

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C30B 25/02 (2006.01)

C30B 29/40 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610039392.8

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100412238C

[22] 申请日 2006.3.30

[21] 申请号 200610039392.8

[73] 专利权人 中国科学院合肥物质科学研究院

地址 230031 安徽省合肥市 1110 信箱

[72] 发明人 刘贵锋 解新建 王玉琦

[56] 参考文献

JP2000044400A 2000.2.15

CN1127804A 1996.7.31

CN1384533A 2002.12.11

US6413627B1 2002.7.2

GaN 薄膜技术的几点突破. 谢崇木. 微细加工技术, 第 1 期. 1999

GaN 基材料生长及其在光电器件领域的应用. 王三胜等. 电子器件, 第 25 卷第 1 期. 2002

审查员 刘冰

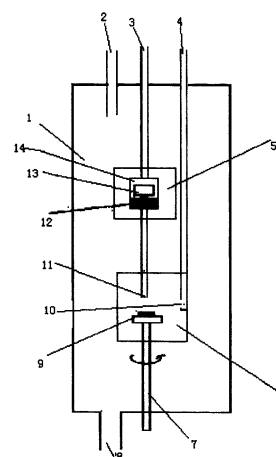
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 4 页

[54] 发明名称

制备氮化镓单晶薄膜材料的装置及方法

[57] 摘要

本发明公开了一种制备氮化镓单晶薄膜材料的装置及方法。装置为真空室(1)两端分别连通氮气管(2)、氯化氢气管(3)、氨气管(4)和排气管(8)，室内置有内置反应腔(14)的源区(5)和内置旋转支撑架(7)的生长区(6)，反应腔(14)中置有金属镓(13)；方法为将覆有氮化铝膜和氮化镓膜的衬底置于支撑架上，并使真空室处于氮气氛围后将源区和生长区的温度升至 500 ~ 550℃ 下 2.5 ~ 3 小时，再向真空室通入氨气和氮气，并将源区的温度升至 850 ~ 900℃、生长区的温度升至 1030 ~ 1070℃ 后，在继续通入氮气和氨气的同时，先由氯化氢气管加入氮气，再由其加入氯化氢气，并使支撑架旋转，而制得氮化镓单晶薄膜材料。它制得的氮化镓单晶薄膜材料的品质极高。



1、一种制备氮化镓单晶薄膜材料的装置，包括真空室（1）的两端分别连通有进气管和排气管（8）、室内的生长区（6）中置有衬底（9），其特征在于：

（a）所说进气管为氮气管（2）、氯化氢气管（3）和氨气管（4），所说氮气管（2）的开口位于真空室（1）的上端，所说氯化氢气管（3）与位于真空室（1）内源区（5）中的反应腔（14）的一端相连通，反应腔（14）的另一端与氯化镓气管（11）相连通，所说氯化镓气管（11）的另一端为开口，所说氨气管（4）伸入真空室（1）内且其端口为封闭状，其面向氯化镓气管（11）开口处的一面置有喷口（10）；

（b）所说反应腔（14）中置有金属镓（13）；

（c）所说衬底（9）位于所说氯化镓气管（11）开口处下方的生长区（6）中的支撑架（7）上，所说支撑架（7）为旋转支撑架；

（d）所说源区（5）中的温度为 850~900℃，生长区（6）中的温度为 1030~1070℃。

2、根据权利要求 1 所述的制备氮化镓单晶薄膜材料的装置，其特征是氯化镓气管（11）开口处的直径为 20~30mm、距离衬底（9）为 10~45mm。

3、根据权利要求 1 所述的制备氮化镓单晶薄膜材料的装置，其特征是氨气管（4）的管径为 8~12mm，封闭状的端口为平面，端口距衬底（9）的垂直距离为 10~45mm、水平距离为 28~32mm，喷口（10）的大小为 10mm×8mm，且其下边沿距封闭状的端口为 5mm。

4、根据权利要求 1 所述的制备氮化镓单晶薄膜材料的装置，其特征是金属镓（13）置于载台（12）的上方，其为 99.99999%的镓。

5、根据权利要求 1 所述的制备氮化镓单晶薄膜材料的装置，其特征是载台（12）由石墨外沉积氮化硼构成，支撑架（7）由金属钼构成。

6、一种使用如权利要求 1 所述的制备氮化镓单晶薄膜材料的装置制备氮化镓单晶薄膜材料的方法，包括气相外延法，其特征在于是按以下步骤完成的：

（a）先将覆有氮化铝膜和氮化镓膜的衬底置于真空室中的支撑架上，

再使真空室处于氮气氛下，其中，氮气的气流量为 600~3000sccm；

(b) 先将源区和生长区的温度升至 500~550℃下 2.5~3 小时，在继续向真空室里通入气流量为 600~3000sccm 的氮气的同时，再向真空室通入 300~600sccm 流量的氨气和其载气 200~500sccm 流量的氮气，接着，将源区的温度升至 850~900℃、生长区的温度升至 1030~1070℃；

