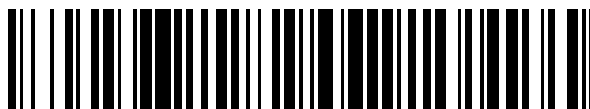


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 818**

51 Int. Cl.:

H01L 33/00 (2010.01)
C30B 25/00 (2006.01)
C30B 25/02 (2006.01)
C30B 25/04 (2006.01)
C30B 25/18 (2006.01)
C30B 29/40 (2006.01)
C30B 29/48 (2006.01)
C30B 29/36 (2006.01)
C30B 29/16 (2006.01)
C30B 29/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.01.2008 PCT/GB2008/050032**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2008 WO08087452**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2008 E 08702115 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 2104754**

54 Título: **Preparación de material semiconductor de cristal individual usando una plantilla nanoestructural**

30 Prioridad:

19.01.2007 GB 0701069
30.04.2007 GB 0708282

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2020

73 Titular/es:

NANOGEN LIMITED (100.0%)
5-6 Northumberland Buildings Queen Square
Bath BA1 2JE, GB

72 Inventor/es:

WANG, WANG NANG

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 744 818 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Preparación de material semiconductor de cristal individual usando una plantilla nanoestructural

La presente invención se refiere a procedimientos para producir un material semiconductor de cristal individual y crear nanoestructuras de semiconductor. GaN de banda prohibida ancha y materiales relacionados son reconocidos por encontrarse entre los semiconductores compuestos más atractivos para usar en una variedad de dispositivos. Se adaptan para dispositivos optoelectrónicos y microelectrónicos que operan en un amplio campo espectral, desde visible hasta ultravioleta y en el área de aplicaciones de alta temperatura/alta potencia. Las ventajas principales de los semiconductores de nitruro en comparación con otros semiconductores de banda prohibida ancha es su propensión baja a degradarse a alta temperatura y alta potencia cuando se usa para dispositivos ópticos y microelectrónicos. Entretanto, se espera que los efectos de confinamiento cuántico en dimensionalidad baja (es decir, en hilos y puntos cuánticos) se vuelvan una de las tecnologías más importantes para mejorar el desempeño de un dispositivo óptico. La fabricación de una variedad de estructuras de dimensionalidad baja en nitruros II-V ha sido emprendida usando procedimientos tales como decapado, re-cultivo, sobre-cultivo sobre áreas seleccionadas, cultivo sobre sustratos inclinados, proceso de auto-organización, etc.

A pesar de los avances tecnológicos de los últimos años, uno de los obstáculos claves que impiden más desarrollos en dispositivos de GaN es la falta de sustratos de GaN autónomos de alta calidad y comercialmente disponibles a bajo coste. Sustratos alternativos tales como zafiro y SiC se emplean comúnmente en dispositivos a base de nitruro. Como resultado de un desajuste de rejilla y grandes diferencias en los coeficientes de expansión térmica entre la película depositada y el sustrato (heteroepitaxia), ocurre una densidad muy alta (10^9 a 10^{10} cm⁻²) de dislocaciones de propagación y doblado / agrietamiento grave de la oblea, inducidas por un esfuerzo residual no deseado, en las capas de nitruro cultivadas. Estos factores pueden afectar significativamente el desempeño de la vida útil de los dispositivos optoelectrónicos y microelectrónicos a base de nitruro.

La técnica de sobre-cultivo lateral epitaxial (llamada ELOG y sus modificaciones: sobre-cultivo lateral epitaxial iniciado facetario (FIELO) y Pendeco (del latín colgar o estar suspendido)) es la estrategia más ampliamente usada que se emplea para suprimir el doblado y una fracción significativa de las dislocaciones de propagación en el material. Se ha mostrado que las tiras de óxido (o de metal) que crecen excesivamente de modo lateral, que han sido depositadas en películas de GaN cultivadas inicialmente logran reducción de alrededor de dos órdenes de magnitud en la densidad de dislocación, reduciéndola al nivel de 10^7 cm⁻². Sin embargo, el material con baja densidad de defecto ocurre solamente en la región seccional localizada en el frente de coalescencia y representa sólo aproximadamente una quinta parte del área total de superficie de la oblea. En la región de sobre-cultivo se encuentra presente tanto una gran inclinación de frente de coalescencia, como también una gran tensión de tracción.

