



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104364429 B

(45)授权公告日 2017.09.22

(21)申请号 201380015539.8

(22)申请日 2013.03.21

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104364429 A

(43)申请公布日 2015.02.18

(30)优先权数据

102012204551.1 2012.03.21 DE

102012204553.8 2012.03.21 DE

61/614,161 2012.03.22 US

61/614,190 2012.03.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/055891 2013.03.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/139887 DE 2013.09.26

(73)专利权人 弗赖贝格化合物原料有限公司

地址 德国弗赖贝格

(72)发明人 M·格林德尔 F·布儒纳

E·里希特 F·哈贝尔

M·魏尔斯

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 柳冀

(51)Int.Cl.

C30B 25/02(2006.01)

C30B 29/40(2006.01)

H01L 21/02(2006.01)

C30B 25/18(2006.01)

(56)对比文件

US 2002/0068201 A1,2002.06.06,

US 6440823 B1,2002.08.27,

US 2007/0068756 A1,2007.03.29,

CN 102268737 A,2011.12.07,

US 2003/0232457 A1,2003.12.18,

CN 101258271 A,2008.09.03,

US 2007/0141814 A1,2007.06.21, (续)

审查员 程愉悻

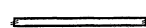
权利要求书3页 说明书22页 附图8页

(54)发明名称

用于制备III-N单晶的方法以及III-N单晶

(57)摘要

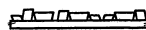
本发明涉及制备III-N模板,并且还涉及制备III-N单晶,其中III表示元素周期表第三主族的至少一种选自Al、Ga和In的元素。通过在晶体生长过程中设定特定的参数,可以获得III-N模板,该模板为在异质衬底上生长的晶体层赋予获得模板形式或甚至具有大的III-N层厚的无裂纹III-N单晶的特性。



(i) 衬底在室温下的截面



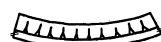
(ii) 衬底在脱附温度下的截面



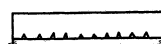
(iii) 具有III-N-成核层的衬底在成核温度下的截面



(iv) 衬底在再结晶和生长之后直至III-N-层开始聚结时在再结晶温度下的截面



(v) 具有位于其上的III-N-层的衬底在第二生长温度下和完全聚结时的截面



(vi) 具有压缩应变的沉积III-N层和具有低曲率的衬底的截面

[接上页]

(56)对比文件

R.L.Headrick et al..Ion-assisted nucleation and growth of GaN on sapphire (0001) .《PHYSICAL REVIEW B》.1998,第58卷(第8期),4818-4824.

F. Brunner et al..Quantitative analysis of in situ wafer bowing measurements for III-nitride growth on sapphire.《Journal of Crystal Growth》.2008,第310卷2432-2438.

1. 用于制备模板的方法,所述模板包括衬底和至少一个III-N晶体层,其中III表示元素周期表第三主族的至少一种选自Al、Ga和In的元素,其中所述方法包括以下步骤:

- a) 准备衬底,
- b) 在第一晶体生长温度下在衬底上进行晶体III-N材料的生长,
- c) 将在雏晶聚结开始的时间点的温度改变成第二温度,所述第二温度相对于第一晶体生长温度有所改变,然而在所述第二温度仍然可以进行晶体生长,所述温度改变在继续晶体生长期间进行,
- d) 继续晶体生长,以在相对于第一生长温度有所改变的范围内在聚结的III-N雏晶上形成III-N晶体,在该步骤d)中不添加In,

条件是,如果所使用的衬底具有比直到步骤d)中所要生长的III-N晶体更高的热膨胀系数,则步骤c)中的第二温度低于所述第一温度,和在步骤d)中在第一生长温度以下继续晶体生长,

或如果所使用的衬底具有比直到步骤d)所要生长的III-N晶体更低的热膨胀系数,则步骤c)中的第二温度高于所述第一温度,和在步骤d)中在第一生长温度以上继续晶体生长。

2. 用于制备III-N单晶的方法,其中III表示元素周期表第三主族的至少一种选自Al、Ga和In的元素,所述方法包括以下步骤:

- a) 准备衬底,
- b) 在第一晶体生长温度下在衬底上进行晶体III-N材料的生长,
- c) 将在雏晶聚结开始的时间点的温度改变成第二温度,所述第二温度相对于第一晶体生长温度有所改变,但是仍然可以进行晶体生长,所述温度改变在继续晶体生长期间进行,
- d) 继续晶体生长,以在相对于第一生长温度有所改变的范围内在聚结的III-N雏晶上形成III-N晶体,在该步骤d)中不添加In,

条件是,如果所使用的衬底具有比直到步骤d)中所要生长的III-N晶体更高的热膨胀系数,则步骤c)中的第二温度低于所述第一温度,和在步骤d)中在第一生长温度以下继续晶体生长,

或如果所使用的衬底具有比直到步骤d)所要生长的III-N晶体更低的热膨胀系数,则步骤c)中的第二温度高于所述第一温度,和在步骤d)中在第一生长温度以上继续晶体生长,

e) 在可以独立于所述第一和第二温度进行选择的晶体生长温度下进行附加外延晶体生长以形成III-N晶体,其中可以任选在该步骤e)中添加In,和

f) 分解所形成的III-N单晶和衬底。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,在步骤c)中改变,即降低或升高温度确定反应器中的温度差 $\Delta T(T_1-T_2)$,其值至少为10°C。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述温度差 $\Delta T(T_1-T_2)$ 的值在10至100°C范围内。

5. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述温度差 $\Delta T(T_1-T_2)$ 的值在20至50°C范围内。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,在步骤d)中的生长阶段期间,生长表面

的给定曲率在生长温度下连续或间歇减小。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征不在于,在生长温度下,在步骤d)开始时(曲率值 K_a)和结束时(曲率值 K_e)模板的曲率差(K_a-K_e)具有正符号。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征不在于,所述曲率差(K_a-K_e)为至少 5km^{-1} 。

9. 根据权利要求7所述的方法,其特征不在于,所述曲率差(K_a-K_e)为至少 10km^{-1} 。

10. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征不在于,采用形成模板的步骤d)将厚度在 0.1 至 $10\mu\text{m}$ 范围内的III-N层施加到衬底上。

11. 用于制备III-N单晶的方法,其中III表示元素周期表第三主族中选自Al、Ga和In的至少一种元素,其中所述方法包括以下步骤:

aa) 准备根据权利要求1或3至10中任一项所制备的模板,该模板包括异质衬底和至少一个III-N晶体层,其中所述模板在外延晶体生长的温度范围内不弯曲或基本上不弯曲或负弯曲,

bb) 在模板不弯曲或基本上不弯曲或负弯曲的晶体生长温度下进行III-N晶体的外延晶体生长,

和

cc) 在可以独立于步骤bb)的所述晶体生长温度选择的生长温度任选进行另外的外延晶体生长以形成III-N晶体,其中任选可以在该步骤cc)中添加镉,和

dd) 还任选分解III-N单晶和异质衬底。

12. 根据权利要求11所述的方法,其特征不在于,其中在步骤aa)和bb)中不添加In。

13. 根据权利要求11或12所述的方法,其特征不在于,在步骤bb)结束之后,条件“基本上不弯曲”或“负弯曲”表示在晶体生长温度下曲率(K_e)在最大 30km^{-1} 的范围内。

14. 根据权利要求11或12所述的用于制备III-N单晶的方法,其特征不在于,在步骤aa)中至少一个III-N晶体层不含镉,和/或在步骤bb)中在III-N晶体的外延晶体生长时不添加镉。

15. 根据权利要求11或12所述的用于制备III-N单晶的方法,其特征不在于,通过根据权利要求1至13中任一项所述的方法制备在步骤aa)中准备的模板。

16. 根据权利要求11或12所述的方法,其特征不在于,由此制备步骤aa)中所准备的模板:在用于所述III-N晶体层的晶体III-N材料在衬底上生长期间,或在生长开始的间歇的中间阶段,或在开始生长与继续生长之间,将掩膜材料作为中间层沉积在任选具有III-N成核层的衬底上,或离衬底或任选设置的III-N成核层的 300nm 的最大距离沉积在晶体III-N材料本身中,然后进行或继续用于所述III-N晶体层的晶体III-N材料的生长。

17. 根据权利要求16所述的方法,其特征不在于,将掩膜材料作为中间层在离衬底或任选设置的III-N成核层的在 100nm 以下的距离沉积在晶体III-N材料本身中。

18. 根据权利要求16所述的方法,其特征不在于,将掩膜材料作为中间层在离衬底或任选设置的III-N成核层的最大 50nm 的距离沉积在晶体III-N材料本身中。

19. 根据权利要求11或12所述的用于制备III-N单晶的方法,其特征不在于,在步骤aa)中模板

i) 在室温下具有 $\sigma_{xx} < -0.70\text{GPa}$ 的压缩应力;或

ii) 在外延晶体生长的温度范围内具有 $\epsilon_{xx} < 0$ 的 ϵ_{xx} 值,和/或在室温下具有 $\epsilon_{xx} < 0$ 的 ϵ_{xx} 值。

20. 根据权利要求19所述的方法, 其特征在于, 在步骤aa) 中模板在室温下具有在 $0 > \epsilon_{xx} \geq -0.003$ 范围内的 ϵ_{xx} 值。

21. 根据权利要求19所述的方法, 其特征在于, 在步骤aa) 中模板在室温下具有在 $\epsilon_{xx} \leq -0.002$ 范围内的 ϵ_{xx} 值。

22. 根据权利要求19所述的方法, 其特征在于, 在步骤aa) 中模板在室温下具有 -0.002 至 -0.004 范围内的 ϵ_{xx} 值。

23. 根据权利要求11或12所述的方法, 其特征在于, 在步骤a) 或aa) 中使用的衬底是热膨胀系数高于待生长的III-N晶体的异质衬底, 所述异质衬底选自LiAlO₂和蓝宝石。

24. 根据权利要求23所述的方法, 其特征在于, 所述异质衬底为蓝宝石。

25. 根据权利要求1或2或11或12所述的方法, 其特征在于, 在步骤a) 或aa) 中使用的衬底是热膨胀系数低于待生长的III-N晶体的异质衬底, 所述异质衬底选自SiC和Si。

26. 根据权利要求11或12所述的用于制备III-N单晶的方法, 其特征在于, 在步骤aa) 中, 在使用或设定厚度($d_{\text{蓝宝石}}$) 为 $430\mu\text{m}$ 的蓝宝石作为衬底, 并且使用或设定厚度(d_{GaN}) 为 $3.5\mu\text{m}$ 的GaN作为模板的III-N晶体层时, 则模板在室温下具有 $K_T(3.5\mu\text{m}; 430\mu\text{m}) < -170\text{km}^{-1}$ 的曲率, 在使用或设定其它层厚时, 则与各层厚有关的曲率值根据Stoney方程在以下范围内:

$$K_T(d_{\text{GaN}}; d_{\text{蓝宝石}}) = K_T(3.5\mu\text{m}; 430\mu\text{m}) \times (430\mu\text{m}/d_{\text{蓝宝石}})^2 \times (d_{\text{GaN}}/3.5\mu\text{m})。$$

27. 根据权利要求26的方法, 其特征在于, 模板在室温下具有 $170 > K_T(3.5\mu\text{m}; 430\mu\text{m}) > -250\text{km}^{-1}$ 范围内的曲率。

28. 根据权利要求2或11或12所述的用于制备III-N单晶的方法, 其特征在于, 在外延生长结束之后, 生长层厚为至少 1mm 的III-N单晶。

29. 根据权利要求28所述的用于制备III-N单晶的方法, 其特征在于, 在外延生长结束之后, 生长层厚为至少 5mm 的III-N单晶。

30. 根据权利要求28所述的用于制备III-N单晶的方法, 其特征在于, 在外延生长结束之后, 生长层厚为至少 7mm 的III-N单晶。

31. 根据权利要求28所述的用于制备III-N单晶的方法, 其特征在于, 在外延生长结束之后, 生长层厚为至少 1cm 的III-N单晶。

32. 用于制备III-N晶片的方法, 其中III表示元素周期表第三主族的至少一种选自Al、Ga和In的元素, 所述方法包括以下步骤:

a) 进行根据权利要求2至31中任一项所述的方法以形成III-N单晶, 和

b) 分解单晶以形成晶片。

33. 根据权利要求32制备的III-N晶片的用途, 用于制备半导体元器件、电子元器件或光电元器件。

34. 附着在异质衬底上的III-N单晶, 其中III表示元素周期表第三主族的至少一种选自Al、Ga和In的元素, 其特征在于, 所述III-N单晶具有形变 ϵ_{xx} 的一个或两个以下值(i) / (ii):

i) 在外延晶体生长温度范围内, 在 ≤ 0 范围内的 ϵ_{xx} 值;

ii) 在室温下 ϵ_{xx} 值 < 0 ;

其中, 根据权利要求1至31中任一项所述的方法制备晶体。

用于制备III-N单晶的方法以及III-N单晶

[0001] 本发明涉及用于制备复合衬底(以下称为“模板”)和用于制备III-N单晶的制备方法。根据本发明的方法能够制备无裂纹的III-N单晶,所述单晶尤其适合用作晶片。III表示元素周期表第三主族中选自Al、Ga和In的至少一种元素。

[0002] III-N单晶具有重要的技术意义。大量的半导体元件和光电元件,如功率元件、高频元件、发光二极管和激光器都是以这些材料为基础。在制备这样的装置时通常在起始衬底上进行外延晶体生长,或在起始衬底上首先形成模板,然后通过另外的外延生长可以在所述模板上沉积III-N层或III-N单晶体。作为起始衬底,可以使用III-N-衬底或尤其是异质衬底。在使用异质衬底的情况下,在生长过程中由于起始衬底的和已经生长的层的热膨胀系数的差异可能导致在III-N层内部出现应变或裂纹。多达1mm的较厚的层也可以借助于部分结构化的,由WSiN、TiN或SiO₂形成的中间层生长并且然后作为独立的层剥离,所述层通常具有塑性的,凹型弯曲的c-晶格平面和表面。尤其是当在该方法中舍弃使用中间层时,在起始衬底与已经生长的III-N层之间的界面处和所述界面上可以产生成垂直的或水平的微裂纹,所述微裂纹随着时间的变化而延伸并且可能导致在冷却过程中或之后GaN-层破裂。

[0003] 从Hearne等,Applied Physics Letters 74,356-358(1999)的研究已知的是,在蓝宝石衬底上沉积GaN期间形成随着生长而逐渐增强的内在拉伸应力(Stress)。原位应力监控表明,由生长产生的拉伸应力能够不可测量地通过退火或热循环松弛。此外这还意味着,在GaN-层生长结束时获得的应力在冷却和重新加热到相同的(生长-)温度之后再次达到相同的值。在Hearne等的情况下也找到遵循背景、关联性和对外在的(即由于在蓝宝石衬底与GaN-层之间产生的不同的热膨胀系数)和内在的(即通过生长产生的)应力的可能性的解释。

