则形变以及晶格面的面取向偏离。

[0180] 3. 半导体器件的制造

[0181] 利用如上所述获得的用于半导体器件的 GaN 晶体衬底, 类似于示例 I 制造半导体器件, 并且测量了半导体器件的 LED 模式光的发射光谱从 500nm 到 550nm 波长范围内的发射峰值的累积强度和半值宽度。结果示于表 5 中。

[0182] [表 5]

[0183]

示例		V-1	V-2	V-3	V-4	V-5	V-6	
晶体衬底	主表面	含 c 轴的面	(10-10)	(10-10)	(10-10)	(10-10)	(10-10)	
		倾斜角 $\alpha$ ( $^{\circ}$ )	0	0	0	0	0	0
CMP 条件	浆的 p 值		3	3	3	3	3	
	浆的 ORP 值(mV)		1400	1400	1400	1400	1400	
	接触系数 C ( $\times 10^{-6}$ m)		1.3	1.3	1.3	1.3	1.4	1.4
晶体衬底	平均形变 ( $\times 10^{-3}$ )		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	
	不规则形变 (弧度秒)		60	60	60	60	60	
	面取向偏离(弧度秒)		120	120	120	120	120	
	位错密度 ( $\text{cm}^{-2}$ )		$1 \times 10^2$	$1 \times 10^3$	$1 \times 10^4$	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^6$	$1 \times 10^7$
器件	LED 峰累积强度 (a.u.)		26	26	25	24	22	18
	LED 峰半宽值 (nm)		38	38	38	40	40	42

[0184] 如从表 5 可以看到的,在 III 族氮化物晶体衬底中,当表面层的平均形变等于或小于  $1.7 \times 10^{-3}$  时,表面层的不规则形变等于或小于 100 弧度秒,和 / 或表面层的特定平行晶格面的面取向偏离等于或小于 300 弧度秒,并且当主表面的面取向在 [0001] 方向上相对于包括 c 轴的面具有等于或大于  $-10^{\circ}$  且等于或小于  $10^{\circ}$  的倾斜角时,利用这种晶体衬底制得的半导体器件的 LED 模式光的发射光谱从 500nm 到 550nm 波长范围内的发射峰值的累积强度随着 III 族氮化物晶体衬底的主表面的位错密度减小而增大,例如,位错密度降低到  $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$  以下、 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$  以下或者甚至  $1 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$  以下。当底层衬底通过多个 GaN 晶体衬底实现时也获得了与上面等效的结果,并且通过熔盐法或 HVPE 法在底层衬底上生长了结合的单一 GaN 晶体物质。

[0185] (示例 VI)

[0186] 对 GaN 晶体衬底(III 族氮化物晶体衬底)进行的表面处理与示例 I 类似,除了以下方面:在 pH 值和氧化还原电势(ORP)和粘度准备为具有表 6 所示的值,以及 CMP 圆周速度、CMP 压强和接触系数 C 调节为具有表 6 所示的值的条件下,利用含球形硅溶胶作为磨粒(粒径为 30nm)还含有盐酸作为 pH 控制剂以及过氧化氢溶液和次氯酸作为氧化剂的浆料进行 CMP。与示例 I 类似,评估了经过表面处理的 GaN 晶体衬底表面层的平均形变和不规则形变以及晶格面的面取向偏离。这里,从便于通过 X 射线衍射评估的角度考虑,在示例 VI-10 至 VI-12 中通过 (10-11) 面实现了特定平行晶格面。结果示于表 6 中。

[0187] [表 6]

[0188]

