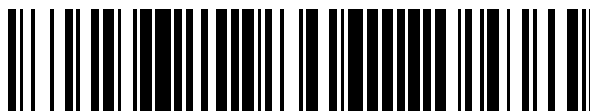


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 467**

51 Int. Cl.:

C30B 25/02 (2006.01)

H01L 33/00 (2010.01)

C30B 29/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03005910 .9**

96 Fecha de presentación: **15.10.1998**

97 Número de publicación de la solicitud: **1338683**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.08.2003**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE REALIZACIÓN DE UNA CAPA EPITAXIAL DE NITRURO DE GALIO.**

30 Prioridad:
20.10.1997 FR 9713096

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2011

73 Titular/es:
**SAINT-GOBAIN CRISTAUX & DÉTECTEURS
18, AVENUE D'ALSACE LES MIROIRS
92400 COURBEVOIE, FR**

72 Inventor/es:
**Haffouz, Soufien;
Gibart, Pierre;
Guillaume, Bernard;
Nataf, Gilles;
Vaille, Michel y
Beaumont, Bernard**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 369 467 T3

DESCRIPCION

Procedimiento de realización de una capa epitaxial de nitruro de galio

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento de realización de una capa epitaxial de nitruro de galio (GaN) así como a las capas epitaxiales de nitruro de galio (GaN) susceptibles de ser obtenidas por el mencionado procedimiento. Un procedimiento de este tipo permite obtener capas de nitruro de galio de excelente calidad.
- 10 **[0002]** La invención se refiere igualmente a los dispositivos ópticos de corta longitud de onda o a los dispositivos electrónicos de alta potencia y elevada frecuencia provistos de dicha capa epitaxial de nitruro de galio.
- [0003]** La invención se refiere particularmente a los componentes optoelectrónicos fabricados con tales capas de nitruro de galio.
- 15 **[0004]** Se conocen procedimientos para obtener capas relativamente espesas de GaN, por ejemplo de 100 a 200 micrómetros. El método corrientemente utilizado es la epitaxis en fase vapor a partir de cloruros y de hidruros (HVPE). Se utilizan bien sea sustratos de zafiro, o capas de GaN sobre zafiro de 200 micrómetros de espesor fabricadas por epitaxis en Fase Vapor por Pirolisis de Organometálicos (EPVOM). Sin embargo, la discordancia de parámetro de malla cristalina entre el zafiro y el GaN es tal que la acumulación de tensiones en las capas conduce a fisuras e impide levantar el sustrato de zafiro. Todas las innovaciones experimentales (tratamiento de la superficie del zafiro al comienzo del crecimiento mediante GaCl, depósito de una capa intermediaria de ZnO), no han permitido resolver este problema. Actualmente las capas de GaN relativamente densas presentan un ancho de línea de doble difracción X (DDX) del orden preferible de 300 arcos/seg, lo cual significa que la calidad cristalográfica no sobrepasa la de las capas elaboradas con EPVOM o en Epitaxis mediante Chorros Moleculares (EJM).
- 20 **[0005]** En otras palabras, ningún sustrato potencial, zafiro, ZnO, 6H-SiC, LiAlO₂, es ideal para la epitaxis de los nitruros (discordancia de malla y coeficiente de dilatación térmica demasiado elevado, inestabilidad térmica).
- 30 **[0006]** Se conoce por otro lado desde hace tiempo el efecto láser (por bombeado óptico) sobre GaN. Aunque se hayan realizado diodos láser a base de nitruro III-V, la calidad cristalina de las capas de nitruros que constituyen la estructura de estos láseres es muy mediocre. Se midieron densidades de dislocación que van de 10⁹ a 10¹⁰ cm⁻².
- [0007]** De hecho, los defectos relacionados con la obtención de capas epitaxiales de GaN relativamente densas indicadas anteriormente han retrasado considerablemente el desarrollo de los diodos láser provistos de tales capas: residual n elevado, ausencia de monocristales y de sustratos apropiados, imposibilidad de realizar el dopado p.
- 35 **[0008]** La publicación D. Kalponek et al, Journal of Crystal Growth, 170 (1997) 340-343, menciona el crecimiento localizado de nitruro en aberturas formadas en una máscara con el fin de formar estructuras piramidales. Este documento no describe sin embargo ni sugiere la formación por coalescencia de unidades o islotes de capas lisas de nitruro de galio.
- 40 **[0009]** La publicación Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu, N. Sawaki, J. Cryst. Growth, 144, 133 (1994) describe el crecimiento selectivo de nitruro de galio por EPVOM sobre sustratos de zafiro sobre los cuales ha sido depositada una capa fina de nitruro de galio oculta por una capa de SiO₂ grabada para separar bandas continuar de nitruro de galio.
- 45 **[0010]** Sin embargo, la epitaxis localizada así realizada no utiliza ni el crecimiento lateral ni la anisotropía de crecimiento tal como la que se describirá a continuación.
- 50 **[0011]** El documento EP 0 506 146 describe un procedimiento de crecimiento local y lateral que utiliza una máscara, conformada por litografía, para localizar el crecimiento. Los ejemplos de capas lisas no se refieren en ningún caso al nitruro de galio. Estos ejemplos mencionan la homoepitaxis GaAs sobre un sustrato GaAs, InP sobre sustrato InP.
- 55 **[0012]** El procedimiento según la invención tiene por objeto obtener capas cristalinas que permiten la realización de dispositivos optoelectrónicos (diodos láser particularmente) que presentan rendimientos y tiempos de duración superiores a los obtenidos anteriormente.
- 60 **[0013]** Los inventores han encontrado que el tratamiento de un sustrato por un depósito de un dieléctrico apropiado, seguido de un depósito de nitruro de galio, seguido así mismo de un recocido térmico, induce a la formación de islotes de nitruro de galio casi sin defectos.
- [0014]** La coalescencia de tales islotes producidos por el tratamiento térmico conduce a una capa de nitruro de galio de excelente calidad.
- 65 **[0015]** La invención se refiere en primer lugar a un procedimiento de realización de una capa de nitruro de galio

(GaN), tal como se ha definido en la reivindicación 1.

[0016] El sustrato presenta un espesor de algunas centenas de micrómetros generalmente (aproximadamente 200 micrómetros particularmente) y puede ser elegido entre el grupo formado por el zafiro, ZnO, 6H-SiC, LiAlO₂, LiGaO₂, MgAl₂O₄. El sustrato es de preferencia tratado previamente por nitruración.

[0017] El dieléctrico es de preferencia del tipo Si_xN_y, particularmente Si₃N₄. Se cita igualmente el SiO₂ pero otros dieléctricos bien conocidos podrían ser utilizados. Se realiza el depósito del dieléctrico en la cámara de crecimiento del nitruro de galio a partir de silano y de amoniaco.

[0018] De preferencia, el gas vector es una mezcla de N₂, H₂.

[0019] La capa de dieléctrico es una monocapa atómica, o una cobertura del orden del plano atómico.

