



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108206130 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 10

(21) 申请号 201810027240.9

B82Y 30/00 (2011.01)

(22) 申请日 2018.01.11

B82Y 40/00 (2011.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108206130 A

(56) 对比文件

CN 208157359 U, 2018.11.27

CN 103996610 A, 2014.08.20

(43) 申请公布日 2018.06.26

CN 103996763 A, 2014.08.20

(73) 专利权人 华南理工大学

CN 106783948 A, 2017.05.31

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

L. 郝兰. 真空镀膜技术. 国防工业出版社,
1965, 第195页.

(72) 发明人 高芳亮 李国强 张曙光 温雷

J. Grandal et al.. Morphology and
optical properties of InN layers grown by
molecular beam epitaxy on silicon
substrates. Physica Status Solidi (C)
. 2005, 第2卷(第7期), 第2289-2292页.

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

专利代理师 陈智英

审查员 姚丹群

(51) Int. Cl.

H01L 21/02 (2006.01)

H01L 33/32 (2010.01)

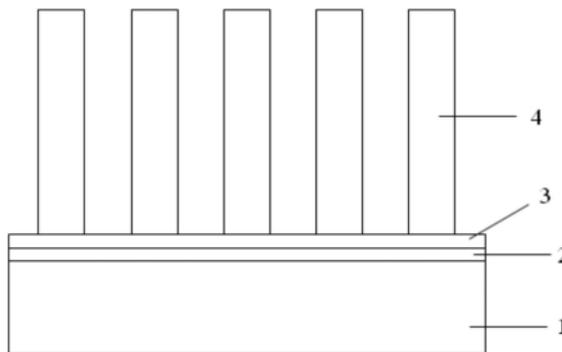
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

生长在铝箔衬底上的氮化铟纳米柱外延片
及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于氮化物半导体器件技术领域, 公开了生长在铝箔衬底上的氮化铟纳米柱外延片及其制备方法。生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片, 由下至上依次包括铝箔衬底、非晶态氧化铝层、AlN层和InN纳米柱层。方法: (1) 将表面氧化的铝箔预处理, 原位退火; (2) 采用分子束外延生长工艺, 衬底温度为400~700℃, 反应室压力为 $4.0 \sim 10.0 \times 10^{-5}$ Torr, V/III束流比值为20~40, 在退火处理的铝箔衬底上生长AlN形核点, 再在AlN上成核并生长InN纳米柱。本发明的纳米柱直径均一, 高晶体质量; 大大减少了InN纳米柱外延层的缺陷密度, 提高了载流子的辐射复合效率, 大幅度提高氮化物器件的发光效率。



1. 生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片,其特征在于:由下至上依次包括铝箔衬底、非晶态氧化铝层、AlN层和InN纳米柱层;

所述生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片由以下步骤制备:

(1) 预处理:将表面氧化的铝箔进行预处理;

(2) 原位退火处理:退火处理为将铝箔衬底置于分子束外延生长设备中,衬底温度控制在 $400\sim 550^{\circ}\text{C}$,在反应室的压力为 $5.0\sim 6.0\times 10^{-10}$ Torr条件下,进行原位退火 $15\sim 30$ 分钟,得到退火处理的铝箔衬底;退火处理的铝箔表面仍有非晶态氧化铝层;

(3) InN纳米柱层的生长:采用分子束外延生长工艺,衬底温度控制在 $400\sim 700^{\circ}\text{C}$,在反应室的压力为 $4.0\sim 10.0\times 10^{-5}$ Torr,V/III束流比值为 $20\sim 40$ 条件下,在退火处理的铝箔衬底上生长AlN形核点,再在AlN上成核并生长InN纳米柱;

步骤(3)中在采用分子束外延生长时,生长初期铝箔衬底表面氧化铝非晶层受到高活性氮等离子体的轰击作用,在铝箔表面形成AlN的形核位点;InN纳米柱层的氮源为氮气,进行高压电离,变成氮的等离子体,氮气的流量为 $1\sim 4\text{sccm}$;镉源为金属固体,通过加热热蒸发,变成原子束流,温度控制In的束流,温度是 $750\sim 810^{\circ}\text{C}$ 。

2. 根据权利要求1所述生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片,其特征在於:所述铝箔衬底的厚度为 $100\sim 800\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求1所述生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片,其特征在於:所述铝箔为非晶或多晶材料。