示例		VI-1	VI-2	VI-3	VI-4	VI-5	VI-6	VI-7	VI-8	VI-9	VI-10	VI-11	VI-12	VI-13
晶体 表面	主含 c 轴的面	(21-30)	(21-30)	(21-30)	(21-30)	(21-30)	(21-30)	(21-30)	(21-30)	(21-30)	(11-20)	(11-20)	(11-20)	(10-10)
	倾斜角 $\alpha$ (°)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0.1	0	0
衬底	浆的 pH 值	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	浆的 ORP (mV)	1000	1300	1300	1500	1600	1600	1800	1600	1300	1500	1500	1500	1500
	接触系数 C ( $\times 10^{-6}$ m)	1.2	0.3	1.2	1.5	1.8	4.0	1.8	1.2	1.8	1.5	1.5	1.5	1.5
	浆的粘度 $\eta$ (mPa·s)	12	10	12	10	9	16	18	9	9	10	10	10	10
	CMP 旋转速度 V (m/s)	1.0	0.9	1.0	1.5	2.0	2.5	2.0	2.0	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5
	CMP 压强 P (kPa)	10	30	10	10	10	10	20	15	10	10	10	10	10
	CMP 速度 ( $\mu$ m/hr)	1.2	2.8	2.4	2.3	2.1	0.5	2.5	2.7	1.7	2.2	2.3	2.4	2.4
晶体 衬底	平均形变 ( $\times 10^{-3}$ )	2.0	1.9	1.7	1.1	0.5	2.1	2.1	0.7	1.4	1.2	1.2	0.9	1.0
	不规则形变 (弧度秒)	140	130	110	70	0	150	150	20	110	80	70	50	50
	面取向偏离 (弧度秒)	350	330	300	110	0	400	400	40	250	150	130	80	90

[0189] 如从表 6 可以看到的,利用 pH 的值 X 和氧化还原电势的值 Y (mV)具有如下关系:

$$[0190] \quad -50X+1400 \leq Y \leq -50X+1700$$

[0191] 的浆料进行 CMP,且使得接触系数 C 等于或大于  $1.2 \times 10^{-6}$  m 且等于或小于  $1.8 \times 10^{-6}$  m。从而,在主表面的面取向在 [0001] 方向上相对于包括 c 轴的面具有等于或大于  $-10^\circ$  且等于或小于  $10^\circ$  的倾斜角的 III 族氮化物晶体衬底中,表面层的平均形变可以等于或小于  $1.7 \times 10^{-3}$ ,表面层的不规则形变可以等于或小于 110 弧度秒,和 / 或表面层的特定平行晶格面((11-22) 面或(10-11) 面)的面取向偏离可以等于或小于 300 弧度秒。

[0192] 这里,在氧化还原电势(ORP)低的情况下,氧化 III 族氮化物晶体衬底的主表面的效果较弱,增加了 CMP 时的机械效应,使得 III 族氮化物晶体衬底的表面层的平均形变、不规则形变和面取向偏离增加。在氧化还原电势(ORP)高的情况下,稳定的抛光变难,使得 III 族氮化物晶体衬底的表面层的平均形变、不规则形变和面取向偏离增加。在接触系数小的情况下,CMP 时施加在 III 族氮化物晶体衬底上的载荷增加,使得 III 族氮化物晶体衬底的表面层的平均形变、不规则形变和面取向偏离增加。在接触系数大的情况下,CMP 速度大大降低,减小了表面重整效应,使得 III 族氮化物晶体衬底的表面层的平均形变、不规则形变和面取向偏离增加。

[0193] (示例 VII)

[0194] 将示例 III-4 中制得的主表面的面取向在 [0001] 方向上相对于(21-30)面具有  $0.2^\circ$  倾斜角的 GaN 晶体衬底(III 族氮化物晶体衬底)切割成多个尺寸范围从  $5\text{mm} \times 20\text{mm}$  到  $5\text{mm} \times 45\text{mm}$  变化的小衬底。布置这样的多个小衬底使得它们的主表面彼此平行(这些主表面每个的面取向在 [0001] 方向上相对于(21-30)面具有  $0.2^\circ$  的倾斜角),且使得它们的侧

面彼此相邻,以实现预定尺寸的底层衬底。在这些小衬底的每个主表面上通过 HVPE 法生长 GaN 晶体(III族氮化物晶体)。III族氮化物晶体结合在一起且外围部分被处理,由此获得预定尺寸的 GaN 晶体(III族氮化物晶体)。

[0195] 平行于底层衬底的主表面切割得到的 GaN 晶体用于制造 18mm×18mm、30mm×50mm, 40mm 直径、100mm 直径和 150mm 直径的 GaN 晶体衬底以及半导体器件,与示例 III-4 类似。这种 GaN 晶体衬底和半导体器件都呈现出了与示例 III-4 等效的衬底特性和器件特性。