[0004] 在Journal of crystal Growth 289,445-449(2006)中Napierala等描述了用于制备GaN/蓝宝石模板的方法,由于可以通过调节氮化镓-雏晶的密度来控制氮化镓中的内在应力,使得薄层中的应力能够通过弯曲而释放,从而在衬底上生长无裂纹的薄GaN-层。但是在该方法中厚层不能补偿生长过程中的压力并且尽管弯曲仍然易于断裂。Richter 等(E.Richter,U.Zeimer,S.Hagedorn,M.Wagner,F.Brunner,M.Weyers,G.Traenkle,Journal of crystal Growth 312,[2010]2537)描述一种通过氢化物气相外延(HVPE)制备GaN-晶体的方法,在所述方法中通过调节氯化镓分压而可以无裂纹地生长2.6mm的GaN-层,其中获得的GaN-层在表面上具有大量的V-凹点。采用这种工艺生长的晶体具有5.8mm的厚度,然而其具有较长的裂纹。Brunner等在Journal of crystal Growth 298,202-206(2007)中指出层厚对生长中的III-N层的弯曲的影响。任选采用InGaN-顺从-层对在GaN-蓝宝石-模板上GaN和AlGaN的生长进行研究。在此表明,对于Al-摩尔份额为2.8%和7.6%的AlGaN和GaN而言,凹型弯曲在生长过程中增大,这根据观察伴随着拉伸应力的产生(参见图3)。此外当铝含量升高时凹型弯曲也增加,相应地拉伸应力也增加。此外还显示了硅掺杂的镓-锗-氮化物层对GaN-缓冲层上的Al-摩尔份额为7.6%的AlGaN-层的生长的影响。为此一方面将Al-摩尔份额为7.6%的AlGaN-层直接生长在GaN-缓冲层上和另一方面将硅掺杂的镓-锗-氮化物层

作为中间层生长在GaN-缓冲层上,其中随后将Al-摩尔份额为7.6%的AlGaN-层生长在该中间层上生长。由此表明,在GaN-缓冲层上施加硅掺杂的镓-氮化物层导致在晶体内的压应力。在所述方法过程中GaN-缓冲层的最初的凹型弯曲在降温过程中转变成轻微的凸型弯曲,和通过在相同的方法内生长In_{0.06}GaN-层,所述凸型弯曲在另外的生长期间增强。在随后进行的在该In_{0.06}GaN-层上施加Al_{0.076}GaN-层时最终达到凹型弯曲,与在没有In_{0.06}GaN-中间层的情况下所产生的弯曲相比,所述凹型弯曲较小。

[0005] E.Richter, M.Gründer, b.Schineller, F.brunner, U.Zeimer, c.Netzel, M.Weyers, 和G.Traenkle (Phys.Status Solidic 8, No.5 (2011) 1450) 描述了通过HVPE制备GaN-晶体的方法,其中可以实现最大至6.3mm的厚度。所述晶体显示表面上的V-凹点和倾斜的侧壁。此外,在晶格中还显示大约5.4μm的凹型弯曲和 $6 \times 10^{-5} \text{cm}^{-2}$ 的位错密度。US2009/0092815A1描述了制备厚度在1至2mm之间的氮化铝晶体以及厚度为5mm的氮化铝层。这些层被描述为没有裂纹,并且可以将其用来切割可用面积超过90%的用于生产元器件的无色透明晶片。

[0006] 上述背景技术的方法共同点在于,在生长和冷却之后获得III-N晶体,所述晶体经受强大的外来应力和内在应力,由此可能产生裂纹或其它材料缺陷,这限制了材料质量和到III-N衬底的可加工性。

[0007] 因此本发明的任务在于,提供模板和III-N晶体的制备方法,所述方法使得III-N晶体能够在将材料缺陷的影响降至最低和改善晶体质量以及可加工性的条件下生长。

[0008] 该任务通过权利要求1、2和8所述的方法解决。改进方案在相应的从属权利要求中给出。此外,本发明提供根据权利要求19所述附着在异质衬底上的III-N单晶,此外还有从属权利要求的相应改进方案。在权利要求23和24中定义了有益的用途。

[0009] 根据本发明令人惊讶地发现,如果在第一晶体生长温度下在衬底上进行晶体生长,接着将之前应用的温度改变成第二温度,和然后在相对于第一晶体生长温度改变后的第二温度范围内继续进行晶体生长,就可以在可控的压缩应变下生长出无裂纹的III-N单晶。如何改变应用温度取决于针对工艺所选的衬底类型。如果衬底具有比待生长的III-N单晶更高的热膨胀系数,则应采用的变化为将温度降低到之前应用的第一温度以下。反之,如果衬底具有比待生长的III-N单晶更低的热膨胀系数,则应采用的变化为将温度升高到之前应用的第一温度以上。

[0010] 由此可能的是,根据本发明在模板中(即在具有衬底和相对薄的III-N晶体层的单元中,其中这种模板单元本身起用于随后制备III-N 梨形晶/晶锭或III-N元器件的起始产品的作用)可以正确和有目的地影响模板的经认识为重要的关键参数曲率和应变(可选或组合),以使得模板及其继续使用具有有利的性质,由此使用根据本发明的模板可以有效抵抗以后的裂纹形成。根据本发明的重要的和有利于继续使用模板的曲率设定包括根据可选的技术方案保证,(i) 稍候还将详细描述的曲率差($K_a - K_e$) 在模板制备时的至少一个生长阶段保持在 ≥ 0 并且尤其 > 0 的范围,或(ii) 所制备的模板在生长温度的状态下不弯曲或基本上不弯曲或负(凸)弯曲。根据本发明可以制备在外延晶体生长条件下没有曲率、几乎没有曲率、或具有负曲率并且因此只有很小内在应力的模板,这对于进一步加工而言的初始状况是有利的。

[0011] 根据本发明的方法,且更明显地通过遵循根据本发明的方法的优选特征,因此允

许有利地设定模板的III-N晶体层中的应变,使其在室温下具有在 $\epsilon_{xx} < 0$ 的有利范围内,尤其是在特别合适的负 ϵ_{xx} 值范围内,这对根据本发明的模板的继续使用产生非常有利的影响,因此是根据本发明的模板的可选的重要产物特征。

[0012] 传统的方法迄今为止均呈现出完全不同的特性。在传统的方法中同样在某个特定的期望的温度进行晶体生长。该温度相当于各III-N材料的何时考虑的温度。同样当可以存在其中生长方法降低温度,以生长另一种III-N材料时,尽管如此在该特定的新的温度下开始生长或生长过程中并不继续降低温度,而是保持恒定。但是在这种传统的情况下,生长表面的给定曲率(无论凸面还是凹面)典型地在生长过程中增大。令人惊讶的是,可以如此设计根据本发明的方法,从而使得在模板的III-N材料层的特定生长阶段期间,即使在给定的III-N材料层的继续生长期间,给定曲率也减小。此外在传统方法的情况下由于曲率不断增大而在晶体之内形成相应升高的内在应力(通常是拉伸应力),该应力任选在继续生长期间、最迟在外延生长温度冷却时可能导致微裂纹直至破裂。与此相对,在本发明的方法的情况下可以将外延晶体生长过程中可控设定的内在应力(通常是压缩应力)保持得小,从而在继续生长过程中以及在冷却时可以避免出现裂纹,即可以实现 III-N晶体的无裂纹生长。

[0013] 作为可选和任选组合应用的新的可能,本发明意义上要有利地影响的和要在合适的条件下设定的上述有利的曲率差($K_a - K_e$)和/或不弯曲、基本上不弯曲或负(凸)曲率,基于以下工艺措施:在晶体III-N材料在衬底上生长期间,或在生长开始的间歇的中间阶段,或在开始生长与继续生长之间,将掩膜材料作为中间层沉积在任选具有III-N成核层的衬底上,或离衬底或任选设置的III-N成核层的一定最大距离沉积在晶体III-N材料中,然后进行或继续晶体III-N材料的生长。掩膜材料的中间层(优选形成唯一的薄的,通常非常薄的层,以下还将详细描述其特性),在此在离衬底或任选在衬底上形成的III-N成核层为300nm的最大距离,优选在小于300nm、更优选小于250nm、还更优选小于100nm、尤其最多50nm的距离沉积。

[0014] 在该称为设定曲率特性的可选方法的情况下应注意:将掩膜材料作为中间层至少部分直接沉积在衬底上,或沉积在衬底上任选存在的III-N成核层上(即直接相邻),或离衬底主表面或与衬底上任选存在的III-N成核层(即与衬底或III-N成核层发生接触之处)合适的距离沉积在模板的晶体III-N材料之中。如果在衬底上准备任选的表面结构化,并且因此仅部分发生上述接触,那么也适用上述方法;也就是说,这些表面结构化仅仅涉及常规的外部进行的图案化,如借助光刻技术开窗口、形成条纹或点和其它掩膜结构,其中不可以如根据本发明那样设定期望的曲率特性。此外,尺寸有所不同:异位进行的表面掩膜化和图案典型地具有微米级厚度尺寸,而原位引入的(根据本发明任选或补充应用的)掩膜材料中间层则典型地具有亚微米级的厚度尺寸。

[0015] 在根据本发明的III-N晶体中可以避免产生限制材料质量和/或到III-N衬底的可加工性的裂纹。根据本发明,“无裂纹的III-N晶体”表示其在 15cm^2 的面积(相当于在2英寸的情况下的3mm边缘排除)上在分别采用光学显微镜拍摄的 30mm^2 的图像片段中没有裂纹。

[0016] 此外根据本发明,可以影响晶格常数 a 的应变 ϵ_{xx} 的显微特性。在机械领域中,变形 ϵ 通常也被称作应变张量(strain tensor),其中 ϵ_{xx} 代表其第一组分。在晶格中,应变 ϵ_{xx} 在此如下定义:

$$[0017] \quad \varepsilon_{xx} = \frac{\text{晶格常数 } a - \text{晶格常数 } a_0}{\text{晶格常数 } a_0}$$

[0018] 其中 a 是晶体中实际的晶格常数和 a_0 是理论上理想的晶格常数,其中对于 a_0 通常采用文献值 $3.1892 \pm 0.00004 \text{ \AA}$ (根据V.darakchieva, B.Monemar, A.Usui, M.Saenger, M.Schubert, Journal of crystal Growth 310 (2008) 959-965)。

[0019] 据此通过晶体层在外部应变下的生长可以影响实际存在的晶格常数。例如可以通过外部应变将压应变传递给生长中的晶体,由此使得生长表面中的晶格常数相对无应变的生长得以缩小。借此在晶体内部可控地和针对性地形成内在应力,所述内在应力在晶体继续生长或后续生长时有利地影响前述的应变特性和应变。这样的模板极好地适合作为用于生长III-N系统的其它外延层的初始产品,尤其适合用于制备厚的III-N层和III-N梨形晶(块状晶体)。根据本发明优选的是,本发明的模板的III-N晶体具有 <0 范围的 ε_{xx} 值。

[0020] 下面将通过要点的汇总描述本发明的主题,改进方式和特别的特征,但是并不限制本发明:

[0021] 1. 用于制备模板的方法,所述模板包括衬底和至少一个III-N晶体层,其中III表示元素周期表第三主族中选自Al、Ga和In的至少一种元素,所述方法包括以下步骤:

[0022] a) 准备衬底,

[0023] b) 在第一晶体生长温度下在衬底上进行晶体III-N材料的生长,

[0024] c) 将温度改变成第二温度,所述第二温度相对于第一晶体生长温度有所改变,然而在所述第二温度仍然可以进行晶体生长,

[0025] d) 继续晶体生长,以在相对于第一生长温度有所改变的范围内形成III-N晶体,在该步骤d)中不添加In,

[0026] 条件是,如果所使用的衬底具有比直到步骤d)中所要生长的III-N晶体更高的热膨胀系数,则步骤c)中的第二温度低于所述第一温度,和在步骤d)中在第一生长温度以下继续晶体生长,

[0027] 或如果所使用的衬底具有比直到步骤d)所要生长的III-N晶体更低的热膨胀系数,则步骤c)中的第二温度高于所述第一温度,和在步骤d)中在第一生长温度以上继续晶体生长。

[0028] 2. 用于制备III-N单晶的方法,其中III表示元素周期表第三主族中选自Al、Ga和In的至少一种元素,所述方法包括以下步骤:

[0029] a) 准备衬底,

[0030] b) 在第一晶体生长温度下在衬底上进行晶体III-N材料的生长,

[0031] c) 将温度改变成第二温度,所述第二温度相对于第一晶体生长温度有所改变,但是仍然可以进行晶体生长,

[0032] d) 继续晶体生长,以在相对于第一生长温度有所改变的范围内形成III-N晶体,在该步骤d)中不添加In,

[0033] 条件是,如果所使用的衬底具有比直到步骤d)中所要生长的III-N晶体更高的热膨胀系数,则步骤c)中的第二温度低于所述第一温度,和在步骤d)中在第一生长温度以下继续晶体生长,

[0034] 或如果所使用的衬底具有比直到步骤d)所要生长的III-N晶体更低的热膨胀系数,则步骤c)中的第二温度高于所述第一温度,和在步骤d)中在第一生长温度以上继续晶体生长,

[0035] e) 在可以独立于所述第一和第二温度进行选择的晶体生长温度下进行附加外延晶体生长以形成III-N晶体,其中可以任选在该步骤e)中添加In,和

[0036] f) 任选分解所形成的III-N单晶和衬底。

[0037] 3. 根据要点1或2所述的方法,其特征在于,在步骤b)至d)中使用MOVPE作为生长方法。

[0038] 4. 根据上述要点中任一点所述的方法,其特征在于,在步骤c)中改变,即降低或升高温度确定反应器中的温度差 $\Delta T(T_1-T_2)$,其值至少为 10°C ,尤其在 10 至 100°C 范围内,优选至少在 20°C ,更优选在 20 至 50°C 范围内,还更优选 25 至 40°C 范围内,特别优选为 30°C 。

[0039] 5. 根据上述要点中任一点所述的方法,其特征在于,反应器中的第一生长温度在 1000 至 1100°C 范围内,优选在 1020 至 1080°C 范围内,更优选大约为 1040°C 。

[0040] 6. 根据上述要点中任一点所述的方法,其特征在于,在步骤b)中垂直和侧向生长III-N雏晶。

[0041] 7. 根据上述要点中任一点所述的方法,其特征在于,在步骤c)中在雏晶聚结开始的时间点改变温度,和在所述温度改变之后在聚结的III-N雏晶上,视确定方式而定在低于或高于第一生长温度的范围内进行外延晶体生长。

[0042] 8. 根据上述要点中任一点所述的方法,其特征在于,在步骤c)中降低温度至反应器内的第二温度在 950 至 1050°C 范围内,优选在 990 至 1030°C 范围内,更优选在大约 1010°C 。

[0043] 9. 根据上述要点中任一点所述的方法,其特征在于,在步骤d)中生长温度低于第一生长温度,在 950 至 1075°C 范围内,优选在 975 至 1050°C 范围内,更优选在 990 至 1030°C 范围内。