(c) 待源区的温度达 850~900℃、生长区的温度达 1030~1070℃后，在继续向真空室里通入气流量为 600~3000sccm 的氮气、300~600sccm 流量的氨气和其载气 200~500sccm 流量的氮气的同时，先由氯化氢气管加入 100~500sccm 流量的氮气，再由其加入 5~35sccm 流量的氯化氢气，并使支撑架旋转，从而制得氮化镓单晶薄膜材料。

7、根据权利要求 6 所述的制备氮化镓单晶薄膜材料的方法，其特征是氮气为纯化后的氮气，氨气和氯化氢气均为纯度为 99.999999% 的高纯氨气和氯化氢气。

8、根据权利要求 6 所述的制备氮化镓单晶薄膜材料的方法，其特征是氮气氛下的真空室的真空度为 < 一个大气压。

9、根据权利要求 6 所述的制备氮化镓单晶薄膜材料的方法，其特征是覆有氮化铝膜和氮化镓膜的衬底为蓝宝石衬底，在将其置于真空室中的支撑架上，先依次用丙酮和乙醇在超声池中各连续进行 10 分钟的两遍清洗，再用去离子水冲洗 3 分钟后用纯化后的氮气吹干。

10、根据权利要求 6 所述的制备氮化镓单晶薄膜材料的方法，其特征是支撑架旋转的转速为 1~10 转/分钟。

### 制备氮化镓单晶薄膜材料的装置及方法

**技术领域** 本发明涉及一种制备氮化镓的装置及方法，尤其是制备氮化镓单晶薄膜材料的装置及方法。

**背景技术** 近年来，氮化镓材料以其宽带隙、直接跃迁、高击穿场强、高热导率及良好的物理和化学稳定性等优点，使其在紫外光发射器件、微波器件和大功率半导体器件方面具有广阔的应用前景。因此，人们为了制备氮化镓材料作了一些尝试和努力，如在1996年7月31日公开的中国发明专利申请公开说明书CN 1127804A中披露的一种“金属有机物气相外延制备氮化物单晶薄膜的装置与方法”。它意欲提供一种用于生长GaN及其有关化合物单晶薄膜的装置及方法。装置采用压缩型MOVPE反应管内置有生长区、管的两端分别连通着进、排气管的结构，其中，生长区为石墨加热器上置有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>衬底片，进气管为同轴嵌套的双管；方法使用的是气相外延法，结合该装置，它分别于双管的内管与外管中通入NH<sub>3</sub>气和H<sub>2</sub>+TMR气，并通过调节内管的长度来控制这两种气体的混合点，以实现两种气体的均匀混合，达到既能最大限度地减少气相副反应，又能获得均匀的外延生长。但是，这种装置与方法存在着不足之处，首先，装置的结构不合理，输送不同原料气体的进气管及其开口均为平行和同向设置，使得多种原料气体间的混合只是同轴向流动气流间的掺合，不能将不同的原料气体充分的混合均匀，从而难以保证制备的氮化镓薄膜的质量；其次，方法的实现不易，因进气管是与工作在真空状态下的压缩型MOVPE反应管相连通的，故其中的内管的长度的调节并非易事，尤为当原料气体中的一种或多种的压力有波动时。

**发明内容** 本发明要解决的技术问题为克服现有技术中的不足之处，提供一种结构合理、实用，使用更方便的制备氮化镓单晶薄膜材料的装置及方法。

制备氮化镓单晶薄膜材料的装置包括真空室的两端分别连通有进气管和排气管、室内的生长区中置有衬底，特别是(a)所说进气管为氮气管、氯化氢气管和氨气管，所说氮气管的开口位于真空室的上端，所说氯化氢气管

与位于真空室内源区中的反应腔的一端相连通，反应腔的另一端与氯化镓气管相连通，所述氯化镓气管的另一端为开口，所述氨气管伸入真空室内且其端口为封闭状，其面向氯化镓气管开口处的一面置有喷口；(b) 所述反应腔中置有金属镓；(c) 所述衬底位于所述氯化镓气管开口处下方的生长区中的支撑架上，所述支撑架为旋转支撑架；(d) 所述源区中的温度为 850~900℃，生长区中的温度为 1030~1070℃。