[0020] El sustrato es seguidamente recuperado por epitaxis en EPVOM. Se desarrollan unidades o islotes regulares. El examen en microscopía electrónica de alta resolución muestra que la densidad de dislocaciones de GaN en las unidades o islotes regulares, que ha crecido por consiguiente sin tensiones de heteroepitaxis, es muy inferior a la que se produce por el depósito directo de nitruro de galio sobre el sustrato. Así, el crecimiento de GaN, que se realiza lateralmente según las direcciones [10-10], sobre una superficie de dieléctrico por consiguiente sin estar en relación epitaxial con el sustrato de zafiro, conduce a una calidad cristalina de GaN bastante mejor que los procedimientos habituales. Después de la obtención de las indicadas unidades, el crecimiento puede ser continuado, bien en EPVOM o en HVPE. El mismo se realiza lateralmente, hasta coalescencia de los islotes. Estas superficies que resultan de la coalescencia de islotes presentan una calidad cristalina superior a las capas heteroepitaxiadas sobre zafiro.

[0021] El depósito de nitruro de galio se realiza generalmente en dos etapas. Una primera etapa a una temperatura de aproximadamente los 600°C para el depósito de una capa tampón, de la cual procederán las unidades GaN y luego a temperatura más elevada (aproximadamente 1000-1100°C) para el crecimiento de una epicapa a partir de las indicadas unidades.

[0022] La invención se refiere a un procedimiento caracterizado porque se graba la capa de dieléctrico con el fin de definir aberturas y para exponer las zonas del sustrato en frente y se retoma el sustrato ocultado y grabado en condiciones de depósito, por epitaxis, de nitruro de galio con el fin de inducir el depósito de unidades de nitruro de galio sobre las zonas enfrentadas y el crecimiento anisótropo y lateral de las indicadas unidades, siendo continuado el crecimiento lateral hasta la coalescencia de las diferentes unidades.

[0023] La invención se refiere a un procedimiento de realización de una capa epitaxial de nitruro de galio (GaN), que comprende el depósito sobre un sustrato de una capa fina de nitruro de galio, caracterizado porque:

- se deposita sobre la indicada capa fina de nitruro de galio una capa de dieléctrico,
- se graba la capa de dieléctrico con el fin de definir aberturas y para exponer las zonas de la indicada capa fina de nitruro de galio que están enfrentadas,
- se retoma el sustrato epitaxiado, ocultado y grabado en condiciones de depósito, por epitaxis, de nitruro de galio con el fin de inducir el depósito de unidades de nitruro de galio en las zonas enfrentadas y el crecimiento anisótropo y lateral de las indicadas unidades, siendo el crecimiento lateral continuado hasta la coalescencia de las diferentes unidades.

[0024] El procedimiento según la invención se destaca porque limita la densidad de defectos generados por la discordancia de parámetros entre GaN y el sustrato por un método que combina la epitaxis localizada, la anisotropía de crecimiento y el crecimiento lateral lo cual permite limitar las tensiones de epitaxis.

[0025] El procedimiento según la invención recurre a técnicas de depósito y de grabado bien conocidas del experto en la materia.

[0026] Según el segundo modo de realización, en la cámara de crecimiento se realiza el depósito de un dieléctrico de algunos nanómetros de espesor. Seguidamente, por fotolitografía, se definen aberturas en la capa de dieléctrico exponiendo así zonas micrométricas de la superficie del sustrato.

[0027] El sustrato, ocultado y grabado, es recuperado en EPVOM.

[0028] El sustrato presenta un espesor de algunas centenas de micrómetros generalmente (aproximadamente 200 micrómetros particularmente) y puede ser elegido entre el grupo constituido por el zafiro, ZnO, 6H-SiC, LiAlO₂, LiGaO₂, MgAl₂O₄.

[0029] El dieléctrico es de preferencia del tipo Si_xN_y, particularmente Si₃N₄. Se cita igualmente el SiO₂, pero otros dieléctricos bien conocidos podrían ser utilizados. Se realiza el depósito del dieléctrico en la cámara de crecimiento

de nitruro de galio a partir de silano y de amoniaco directamente sobre el substrato tal como se ha descrito anteriormente.

[0030] Según otro modo de realización, el nitruro de galio es primeramente epitaxiado en EPVOM sobre el substrato. Luego en la cámara de crecimiento se realiza el depósito de un dieléctrico de algunos nanómetros de espesor. Seguidamente, por fotolitografía, se definen aberturas en la capa de dieléctrico exponiendo así zonas micrométricas de la superficie de nitruro de galio.

[0031] El substrato epitaxiado, oculto y grabado se recupera en EPVOM.

[0032] El substrato presenta un espesor de algunas centenas de micrómetros generalmente (aproximadamente 200 micrómetros particularmente) y puede ser seleccionado entre el grupo constituido por el zafiro, ZnO, 6H-SiC, LiAlO₂, LiGaO₂, MgAl₂O₄.

[0033] El dieléctrico es de preferencia del tipo Si_xN_y, particularmente Si₃N₄. Se cita igualmente el SiO₂, pero otros dieléctricos bien conocidos podrían ser utilizados. Se realiza el depósito del dieléctrico en la cámara de crecimiento del nitruro de galio a partir de silano y de amoniaco inmediatamente después del depósito de nitruro de galio.

[0034] El grabado del dieléctrico es particularmente realizado por fotolitografía.

[0035] Se definen aberturas puntuales o en forma de bandas en la capa de nitruro de silicio exponiendo así sobre una unidad micrométrica la superficie de nitruro de galio. Las aberturas son de preferencia polígonos regulares, particularmente de forma hexagonal. Ventajosamente, las aberturas puntuales se inscriben en un círculo de radio inferior a 10 micrómetros, mientras que las aberturas en forma de bandas tienen una anchura inferior a 10 micrómetros, estando la longitud de las bandas solo limitada por la dimensión del substrato.

[0036] El espaciado de las aberturas es regular y debe permitir la epitaxis localizada de nitruro de galio y luego el crecimiento anisótropo y lateral.

[0037] En general, la proporción de superficie de substrato o de nitruro de galio liberada con relación a la superficie total del substrato se encuentra comprendida entre un 5 y un 80%, de preferencia entre un 5 y un 50%.

[0038] Se ha encontrado que los átomos de galio no se depositaban sobre el dieléctrico y, en otras palabras, que esta superficie grabada de dieléctrico permitía la concentración de los átomos de galio sobre las aberturas.

[0039] El substrato se recupera seguidamente por epitaxis en EPVOM. Se desarrollan unidades o islotes regulares. El examen en microscopía electrónica de alta resolución muestra que la densidad de dislocaciones de GaN en las unidades o islotes regulares, que ha crecido por consiguiente sin tensiones de heteroepitaxis, es muy inferior, en el caso de la tercera variante, a la existente en la primera capa de GaN. Así, el crecimiento de GaN, que se realiza lateralmente según las direcciones [10-10], sobre una superficie de dieléctrico por consiguiente sin estar en relación epitaxial con el substrato de zafiro, conduce a una calidad cristalina bastante mejor de GaN que los procedimientos habituales. Después de la obtención de una red de unidades regulares, el crecimiento puede ser continuado, bien sea en EPVOM o en HVPE. El mismo se realiza lateralmente, hasta la coalescencia de los islotes. Estas superficies resultantes de la coalescencia de islotes presentan una calidad cristalina superior a las capas heteroepitaxiadas sobre zafiro.