[0044] 10. 根据上述要点中任一点所述的方法,其特征在于,在温度降低之后使在步骤d)中用于继续生长的生长温度基本上保持恒定。

[0045] 11. 根据上述要点中任一点所述的方法,其特征在于,在步骤d)中的生长阶段期间,即在形成III-N材料层时,生长表面的给定曲率在生长温度下连续或间歇减小。

[0046] 12. 根据上述要点中任一点所述的方法,其特征在于,在步骤b)中引起生长表面的凹曲率,和在步骤c)中通过改变温度使得生长表面的凹曲率与改变之前的曲率相比变小或消除曲率。

[0047] 13. 根据上述要点中任一点所述的方法,其特征在于,在步骤d)开始时(曲率值 K_a)和结束时(曲率值 K_e)模板的曲率差(K_a-K_e)具有正符号。

[0048] 14. 根据上述要点中任一点所述的方法,其特征在于,曲率差(K_a-K_e)至少为 5km^{-1} ,更优选至少为 10km^{-1} 。

[0049] 15. 根据上述要点中任一点所述的方法,其特征在于,曲率差(K_a-K_e)最多为 50km^{-1} ,优选为 20km^{-1} 。

[0050] 16. 根据上述要点中任一点所述的方法,其特征在于,在步骤d)结束之后,衬底不弯曲或基本上不弯曲或负弯曲,优选曲率(K_e)在最大 30km^{-1} 的范围内。

[0051] 17. 根据上述要点中任一点所述的方法,其特征在于,在步骤d)结束之后,衬底基

本上不弯曲,和在这种情况下曲率(K_e)优选在 $\pm 30\text{km}^{-1}$ 范围内。

[0052] 18.根据上述要点中任一点所述的方法,其特征在于,在模板的仅一个单独的(也就是同一个)III-N层的生长过程中进行步骤b)至d)。

[0053] 19.根据上述要点中任一点所述的方法,其特征在于,在步骤d)结束之后,将厚度在至多 $25\mu\text{m}$ 范围内、优选为 0.1 至 $10\mu\text{m}$ 、更优选为 2 至 $5\mu\text{m}$ 的III-N层施加到衬底上。

[0054] 20.用于制备III-N单晶的方法,其中III表示元素周期表第三主族中选自Al、Ga和In的至少一种元素,其中所述方法包括以下步骤:

[0055] aa)准备模板,该模板包括异质衬底和至少一个III-N晶体层,其中所述模板在外延晶体生长的温度范围内不弯曲或基本上不弯曲或负弯曲,

[0056] bb)在模板不弯曲或基本上不弯曲或负弯曲的晶体生长温度下进行III-N晶体的外延晶体生长,

[0057] 其中优选在步骤aa)和bb)中不添加In,和

[0058] cc)在可以独立于步骤bb)的所述晶体生长温度的生长温度任选进行另外的外延晶体生长以形成III-N晶体,其中任选可以在该步骤cc)中添加铟,和

[0059] dd)还任选分解III-N单晶和异质衬底。

[0060] 21.根据要点20所述的方法,其特征在于,在步骤bb)结束之后,条件“基本上不弯曲”或“以负曲率弯曲”表示曲率(K_e)在最大 30km^{-1} 的范围内。

[0061] 22.根据要点21所述的方法,其特征在于,模板基本上不弯曲,并且在这种情况下曲率(K_e)优选在 $\pm 30\text{km}^{-1}$ 范围内。

[0062] 23.根据上述要点中任一点所述的方法,其特征在于,在步骤a)或aa)中使用的衬底为热膨胀系数高于待生长的III-N晶体的异质衬底,所述异质衬底选自 LiAlO_2 和蓝宝石,优选为蓝宝石。

[0063] 24.根据上述要点中任一点所述的方法,其特征在于,在步骤a)或aa)中使用的衬底为热膨胀系数低于待生长的III-N晶体的异质衬底,所述异质衬底选自SiC和Si。

[0064] 25.根据要点20至24中任一点所述的方法,其特征在于,在步骤aa)中至少一个III-N晶体层不含铟,和/或在步骤bb)中在III-N晶体的外延晶体生长时不添加铟。

[0065] 26.根据要点20至25中任一点所述的方法,其特征在于,通过根据要点1至19中任一点所述的方法制备步骤aa)中所准备的模板。

[0066] 27.根据要点20至26中任一点所述的方法,其特征在于,由此制备步骤aa)中所准备的模板:在用于所述III-N晶体层的晶体III-N材料在衬底上生长期间,或在生长开始的间歇的中间阶段,或在开始生长与继续生长之间,将掩膜材料作为中间层沉积在任选具有III-N成核层的衬底上,或离衬底或任选设置的III-N成核层的 300nm 的最大距离,优选在 100nm 以下的距离,更优选最大 50nm 的距离沉积在晶体III-N材料本身中,然后继续用于所述III-N晶体层的晶体III-N材料的生长。

[0067] 28.根据要点27所述的方法,其特征在于,所述掩膜材料为不同于衬底材料和III-N的材料,在其上抑制、干扰或阻止III-N生长,其中所述掩膜材料优选选自 Si_xN_y (其中x和y各自彼此独立地表示正数,它们导致化学计量的或非化学计量的SiN-化合物;尤其是 Si_3N_4)、 TiN 、 Al_xO_y (其中x和y各自彼此独立地表示正数,它们导致化学计量的或非化学计量的AlO-化合物;尤其是 Al_2O_3)、 Si_xO_y (其中x和y各自彼此独立地表示正数,它们导致化学计

量的或非化学计量的SiO-化合物;尤其是SiO₂)、WSi和WSiN。

[0068] 29. 根据要点27或28所述的方法,其特征在于,形成中间层作为唯一的层,和/或形成纳米级或亚纳米级的中间层厚度,例如小于5nm,更优选小于1nm,尤其小于一个单层(即0.2至0.3nm或更小)。

[0069] 30. 根据要点20至29中任一点所述的方法,其特征在于,在模板的仅唯一的III-N层的生长过程中设定步骤aa)中指定的所提供的模板的曲率特性。

[0070] 31. 根据上述要点中任一点所述的方法,其特征在于,步骤a)或aa)中的起始衬底具有抛光的表面。

[0071] 32. 根据上述要点中任一点所述的方法,其特征在于,步骤a)或aa)中的起始衬底具有通过光刻法或湿化学蚀刻或干化学蚀刻法(例如ICP)结构化的表面。

[0072] 33. 根据上述要点中任一点所述的用于制备III-N单晶的方法,其特征在于,至少在要点2的步骤e)中或在要点20的任选步骤cc)中,任选在所有晶体生长步骤中借助HVPE进行晶体生长。

[0073] 34. 根据要点2至33中任一点所述的用于制备III-N单晶的方法,其特征在于,在外延生长结束之后以至少0.5mm、优选至少1mm、更优选至少5mm、尤其是至少7mm和最优选至少为1cm的层厚生长III-N单晶。

[0074] 35. 根据上述要点中任一点所述的用于制备III-N单晶的方法,其特征在于,施加至少一个和任选多个GaN-层、AlN-层、AlGaN-层、InN-层、InGaN-层、AlInN-层或AlInGaN-层来制备相应较厚的III-N层或III-N单晶。

[0075] 36. 根据上述要点中任一点所述的用于制备III-N单晶的方法,其特征在于,衬底上的III-N晶体层以及在其上外延生长的III-N晶体由同一种III-N材料组成。

[0076] 37. 根据上述要点中任一点所述的用于制备III-N单晶的方法,其特征在于,对于衬底上的III-N晶体层以及在衬底上外延生长的III-N晶体中的III组分不进行更换。

[0077] 38. 根据上述要点中任一点所述的用于制备III-N单晶的方法,其特征在于,衬底上的III-N晶体层以及在衬底上外延生长的III-N晶体各自形成二元系统。

[0078] 39. 根据要点2至38中任一点所述的用于制备III-N单晶的方法,其特征在于,通过自然剥离任选分解III-N单晶和衬底,优选在晶体生长温度冷却时进行。

[0079] 40. 根据要点2至38中任一点所述的用于制备III-N单晶的方法,其特征在于,通过磨蚀、锯切或剥离(lift-off)工艺任选分解III-N单晶和衬底。

[0080] 41. 根据上述要点中任一点所述的用于制备III-N单晶的方法,其特征在于,如此形成衬底和至少一个III-N晶体层,使得III-N晶体层表面在室温下具有凸曲率。

[0081] 42. 根据上述要点中任一点所述的用于制备III-N单晶的方法,其特征在于,III-N单晶在外延晶体生长的温度范围内具有 $\epsilon_{xx} \leq 0$ 的值、优选具有 $\epsilon_{xx} < 0$ 的值。

[0082] 43. 根据上述要点中任一点所述的用于制备III-N单晶的方法,其特征在于,III-N单晶在室温下具有-4至-6m的半径。

[0083] 44. 根据上述要点中任一点所述的用于制备III-N单晶的方法,其特征在于,III-N单晶在室温下具有 $\sigma_{xx} < -0.70\text{GPa}$ 的压缩应力。

[0084] 45. 根据上述要点中任一点所述的用于制备III-N单晶的方法,其特征在于,在使用厚度为430 μm 的蓝宝石作为衬底,并且使用厚度为3.5 μm 的GaN作为模板的III-N晶体层

时,则III-N单晶在室温下具有 $K_T < -170 \text{ km}^{-1}$ 、优选具有 $-170 > K_T > -250 \text{ km}^{-1}$ 范围内的曲率,在使用或设定其它层厚时,则与各层厚有关的曲率值根据Stoney方程在以下范围内:

[0085] $K_T(d_{\text{GaN}}; d_{\text{蓝宝石}}) = K_T(3.5 \mu\text{m}; 430 \mu\text{m}) \times (430 \mu\text{m} / d_{\text{蓝宝石}})^2 \times (d_{\text{GaN}} / 3.5 \mu\text{m})$ 。

[0086] 46. 根据上述要点中任一点所述的用于制备III-N单晶的方法,其特征在于,III-N单晶在室温下具有 $\epsilon_{xx} \leq -0.002$ 的值,优选具有 ϵ_{xx} 在 -0.002 至 -0.004 范围内的值。

[0087] 47. 用于制备III-N晶片的方法,其中III表示元素周期表第三主族的至少一种选自Al、Ga和In的元素,所述方法包括以下步骤:

[0088] a) 进行根据要点2至46中任一点所述的方法以形成III-N单晶,和

[0089] b) 分解单晶以形成晶片,任选形成多个晶片。

[0090] 48. 附着在异质衬底上的III-N单晶,其中III表示元素周期表第三主族的至少一种选自Al、Ga和In的元素,其特征在于,通过形变 ϵ_{xx} 的一个或两个以下值(i)/(ii)定义III-N单晶:

[0091] i) 在室温下, ϵ_{xx} 值在 <0 的范围内,优选 ϵ_{xx} 值在 $\epsilon_{xx} \leq -0.002$ 的范围内;

[0092] ii) 在任何一种材料的,且尤其是III-N材料进行外延晶体生长的温度范围内, ϵ_{xx} 值 ≤ 0 、优选 ϵ_{xx} 值 < 0 。

[0093] 49. 根据要点48所述的III-N单晶,其特征在于,在室温下 ϵ_{xx} 处在 -0.002 至 -0.004 的范围内。

[0094] 50. 根据要点48或49所述的III-N单晶,以模板形式具有最大 $25 \mu\text{m}$ 、优选 0.1 至 $10 \mu\text{m}$ 、更优选 2 至 $5 \mu\text{m}$ 范围内的层厚。

[0095] 51. 根据上述要点中任一点所述的III-N单晶,其特征在于,III-N单晶在室温下具有 $\sigma_{xx} < -0.70 \text{ GPa}$ 的压缩应力。

[0096] 52. 根据上述要点中任一点所述的III-N单晶,其特征在于,异质衬底选自SiC、Si、 LiAlO_2 和蓝宝石,优选包含蓝宝石,并且更优选由蓝宝石组成。

[0097] 53. 根据上述要点中任一点所述的III-N单晶,具有蓝宝石作为异质衬底以及GaN作为III-N单晶,其特征在于,当蓝宝石具有 $430 \mu\text{m}$ 的厚度并且GaN层具有 $3.5 \mu\text{m}$ 的厚度时,在室温下曲率 $K_T < -170 \text{ km}^{-1}$,优选在 $-170 > K_T > -250 \text{ km}^{-1}$ 范围内,其中在存在蓝宝石和/或GaN层的其它层厚时,那么与各层厚有关的曲率值根据Stoney方程在以下范围内:

[0098] $K_T(d_{\text{GaN}}; d_{\text{蓝宝石}}) = K_T(3.5 \mu\text{m}; 430 \mu\text{m}) \times (430 \mu\text{m} / d_{\text{蓝宝石}})^2 \times (d_{\text{GaN}} / 3.5 \mu\text{m})$ 。

[0099] 54. 根据要点46至51中任一点所述的III-N单晶,其特征在于,III=Ga并且晶体在生长方向具有 $a < 0.318926 \text{ nm}$ 范围内,例如在 $0.31829 \text{ nm} < a < 0.318926 \text{ nm}$ 范围内的晶格常数。

[0100] 55. 根据上述要点中任一点所述的III-N单晶,其特征在于,除去异质衬底。

[0101] 56. 根据要点48至54中任一点所述的III-N单晶,其特征在于,根据要点2至46中所述的方法的任一种制备晶体。

[0102] 57. 根据要点48至56中任一点所述的III-N单晶或模板的用途,用于制备较厚的III-N层或III-N梨形晶或III-N块状晶体,然后任选将它们成单个III-N晶片。

[0103] 58. 根据要点48至56中任一点所述的III-N单晶或模板的用途,用于制备半导体元器件或电子和光电元器件。

[0104] 59. 根据要点58所述的用途,用于制备功率元器件、高频元器件、发光二极管和激光器。

[0105] 附图简述

[0106] 图1示意性显示了根据本发明一种实施方式的用于形成III-N模板的生长过程的不同阶段；

[0107] 图2通过根据一种可能的实施方式的以在蓝宝石上沉积GaN为例显示了生长表面的曲率随工艺阶段(在此数字1至6相当于图1的步骤(i)至(vi))和各自应用的温度的变化；

[0108] 图3阐释了根据本发明的一种实施方式的示例性的在蓝宝石上生长GaN时温度、反射和曲率随时间变化的曲线；

[0109] 图4阐释了根据本发明的可选实施方式的在Si或SiC上示例性生长GaN时温度、反射和曲率随时间变化的曲线；以及

[0110] 图5阐释了在蓝宝石上常规生长GaN时的温度、反射和曲率随时间变化的曲线；

[0111] 图6示意性显示了可以用来准备可选的模板的其它实施方式，可以有目的地和定量地精确设定模板应力，这通过在用于形成III-N模板的生长过程的合适阶段设置具有掩膜材料的中间层，并且将其定位在正确的位置而进行；