作为制备氯化镓单晶薄膜材料的装置的进一步改进，所述的氯化镓气管开口处的直径为 20~30mm、距离衬底为 10~45mm；所述的氨气管的管径为 8~12mm，封闭状的端口为平面，端口距衬底的垂直距离为 10~45mm、水平距离为 28~32mm，喷口的大小为 10mm×8mm，且其下边沿距封闭状的端口为 5mm；所述的金属镓置于载台的上方，其为 99.99999%的镓；所述的载台由石墨外沉积氮化硼构成，支撑架由金属钼构成。

使用制备氯化镓单晶薄膜材料的装置制备氯化镓单晶薄膜材料的方法包括气相外延法，特别是它是按以下步骤完成的：(a) 先将覆有氮化铝膜和氮化镓膜的衬底置于真空室中的支撑架上，再使真空室处于氮气气氛下，其中，氮气的气流量为 600~3000sccm；(b) 先将源区和生长区的温度升至 500~550℃下 2.5~3 小时，在继续向真空室里通入气流量为 600~3000sccm 的氮气的同时，再向真空室通入 300~600sccm 流量的氨气和其载气 200~500sccm 流量的氮气，接着，将源区的温度升至 850~900℃、生长区的温度升至 1030~1070℃；(c) 待源区的温度达 850~900℃、生长区的温度达 1030~1070℃后，在继续向真空室里通入气流量为 600~3000sccm 的氮气、300~600sccm 流量的氨气和其载气 200~500sccm 流量的氮气的同时，先由氯化氢气管加入 100~500sccm 流量的氮气，再由其加入 5~35sccm 流量的氯化氢气，并使支撑架旋转，从而制得氯化镓单晶薄膜材料。

作为使用制备氯化镓单晶薄膜材料的装置制备氯化镓单晶薄膜材料的方法的进一步改进，所述的氮气为纯化后的氮气，氨气和氯化氢气均为 99.999999%的高纯氨气和氯化氢气；所述的氮气气氛下的真空室的真空度为<一个大气压；所述的覆有氮化铝膜和氮化镓膜的衬底为蓝宝石衬底，在将其置于真空室中的支撑架上前，先依次用丙酮和乙醇在超声池中各连续进行 10

分钟的两遍清洗，再用去离子水冲洗3分钟后用纯化后的氮气吹干；所述的支撑架旋转的转速为1~10转/分钟。

相对于现有技术的有益效果是，其一，作为输送原料气体的进气管的氮气管、氯化氢气管和氨气管虽平行设置，但经反应腔与氯化氢气管相连通的氯化镓气管的开口却是与氨气管的喷口相垂直的，这就使由氯化镓气管和氨气管喷出的不同的原料气体在到达衬底前就因两种气流的竖直正交而已经得到了充分的混合；其二，位于氯化镓气管开口处下方的生长区中的旋转支撑架上的衬底，在支撑架的旋转和排气管吸力的共同作用下，其表面处的两种原料气体的混合更加均匀和充分；其三，位于源区中的反应腔内置有的金属镓，与氯化氢气管送来的氯化氢气在高温环境下，产生出了原料气体氯化镓气；其四，设定合适的源区温度和生长区温度，确保了氯化镓单晶薄膜材料的制备；其五，先将其内置有覆有氮化铝膜和氮化镓膜的蓝宝石衬底的真空室处于氮气氛下，再使真空室中的源区和生长区升温并向其内通入氮气和氨气，接着使源区和生长区升温至工作温度且在继续向真空室里通入氮气、氨气和其载气的氮气的同时，通入氯化氢气并使支撑架旋转的制备方法，既能使装置的运行稳定，从而制得高质量的氯化镓单晶薄膜材料，又可节约原料气体，降低生产成本，还适于工业化生产；其六，对多次制得的氯化镓单晶薄膜材料分别使用场发射扫描电子显微镜、X-射线衍射仪和荧光测试仪来进行表征，从得到的扫描电镜照片（FE-SEM）、X-射线衍射图谱（XRD）和荧光光谱图（PL）可知，薄膜材料由均匀、致密地依次覆盖于蓝宝石衬底表面的氮化铝膜、氮化镓单晶薄膜与蓝宝石衬底构成，其中的氮化镓单晶薄膜的厚度为10~120 $\mu\text{m}$ ，XRD的双曲摇摆曲线FWHM为89arcsec，PL表明薄膜只有窄的带边峰，无杂质峰位和缺陷峰位，当测试温度为低温13.5K时，带边峰的半高峰宽仅为15.7mev，且有多级声子伴线的出现，当测试温度为低温297K时，带边峰的半高峰宽也只为36.5mev，由此再次证明了氯化镓单晶薄膜材料的质量优异。