[0040] La originalidad del procedimiento consiste por consiguiente en utilizar la anisotropía de crecimiento para inducir un crecimiento lateral que va hasta la coalescencia y obtener así una capa continua de GaN, sin tensiones. El crecimiento lateral se realiza a partir de unidades o islotes de nitruro de galio presentando densidades de defectos reducidas, siendo las indicadas unidades obtenidas por epitaxis localizada.

[0041] Según una variante, la recuperación en epitaxis se realiza mediante nitruro de galio no dopado.

[0042] Según otra variante, la recuperación en epitaxis se realiza mediante nitruro de galio dopado con un dopante seleccionado entre el grupo constituido por magnesio, zinc, cadmio, berilio, calcio, carbono, particularmente con magnesio. Se ha encontrado en efecto que el dopado de nitruro de galio por un agente dopante, particularmente el magnesio, modificaba el modo de crecimiento de GaN y conducía a un aumento relativo de la velocidad de crecimiento según las direcciones <10-11> con relación a la velocidad de crecimiento según la dirección [0001]. De preferencia, la relación dopante/Ga en moles es superior a 0 e inferior o igual a 1, ventajosamente inferior a 0,2.

[0043] Según otra variante ventajosa la recuperación en epitaxis se realiza en dos fases.

[0044] En primer lugar, el depósito sobre el dieléctrico grabado o con un espesor del orden del ángstrom, se realiza mediante nitruro de galio no dopado en condiciones de anisotropía de crecimiento vertical y luego se continua el depósito de nitruro de galio en presencia de un dopante para favorecer el crecimiento lateral que conduce a la coalescencia de las unidades.

[0045] La invención se refiere igualmente a las capas epitaxiales de nitruro de galio, caracterizadas porque son susceptibles de ser obtenidas por el procedimiento indicado anteriormente. Ventajosamente, estas capas presentan una densidad de defectos inferior a las obtenidas en la técnica anterior, particularmente inferior a aproximadamente 10^9 cm^{-2} .

[0046] De preferencia, la capa epitaxial presenta un espesor comprendido entre 1 y 1000 micrómetros y eventualmente porque está auto-soportada después de la separación del sustrato.

[0047] La invención encuentra una aplicación particularmente interesante en la realización de diodos láser provistos de una capa epitaxial de nitruro de galio descrita anteriormente.

[0048] Se describirán ahora varios modos de realizaciones del procedimiento según la invención en relación con las figuras 1 a 8 y los ejemplos.

- La figura 1 es una vista esquemática en sección transversal de una capa de nitruro de galio según la invención.
- La figura 2 es una fotografía que muestra unidades piramidales regulares formadas en la epitaxis localizada mediante nitruro de galio no dopado, cuando las aberturas en el dieléctrico son puntuales.
- La figura 3 es una vista en sección perpendicular a la dirección [11-20] de una pirámide hexagonal truncada, localizada de nitruro de galio.
- La figura 4 muestra la variación de los valores en μm W_T , W_B y H , en función del tiempo de crecimiento en mn. W_T , W_B y H están definidos en la Figura 3.
- La figura 5 muestra la variación de las velocidades de crecimiento normalizadas al flujo molar de TMGA en la direcciones [0001] y <10-11> en función de la relación molar Mg/Ga en fase vapor.
- La figura 6 es una fotografía de las pirámides observadas obtenidas por recuperación en epitaxis localizada con GaN dopado por magnesio. La figura 6 muestra el efecto ventajoso del dopante Magnesio sobre el modo de crecimiento de GaN en que permite obtener mucho más rápidamente la coalescencia de las unidades que conducen a la formación de una capa continua de nitruro de galio sin tensión relacionada con la epitaxis.
- La figura 7 es una fotografía de las pirámides obtenidas en curso de crecimiento según el ejemplo 5 en microscopía electrónica en transmisión.
- La figura 8 es una fotografía de las pirámides obtenidas en curso de crecimiento según el ejemplo 5 en microscopía electrónica de exploración.

Ejemplo 1 : Depósito de una capa de nitruro de galio no dopado

[0049] Se utilizó un reactor vertical apropiado que opera a presión atmosférica para la epitaxis en Fase Vapor por Pirolisis de Organometálicos. Sobre un sustrato de zafiro (0001) 1 de 200 μm de espesor se depositó por epitaxis una fina capa de nitruro de galio 2 de 2 μm de espesor, en Fase Vapor por Pirolisis de Organometálicos a 1080°C. La fuente de galio fue el Trimetilgalio (TMGa) y la fuente de nitrógeno fue el amoníaco. Un método de este tipo se describe en numerosos documentos.

[0050] Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

[0051] El vehículo gaseoso fue una mezcla de H_2 y N_2 en proporciones iguales (4sl/mn). El amoníaco se introdujo por un conducto separado (2sl/mn).

[0052] Después del crecimiento de la primera epicapa de nitruro de galio, se depositó una fina capa de una película 3 de nitruro de silicio como máscara para el crecimiento selectivo ulterior de nitruro de galio utilizando para ello SiH_4 y NH_3 a un caudal de 50 sccm y 2 slm, respectivamente.

[0053] Las observaciones al microscopio de transmisión de electrones en cortes transversales muestran que la máscara obtenida forma una capa continua amorfa que tiene un espesor de aproximadamente 2 nm. Como la estequiometría de esta película no ha sido medida se utilizará en lo que sigue de esta exposición el término SiN. Parece no obstante que la estequiometría corresponde al término Si_3N_4 . Aunque extremadamente fina, esta capa de SiN ha mostrado ser una máscara perfectamente selectiva. El grabado por fotolitografía y ataque iónico reactivo se realiza entonces para separar aberturas hexagonales 4 circunscritas por un círculo 10 μm de diámetro. La distancia entre los centros de dos aberturas próximas en la máscara es de 15 μm . La recuperación en epitaxis sobre las zonas 5 de nitruro de galio expuestas para depositar el nitruro de galio se realizó sobre las muestras grabadas en condiciones similares a las utilizadas para el crecimiento estándar de nitruro de galio a excepción del caudal de TMGa. Este se fijó en un valor más bajo (típicamente 16 $\mu\text{Moles/mn}$ para los ensayos con el nitruro de galio no dopado) con el fin de evitar las velocidades de crecimiento elevadas resultantes de la recogida muy eficaz hacia las zonas 5 de los átomos de galio que encuentran la superficie de la máscara. La epitaxis localizada revela una velocidad de crecimiento de nitruro de galio 6 en la dirección [0001] V_c prácticamente proporcional al espacio entre dos aberturas.

[0054] Además, ninguna reacción se ha observado sobre SiN incluso para espacios importantes. Por consiguiente se ha concluido que la nucleación y el crecimiento de GaN se realiza selectivamente en las aberturas 5. Por consiguiente las superficies ocultas se comportan como concentradores que dirigen los átomos hacia las aberturas.

[0055] Las velocidades de crecimiento se midieron bien sea in situ por reflectometría láser, o seguidamente por medición en Microscopía Electrónica de Exploración (MEB) sobre las vistas por encima o de las secciones.

[0056] La figura 2 es una fotografía realizada en MEB que muestra el desarrollo de las pirámides.

[0057] La Figura 3 es una vista en sección perpendicular a la dirección [11-20] de una pirámide hexagonal localizada de nitrato de galio, truncada. W_T , W_B y H son función del tiempo t . θ_R es el ángulo entre (0001) y (10-11) que delimita los planos. W_{B0} es el ancho de las aberturas en la máscara SiN.