[0196] 而且,利用这些 GaN 晶体衬底(III族氮化物晶体衬底)作为底层衬底通过 HVPE 法重复生长晶体,以获得 18mm×18mm、30mm×50mm, 40mm 直径、100mm 直径和 150mm 直径的 GaN 晶体衬底(III族氮化物晶体)。与上文类似对这种 GaN 晶体进行了处理,由此获得具有与示例 III-4 等效特性的 GaN 晶体衬底和半导体器件。

[0197] 应该明白,这里公开的实施例是示例性的且在每个方面都没有限制。本发明的范围由权利要求限定,而不是上文的说明书限定,且旨在包括等效于权利要求的范围和含义内的全部修改。

[0198] 附图标记列表

[0199] 1 III族氮化物晶体衬底 ;1cc 轴 ;1d, 31d, 32d, 33d, 41d, 42d, 43d, 51d, 52d, 53d 特定的平行晶格面 ;1p 表面层 ;1q 表面邻接层 ;1r 内层 ;1s, 2s 主表面 ;1v 包括 c 轴的面 ;2 半导体层 ;3 包含外延层的 III族氮化物晶体衬底 ;4 半导体器件 ;11 入射的 X 射线 ;12 出射的 X 射线 ;21 x 轴 ;22  $\omega$  轴 ( $2\theta$  轴);23  $\phi$  轴 ;30 张应力 ;202n 型 GaN 层 ;204n 型  $\text{In}_{x1}\text{Al}_{y1}\text{Ga}_{1-x1-y1}\text{N}$  覆层 ;206n 型 GaN 引导层 ;208  $\text{In}_{x2}\text{Ga}_{1-x2}\text{N}$  引导层 ;210 发光层 ;222  $\text{In}_{x4}\text{Ga}_{1-x4}\text{N}$  引导层 ;224p 型  $\text{Al}_{x5}\text{Ga}_{1-x5}\text{N}$  阻挡层 ;226p 型 GaN 层 ;228p 型  $\text{In}_{x6}\text{Al}_{y6}\text{Ga}_{1-x6-y6}\text{N}$  覆层 ;230p 型 GaN 接触层 ;300  $\text{SiO}_2$  绝缘层 ;400p 侧电极 ;500n 侧电极。