附图说明 下面结合附图对本发明的优选方式作进一步详细的描述。

图1是本发明的一种基本结构示意图；

图2是对制得的薄膜材料的截面用美国FEI公司的Sirion 200型扫描

电子显微镜拍摄的 FE-SEM 图像, 从图中可看出氮化镓单晶薄膜的厚度为 31.21 $\mu\text{m}$ ;

图 3 是对制得的薄膜材料经腐蚀工艺后, 再对其的截面用美国 FEI 公司的 Sirion 200 型扫描电子显微镜拍摄的 FE-SEM 图像, 从图中可明显地看到三层, 自下而上分别为蓝宝石、氧化铝和氮化镓单晶薄膜;

图 4 是对制得的薄膜材料用 Phillips PW 1700 型 X-射线衍射仪做双曲摇摆测试时所得到的 X-射线衍射图谱 (XRD), 其中, 纵坐标为强度, 横坐标为角度, 由该 XRD 可看出薄膜材料的半高峰的宽度;

图 5 和图 6 是对制得的薄膜材料用光源为 266nm 的钛宝石激光照射激发后, 分别使其处于不同的测试温度时所得到的荧光光谱图 (PL), 其中, 纵坐标为强度, 横坐标为入射光波的能量, 由该 PL 可得知薄膜材料具有极优的品质。

具体实施方式 制备氮化镓单晶薄膜材料的装置参见图 1, 由石英管制成的真空室 1 内置有温度为 850~900 $^{\circ}\text{C}$ 的源区 5 和温度为 1030~1070 $^{\circ}\text{C}$ 的生长区 6, 其中, 源区 5 内置有反应腔 14, 反应腔 14 内由石墨外沉积氮化硼制成的载台 12 上置有金属镓 13; 生长区 6 内置有由金属钼制成的用来放置衬底 9 的旋转支撑架 7。真空室 1 的两端分别连通有氮气管 2、氯化氢气管 3 和氨气管 4 以及排气管 8, 其中, 氮气管 2 的开口位于真空室 1 的上端; 氯化氢气管 3 与反应腔 14 的一端相连通, 反应腔 14 的另一端与氯化镓气管 11 相连通, 氯化镓气管 11 的另一端为开口, 其开口处位于生长区 6 中的支撑架 7 的上方, 开口的直径为 25mm (可选 20~30mm 中的任一值)、距离衬底 9 为 30mm (可选 10~45mm 中的任一值); 氨气管 4 的管径为 10mm (可选 8~12mm 中的任一值), 其伸入真空室 1 内的端口为平面的封闭状, 其面向氯化镓气管 11 开口处的一面置有喷口 10, 端口距衬底 9 的垂直距离为 20mm (可选 10~45mm 中的任一值)、水平距离为 30mm (可选 28~32mm 中的任一值), 喷口 10 的大小为 10mm $\times$ 8mm, 且其下边沿距封闭状的端口为 5mm; 排气管 8 与真空室 1 的下端相连通。

使用制备氮化镓单晶薄膜材料的装置来制备氮化镓单晶薄膜材料的方法为, 首先从市场购得或使用分子束外延法在衬底上依次分别生长出氧化铝膜

和氮化镓膜，其中，衬底为蓝宝石衬底，氮化铝膜的厚度为 2000Å，氮化镓膜的厚度为 4000~5000Å，衬底缓冲层的极性为镓极性或混合极性，以及从市场购得 99.99999%的金属镓、纯化后的氮气、99.999999%的高纯氨气和氯化氢气。接着