[0112] 图7A和7B显示了生长表面的曲率随根据本发明的不同的可能实施方式具有掩膜材料的中间层的设置和位置/定位的变化与对比实施例的对比；和

[0113] 图7C显示了当根据图7A和7B定义的模板经受继续生长 III-N (GaN) 层来制备较厚的层时，生长表面的曲率与对比实施例的对比结果。

[0114] 附图、主题、改进方案和特别特征的以下详细描述应当阐释本发明并且详细描述特别的实施方式，但是本发明并不局限于此。

[0115] 在用于制备III-N起始衬底的方法中令人惊讶地发现：可以制备包括异质衬底和至少一个III-N晶体层的模板，其中III表示元素周期表第三主族的至少一种选自Al、Ga和In的元素，所述模板允许生长具有优异特性的III-N单晶。

[0116] 在第一实施方式中首先为了制备这种模板准备衬底。合适的衬底可以选自同质起始衬底或异质起始衬底、具有生长了III-N雏晶层的衬底、以及在其上面形成了结构(例如某些预备的III-N结构和/或掩膜结构)的初始衬底。根据图1中所示的本发明的一种实施方式，根据本发明的方法包括利用步骤(i)至(iii)准备衬底。因此首先准备起始衬底(i)，使其经受脱附步骤(ii)和成核步骤(iii)。

[0117] 适合用来准备起始衬底优选的是异质衬底，所述异质衬底例如由SiC、硅、LiAlO₂或蓝宝石，特别优选由蓝宝石组成。此外优选使用具有c-定向的，向(1-100)或(11-20)倾斜约0.1-0.5°并且单侧外延抛光和抛光的和/或优选磨平的背面的蓝宝石衬底。另一种实施方式规定，起始衬底具有通过光刻法或湿化学或干化学蚀刻的(例如ICP)结构化的表面。使用异质衬底作为起始衬底是特别有利的，因为异质衬底的材料和所生长的III-N材料具有不同的热膨胀系数，使得在温度变化时引起衬底的弯曲尤其是生长表面的弯曲，这特别适合于根据本发明的方法的初始状况。

[0118] 但是对于本发明而言也可以使用同质衬底作为起始衬底，其中在这种情况下例如可以通过起始衬底之内的温度梯度来引入曲率。另一种可能性在于使用同质起始衬底，随后在所述起始衬底上面施加(任选结构化的)异质掩膜层，所述掩膜层可以在温度变化时导致衬底的曲率变化。

[0119] 准备合适的起始衬底的另一种可能性包括形成可以有助于稍候与 初始衬底剥离

的中间层或中间结构,和/或包括形成所谓的GaN“纳米草坪”,其中从具有在其上形成的纳米柱结构的GaN-顺从层的衬底出发,如在W02006035212A1、W02008096168A1、W02008087452A1、EP2136390A2和W02007107757A2中所述。

[0120] 任选可以继续预处理起始衬底。如图1(ii)所示,优选采用所准备的起始衬底进行脱附步骤。在该脱附步骤中例如可以从起始衬底或结构化的或经其它预处理的衬底上除去碳氢化合物残余,但也可以除去其它挥发性杂质。在脱附步骤期间,将起始衬底在方法中加热至升高的温度,优选至1,000至1,200℃的温度,更优选至1,050至1,150℃的温度,例如大约1,090℃。在此,由于衬底内的温度梯度,例如由于定向加热(通常例如借助从与生长表面相反的衬底支架或衬底托盘的衬底侧加热),使得起始衬底经受弯曲,典型地具有相对于施加III-N材料的表面负弯曲(凹)(参见图1)。脱附步骤还可以包括采用氨气的渗氮。另一个任选的步骤是在进行脱附之后降低温度,例如降低到400至600℃之间的温度,优选降低到450至550℃之间的温度。在该冷却过程中,曲率(优选凹曲率)重新减小,例如减小到与开始加热至脱附步骤时的水平。

[0121] 在用于制备本发明的模板的方法中衬底的准备和预处理还可以包括成核步骤,其中起始衬底上生长晶体III-N材料尤其是微量III-N雏晶。该步骤图示于图1(iii)中。晶体III-N材料尤其是III-N雏晶可用作在后续晶体生长工艺步骤中的晶核。III-N雏晶具有例如1至40nm的大小与不规则的形状,通常无序地存在于起始衬底上,并且合适地首先形成不连续的成核层。典型地在400至600℃、优选在450至550℃并且更优选在500至540℃的温度下发生该成核步骤。因为成核的温度通常低于任选的在前的脱附步骤的温度,所以曲率由于热原因从步骤(ii)至(iii)减小。因此,通常由于相对小的曲率或甚至(如图1中图示)缺少曲率而要说明步骤(iii)中所准备的衬底的状态。

[0122] 在任选采用上述任选措施,例如成核步骤准备衬底之后,即在根据本发明的步骤a)之后,将温度升高到能够使得晶体生长形成III层的温度。根据本发明的定义,将该阶段中的温度称作根据本发明步骤b)的“第一”晶体生长温度;该定义与之前例如为了起始衬底的预处理、结构化或其它处理而应用的升高的工艺温度无关,并且并不将此排斥在外。在这样的第一生长温度下的晶体生长过程中,任选在为了温度升高而进行的加热过程中,通常已经发生了III-N晶核的重组过程,其中较小的晶核消失以利于较大的晶核,出现间隙(以后的界面上的空洞或空位),之前在成核步骤中仅仅暗示过的晶核的六边形外观现在更加明显。图1(iv)所示就是根据本实施方式所述的这一步骤。如尤其在图1的步骤(iv)中所示,由于III-N晶核变大或聚结,并且在形成层的过程中,就会在生长方向出现曲率,形成凹区域。

[0123] 反应器中的所述“第一”生长温度在此处于这样的温度范围内,在所述温度存在各III-N材料的良好生长条件。在Ga₂N的情况下,该“第一”,生长温度例如处在990至1,090℃范围内,优选在1,020至1060℃,并且更优选在大约1,040℃。在Al₂N₃份额为30%直至90%的AlGa₂N₃的情况下,该“第一”生长温度例如在1,070至1,250℃范围内,优选在1,090至1,130℃,并且更优选在1,110℃。

[0124] 在该第一生长温度下发生晶体III-N材料在衬底上的生长。III-N雏晶垂直和侧向生长。III-N雏晶的这种垂直和侧向生长能够在结晶时间充分时出现雏晶聚结。在第一晶体生长温度下的晶体生长过程中,衬底的曲率增大。参考随后在其上施加III-N材料的表面定

义弯曲/曲率的方向或符号。在使用异质衬底的情况下,由于异质衬底和生长的III-N材料的热膨胀系数不同,容易发生随温度增大的曲率。在此可以如此选择条件,譬如通过参考所形成的III-N材料选择所使用的异质衬底,从而使凹曲率逐渐增大。

[0125] 在使用同质衬底的情况下,例如由于衬底内的温度梯度出现曲率。

[0126] 然后根据本发明,为了有目的地、具体影响模板的进一步的曲率变化,根据该实施方式的根据本发明的步骤c)改变生长温度。因此,例如在使用蓝宝石或 LiAlO_2 作为异质衬底时降低温度;另一方面在使用SiC或Si时升高温度。这优选在生长的III-N雏晶开始聚结时或在聚结过程中发生。但在该步骤中仍然最多仅在如此程度上改变(即降低或升高)温度,使得可以发生晶体生长和优选外延晶体生长。通过温度改变不需要中断生长过程。然后在温度改变之后,在聚结的III-N雏晶上在第二温度范围内发生外延晶体生长。改变(即降低或升高)温度确定反应器中的温度差 ΔT (第一生长温度 T_1 减去第二生长温度 T_2),其为至少 10°C ,尤其在 10 至 100°C 范围内,优选至少为 20°C ,更优选在 20 至 50°C 范围内,还更优选在 25 至 40°C 范围内,并且特别优选为 30°C 。

[0127] 在GaN的生长的情况下,反应器中因此存在温度 T_1 ,其在 990 至 $1,090^\circ\text{C}$ 范围内,优选 $1,020$ 至 1060°C 范围内,更优选为大约 $1,040^\circ\text{C}$ 。与此相应地,在使用例如蓝宝石或 LiAlO_2 作为异质衬底的情况下,第二晶体生长温度 T_2 在比具体选择的温度 T_1 低的 T_2 ,其在 950 至 $1,050^\circ\text{C}$,优选在 990 至 $1,030^\circ\text{C}$ 范围内,更优选为大约 $1,010^\circ\text{C}$;另一方面在使用SiC或Si作为异质衬底的情况下,第二生长温度 T_2 相对于具体选择的温度 T_1 升高,在 $1,030$ 至 $1,130^\circ\text{C}$ 范围内,优选在 $1,050$ 至 $1,110^\circ\text{C}$ 范围内,更优选大约为 $1,060^\circ\text{C}$ 。

[0128] 在生长铝份额最多30%的AlGaN的情况下,反应器中相应地存在温度 T_1 ,其在 $1,010$ 至 $1,110^\circ\text{C}$ 范围内,优选在 $1,040$ 至 $1,080^\circ\text{C}$ 范围内,更优选大约为 $1,060^\circ\text{C}$ 。与此相应地,在使用例如蓝宝石或 LiAlO_2 作为异质衬底的情况下,第二晶体生长温度 T_2 在相对于具体选择的温度 T_1 降低的温度,在 970 至 $1,070^\circ\text{C}$ 范围内,优选在 $1,010$ 至 $1,050^\circ\text{C}$ 的范围内,更优选为大约 $1,030^\circ\text{C}$;另一方面在使用SiC或Si作为异质衬底的情况下,第二生长温度 T_2 相对于具体选择的温度 T_1 提高地在 $1,050$ 至 $1,150^\circ\text{C}$ 范围内,优选在 1060 至 $1,100^\circ\text{C}$ 范围内,更优选大约为 $1,080^\circ\text{C}$ 。

[0129] 在生长铝份额为30%至90%的AlGaN的情况下,反应器中相应地存在温度 T_1 ,其在 $1,070$ 至 $1,250^\circ\text{C}$ 范围内,优选在 $1,090$ 至 $1,130^\circ\text{C}$ 范围内,更优选大约为 $1,110^\circ\text{C}$ 。与此相应地在使用例如蓝宝石或 LiAlO_2 作为异质衬底的情况下,第二生长温度 T_2 相对于具体选择的温度 T_1 降低的温度,在 $1,040$ 至 $1,220^\circ\text{C}$ 范围内,优选在 $1,060$ 至 $1,100^\circ\text{C}$ 范围内,更优选大约为 $1,080^\circ\text{C}$;另一方面在使用SiC或Si作为异质衬底的情况下,第二生长温度 T_2 相对于具体选择的温度 T_1 升高地在 $1,080$ 至 $1,250^\circ\text{C}$ 范围内,优选在 1090 至 $1,150^\circ\text{C}$ 范围内,更优选大约为 $1,120^\circ\text{C}$ 。

[0130] 在通过改变生长温度使得衬底上的晶体III-N材料在第一晶体生长温度下生长时存在的晶体生长表面的曲率减小的过程中,令人惊讶地发现:在第二生长温度范围内(视所使用的异质衬底而定,低于或高于第一晶体生长温度)继续进行外延晶体生长时,生长表面的曲率并不重新增大,而是至少保持相同,优选进一步连续或间歇减小。在一种优选实施方式中,当改变了生长温度后继续生长时,生长表面的凹曲率就会减小。因此与常规方法相反,尽管在第二生长温度下生长,曲率仍然减小。第二生长温度可以在以上所述的、但是已

相对于第一生长温度改变了的范围内变化,或可以在改变后的温度范围内保持在某一温度不变。

[0131] 如果以 K_a ($K_{\text{开始}}$) 表示第二生长温度下晶体生长开始时的曲率值,并且以 K_e ($K_{\text{结束}}$) 表示之后某个时间点尤其是模板的III-N层生长结束时的曲率值,则模板的曲率差 ($K_a - K_e$) 具有正符号。优选地, $K_a - K_e$ 至少为 5km^{-1} ,更优选至少为 10km^{-1} 。另一方面,该曲率差 ($K_a - K_e$) 优选不应太大;因此其应当优选不大于 50km^{-1} ,更优选不大于 20km^{-1} 。

[0132] 通过认识该特性和与其相关的关系,则能通过本发明的方法制备包括第一III-N层的模板,该模板在外延生长温度下没有曲率或近似于没有(基本上没有)曲率,或负弯曲。表述“近似于没有”或“基本上没有”曲率优选如此定义:外延生长温度下的曲率值 (K_e) 处在最大 $\pm 30\text{km}^{-1}$ 的范围内。

[0133] 从以上说明可以看出,根据本发明在模板的唯一(也就是同一个)III-N层的生长过程中就能有利地影响和设定曲率特性。尤其可对步骤b)至d)中的曲率特性施加影响,以便相应地产生模板的单个III-N层。接着可以独立于所述的条件进行步骤d)。

[0134] 本发明不限于某种理论,假设在第一III-N层的聚结阶段,也就是在快要聚结前短时间、聚结开始或聚结后短时间,表面上的晶核密度为如此大,其使得封闭的表面在能量上更加有利,其中通过生长面中发生的雏晶膨胀产生拉应力(图1(iv))。通过所述温度的改变,任选存在异质衬底时也通过起始衬底的不同热膨胀系数,挤压平面中聚结的晶核,从而为随后的III-N晶体生长提供压缩应变的表面晶格。由于该压缩应变,所生长的III-N晶体层随着层厚增大而挤压异质衬底,由此导致曲率减小,优选凹曲率减小(图1(v))。可以继续该过程直至达到期望的小曲率或没有任何曲率,甚至产生负曲率(图1(vi))。

[0135] 通过在第二晶体生长温度继续生长,进一步外延生长III-N材料。如有需要,现在原则上可以改变III-N材料的III组分,然而应当优选注意其它条件,以便不妨碍对曲率特性施加有利影响。在方法的该阶段加入铟尤其不利,因此优选放弃,因为含铟材料的生长需要特别、尤其低的生长温度,这可能导致差的晶体质量直至分解。因此在“第二,,生长温度下,生长阶段中优选放弃添加铟。

[0136] 此外优选的是,在该阶段中采用III-N材料在第二生长温度范围内进行生长,如果在该阶段中主要使用铝,那么这些材料具有最多60%的铝含量,其中此外III-N材料中任选存在的铝的份额(III组分的%计)优选为最高30%,更优选最高20%,或仅仅在10至0%范围内。另一方面,铝份额高于30%的令人感兴趣的应用同样有意义,例如铝份额在50至70%范围内。这里70%以上的极高的铝份额尽管原则上是可能的,但是宁愿避免,因为这些材料具有绝缘特性,不良地适合于光电元器件之中。还优选的是,从在前的步骤开始-例如如上文所述当衬底上形成初始的III-N雏晶时-直至在第二生长温度范围内生长的步骤,使得III组分相对少或更佳地根本没有变化;例如值得期望的是当III组分完全变化时,III组分的变化为最多10%。在特定的实施方式中,在第二生长温度范围内的该生长阶段不改变III组分,并且III-N材料优选是GaIn。