[0058] La figura 4 muestra la variación de los valores W_T , W_B y H en μm en función del tiempo de crecimiento en mn. A partir de las regresiones lineales por los puntos experimentales, se obtuvieron los resultados siguientes:

$$\begin{aligned} V_R &= 2,1 \mu\text{m/h} \text{ (velocidad lateral según la dirección [10-11])}, \\ V_C &= 13 \mu\text{m/h} \text{ (velocidad según la dirección [0001])}, \\ W_{B0} &= 7,6 \mu\text{m}, \\ \theta_R &= 62,1^\circ. \end{aligned}$$

[0059] Cuando $W_t = 0$ en t_0 (la pirámide presenta una cima de anchura nula), la altura H varía a una velocidad más baja dada por la fórmula $V_R/\cos(\theta_R)$.

[0060] Se apreciará que V_C es extremadamente elevada en comparación con la velocidad de $1 \mu\text{m/h}$ medida para una epitaxis estándar sobre un sustrato (0001) que utiliza la misma composición de la fase vapor. Por este motivo la relación V_R/V_C es solamente de 0,15 aproximadamente.

Ejemplo 2: Depósito de una capa de nitrato de galio con adición de magnesio en la fase gaseosa

[0061] El ensayo del ejemplo 1 fue reproducido a excepción del hecho de que se introdujeron $2,8 \mu\text{Moles/mn}$ de $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$ en fase vapor. Las condiciones utilizadas fueron: tiempo de crecimiento 30mn, temperatura de crecimiento 1080°C , TMGa $16 \mu\text{Moles/mn}$, N_2 , H_2 y NH_3 2sl/mn para cada uno.

[0062] La figura 6 muestra que la presencia de magnesio aumenta la relación V_R/V_C bastante más allá del umbral $\cos(\theta_R)$ y por consiguiente la faceta superior (0001) se ensancha. La selectividad del crecimiento no está afectada por la presencia de $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$ pero la anisotropía de crecimiento se modifica ventajosamente.

Ejemplo 3: Influencia de la relación molar Mg/Ga

[0063] La figura 5 muestra la variación de las velocidades de crecimiento normalizadas al flujo molar de TMGA en las direcciones [0001] y [10-11] en función de la relación molar Mg/Ga en fase vapor.

[0064] En la práctica, se ha seleccionado mantener un flujo constante de $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$ y modificar la cantidad de TMGA. Ello permite asegurarse que la concentración de Mg disponible en la superficie de los islotes de crecimiento sea idéntica para todas las muestras.

[0065] Debido a que el crecimiento está linealmente controlado por la cantidad de galio proporcionada, se normalizan las velocidades de crecimiento para compararlas.

[0066] V_C^N disminuye rápidamente de 0,8 a $0,1 \mu\text{m/h}/\mu\text{Moles}$, mientras que V_R^N aumenta de 0,16 a $0,4 \mu\text{m/h}/\mu\text{Moles}$ cuando la relación molar Mg/Ga varía de 0 a 0,17. La línea de trazo interrumpido es la curva de la relación V_R/V_C obtenida por extrapolación. La ordenada de la derecha es V_R/V_C .

[0067] Esta curva muestra que la incorporación de Mg permite un control cómodo de la estructura piramidal modificando la anisotropía de crecimiento. Eso sugiere que Mg actúa como un surfactante que favorece la adsorción de galio sobre las superficies {10 11} pero a la inversa impidiéndolo sobre las superficies (0001).

Ejemplo 4: Depósito de una capa de nitrato de galio en dos fases

[0068] En la primera fase, el procedimiento según la invención se realiza por recuperación en epitaxis en condiciones operativas comparables con las del ejemplo 1.

[0069] Una máscara de SiN se depositó sobre una capa de GaN previamente depositada de forma epitáctica en un reactor apropiado sobre un sustrato de cristalización tal como el zafiro. Se realizaron seguidamente aberturas lineales de un ancho de 5 μm espaciadas por 5 μm en la máscara para separar las zonas de la capa subyacente. Las aberturas lineales se orientaron ventajosamente en la dirección [10-10] de GaN aunque la variante del procedimiento descrita en este ejemplo pueda ser realizada a término para otras orientaciones de las aberturas lineales particularmente según [11-20] de GaN.

[0070] La recuperación por epitaxis en las zonas liberadas se realizó mediante GaN no dopado intencionadamente en condiciones operativas tales que la velocidad de crecimiento según la dirección [0001] de las unidades de GaN exceda suficientemente la velocidad de crecimiento según la dirección normal a los flancos inclinados de las indicadas unidades. En tales condiciones, la anisotropía del crecimiento conduce a la desaparición de la faceta (0001). La primera fase de realización del procedimiento se termina cuando la desaparición de la faceta (0001) de la unidad de GaN está asegurada. Al final de la primera fase, las unidades de GaN han tomado la forma de banda cuya sección es triangular. Sin embargo es posible continuar con la primera fase hasta la coalescencia de las unidades de GaN para cubrir completamente la máscara. En este caso la sección de las unidades de GaN que han coalescido es una línea en zigzag.

[0071] La segunda fase consiste en la recuperación en epitaxis mediante GaN dopado, particularmente por Magnesio según el ejemplo 2 ó 3, sobre las unidades de GaN creadas en la primera fase. Bajo el efecto de la introducción del dopante, la anisotropía de crecimiento es favorable para hacer planas las unidades de GaN. La faceta C reaparece en la cima de cada una de las unidades de GaN obtenidas en la primera fase. Durante esta segunda fase, las unidades de GaN dopadas se desarrollan con una expansión de la faceta C y por el contrario una disminución de la superficie de los flancos. La segunda fase del procedimiento según el ejemplo toma fin cuando los flancos han desaparecido, siendo entonces la superficie superior del depósito formado por las unidades coalescidas de GaN dopado plana.

[0072] La realización del procedimiento según la invención en dos fases como se ha descrito anteriormente conduce por una parte a la obtención de capa de GaN plana, pudiendo por consiguiente servir de sustrato GaN para el depósito ulterior, por recuperación de epitaxis, de estructura de dispositivos, particularmente de estructura de diodo láser, pero conduce por otra parte a una mejora muy ventajosa de la calidad cristalina de dicho sustrato. En efecto, las líneas de defectos cristalino de la capa de GaN subyacente se propagan, por la abertura realizada en la máscara, verticalmente en la unidad de GaN no dopada creada en la primera fase. Pero sucede que estas líneas de defectos se curvan durante la segunda fase consagrada al depósito de las unidades de GaN dopado. De ello se deducen líneas de defectos que se propagan en direcciones paralelas a la superficie de la capa de GaN ocultado.

[0073] Debido a la modificación de la dirección de propagación de los defectos, la superficie superior formada por la coalescencia de las unidades de GaN está casi exenta de defectos emergentes en ámbitos compatibles con el tamaño de los dispositivos electrónicos tal como los diodos láser de GaN.