实施例 1: 按如下步骤完成制备 a) 先将覆有氮化铝膜和氮化镓膜的蓝宝石衬底依次用丙酮和乙醇在超声池中各连续进行 10 分钟的两遍清洗,再用去离子水冲洗 3 分钟后用纯化后的氮气吹干。然后,将其置于真空室中的支撑架上,再使真空室处于氮气氛下,并使氮气氛下的真空室的真空度为 < 一个大气压;其中,氮气的气流量为 600sccm。b) 先将源区和生长区的温度升至 500℃下 3 小时,在继续向真空室里通入气流量为 600sccm 的氮气的同时,再向真空室通入 300sccm 流量的氨气和其载气 200sccm 流量的氮气。接着,将源区的温度升至 850℃、生长区的温度升至 1070℃。c) 待源区的温度达 850℃、生长区的温度达 1070℃后,在继续向真空室里通入气流量为 600sccm 的氮气、300sccm 流量的氨气和其载气 200sccm 流量的氮气的同时,先由氯化氢气管加入 100sccm 流量的氮气,再由其加入 5sccm 流量的氯化氢气。并使支撑架旋转,其中,支撑架旋转的转速为 1 转/分钟,从而制得如图 2、图 3 以及如图 4、图 5 和图 6 中曲线所示的氮化镓单晶薄膜材料。

实施例 2: 按如下步骤完成制备 a) 先将覆有氮化铝膜和氮化镓膜的蓝宝石衬底依次用丙酮和乙醇在超声池中各连续进行 10 分钟的两遍清洗,再用去离子水冲洗 3 分钟后用纯化后的氮气吹干。然后,将其置于真空室中的支撑架上,再使真空室处于氮气氛下,并使氮气氛下的真空室的真空度为 < 一个大气压;其中,氮气的气流量为 1200sccm。b) 先将源区和生长区的温度升至 515℃下 2.9 小时,在继续向真空室里通入气流量为 1200sccm 的氮气的同时,再向真空室通入 390sccm 流量的氨气和其载气 290sccm 流量的氮气。接着,将源区的温度升至 865℃、生长区的温度升至 1060℃。c) 待源区的温度达 865℃、生长区的温度达 1060℃后,在继续向真空室里通入气流量为 1200sccm 的氮气、390sccm 流量的氨气和其载气 290sccm 流量的氮气的同时,先由氯化氢气管加入 200sccm 流量的氮气,再由其加入 13sccm 流量的氯化氢气。并使支撑架旋转,其中,支撑架旋转的转速为 4 转/分钟,从而制得如图



2、图3以及如图4、图5和图6中曲线所示的氮化镓单晶薄膜材料。

实施例3:按如下步骤完成制备 a) 先将覆有氮化铝膜和氮化镓膜的蓝宝石衬底依次用丙酮和乙醇在超声池中各连续进行10分钟的两遍清洗,再用去离子水冲洗3分钟后用纯化后的氮气吹干。然后,将其置于真空室中的支撑架上,再使真空室处于氮气氛下,并使氮气氛下的真空室的真空度为<一个大气压;其中,氮气的气流量为1800sccm。b) 先将源区和生长区的温度升至530℃下2.8小时,在继续向真空室里通入气流量为1800sccm的氮气的同时,再向真空室通入450sccm流量的氨气和其载气350sccm流量的氮气。接着,将源区的温度升至880℃、生长区的温度升至1050℃。c) 待源区的温度达880℃、生长区的温度达1050℃后,在继续向真空室里通入气流量为1800sccm的氮气、450sccm流量的氨气和其载气350sccm流量的氮气的同时,先由氯化氢气管加入300sccm流量的氮气,再由其加入20sccm流量的氯化氢气。并使支撑架旋转,其中,支撑架旋转的转速为6转/分钟,从而制得如图2、图3以及如图4、图5和图6中曲线所示的氮化镓单晶薄膜材料。

实施例4:按如下步骤完成制备 a) 先将覆有氮化铝膜和氮化镓膜的蓝宝石衬底依次用丙酮和乙醇在超声池中各连续进行10分钟的两遍清洗,再用去离子水冲洗3分钟后用纯化后的氮气吹干。然后,将其置于真空室中的支撑架上,再使真空室处于氮气氛下,并使氮气氛下的真空室的真空度为<一个大气压;其中,氮气的气流量为2400sccm。b) 先将源区和生长区的温度升至535℃下2.65小时,在继续向真空室里通入气流量为2400sccm的氮气的同时,再向真空室通入530sccm流量的氨气和其载气430sccm流量的氮气。接着,将源区的温度升至890℃、生长区的温度升至1040℃。c) 待源区的温度达890℃、生长区的温度达1040℃后,在继续向真空室里通入气流量为2400sccm的氮气、530sccm流量的氨气和其载气430sccm流量的氮气的同时,先由氯化氢气管加入400sccm流量的氮气,再由其加入28sccm流量的氯化氢气。并使支撑架旋转,其中,支撑架旋转的转速为8转/分钟,从而制得如图2、图3以及如图4、图5和图6中曲线所示的氮化镓单晶薄膜材料。