[0137] 在第二生长温度范围内的生长阶段中,可以将合适的至少 $0.1\mu\text{m}$ 、例如在 0.1 至 $10\mu\text{m}$ 范围内、优选在 2 至 $5\mu\text{m}$ 范围内的层厚施加在衬底上。

[0138] 在本发明的一种优选实施方式中,通过金属有机气相外延法(MOVPE, Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy)进行所有上述在第一种实施方式中所述的晶体生长步骤,

包括任选进行的成核步骤。替代地或组合地,也可以通过HVPE进行之前所述的晶体生长步骤。

[0139] 根据本发明,在第二生长温度下结束晶体生长时准备模板。如此获得的模板具有有益的特性和特征,以下还将对此进行进一步描述。这种模板是一种令人感兴趣的商品,但也可以随后立即或在准备、存放或发运之后可选地间接将其继续加工成为以下还将描述的步骤过程中的模板。

[0140] 根据本发明用于制备其它III-N单晶的模板在外延晶体生长温度范围内没有或几乎没有曲率。当使用或设定厚度($d_{\text{蓝宝石}}$)为430 μm 的蓝宝石作为衬底,和厚度(d_{GaN})为3.5 μm 的GaN作为模板的III-N晶体层时,在外延晶体生长温度下的条件“几乎没有曲率”或“负曲率”表示模板在室温下具有曲率 $K_{\text{T}(3.5\mu\text{m}; 430\mu\text{m})} < -170\text{km}^{-1}$,优选在 $-170 > K_{\text{T}} > -250\text{km}^{-1}$ 范围内(在此 K_{T} 表示室温下的模板表面的曲率),其中在使用或设定其它层厚时,可以根据各层厚根据以下简化的Stoney方程改变曲率值;如果膜(d_{GaN})比衬底($d_{\text{衬底}}$)薄得多,则适用下式,其中 R =曲率半径, ϵ_{xx} =形变(strain)

$$[0141] \quad 1/R = 6 * (d_{\text{GaN}}/d_{\text{衬底}}^2) * \epsilon_{\text{xx}}。$$

[0142] 如果假设特别薄的层的 ϵ_{xx} 是恒定的,即当层厚变化时,系统通过改变 R 进行反应(由曲率的变化导致的 ϵ_{xx} 的变化忽略不计)。因此能够根据下式换算以上(部分优选的)适用于情况 $K_{\text{T}(3.5\mu\text{m}; 430\mu\text{m})}$ 的室温下的曲率值范围,当存在 d_{GaN} 和 $d_{\text{衬底}}$ 的其它值时:

$$[0143] \quad K_{\text{T}(d_{\text{GaN}}; d_{\text{蓝宝石}})} = K_{\text{T}(3.5\mu\text{m}; 430\mu\text{m})} \times (430\mu\text{m}/d_{\text{蓝宝石}})^2 \times (d_{\text{GaN}}/3.5\mu\text{m})。$$

[0144] 对于根据本发明的模板,这意味着例如在430 μm 蓝宝石,3.5至4 μm 厚度的GaN层时存在 -250km^{-1} 的曲率;在330 μm 蓝宝石时,同一个过程给出 -425km^{-1} 的曲率。

[0145] 在室温下对于 $d_{\text{蓝宝石}}=430\mu\text{m}$ 和 $d_{\text{GaN}}=3.5\mu\text{m}$ 的情况,模板的曲率半径在-4至-6m的范围。

[0146] 从特征上描述根据本发明获得的模板的可能性、产品特性或结构特性可通过晶格常数或应变的形变数据来进行。

[0147] 在此形变 ϵ_{xx} 如下定义:

$$[0148] \quad \epsilon_{\text{xx}} = \frac{\text{晶格常数 } a - \text{晶格常数 } a_0}{\text{晶格常数 } a_0}$$

[0149] 其中 a 是晶体中实际的晶格常数和 a_0 是理论上理想的晶格常数。

[0150] 用于测定绝对晶格常数的X射线-方法详细描述于M.A.Moram和M.E.Vickers, Rep.Prog.Phys.72,036502(2009)中。在此通过布拉格方程式

$$[0151] \quad n\lambda = 2d_{\text{hkl}} \sin\theta$$

[0152] 首先从通过三轴几何图形在对称反射内(例如004)的 2θ -扫描中确定晶格常数 c 。根据V.Darakchieva,B.Monemar,A.Usui,M.Saenger,M.Schubert,Journal of Crystal Growth 310(2008)959-965)为 **$c_0=5.18523 \pm 0.00002 \text{\AA}$** 。然后同样根据例如在M.A.Moram和M.E.Vickers,Rep.Prog.Phys.72,(2009)036502中说明的方程式

$$[0153] \quad \frac{1}{d_{\text{hkl}}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

[0154] 在2 θ -扫描中从不对称反射hkl例如-105进行晶格常数a的确定。根据V.Darakchieva,B.Monemar,A.Usui,M.Saenger,M.Schubert,Journal of Crystal Growth 310 (2008) 959-965) 可以将 **$a_0=3.18926\pm0.00004\text{\AA}$** 作为非受压的GaN的理想晶格常数 a_0 。关于尤其考虑晶格常数的内在的或外部的应力现象的背景技术,参见Hearne等,Appl.Physics Letters 74,356-358(2007)。

[0155] 此外也可以通过应变 σ_{xx} 描述特性,其中

[0156] $\sigma_{xx}=M_f \cdot \epsilon_{xx}$ (霍克方程式)

[0157] 其中 M_f 表示双轴弹性模量。

[0158] 可简单地通过拉曼光谱法确定应变 σ_{xx} ,如在I.Ahmad,M.Holtz, N.N.Faleev和H.Temkin,J.Appl.Phys.95,1692(2004)中所述;在其中由文献导出362GPa作为双轴弹性模量的值,其中从J.Shen,S.Johnston,S.Shang,T.Anderson,J.Cryst.Growth 6(2002) 240选取与359GPa非常相似的值;由此大约360GPa的双轴弹性模量值 M_f 是适当的和恒定的。

[0159] 根据本发明的模板在外延晶体生长温度范围内具有 $\epsilon_{xx}\leq 0$ (即包括 $\epsilon_{xx}=0$) 和尤其 $\epsilon_{xx}<0$ 的值。可以直接从曲率的原位测量中确定该值。

[0160] 此外,根据本发明的模板在室温下具有 $\sigma_{xx}<-0.70\text{GPa}$ 的压缩应力。模板在室温下的形变 ϵ_{xx} 可以取 $\epsilon_{xx}\leq -0.002$ 的值 (尤其 <-0.002), 优选在 -0.002 至 -0.004 范围内的值。

[0161] 可与气相外延法设备组合使用的合适的曲率测量仪例如为德国柏林Seesener大街Laytec公司制造的曲率测量仪 (例如参见DE102005023302A1和EP000002299236A1)。所述曲率测量仪能够与可使用的用于气相外延法例如MOVPE,HVPE或MBE (分子束外延法) 的设备良好地组合并且此外使得测量晶片表面上的温度成为可能。

[0162] 因此在第二生长温度范围内外延晶体生长之后获得模板,所述模板由于上述特性适合于在其它外延生长步骤中制备具有特殊品质和特别特征的晶体。所述模板因此优异地适合于进一步使用,可以原样地作为模板准备,中间存储或发送以便进一步使用,或可以直接地在整个过程中进一步使用。

[0163] 在本发明的另一种实施方式中,因此可以制备由此获得的III-N单晶:在第二生长温度下的晶体生长步骤之后 (其间不中断或有中断) 在可以独立于所述第一和第二晶体生长温度进行选择的晶体生长温度下,在根据本发明获得的模板上进行另外的外延晶体生长以形成III-N晶体 (对应该实施方式的根据本发明步骤e))。因此根据待形成的外延层所期望的III-N材料可自由选择步骤e) 中的生长温度,并且因此该生长温度可以在存在各III-N材料的良好生长条件的范围内。现在也可自由选择根据本发明步骤e) 中的其它晶体生长条件。因此可以生长可自由选择III-N组分的III材料。现在也可以包含镓作为III组分。还可以使用Al份额超过60%的材料。

[0164] 相应地,在该实施方式的根据本发明步骤e) 中可以施加至少一个 (任选多个) GaN层、AlN层、AlGaN层、InN层、InGaN层、AlInN层或AlInGaN层以制备相应较厚的III-N层或III-N单晶。优选地,不仅衬底上的III-N晶体层,而且在其上外延生长的III-N晶体都形成纯二元体系,例如GaN、AlN或InN,或衬底上的III-N晶体层是纯二元体系,尤其是GaN,并且在其上外延生长的III-N晶体是可自由选择的二元或三元III-N材料,尤其是二元GaN。

[0165] 步骤e) 可以直接紧随步骤d) 之后,可选地可以在此之间中断该方法。还可以在一个反应器中进行步骤d) 和e), 可选择在这些步骤之间更换反应器。这样就能通过不同于

制备所准备的模板时使用的生长方法来生长出III-N单晶,以便针对各步骤选择最佳条件。优选通过HVPE在根据本发明制备的模板上进行附加外延晶体生长。在HVPE条件下有利的选择步骤e)使得高的生长率和相应地实现较厚的层称为可能。但也可以在唯一的设备中采用特定的生长技术,例如仅借助HVPE进行涉及III-N层的全部生长的所有方法步骤。

[0166] 本发明的另一个主题涉及用于制备III-N单晶的方法,其中III表示元素周期表第三主族的至少一种选自Al、Ga和In的元素,所述方法包括以下步骤:

[0167] aa) 准备模板,该模板包括起始衬底和至少一个III-N晶体层,其中所述起始衬底和至少一个III-N晶体层如此形成,使得模板在外延晶体生长的温度范围内不弯曲或基本上不弯曲,或负弯曲,以及

[0168] bb) 在模板不弯曲或基本上不弯曲或负弯曲的晶体生长温度下进行III-N晶体的外延晶体生长。

[0169] 出于已经在上述实施方式中所描述的原因,在此也优选在步骤aa)和bb)中不添加In。如果期望的话,可以任选在可以独立于步骤bb)的所述晶体生长温度进行选择的晶体生长温度下接着附加外延晶体生长以形成III-N晶体,其中任选可以在该继续生长步骤中添加铟。

[0170] 接着可以任选从起始衬底分解一个或多个III-N单晶体层。

[0171] 本发明该主题起始于通过步骤aa)和bb)中规定的前提条件将裂纹形成的风险最小化或完全抑制的可选的解决原理。

[0172] 为了准备用于步骤aa)的模板,例如参考以上关于形成根据本发明模板的描述。作为准备用于步骤aa)的模板的可选以及任选组合运用的可能性,可以在生长过程中应用上述的温度变化方法,或在形成模板III-N层的过程中应用同样上述的使用掩膜材料中间层的方法。在对于第一种所述的方法可以参考以上的详细说明书的过程中,对于第二种所述的方法,则在图6中显示了示例性实施方式。

[0173] 在图6A和6B中首先在相同的步骤(1)中显示了各衬底100A或100B的准备。可以可选地如上所述预处理各衬底,尤其可以使其经受脱附步骤和成核步骤。在成核步骤中形成晶体III-N材料101A或101B,尤其在起始衬底上形成微小的III-N雏晶(参见图6A和6B的步骤(2)),这可在之后的其它III-N晶体生长中用作晶核。其它步骤可以有所变化,这涉及到掩膜材料的时间点和位置/位点以及因此而产生的结果,正如图6A和6B中各自分开直观表示那样。在图6A显示的实施方式中,尚在雏晶发生聚结之前就已将掩膜材料102A构成的中间层直接施加到成核层101A上。在另一(这里没有专门绘出的)改性过程中,该中间层的沉积并非直接在成核层上,而是首先在III-N生长的极短阶段之后进行,但是在nm范围内仍然非常靠近成核层,例如在距离最多30nm的范围内。在该非常靠近成核层的所选择的距离范围内,后续的步骤实际上类似于图6A中所示的形式进行。在图6B所示的实施方式中,在成核层101B上首先在特定的、通常仍然相对短的时间内进行III-N生长,例如直至形成30nm或以上、合适地直至300nm或以下、优选直至大约100nm、更优选直至大约50nm厚度的晶体III-N层103B,然后才离衬底的成核层相应距离施加由掩膜材料组成的中间层102B。适宜地和有利地在相同的反应器中利用与模板的III-N层生长技术兼容的工艺原位沉积标出的中间层102A或102B。例如可使得硅烷气体和氨气流入反应器之中,在合适的压力和例如800℃至1200℃、适宜大约1050至1150℃的合适温度下使其彼此反应,和以Si₃N₄和任选其它化学计

量或超化学计量或欠化学计量的 Si_xN_y 组成的形式沉积在所准备的衬底(100A;101A)上。可以容易和相应地调整不同于 SiN 的其它掩膜材料(例如 TiN 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 WSi 、和 WSiN)的沉积步骤。如此形成的掩膜层102A或102B可以具有不同的形式。它们通常非常薄,适合地在纳米或亚纳米范围内,例如小于5nm,更优选小于1nm,尤其直至一个单层以下(即0.2至0.3nm或更小),并且可以使其均匀分布在表面上和在此形成封闭的层,但是其仍然具有可选的显微/纳米结构化间隙或不连续的结构(在图中以虚线绘制的层102A或102B的形式予以表示)。在沉积具有掩膜材料的中间层之后,随即在其上(继续)生长III-N层104A、104B(图6A/6B中的阶段(4)),直至模板在生长结束时(图6A/6B中的阶段(5))具有期望厚度在0.1至10 μm 范围内、优选在3至10 μm 范围内的III-N层105A、105B。根据本发明,也可以根据该实施方式保证有利地影响模板的III-N层的曲率(在生长表面上测定)和/或应变特征,并且可将其用于后续的过程。因此根据本发明导致,模板的曲率在随后继续生长生长的III-N层104A或104B的过程中减小,如图6A/6B的各步骤(4)中所示。与没有沉积的情况不同,根据本发明可在合适的位置/位点通过掩膜层102A/102B甚至实现曲率减小,并且观察到曲率差 $K_a-K_e \geq 0$ 。

[0174] 通过根据本发明的晶格形变和压缩应力的挤压,现在可以可选的由此定义步骤aa)中所准备的模板的状态,使其在生长温度下具有 $\epsilon_{xx} \leq 0$ 的值(即包括 $\epsilon_{xx} = 0$),但是尤其具有 $\epsilon_{xx} < 0$ 的值,其中所述的值优选在 $0 > \epsilon_{xx} > -0.0005$ 的范围内。相应地在室温下存在 $\sigma_{xx} < -0.70\text{GPa}$ 的压缩应力,和模板在室温下的形变 ϵ_{xx} 具有 $\epsilon_{xx} < 0$ 的值,优选在 $0 > \epsilon_{xx} \geq -0.003$ 的范围内,更优选在 < -0.002 的范围内,尤其在 -0.002 至 -0.004 的范围内,还更佳地在 $-0.00202 \leq \epsilon_{xx} \leq -0.0025$ 的范围内。