Ejemplo 5: Depósito de una capa de nitruro de galio directamente sobre un sustrato ocultado por un dieléctrico

[0074] En este ejemplo, se ilustra el método según la invención que permite obtener la formación espontánea de las unidades o islotes de nitruro de galio sobre un sustrato por un tratamiento que consiste en recubrir el sustrato por una película de dieléctrico, particularmente de nitruro de silicio, cuyo espesor es del orden del angström. Este método permite ventajosamente evitar el recurso al grabado ex-situ de la máscara mediante técnicas pesadas tales como la fotolitografía y ataque químico.

[0075] Se utiliza un reactor de crecimiento epitaxial apropiado para la epitaxis en fase vapor por pirólisis de organometálicos. Explícitamente, un sustrato, particularmente de zafiro (0001) previamente preparado químicamente por desengrasado y decapado en una solución ácida H_2SO_4 : H_3PO_4 , en una relación de 3:1 se llevó a una temperatura de aproximadamente 1050-1080°C para ser nitrurado por exposición a un flujo de NH_3 durante aproximadamente 10 minutos. Después de esta etapa de nitruración, se forma sobre la superficie del sustrato una película muy fina de nitruro de silicio, obteniéndose la película por reacción a una temperatura de 1080°C entre NH_3 y silano SiH_4 durante un tiempo lo suficientemente corto para limitar el espesor de la película al de un plano atómico.

[0076] Las condiciones operativas fueron las siguientes:

[0077] El vehículo gaseoso es una mezcla de nitrógeno y de hidrógeno en proporciones iguales (4 sl/mn). El amoníaco se introdujo con un caudal de 2 sl/mn mientras que el silano, en forma diluida a 50 ppm en hidrógeno, se introdujo con un caudal de 50 scc/mn. En estas condiciones, el tiempo de duración típico de reacción entre NH_3 y SiH_4 fue del orden de los 30 segundos.

[0078] Las etapas sucesivas fueron seguidas por reflectometría láser (LR) y Microscopía Electrónica por Transmisión (TEM).

[0079] Después de la terminación de la formación de la capa de dieléctrico, se depositó una capa de nitruro de galio continua y con un espesor de 20 a 30 nm sobre la película de dieléctrico. El depósito de la capa de GaN se realizó a baja temperatura del orden de los 600°C.

[0080] Después de la terminación del depósito de la capa de GaN, se procedió a un recocido a temperatura elevada del orden de los 1080°C de la capa de GaN. Bajo el efecto conjunto de la elevación de la temperatura, de la presencia en el vehículo gaseoso de una cantidad de hidrógeno suficiente y de la presencia de la película muy fina de dieléctrico bajo la capa de GaN, la morfología de la indicada capa de GaN experimentó una profunda modificación resultante de una cristalización en fase sólida por transporte de masa. Cuando la temperatura se aproxima a los 1060°C, se aprecia que la reflectividad de la capa tampón disminuye de repente. La capa tampón inicialmente continua se convirtió entonces en una capa discontinua formada por islotes de nitruro de galio.

[0081] Al final de este proceso espontáneo e in-situ de recrystalización, se obtuvieron unidades o islotes de GaN de muy buena calidad cristalina y conservando una relación de epitaxis con el sustrato gracias al espesor muy bajo de la capa de dieléctrico. Las unidades o islotes de GaN están aislados los unos de los otros por zonas o la capa de dieléctrico se pone al descubierto. Las alturas características de los islotes fueron del orden de los 2400 angströms. La observación obtenida con un microscopio electrónico en transmisión mostró que los islotes tienden a tomar la forma de pirámides truncadas (figura 7).

[0082] La figura 8 es una imagen al microscopio electrónico de exploración de una muestra obtenida en condiciones operativas modificadas con el fin de aumentar las dimensiones de los islotes hasta valores micrométricos comparables con las de los islotes o unidades obtenidas en las aberturas de una máscara (véase ejemplo 1) realizadas ex-situ por fotolitografía.

[0083] En la recuperación ulterior en epitaxis mediante nitruro de galio sobre la superficie de una muestra, las zonas del dieléctrico donde la capa del dieléctrico se pone al descubierto funcionarán como una máscara de la figura 1 y las unidades o islotes de GaN así espontáneamente formados son los análogos de las unidades de GaN (véase figura 1 o figura 2) localizados en las aberturas (véase figura 1) realizadas ex-situ en la máscara (véase figura 1). Explícitamente, las unidades o islotes de GaN se desarrollarán por crecimiento lateral y vertical.

[0084] Capas de GaN han sido así obtenidas por coalescencia de las unidades de GaN que presentan una densidad de defectos del orden de 10^8 cm^{-2} , o sea inferior a dos órdenes de magnitud a la densidad de defectos presentes en las capas de nitruro de galio elaboradas según los métodos convencionales.

[0085] Así, en las variantes del procedimiento descritas en los ejemplos anteriores, particularmente el ejemplo 4 que describe una variante en dos fases, el recurso al procedimiento ex-situ de grabado de aberturas en una máscara puede ser ventajosamente evitado y sustituido por la formación espontánea in-situ, descrita anteriormente, de islotes o unidades de GaN, no siendo el control de su geometría y dispersión un pre-requisito para la obtención de la mejora de la calidad de las capas de GaN formadas por este procedimiento.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de realización de una capa de GaN sobre un substrato oculto por un dieléctrico, **caracterizado porque** se realizan las etapas de epitaxis en fase vapor por pirólisis de organometálicos siguientes:

- 5 (i) nitruración del substrato a una temperatura de 1050-1080°C por exposición a un flujo de NH₃ durante aproximadamente 10 minutos,
- (ii) formación sobre la superficie del substrato de una película dieléctrica de nitruro de silicio del orden del angström, por reacción a una temperatura de 1080°C entre NH₃ y silano SiH₄ introducidos en la
- 10 (iii) depósito de una capa de nitruro de galio continua, con un espesor de 20 a 30 nm sobre la película de dieléctrico, a baja temperatura del orden de los 600°C,
- (iv) recocido a temperatura elevada del orden de los 1080°C de la capa de GaN así formada y hasta la formación espontánea de unidades o islotes de GaN,
- 15 (v) recuperación por epitaxis mediante nitruro de galio sobre las unidades o islotes de GaN que se desarrollan por crecimiento lateral y vertical.