实施例5:按如下步骤完成制备 a) 先将覆有氮化铝膜和氮化镓膜的蓝宝石衬底依次用丙酮和乙醇在超声池中各连续进行10分钟的两遍清洗,再用

去离子水冲洗3分钟后用纯化后的氮气吹干。然后，将其置于真空室中的支撑架上，再使真空室处于氮气氛下，并使氮气氛下的真空室的真空度为<一个大气压；其中，氮气的气流量为3000sccm。b) 先将源区和生长区的温度升至550℃下2.5小时，在继续向真空室里通入气流量为3000sccm的氮气的同时，再向真空室通入600sccm流量的氮气和其载气500sccm流量的氮气。接着，将源区的温度升至900℃、生长区的温度升至1030℃。c) 待源区的温度达900℃、生长区的温度达1030℃后，在继续向真空室里通入气流量为3000sccm的氮气、600sccm流量的氮气和其载气500sccm流量的氮气的同时，先由氯化氢气管加入500sccm流量的氮气，再由其加入35sccm流量的氯化氢气体。并使支撑架旋转，其中，支撑架旋转的转速为10转/分钟，从而制得如图2、图3以及如图4、图5和图6中曲线所示的氮化镓单晶薄膜材料。

显然，本领域的技术人员可以对本发明的制备氮化镓单晶薄膜材料的装置及方法进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样，倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内，则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