[0175] 可以根据上述实施方式的步骤d)进行根据该实施方式的步骤bb)所述的III-N晶体的外延晶体生长;这里明显要参考与此相关的说明。在一种优选实施方式中,借助HVPE进行该生长。在此尤其又可自由选择III-N材料。但优选的是,衬底上的III-N晶体层以及在其上外延生长的、现在形成III-N晶体的III-N晶体层由同一种III-N材料组成,或III组分的变化小于10%。此外可能的是,衬底上的III-N晶体层以及在其上外延生长的III-N晶体,不交换III组分的材料。如果不使用异质衬底作为起始衬底,而是使用同质衬底,则另一种可能的实施方式在于起始衬底、起始衬底上的III-N晶体层以及在其上外延生长的III-N晶体由同一种III-N材料组成。

[0176] 根据本发明,在用于制备III-N单晶的方法中可以根据上述实施方式在所准备的模板上进行外延晶体生长,从而可在结束外延生长之后(所述实施方式的步骤e)或步骤bb))获得层厚为至少1mm、优选至少为5mm、更优选至少为7mm并且最优选至少为1cm的III-N单晶。

[0177] 在用于制备III-N单晶的外延晶体生长结束之后,可以任选从衬底分解III-N单晶(可选步骤f)或cc))。在一种优选实施方式中,这通过自然剥离实现,如在晶体生长温度冷却时。在另一种实施方式中,可以通过磨蚀、锯切或剥离(lift-off)方式分解III-N单晶和衬底。

[0178] 如果外延生长的III-N单晶具有足够大的厚度,其中获得所谓的III-N-梨形晶或III-N-晶锭,则可以通过适当的方法将所述单晶拆分以便形成大量的单个薄片(晶片)。拆分单晶包括惯用的III-N单晶的切割和锯割方法。因此获得的晶片出色地适合作为制备半导体装置和元器件,例如光电元器件后电子元器件的基础。由此根据本发明制备的晶片适

合用作功率元器件,高频元器件,发光二极管和激光器。

[0179] 本发明的另一主题还在于准备模板或附着在异质衬底上的III-N单晶。这些产物通过以上所述的方法可获得,并且特别适合作为用于制备较厚的III-N层或梨形晶(块状晶体)的基本材料,并且适合作为生产元器件的基础。这些根据本发明准备的产物具有以上所述涉及III-N单晶的参数,主要在外延晶体生长温度范围内或在室温下具有所述的值 $\epsilon_{xx} \leq 0$ (也就是包括 $\epsilon_{xx} = 0$),尤其具有 $\epsilon_{xx} < 0$ 、优选在 $0 > \epsilon_{xx} > -0.0005$ 范围内的值。

[0180] 在所有方法步骤中,尤其在真正的外延生长的III-N层和相应的在根据本发明的III-N单晶中均可以影响掺杂。合适的掺杂剂包括n-掺杂剂以及p-掺杂剂和可以包括选自Be、Mg、Si、Ge、Sn、Pb、Se和Te的元素。对于半绝缘材料而言,合适的掺杂元素可以包括选自C、Fe、Mn和Cr的元素。

[0181] 在另一优选的实施方式中,所获得的III-N单晶由氮化镓组成,并且所述晶体在生长方向具有在 $< a_0$ 范围,尤其在 $0.31829\text{nm} < a \leq 0.318926\text{nm}$ 范围的晶格常数 a 。在此可以采用值 $a_0 = 0.318926\text{nm}$ 作为GaN的晶格常数 a_0 的参考值(参见V.Darakchieva, B.Monemar, A.Usui, M.Saenger, M.Schubert, Journal of Crystal Growth 310 (2008) 959-965)。这与 $0 \leq \epsilon_{zz} < +0.0001$ 范围中的晶格常数 c 大致对应。

实施例

[0182] 实施例1:

[0183] 实施例1涉及在蓝宝石起始衬底上进行的GaN生长。

[0184] 图2和3中直观表现了单独的方法步骤。图2显示了生长表面的曲率随方法步骤1至6(相当于图1的步骤(i)至(vi))和各应用温度(左侧纵坐标;上侧线和中间线)的变化(右侧纵坐标;下侧线)。

[0185] 图3中描绘了随时间流逝的以下参数:950nm的反射变化(上图,左侧)以及温度变化(上图,右侧,其中上曲线表示所设定或控制的工艺温度,下曲线表示晶片上真实的温度)和生长表面曲率的变化(下图)。在图3的两个分图之间注明了各个方法步骤,其中以下将图3中用表述“GaN层”表示的方法步骤称作“晶体生长”。

[0186] 图3中注明的方法步骤具有以下与图1的对应之处:

[0187] “脱附”相当于图1的步骤(ii);

[0188] “GaN成核”相当于图1的步骤(iii);

[0189] “再结晶”相当于图1的步骤(iv);

[0190] “T斜坡”相当于图1的步骤(v);

[0191] “GaN层”相当于图1的步骤(vi);

[0192] 原位测量生长表面的曲率。利用LayTec公司(德国柏林)的EpicurveTT曲率测量设备进行原位测量,该设备允许同时获取关于温度、反射和生长表面曲率的数据。

[0193] 以下描述用于制备根据本发明的模板的第一种实施例的细节。使用MOVPE作为生长技术。这里所述的温度均涉及加热器的温度;模板或晶体上的温度大约低200K[参见图2:这里利用上侧线表示标称加热器温度,并且利用中间线表示晶片夹具的测量温度。

[0194] 异质衬底:

[0195] c-平面蓝宝石衬底

- [0196] 430 μ m厚度
- [0197] 未经结构化
- [0198] MOVPE多晶片反应器中的脱附步骤
- [0199] 反应器:Aix2600G3或G4
- [0200] 反应器压力:200hPa
- [0201] 加热:在13分钟内从400℃加热到1180℃
- [0202] 反应器温度:1180℃
- [0203] 工艺温度持续时间:在H₂气氛中10分钟
- [0204] 冷却到540℃
- [0205] 成核步骤
- [0206] 气体流量:20sccm TMGa,1slm NH₃
- [0207] 冷却到530℃
- [0208] 通过将流量减小到各100sccm的方式降低卫星旋转
- [0209] 打开阀门
- [0210] 成核:8分30秒
- [0211] 将氨气流量提高到5.5slm
- [0212] 再结晶
- [0213] 在8分钟内从530℃加热到1240℃
- [0214] 同时反应器压力陡升到600hPa
- [0215] 上限温度:370℃以及
- [0216] 气体流量:100sccm TMGa,16slm NH₃。然后设定聚结条件:
- [0217] 反应器压力:在10分钟之内从600hPa降低到500hPa
- [0218] 用于提高沉积速率的气流:200sccm TMG
- [0219] 上限温度:310℃。
- [0220] T斜坡和晶体生长:
- [0221] 在10分钟内从1240℃冷却到1210℃
- [0222] 反应器压力:500hPa,H₂气氛
- [0223] 气体流量:200sccm TMGa,5500sccm NH₃
- [0224] 晶体生长时间:90分钟
- [0225] 生长结束和冷却:
- [0226] 关闭加热和TMGa气流
- [0227] 降低NH₃:在5分钟内从5500sccm降低到4slm
- [0228] 关闭:NH₃气流,700℃以下
- [0229] 转换:NH₃气流至N₂气流
- [0230] 如从图2和3中可看出,运用温度斜坡,即从“第一”减小到“第二”生长温度,使得衬底(具有在其上形成的初始GaN材料)的曲率(在此为凹)减小到曲率值K_a,并且“第二”生长温度下在继续进行GaN晶体生长中继续减小该曲率(在此为凹)K_a,直至GaN晶体生长结束时达到曲率值K_e。适用关系:蓝宝石的曲率K_a(图2中的位置5;也以箭头和点表示) > GaN/蓝宝石的曲率K_e(图2中的位置6;也以箭头和点表示),即GaN层为内在压缩应变。差值K_a-K_e在

此为 $\geq 5\text{km}^{-1}$,但是可以通过设定相应较大的温度差将其设定得更大,例如 ≥ 10 , ≥ 15 ,或 $\geq 20\text{km}^{-1}$ 。

[0231] 曲率 K_a : 36km^{-1}

[0232] 曲率 K_e : 16km^{-1}

[0233] 所获得的GaN晶体的值(冷却之后):

[0234] $3.5\mu\text{m}$ 厚的GaN层(90分钟MOVPE之后)

[0235] 晶格常数 a : 0.31828

[0236] ϵ_{xx} 值: -0.00203

[0237] σ_{xx} 值: -0.73GPa

[0238] 摇摆曲线的半峰宽度:002反射处为200角秒,302反射处为380角秒,PhilipsX'PertPro的入射狭缝 $0.2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

[0239] 在“第二”生长温度下GaN晶体生长结束时,GaN/蓝宝石模板在晶体生长温度下的曲率值 K_e 因此只有最大 30km^{-1} 。因此准备模板的状态,之后在外延晶体生长温度范围内没有或几乎没有曲率。

[0240] 可以根据期望选择其他程序。例如随后可以直接进行附加外延晶体生长,形成较厚的III-N晶体。可以在原则上可以独立于所述第一和第二晶体生长温度进行选择的晶体生长温度下进行继续生长。

[0241] 可选地,可以将模板冷却到室温,并且在稍后某个时间点,任选在另一个地点或在另一个反应器中放置模板,以便之后根据期望继续使用或继续加工。如由图2和3可看出,本实施例中的曲率在冷却到室温的过程中从凹曲率陡变为凸曲率。通过冷却给GaN层的上述内在压缩应变增添附加的外在压缩应变。因此与以下所述的对比实施例相比,根据本发明获得的压缩应变的III-N层在室温下的压缩应变远大于仅仅通过外在压缩应变的III-N层。

[0242] 如已令人惊讶地显示那样,该根据本发明获得的压缩应变III-N层有利于室温下的曲率特性,并且尤其有利于在任选重新加热后的状态。

[0243] 因为如果将如此获得的模板重新加热到工作温度,即合适的外延生长温度,就会重新恢复小的或没有曲率(K_e)的状态,从而重新达到有利于继续外延III-N晶体生长的状态。

[0244] 实施例2:

[0245] 本实施例涉及异质衬底上的GaN生长,该异质衬底并非如实施例1中一样具有较高的热膨胀系数(蓝宝石),而是现在具有比GaN更低的热膨胀系数(例如Si或SiC)。这里可以根据实施例1进行,但是区别在于相关涉及的温度变化(“T斜坡”)并非向下、而是向上,正如通过相应的图4所示那样。但预期效果仍然有相同品质,也就是在模板的继续III-N生长过程中曲率减小 $K_a - K_e > 0$ 。一旦完成模板的生长,随后就能在该衬底上要么直接或间接(没有中断或有中断)进行继续生长。可选地将模板冷却到室温,并且在该情况下,模板在自然冷却到室温时在额外热(内在)地从现在起向凹入方向弯曲/应变,如图4中所示。但是对于根据本发明的继续使用或继续加工而言,重要的是附加的热、外在应变/弯曲是可逆的,并且因此当根据本发明形成的模板重新被加热到外延生长的工作温度时,重新恢复小的或没有曲率(K_e)的状态(参见图4,“冷却”之前的曲率状态),从而重新达到有利于继续外延III-N晶体生长的状态。

[0246] 对比实施例:

[0247] 在对比实施例中可以使用相同的试验条件,除了这里不降低温度之外。

[0248] 图5显示了在这样的对比实施例中GaN在蓝宝石上MOVPE生长的典型原位数据,即没有应用针对性的温度斜坡。类似于图3和4绘出了随时间变化的以下参数:在950nm的反射变化(上图纵坐标,左侧)以及温度变化(上图纵坐标,右侧,其中上曲线表示所设定或控制的工艺温度,下曲线表示晶片位置上真实的温度)和生长表面曲率的变化(下图)。

[0249] 下部的图显示了五种不同的蓝宝石衬底在工艺过程中的曲率的发展。箭头指示了待参考的曲率值 K_a 和 K_e (也可参见通过方块点标注的温度曲线部位),并且适用 $K_a-K_e<0$,也就是GaN层为内在拉伸应变。通过冷却给GaN层的该应变叠加外在压缩应变。

[0250] 对比实施例的典型值:

[0251] 曲率 K_a : 50km^{-1} ,

[0252] 曲率 K_e : 70km^{-1} ,

[0253] ϵ_{xx} 值:-0.0015,

[0254] σ_{xx} 值:-0.55GPa。

[0255] 实施例3:

[0256] 在HVPE设备中利用常规方法参数在根据实施例1制备的模板上,和平行地在根据对比实施例制备的模板上分别生长厚度约为1mm的GaN梨形晶。与对比实施例相比,根据实施例1在模板中设定的略微压缩应变能发挥有利影响,因为裂纹形成倾向较小。

[0257] 实施例4

[0258] 在以下实施例4和5中描述其它可选地用来准备模板的实施例,所述模板在外延晶体生长温度范围内不弯曲或基本上不弯曲或负弯曲,所述模板非常良好地适合于进行III-N晶体的继续外延晶体生长。在此使用例如MOVPE作为在经预处理的(经受脱附和成核)蓝宝石上进行生长的技术,包括以下所述的细节。这里所述的温度均涉及加热器的标称设置温度;模板或晶体上的温度更低,部分地低大约70K。

[0259] 反应器:

[0260] MOVPE反应器Aixtron 200/4RF-S,单一晶片,卧式

[0261] 异质衬底:

[0262] c-平面蓝宝石衬底,m方向的off-cut 0.2°

[0263] 430 μm 厚度

[0264] 未经结构化

[0265] 脱附步骤(图6(1);100)

[0266] 反应器压力:100mbar

[0267] 加热:在7分钟内从400 $^\circ\text{C}$ 加热到1200 $^\circ\text{C}$

[0268] 反应器温度:1200 $^\circ\text{C}$

[0269] 工艺温度持续时间:在 H_2 气氛中10分钟

[0270] 冷却到960 $^\circ\text{C}$

[0271] 成核步骤(图6(2);101)