4. 根据权利要求3所述生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片,其特征在於:所述铝箔含有Cu成分。

5. 根据权利要求1所述生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片,其特征在於:所述InN纳米柱层中InN纳米柱直径为 $30\sim 80\text{nm}$ 。

6. 根据权利要求1所述生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片,其特征在於:所述步骤(1)中预处理为将铝箔抛光、打磨、清洗,得到预处理的铝箔衬底。

生长在铝箔衬底上的氮化铟纳米柱外延片及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于氮化物半导体器件技术领域,涉及氮化铟(InN)纳米柱外延片及其制备方法,特别涉及生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片及其制备方法。

背景技术

[0002] III-V族氮化物由于稳定的物理化学性质、高的热导率和高的电子饱和速度等优点,广泛应用于发光二极管(LED)、激光器和光电子器件等方面。在III-V族氮化物中,氮化铟(InN)由于其自身独特的优势而越来越受到研究者的关注。在III族氮化物半导体中,InN具有最小的有效电子质量、最高的载流子迁移率和最高饱和渡越速度,对于发展高速电子器件极为有利。不仅如此,InN具有最小的直接带隙,其禁带宽度约为0.7eV,这就使得氮化物基发光二极管的发光范围从紫外(6.2eV)拓宽至近红外区域(0.7eV),在红外激光器、全光谱显示及高转换效率太阳能电池等方面展示了极大的应用前景。与其他III-V族氮化物半导体材料相比,InN材料除具有上述优点外,其纳米级的材料在量子效应、界面效应、体积效应、尺寸效应等方面还表现出更多新颖的特性。

[0003] 目前,III-V族氮化物半导体器件主要是基于蓝宝石衬底上外延生长和制备。然而,蓝宝石由于热导率低($45\text{W/m}\cdot\text{K}$),以蓝宝石为衬底的大功率氮化物半导体器件产生的热量无法有效释放,导致热量不断累计使温度上升,加速氮化物半导体器件的劣化,存在器件性能差、寿命短等缺点。相比之下,Si的热导率($150\text{W/m}\cdot\text{K}$)比蓝宝石高,且成本较低。有研究者采用在Si衬底上制备高性能、低成本的氮化物半导体器件。然而,生长直径均一、有序性高的InN纳米柱是制备高性能氮化物半导体光电器件的先提条件。由于Si与InN之间的晶格失配和热失配大;同时,在生长初期,衬底表面的In和N原子分布比例的差异,导致生长的InN纳米柱会有高度、径长不均匀、有序性差等情况。并且,采用Si衬底外延生长的InN纳米柱进行制备氮化物发光器件时,由于Si衬底会吸光,导致所制备的器件出光效率低,因此在制备器件时需要去除Si衬底,大大增加了器件制备工艺复杂性。

[0004] 因此迫切需要寻找一种热导率高、可以快速将氮化物半导体器件工作时产生的热量传递出来的材料作为衬底。而铝箔作为外延InN纳米柱的衬底材料,具有三大独特的优势。第一,铝箔具有很高的热导率 $204\text{W/m}\cdot\text{K}$,可以将氮化物半导体器件的工作时产生的热量及时传导,降低器件工作结区温度,有助于解决器件散热问题。第二,铝箔可以作为垂直结构的氮化物半导体器件的电极,使得电流几乎全部流过外延层,电阻下降,没有电流拥挤,电流分布均匀,大大提升了氮化物半导体器件的性能。第三,铝箔衬底相对比单晶衬底,价格更便宜,可以极大地降低器件的制造成本。

[0005] 与在单晶衬底上进行纳米柱的外延生长不同,采用铝箔作为外延生长纳米柱的衬底材料,由于铝箔在空气环境下极易容易发生氧化反应,导致在铝箔表面形成一层薄的非晶态氧化铝,衬底表面的氧化铝非晶层原子为无序排列,采用常规的生长方法,如MOCVD(金属有机化学气相沉积)、CVD(化学气相沉积)和PLD(脉冲激光沉积)生长方法,纳米柱无法在衬底表面形核和生长,导致无法外延生长出直径均一、高有序性、直立生长的纳米柱。