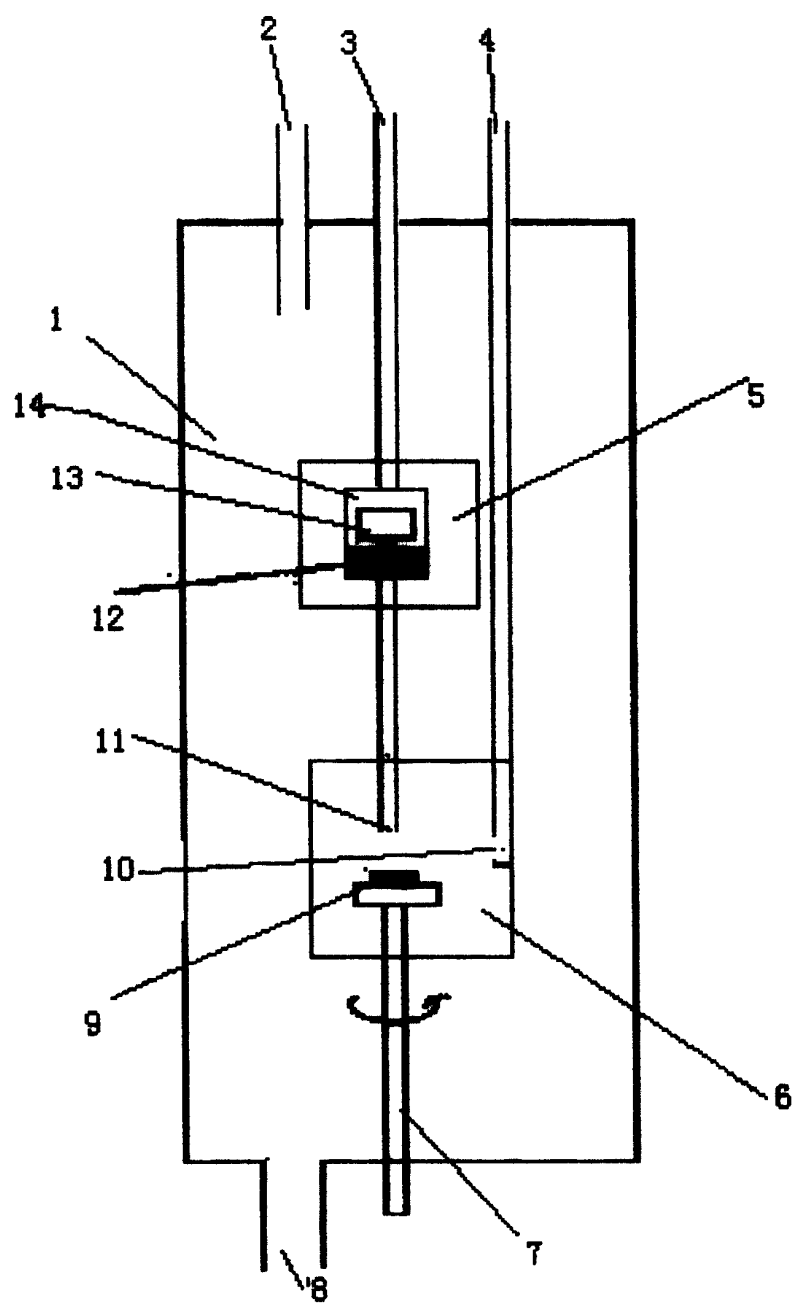


图 1

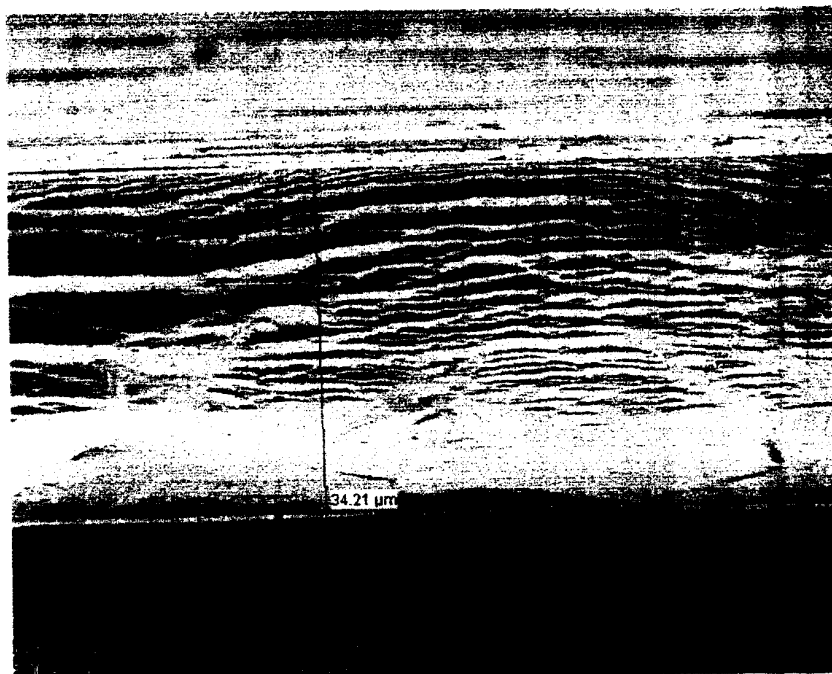


图 2

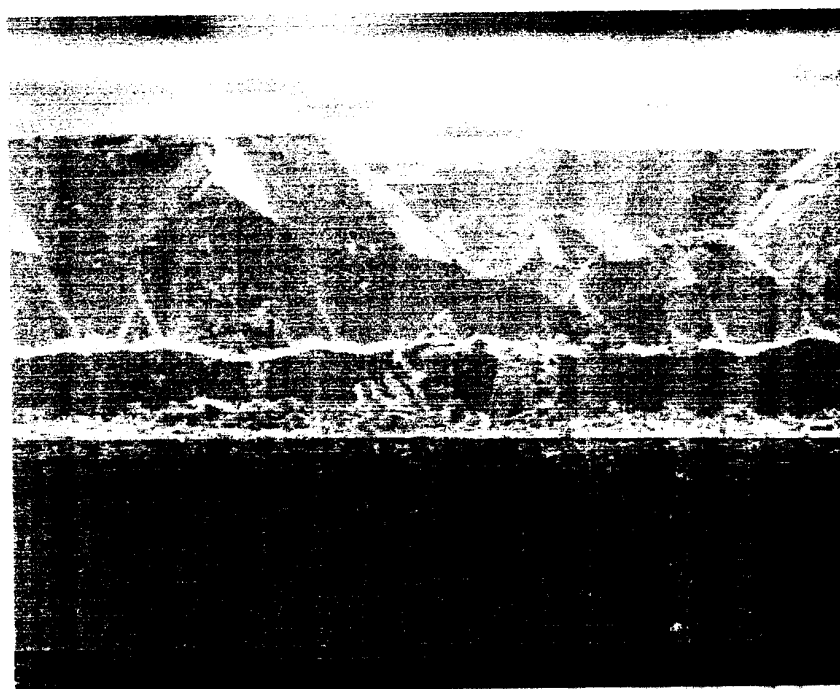


图 3