[0272] 气流:25sccm三甲基铝(TMA1),鼓泡器:5 $^\circ\text{C}$,250sccm NH_3

[0273] 冷却到960 $^\circ\text{C}$

- [0274] 打开阀门
- [0275] 成核:10分钟
- [0276] 将氨气流量提高到1.6slm
- [0277] T斜坡:任选晶体生长(图6(2)直至(3)之前;103)
- [0278] 在40秒内从960℃加热到1100℃
- [0279] 反应器压力:150mbar, H₂气氛
- [0280] 气体流量:任选16-26sccm三甲基镓(TMGa), 2475sccm NH₃
- [0281] 晶体生长时间:0至10分钟(相当于0至300nm)
- [0282] SiN沉积(图6(3);102)
- [0283] 气体流量:0.113μmol/分钟硅烷, 1475sccm NH₃
- [0284] 没有TMGa
- [0285] 压力:150mbar
- [0286] 温度:1100℃
- [0287] 持续时间:3分钟
- [0288] 继续晶体生长:(图6(4);104)
- [0289] 1100℃
- [0290] 反应器压力:150mbar, H₂气氛
- [0291] 气流:26sccm TMGa, 2000sccm NH₃
- [0292] 晶体生长时间90至240分钟, 相当于3至10μm GaN厚度
- [0293] 生长结束和冷却:(图6(5)-(6))
- [0294] 关闭加热和TMGa气流
- [0295] 降低NH₃:在40秒内从2000sccm降低到500sccm
- [0296] 关闭:NH₃气流, 700℃以下
- [0297] 转换:NH₃气流转换到N₂气流
- [0298] 图7A显示了在生长温度(1350°K)下的曲率曲线, 相对于所生长的GaN层的厚度制图, 并且因此随时间变化, 根据SiN(Si_xN_y)相对于AlN成核层的距离而定有所区别。零点涉及III-N层继续生长的开始时间点104A、104B(也就是在图6A/6B中的步骤(3)之后和步骤(4)之前或期间)。可以有目的和精确地控制曲率特性。下表1反映了生长温度下原位测量的 ϵ_{xx} 值和室温下测量的曲率值C(km⁻¹)以及各厚度约为7μm的模板制成结束时在室温下通过C确定的 ϵ_{xx} 值。
- [0299] 表1

[0300]

AlN 与 SiN 的距离	厚度(μm)	ϵ 原位	在室温的 C (km^{-1})	在室温的 ϵ
0nm	7.21	-6.00E-04	-396	-2.27E-03
15nm	7.09	-4.50E-04	-365	-2.13E-03
30nm	6.76	-4.00E-04	-367	-2.24E-03
60nm	6.73	1.10E-04	-298	-1.83E-03
90nm	6.81	1.00E-04	-299	-1.82E-03
300nm	7.29	2.50E-04	-293	-1.66E-03

[0301] 实施例5和对比实施例

[0302] 在所选择的、根据实施例4制备的模板上(其中GaN层与SiN中间层直接沉积在成核层上(试样A),或根据小(15-30nm;试样D)或较大(300nm;试样C)的距离沉积),或根据对比实施例(其中生长不含SiN的GaN(试样B))或在低温GaN成核层上生长(试样E),类似于实施例4跟踪曲率,在最大大约7 μm 的MOVPE生长范围内(如图7B所示),或在进行最大大约25 μm 继续HVPE生长时(如图7C所示)。图7B和7C的结果显示了根据本发明模板(A)、(C)和(D)相对于没有SiN-中间层的对比模板(B)和(E)的曲率的设定和特性的明显更佳的结果。