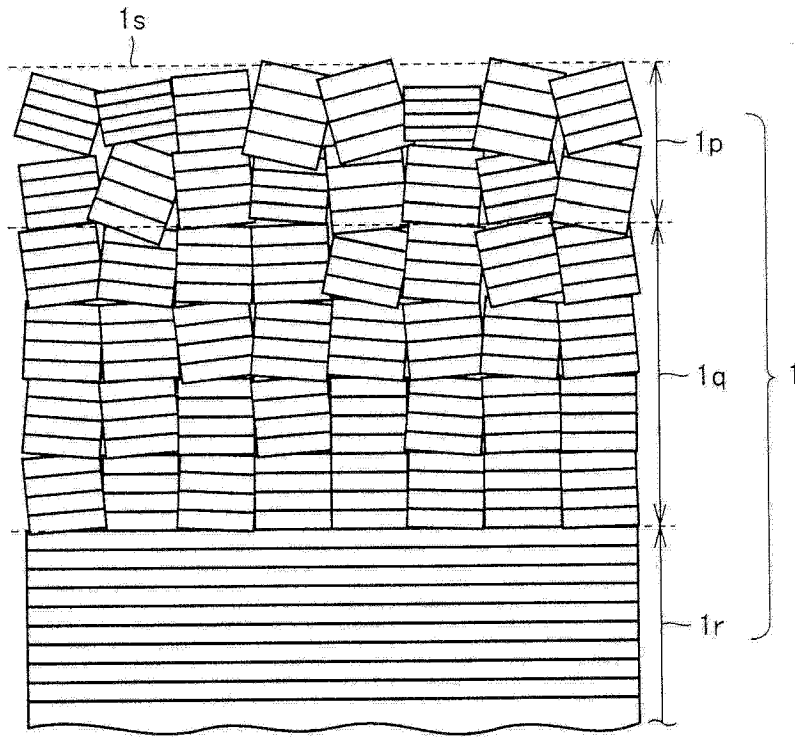


图 1

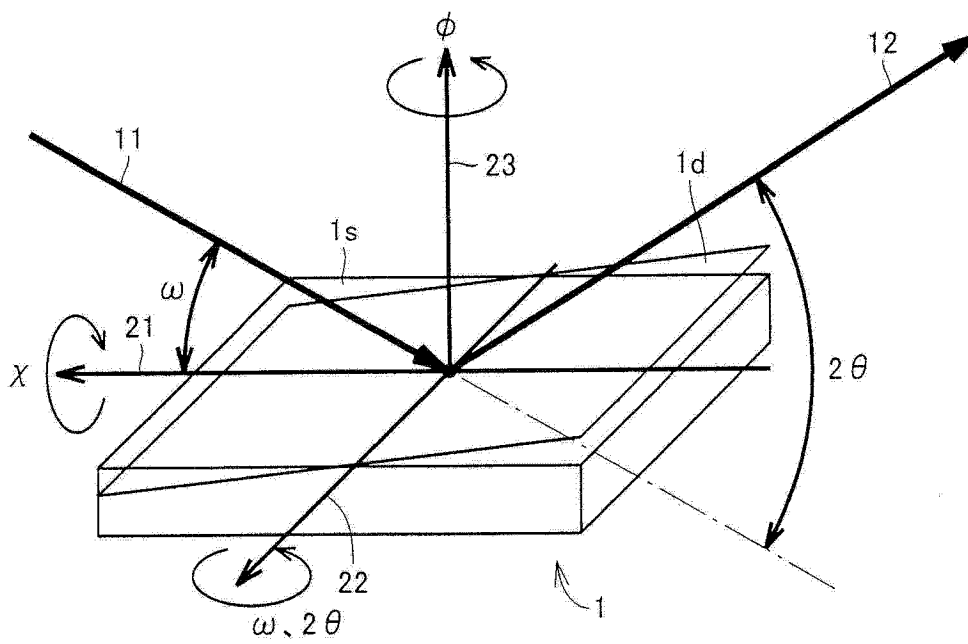


图 2



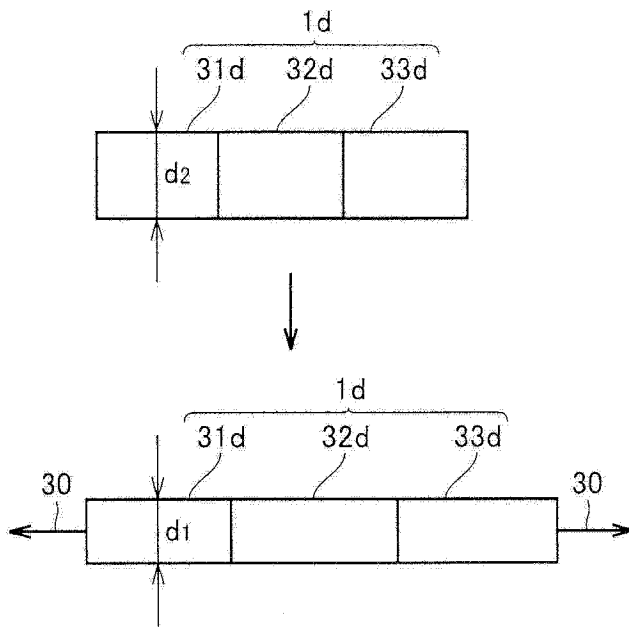


图 3A

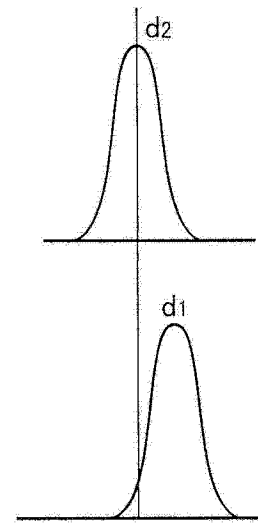


图 3B

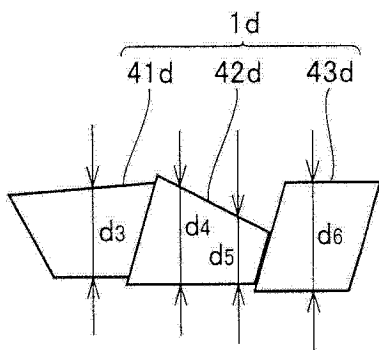