20

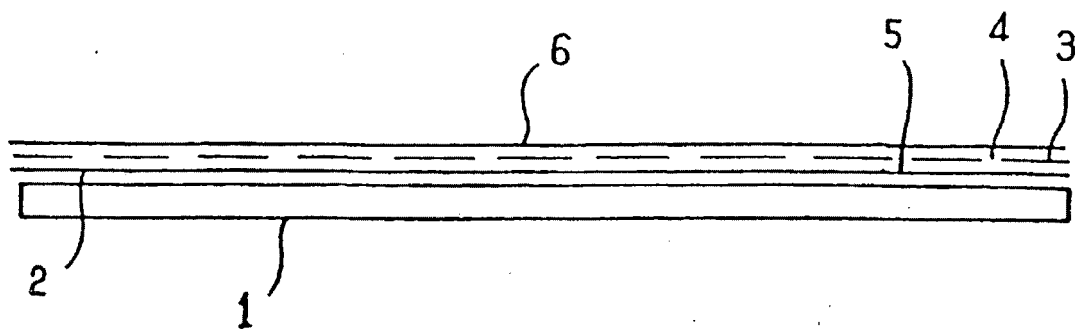


FIG. 1

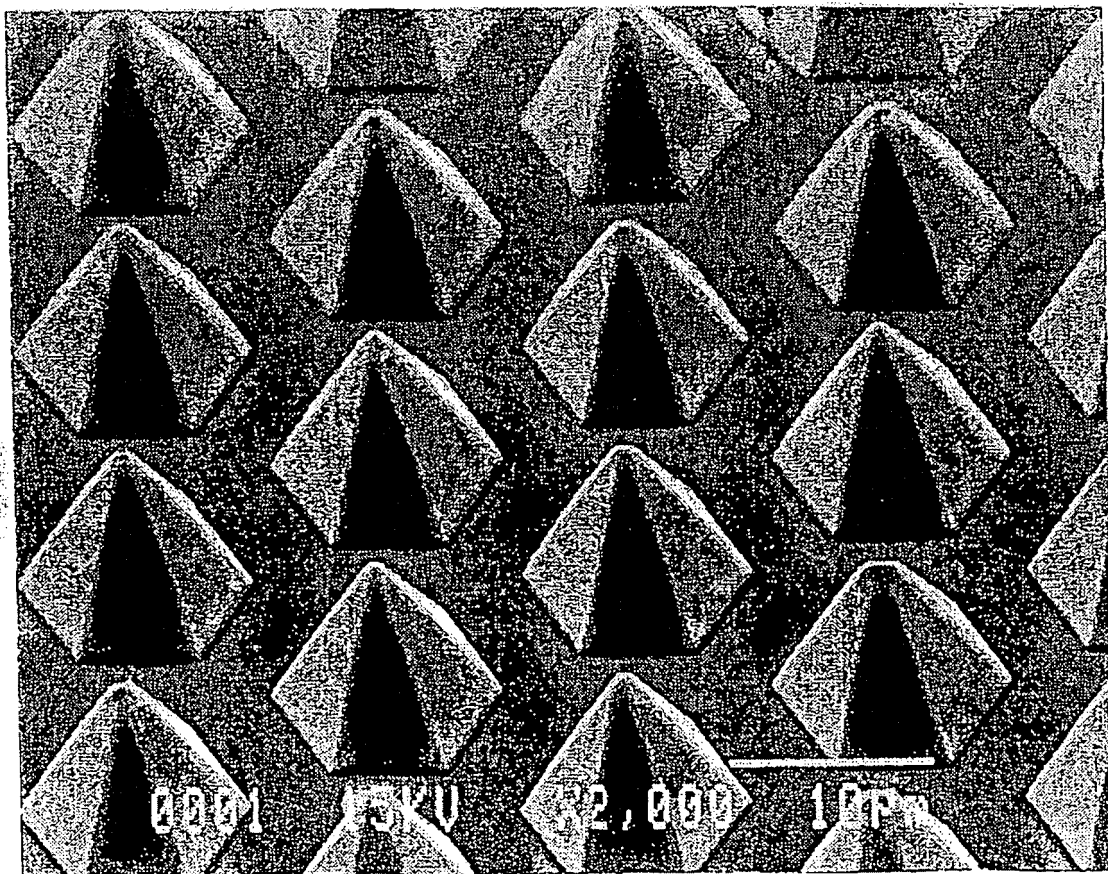


Figura 2

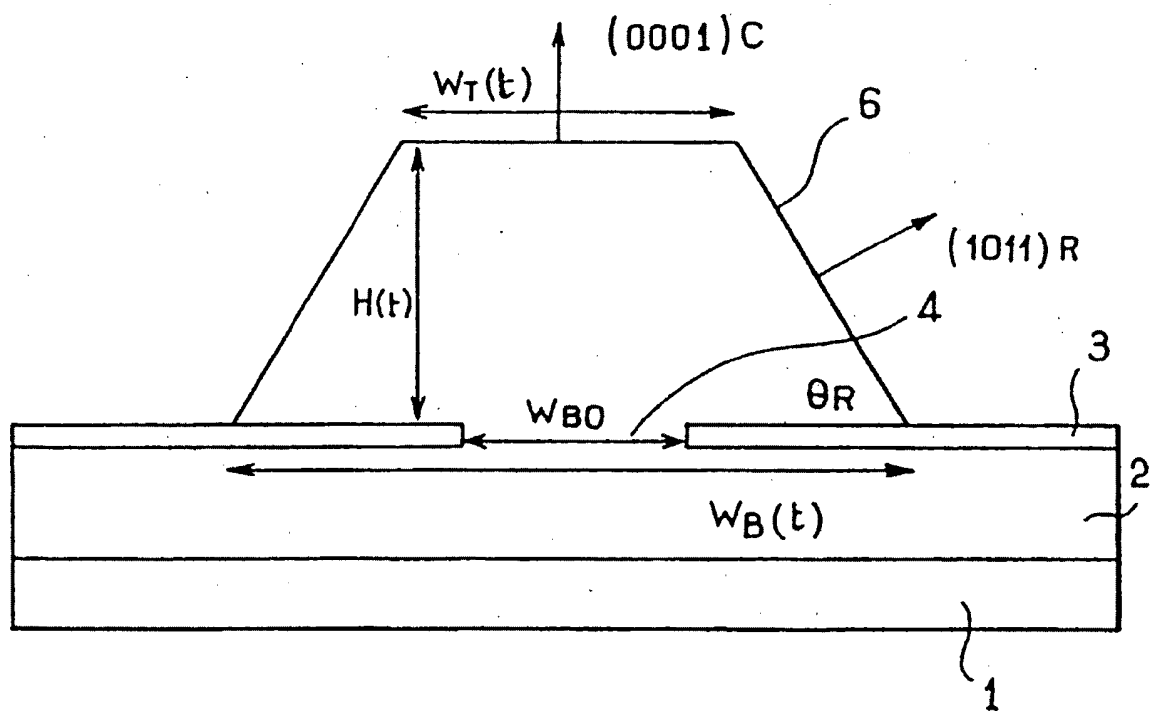
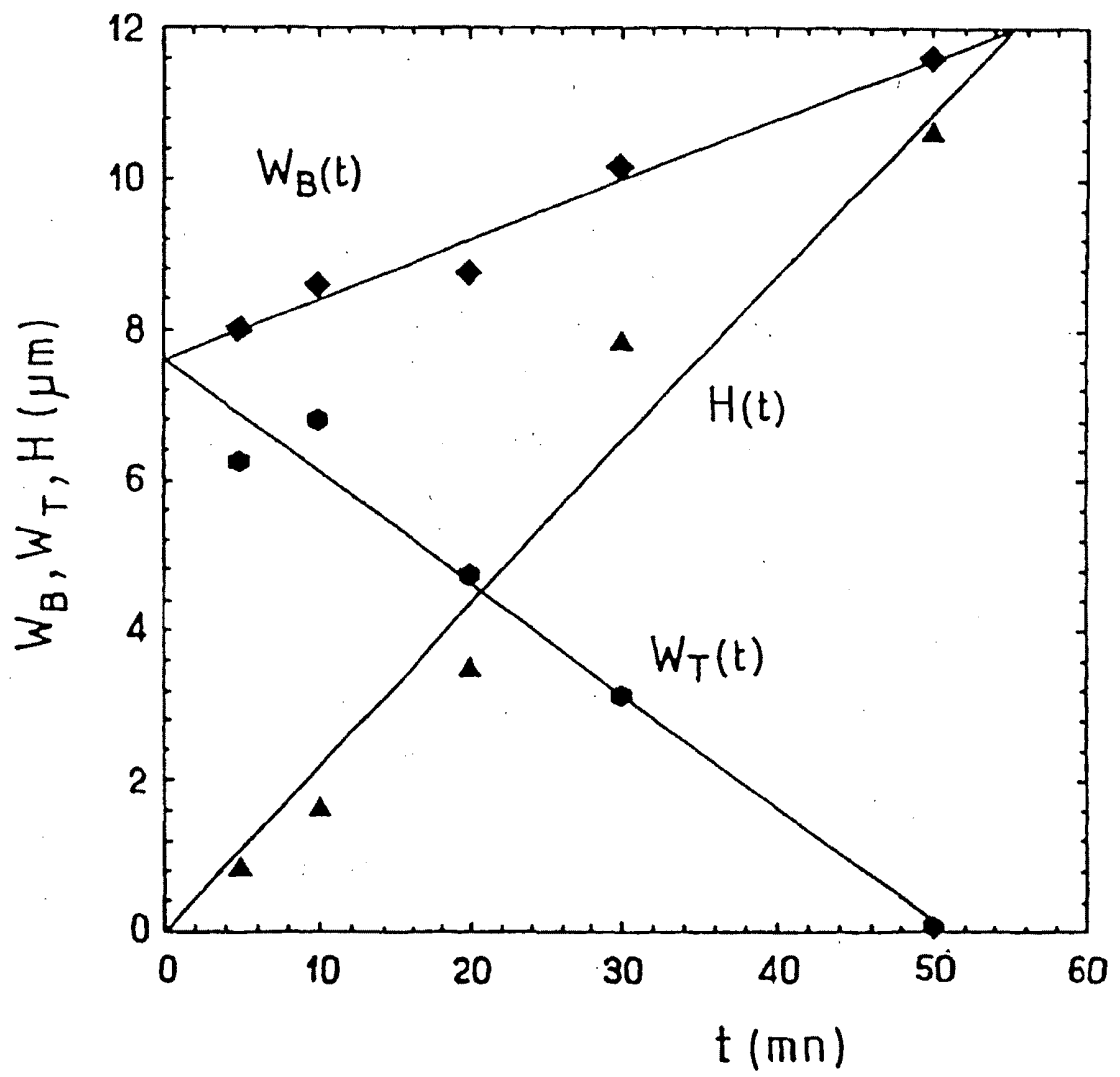