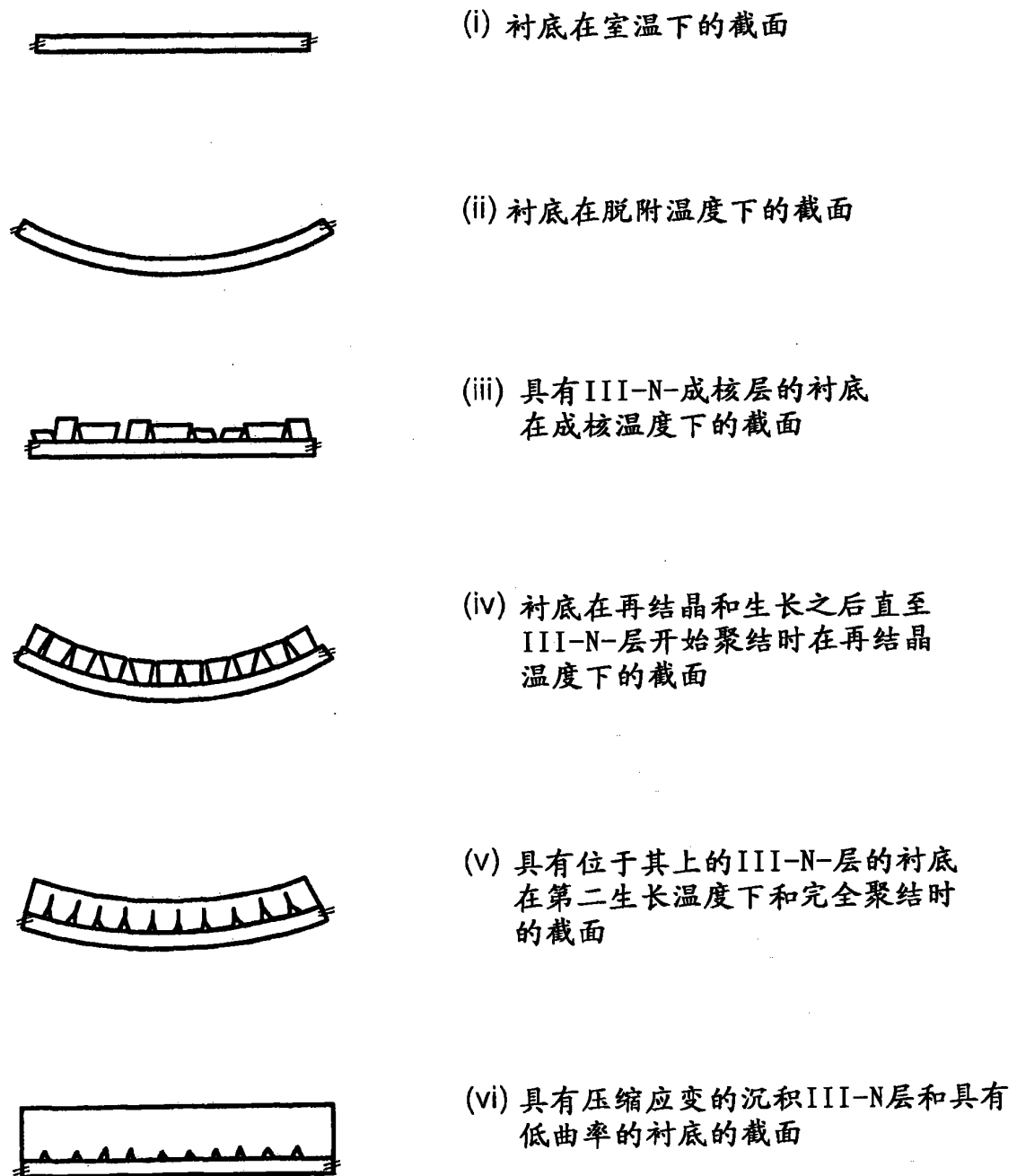


图1

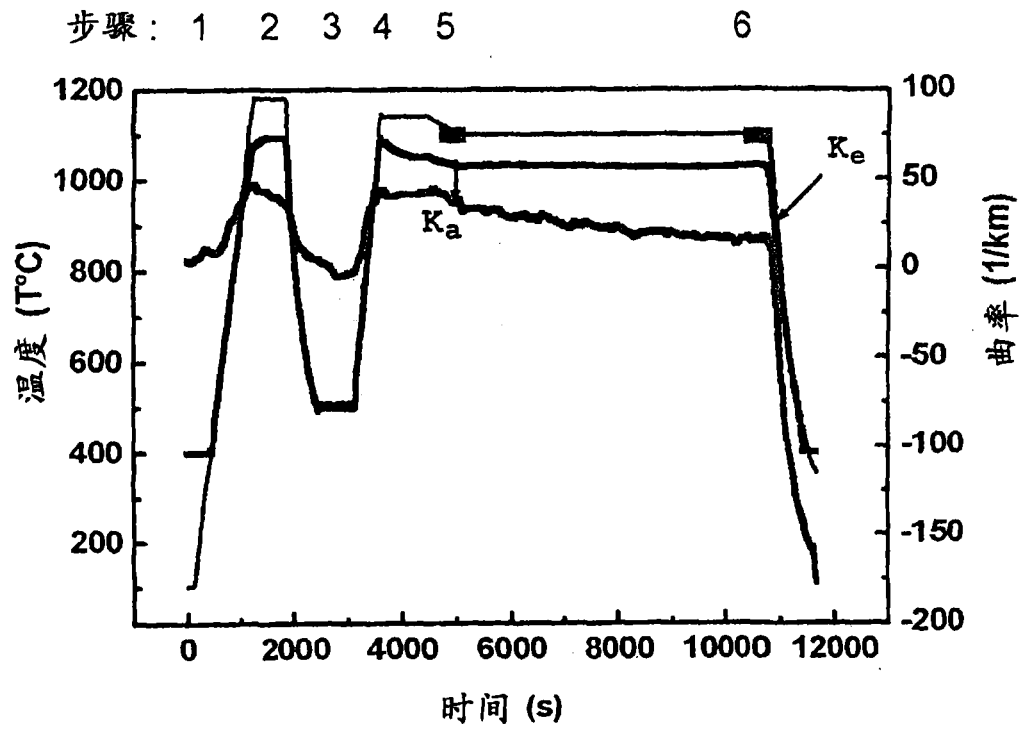


图2

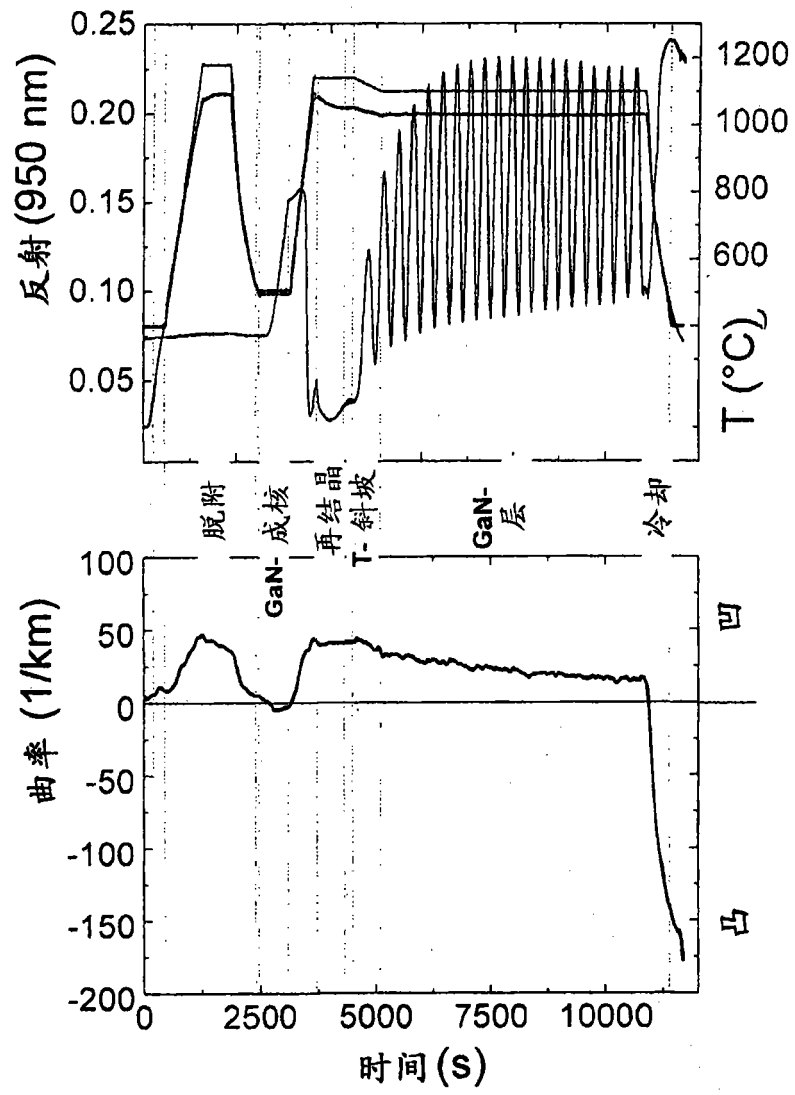


图3

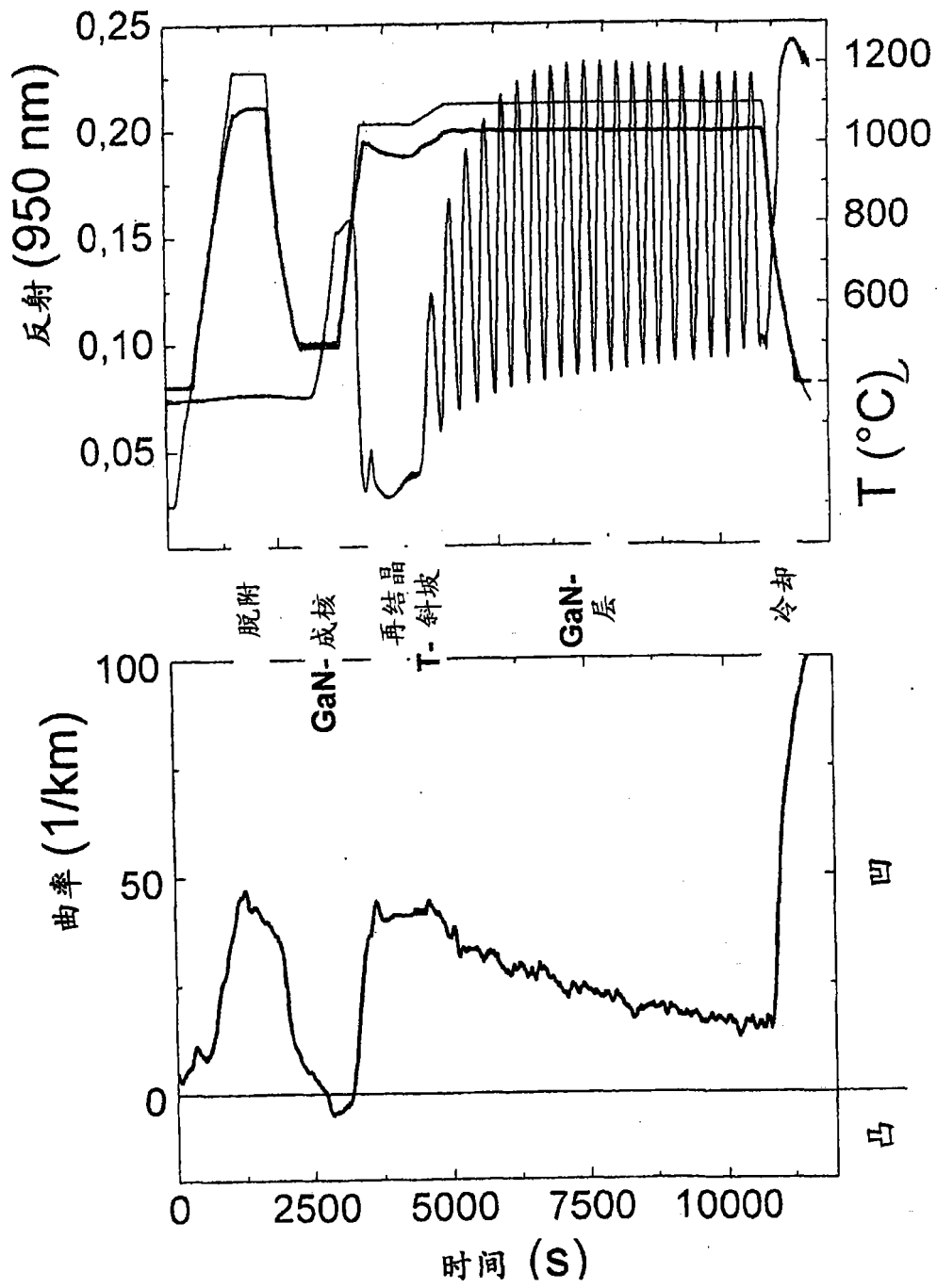


图4

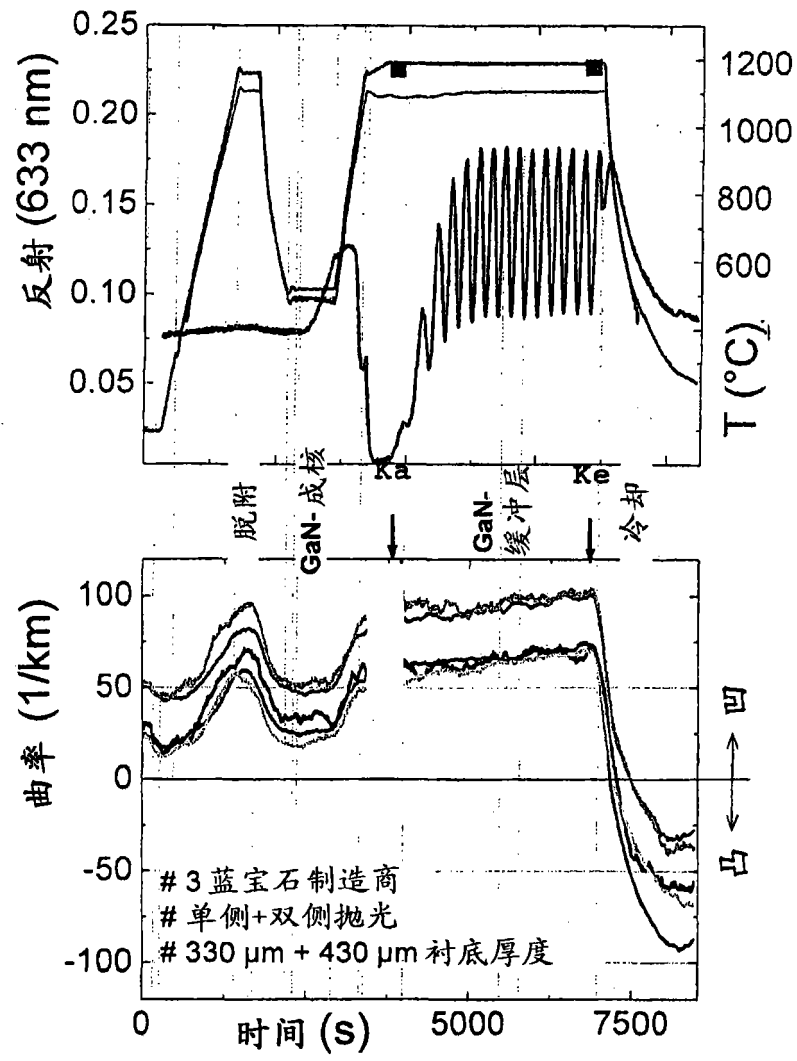


图5

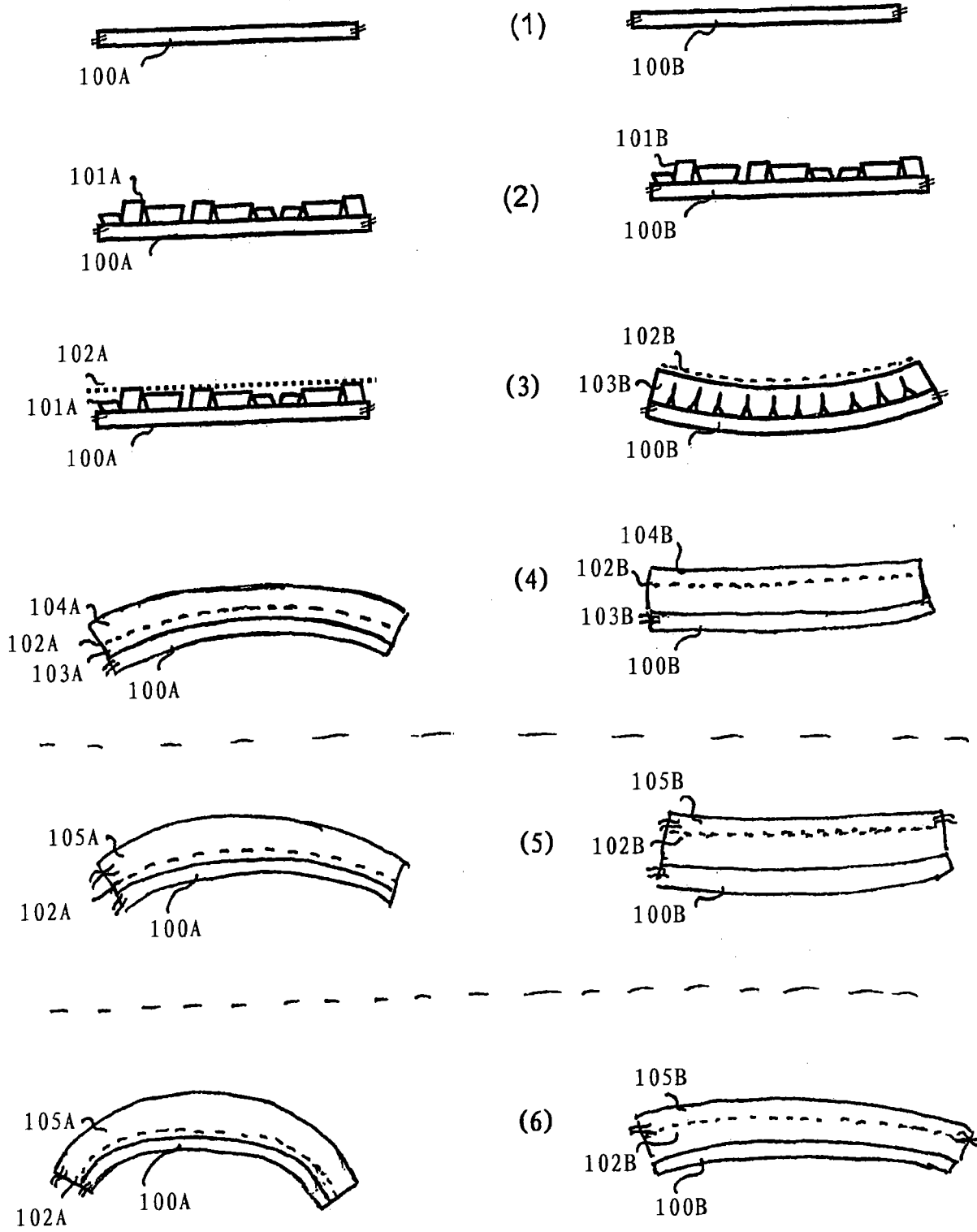


图 6A

图 6B

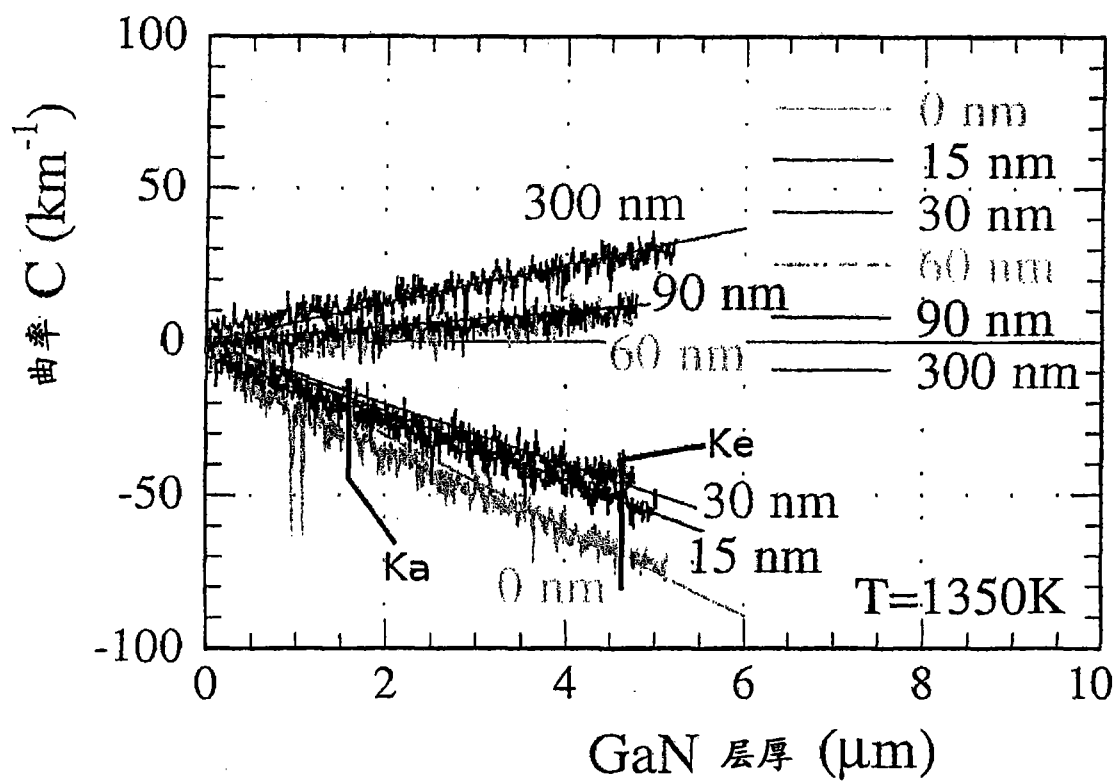


图7A

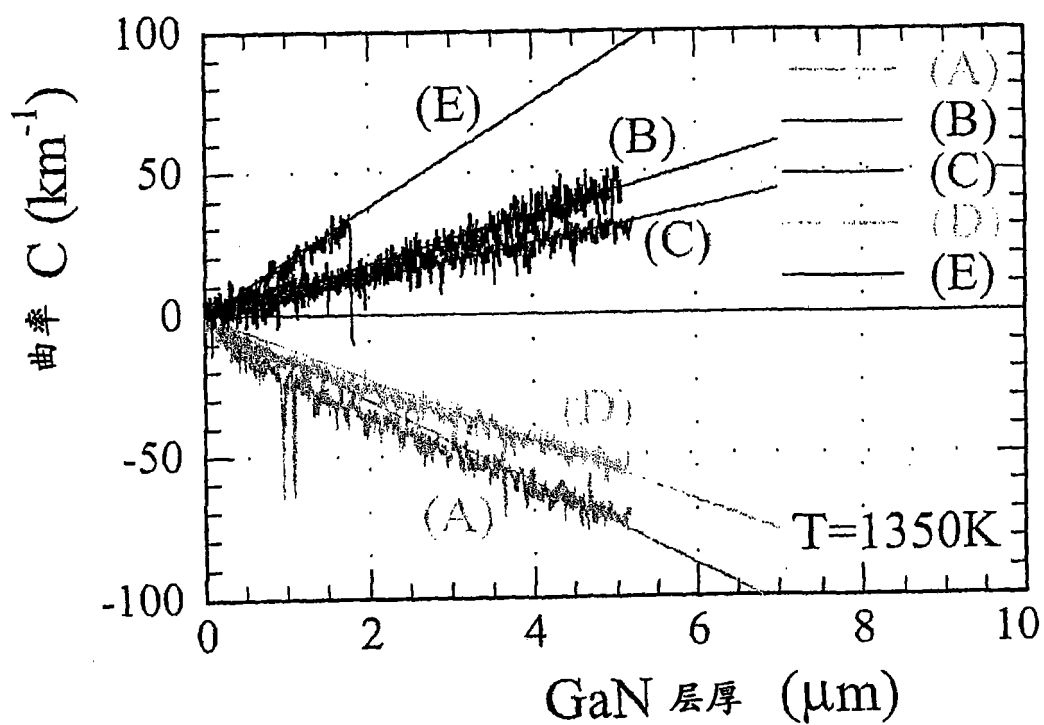


图7B

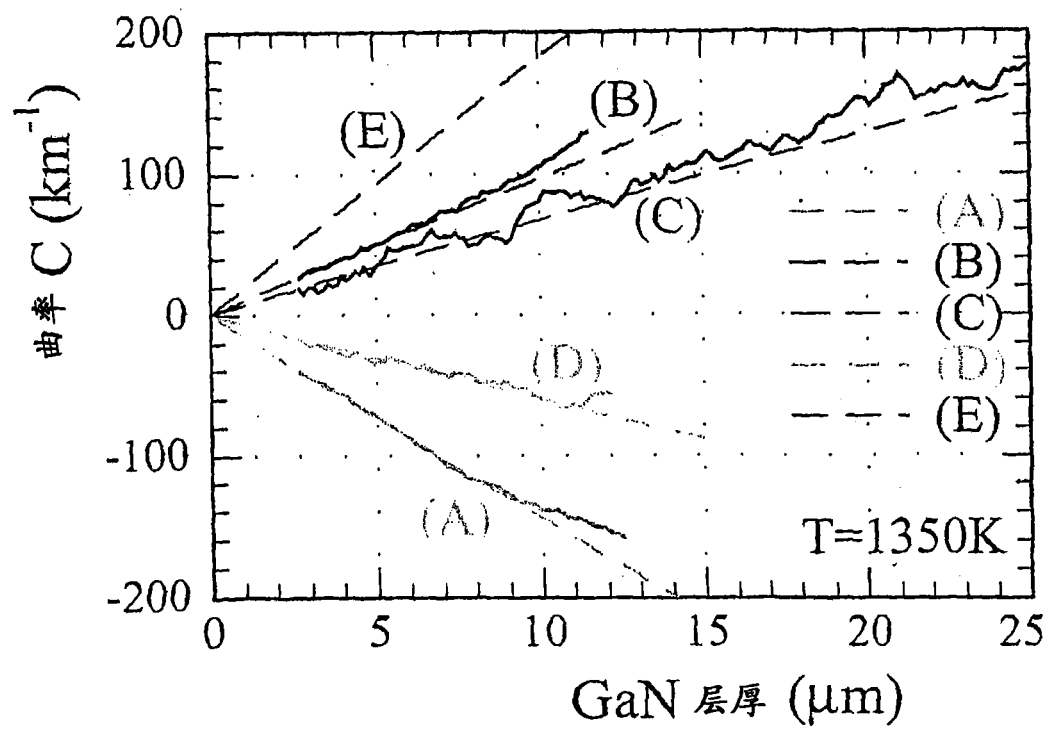


图7C