发明内容

[0006] 为了克服现有技术的上述缺点与不足,本发明的目的在于提供一种生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片,通过生长初期铝箔衬底表面氧化铝非晶层受到高活性氮等离子体的轰击作用,在铝箔表面形成AlN的形核位点,有助于InN纳米柱的形核和进一步生长,解决了铝箔衬底上无法采用外延生长方法获得直立、直径均一InN纳米柱的技术难题,同时可以大大减少了InN纳米柱外延层的缺陷密度,有利提高了载流子的辐射复合效率,可大幅度提高氮化物器件如半导体激光器、发光二极管的发光效率。

[0007] 本发明的另一目的在于提供上述生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片的制备方法,具有生长工艺简单,纳米柱形貌可控、制备成本低廉的优点。

[0008] 本发明的目的通过以下技术方案实现:

[0009] 生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片,由下至上依次包括铝箔衬底、非晶态氧化铝层、AlN层和InN纳米柱层。

[0010] 所述铝箔衬底的厚度为100-800 μm ,为非晶或者多晶材料。

[0011] 所述InN纳米柱层中InN纳米柱直径为30-80nm。

[0012] 所述生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片的制备方法,包括以下步骤:

[0013] (1) 预处理:将表面氧化的铝箔进行预处理;

[0014] (2) 原位退火处理;

[0015] (3) 采用分子束外延生长工艺,衬底温度控制在400~700 $^{\circ}\text{C}$,在反应室的压力为4.0~10.0 $\times 10^{-5}$ Torr,V/III束流比值为20~40条件下,在退火处理的铝箔衬底上生长AlN形核点,再在AlN上成核并生长InN纳米柱。

[0016] 步骤(2)中所述原位退火处理:将表面被氧化的铝箔衬底置于分子束外延生长设备中,衬底温度控制在400~550 $^{\circ}\text{C}$,在反应室的压力为5.0~6.0 $\times 10^{-10}$ Torr条件下,进行原位退火15~30分钟,得到退火处理的铝箔衬底。

[0017] 步骤(3)中在采用分子束外延生长时,InN纳米柱层的氮源为氮气,进行高压电离,变成氮的等离子体,氮气的流量为1~4sccm;镉源为金属固体,通过加热热蒸发,变成原子束流,温度控制In的束流,温度是750~810 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0018] 步骤(1)中所述预处理为将表面氧化的铝箔抛光、打磨、清洗,得到预处理的铝箔衬底(铝箔表面易被氧化,得到的是预处理的表面保留有氧化铝的铝箔衬底);

[0019] 所述衬底清洗,具体为:将经过打磨的铝箔放入无水乙醇中超声1~2分钟,再放入去离子水中超声1~2分钟,用高纯干燥氮气吹干。

[0020] 步骤(1)所述衬底清洗,具体为:

[0021] 将铝箔进行机械抛光、打磨,获得平整的表面;然后将获得平整表面的铝箔放入无水乙醇中超声1~2分钟,去除铝箔衬底表面有机污染物和粘污颗粒,再放入去离子水中超声1~2分钟,去除表面杂质,用高纯干燥氮气吹干。

[0022] 所述铝箔含有0.06-0.1%(质量百分比)的铜(Cu)元素。

[0023] 步骤(3)中所述InN纳米柱层中InN纳米柱直径为30-80nm。

[0024] 原位退火为了进一步去除铝箔表面的有机物等污染物。退火处理的铝箔表面仍有非晶态氧化铝层。

[0025] 本发明通过生长初期铝箔衬底表面受到高活性氮等离子体的轰击作用,在铝箔表

面形成AlN的形核位点。高活性的N等离子体碰到衬底表面的Al,就会作用形成AlN。在铝箔表面形成AlN,有助于后续InN的生长。由于铝箔表面有一层薄的非晶层,一般的外延生长方法,如金属有机化学气相沉积(MOCVD)、化学气相沉积(CVD)、脉冲激光沉积(PLD),无法生长出纳米柱。

[0026] 本发明在铝箔衬底上生长的InN纳米柱具有以下特点:直径均一、高有序性、直立。

[0027] 与现有技术相比,本发明具有以下优点和有益效果:

[0028] (1)本发明的生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片,通过生长初期铝箔衬底表面受到高活性氮等离子体的轰击作用,在铝箔表面形成AlN的形核位点,有助于InN纳米柱的形核和进一步生长,解决了铝箔衬底上无法采用外延生长方法获得直立、直径均一InN纳米柱的技术难题,大大减少了InN纳米柱外延层的缺陷密度,有利提高了载流子的辐射复合效率,可大幅度提高氮化物器件如半导体激光器、发光二极管的发光效率。

[0029] (2)本发明的生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片,采用铝箔作为衬底,铝箔衬底具有高导电性的优点,在直接外延生长的InN纳米柱半导体外延片上制作电极,有利于制备垂直结构的氮化物半导体器件。同时铝箔衬底有热导率高、耐高温等优点,具有很高的可靠性,基于铝箔衬底的InN纳米柱外延片可广泛应用于高温器件。

[0030] (3)本发明使用铝箔作为衬底,采用分子束外延技术通过生长初期铝箔衬底表面受到高活性氮等离子体的轰击作用,在铝箔表面形成AlN的形核位点,有助于InN纳米柱的形核和进一步生长,避免铝箔衬底无法采用分子束外延方法生长出InN纳米柱,有利于高有序性、直径均一InN纳米柱的形核与生长,解决了在非晶/多晶铝箔衬底上难以直接生长直径均一InN纳米柱的技术难题。

[0031] (4)本发明的生长工艺独特而简单易行,具有可重复性。

附图说明

[0032] 图1为本发明的生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片的结构示意图;铝箔衬底-1、非晶态氧化铝层-2、AlN层-3、InN纳米柱层-4;

[0033] 图2为实施例1中在铝箔衬底上外延生长的InN纳米柱扫描电子显微镜照片。

具体实施方式

[0034] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步地详细说明,但本发明的实施方式不限于此。

[0035] 本发明的生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片的结构示意图如图1所示,由下至上依次包括铝箔衬底1、非晶态氧化铝层2、AlN层3和InN纳米柱层4。InN纳米柱层4以AlN为形核点,在AlN上成核并生长InN纳米柱。

[0036] 所述铝箔衬底的厚度为100-800 μm ,为非晶或者多晶材料。

[0037] 所述InN纳米柱层中InN纳米柱直径为30-80nm。

[0038] 实施例1

[0039] 本实施例的生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片,由下至上依次包括铝箔衬底、非晶态氧化铝层、AlN层和InN纳米柱层。

[0040] 本实施例的生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片的制备方法,包括以下步骤:

[0041] (1) 衬底的选取:采用普通的商用铝箔衬底(表面被氧化);

[0042] (2) 衬底抛光及清洗:将铝箔进行机械抛光、打磨,获得平整的表面;然后将获得平整表面的铝箔放入无水乙醇中超声1分钟,去除铝箔衬底表面有机污染物和粘污颗粒,再放入去离子水中超声1分钟,去除表面杂质,用高纯干燥氮气吹干;

[0043] (3) 原位退火以进一步去除铝箔表面的污染物:将铝箔衬底传入分子束外延生长设备中,衬底温度控制在400℃,在反应室的压力为 6.0×10^{-10} Torr条件下,进行原位退火30分钟;通过抛光、清洗以及原位退火处理,铝箔表面仍有非晶态氧化铝;

[0044] (4) 直径均一InN纳米柱的生长:采用分子束外延生长工艺,衬底温度控制在400℃,在反应室的压力为 6.0×10^{-5} Torr, V/III束流比值为30条件下,在步骤(3)的铝箔衬底上生成AlN形核点,再在AlN上成核并生长InN纳米柱,InN纳米柱为顶部和底部直径均一、直径分布为30-80nm的InN纳米柱。

[0045] 在采用分子束外延生长时,氮源为氮气,进行高压电离,变成氮的等离子体,氮气的流量范围为2sccm;铟源为金属固体,通过加热热蒸发,变成原子束流,温度控制In的束流,温度是810℃。

[0046] 实施例1的在铝箔衬底上生长InN纳米柱中,纳米柱未观察到明显的位错缺陷,表明所生长的InN纳米柱具有高的晶体质量。

[0047] 图2是实施例1在铝箔衬底上生长InN纳米柱的扫描电子显微镜照片,InN纳米柱高有序性、直径均一,显示出了本发明制备的InN纳米柱外延片性能优异。

[0048] 实施例2

[0049] 本实施例的生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片由下至上依次包括铝箔衬底、非晶态氧化铝层、AlN层和InN纳米柱层。InN纳米柱层以AlN为形核点,在AlN上成核并生长InN纳米柱。