FIG. 3

FIG. 4

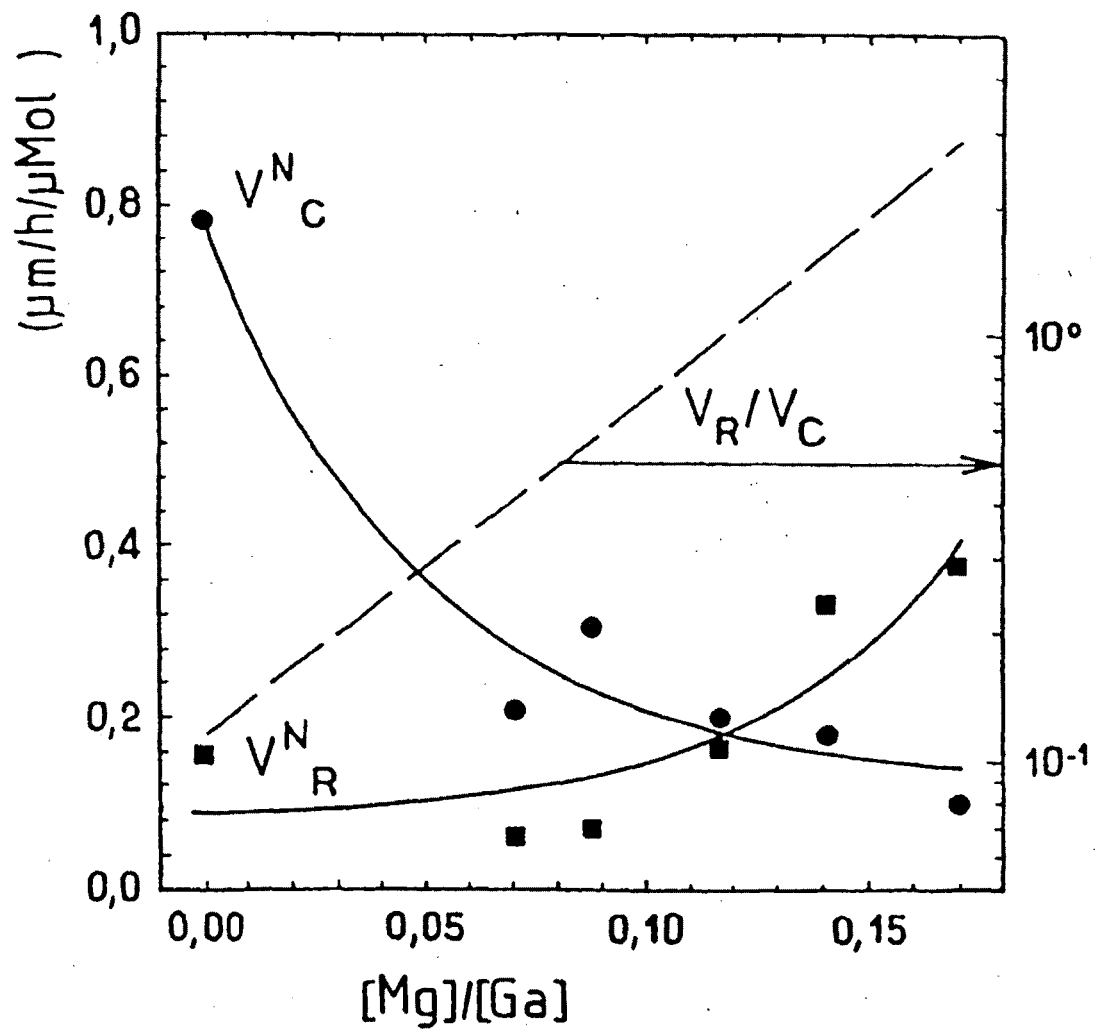


FIG.5

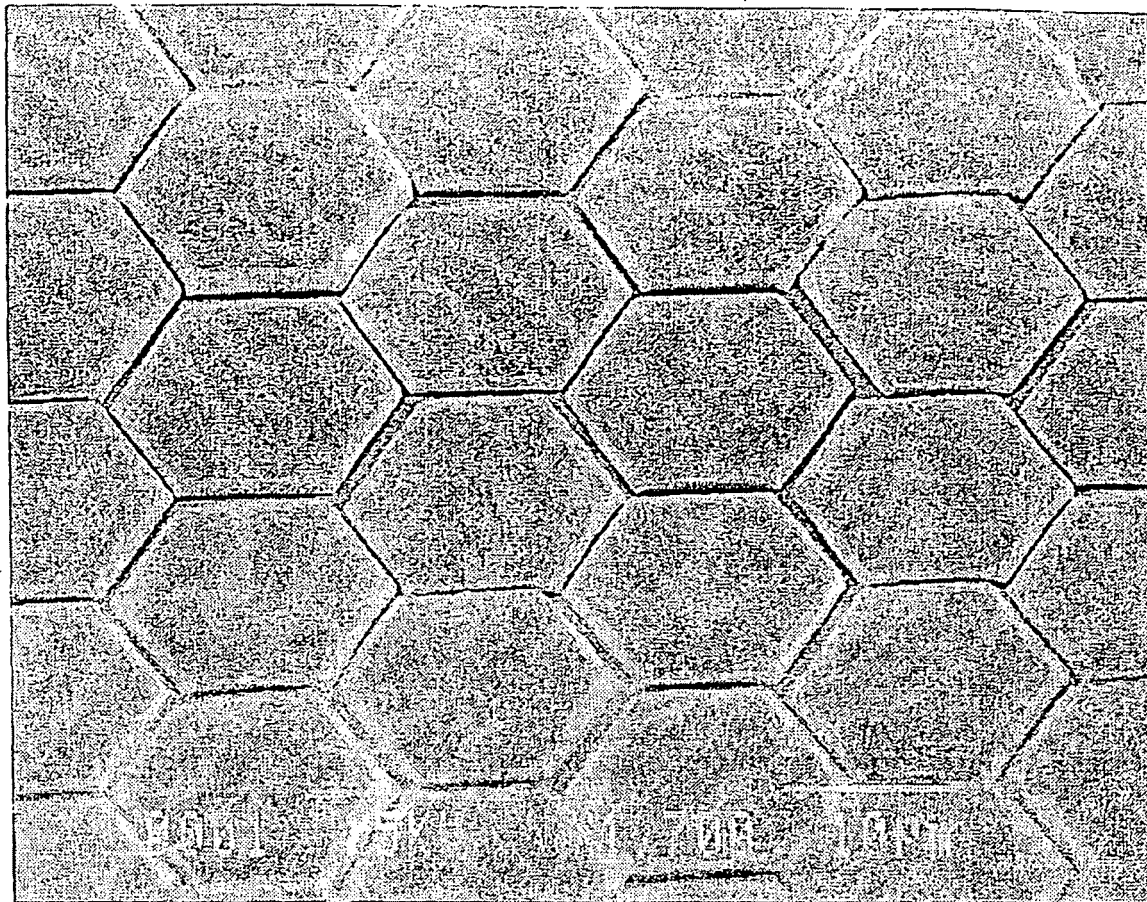