图 4A

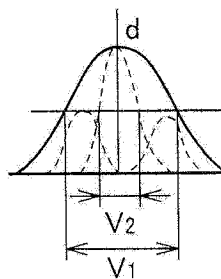


图 4B

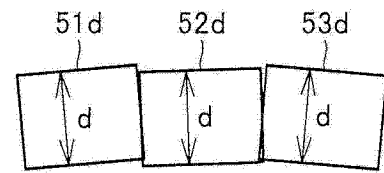


图 5A

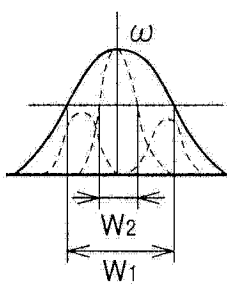


图 5B

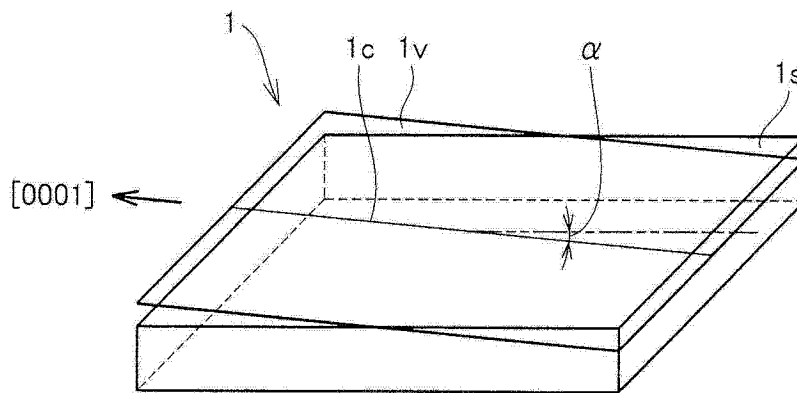


图 6