[0050] 本实施例的生长在铝箔衬底上的InN纳米柱外延片的制备方法,包括以下步骤:

[0051] (1) 衬底以及其晶向的选取:采用普通商用铝箔衬底;

[0052] (2) 衬底抛光及清洗:将购买的普通商用铝箔进行机械抛光、打磨,获得平整的表面;然后将获得平整表面的铝箔放入无水乙醇中超声2分钟,去除铝箔衬底表面有机污染物和粘污颗粒,再放入去离子水中超声2分钟,去除表面杂质,用高纯干燥氮气吹干;

[0053] (3) 原位退火(真空退火)以进一步去除铝箔表面的污染物:将铝箔衬底传入分子束外延生长设备中,衬底温度控制在550℃,在反应室的压力为 5.0×10^{-10} Torr条件下,进行原位退火15分钟;铝箔易被氧化,经过抛光、清洗以及原位退火处理,铝箔表面仍有非晶态氧化铝;

[0054] (4) 直径均一InN纳米柱的生长:采用分子束外延生长工艺,衬底温度控制在600℃,在反应室的压力为 6.0×10^{-5} Torr, V/III束流比值为40条件下,在步骤(3)得到的铝箔衬底上生成AlN形核点,再在AlN上成核并生长InN纳米柱,InN纳米柱为顶部和底部直径均一、直径分布为30-80nm的InN纳米柱。在采用分子束外延生长时,氮源为为氮气,进行高压电离,变成氮的等离子体,氮气的流量范围为3sccm;铟源为金属固体,通过加热热蒸发,变成原子束流,温度控制In的束流,温度范围是760℃。

[0055] 本实施例制备的铝箔衬底上的InN纳米柱外延片无论是在电学性质、光学性质上,还是在缺陷密度、结晶质量都具有非常好的性能。纳米柱中未观察到明显的位错缺陷,表明

所生长的InN纳米柱具有高的晶体质量。

[0056] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受所述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

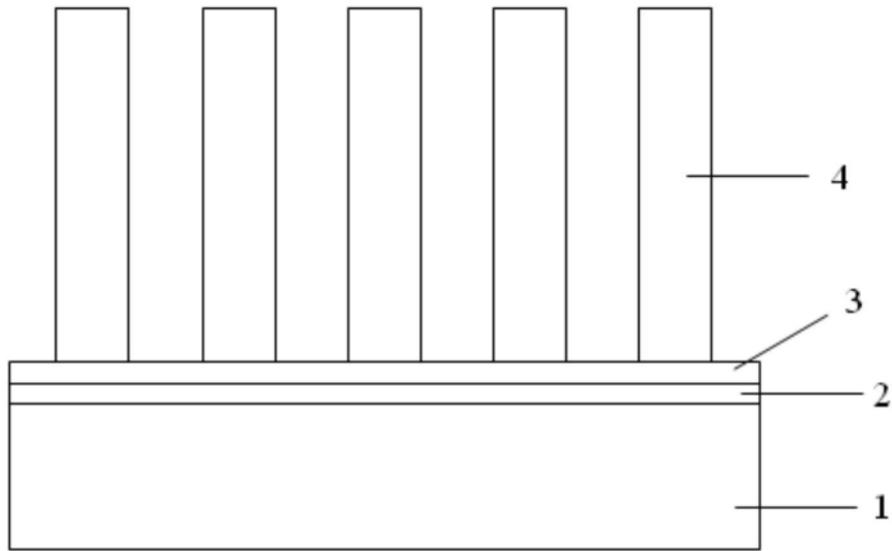


图1

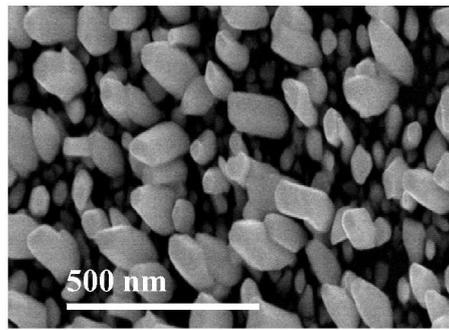


图2