Figura 6

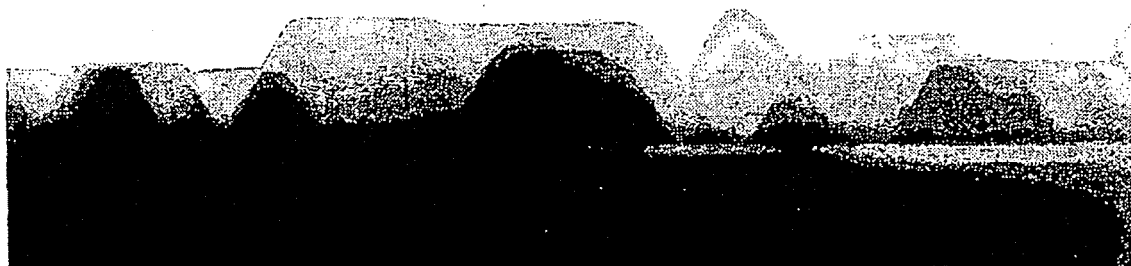


Figura 7

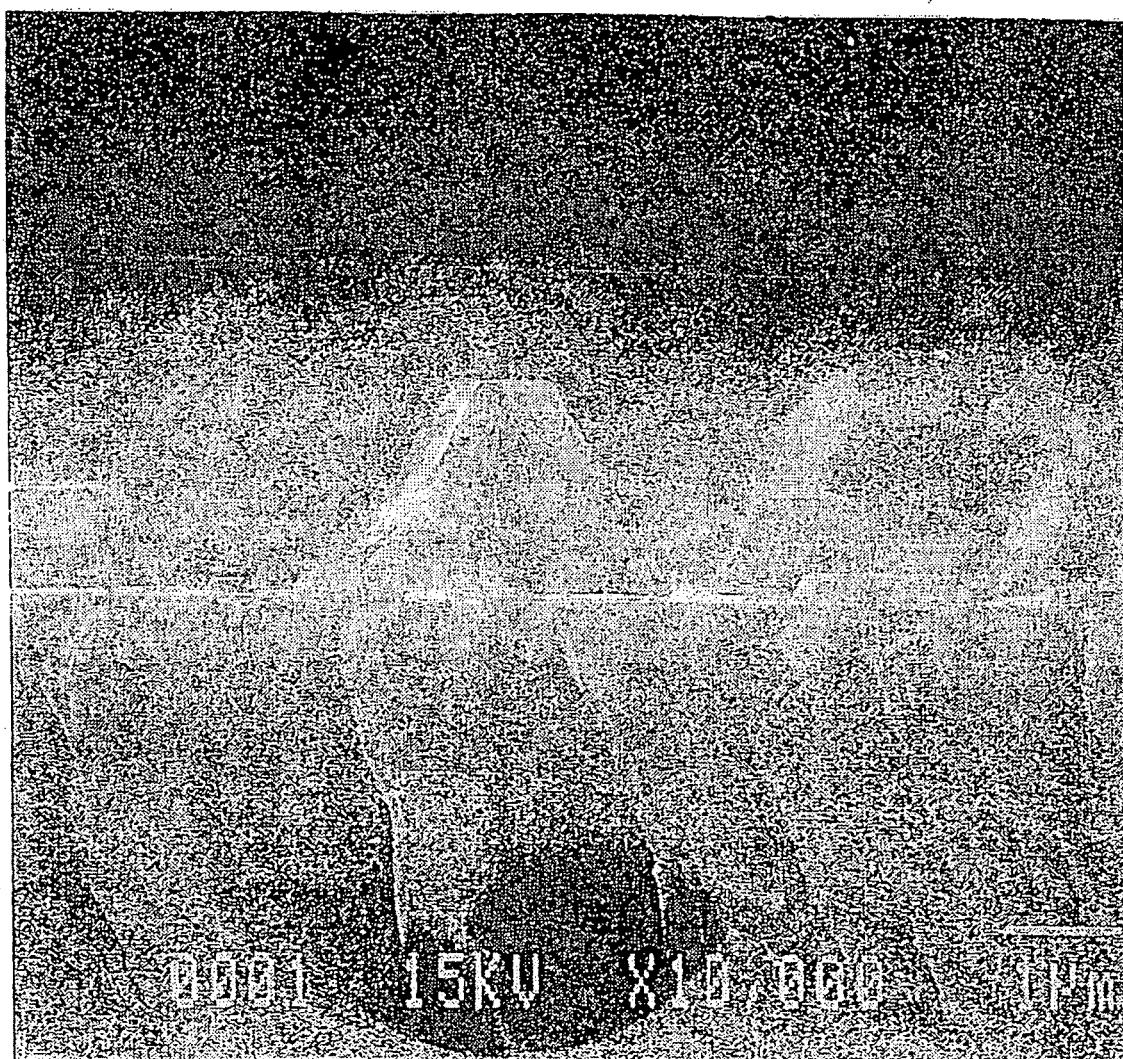


Figura 8