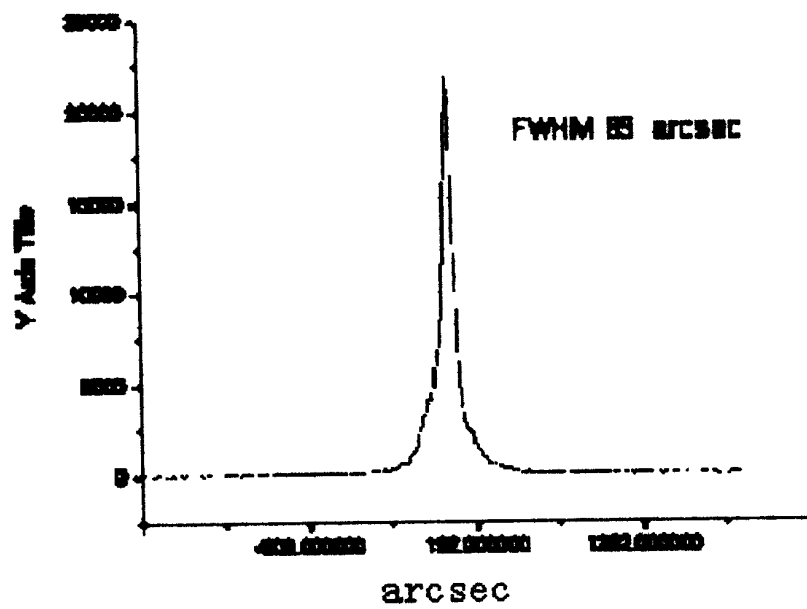


图 4

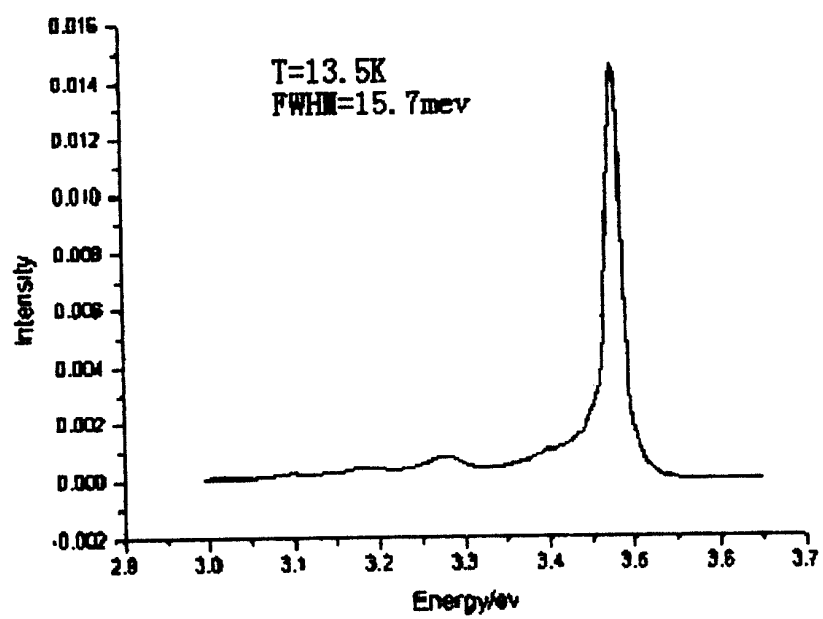


图 5

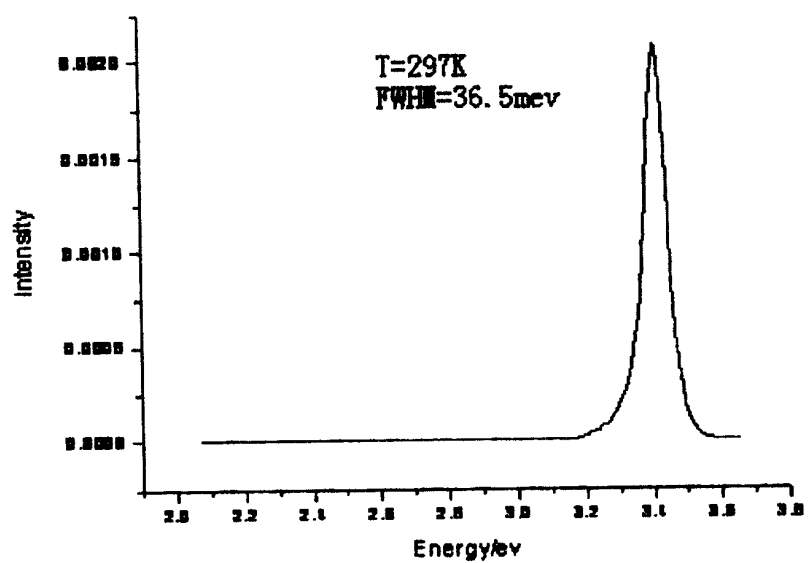


图 6