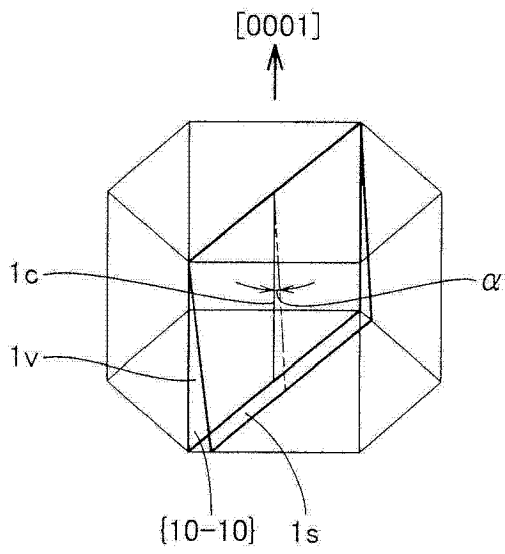


图 7

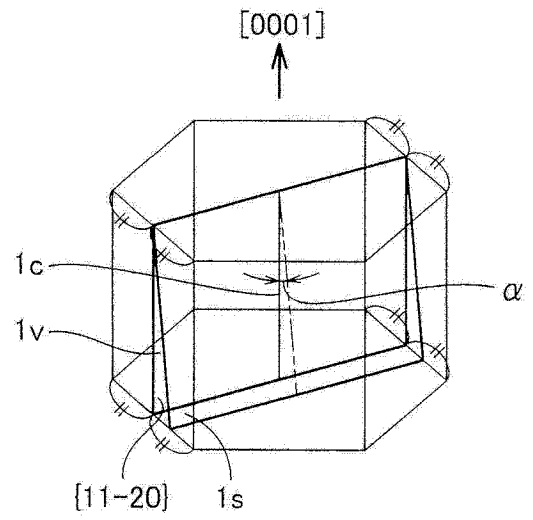


图 8

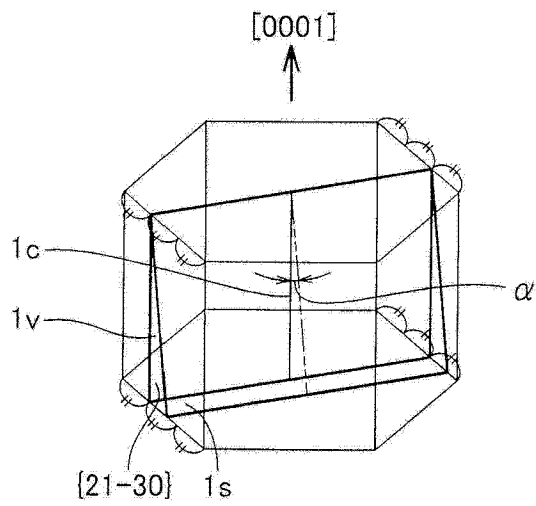


图 9

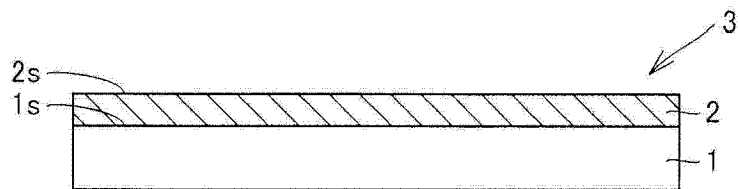


图 10

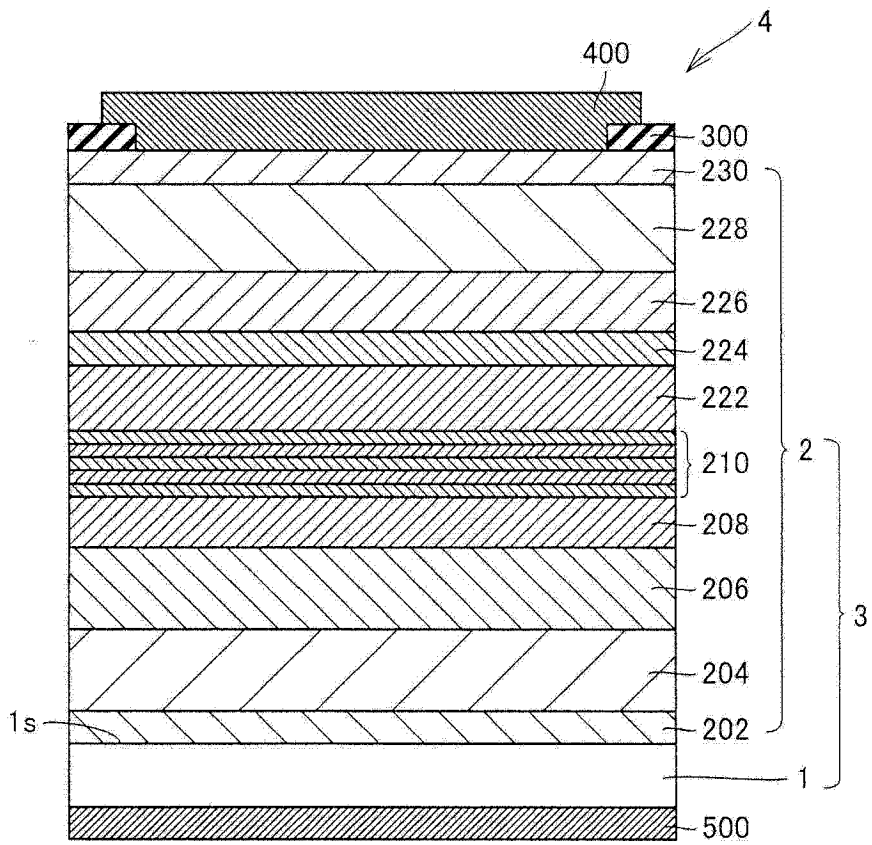


图 11