GaN autónomo de baja densidad de defecto es actualmente uno de los materiales de elección para lograr la especificación deseada para dispositivos optoelectrónicos y microelectrónicos. Epitaxia en volumen (fusión o sublimación y en fase de vapor de hidruro (HVPE) son dos de las técnicas principales para cultivar GaN de cultivo autónomo y baja densidad de defecto. Las técnicas de cultivo de GaN en volumen que operan a una presión muy alta de ~15 kbar han sido exitosas en el cultivo de un material con baja densidad de dislocación ($<10^7$ cm⁻²). Desafortunadamente, esta tecnología sufre de una baja velocidad de cultivo y se limita a sustratos de pequeño diámetro, haciéndolos muy costosos y anti-económicos para la manufactura comercial. La vida útil récord del láser de nitruro de 15000 horas con operación CW al nivel de potencia de 30 mW ha sido demostrado recientemente por Nichia Chemicals Inc., usando el sustrato cultivado por HVPE. HVPE es claramente una de las técnicas más prometedoras disponibles para proporcionar GaN con baja densidad de defecto y sustratos de GaN autónomos comerciales de diámetro grande.

HVPE es un procedimiento de pared caliente a base de equilibrio reversible con varias ventajas: (1) alta velocidad de cultivo hasta de aproximadamente 100 µm/hora, más de 100 veces más rápido que aquella de la deposición con procedimientos de vapor químico metalorgánico (MOCVD) y epitaxia con haz molecular (MBE); (2) bajos costes de corrida; (3) la aniquilación mutua de dislocaciones mixtas reduce las densidades de defecto en GaN grueso. Sin embargo, la técnica de HVPE todavía tiene los mismos problemas inherentes debido a su cultivo sobre sustratos ajenos. Por lo tanto, el cultivo de GaN grueso usando HVPE en general tiene que superar dos problemas críticos; en primer lugar, reducir el doblado y el agrietamiento de películas gruesas iniciales de GaN (30-100 µm) sobre sustratos ajenos y, en segundo lugar, minimizar la densidad de defecto de GaN.

Debido al uso de sustratos ajenos, el agrietamiento de una película gruesa de GaN depende de las condiciones de cultivo y enfriamiento. El grosor crítico para la aparición de grietas en GaN puede mejorarse desde un valor típico de 10-15 µm para GaN cultivado convencionalmente mediante HVPE directamente sobre sustratos de zafiro, a capas de 40-80 µm de grosor libres de grietas mediante el uso de capas amortiguadoras de AlN colocadas por pulverización de manera reactiva, o empleando capas amortiguadoras de ZnO. Sin embargo, este grosor no es suficiente para un manejo seguro durante la separación de sustrato. Para seguir reduciendo el agrietamiento en películas más gruesas de GaN en el cultivo inicial, también se han explotado otras técnicas de cultivo tales como ELOG, cultivo sobre sustratos con patrones, recultivo con capas interfaciales de Ga fundido, uso de sustratos mejor adaptados a GaN y el uso de sustratos de zafiro adelgazados y mecánicamente debilitados.

Para reducir la densidad de defecto (principalmente dislocaciones de propagación) y esfuerzo, y para mejorar la morfología de superficie de las películas gruesas de GaN, cultivadas mediante HVPE, han sido empleadas diversas técnicas, por ejemplo, ELOG, cultivadas a presión más baja de reactor cultivadas con capas intermedias de TiN, o fosas de decapado de pirámide inversa profunda sobre o películas debilitadas de Si, GaAs y otros cristales individuales de III-V. Sin embargo, los procedimientos de cultivo usando estas técnicas son tediosos, consumen mucho tiempo y son caros. El GaN producido de esta manera todavía tiene desventajas graves de doblado y esfuerzo residual no deseado.

Diversos procedimientos de deposición con vapor adecuados para cultivar materiales de GaN se describen en las publicaciones US 6,413,627, US 5,980,632, US 6,673,149, US 6,616,757, US 4,574,093 y US 6,657,232. Otras publicaciones que se refieren a tales procedimientos incluyen:

1. Handbook of Crystal Growth [Manual de cultivo de cristales], Vol 3, editado por D.T.J. Hurle, Elsevier Science 1994.

2. R.F. Davis et al., 'Review of Pendeo-Epitaxial Growth and Characterization of Thin Films of GaN and AlGaIn Alloys on 6H-SiC(0001) and Si(111) Substrates' [Análisis de cultivo pendeo-epitaxial y caracterización de películas delgadas de GaN y AlGaIn aleaciones sobre sustratos de 6H-SiC(0001) y Si(111)], MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 6, 14, 1(2001).

3 M. Yoshiawa, A. Kikuchi, M. Mori, N. Fujita y K. Kishino, 'Growth of self-organised GaN nanostructures on Al₂O₃ (0001) by RF-radical source molecular beam epitaxy' [Cultivo de nanoestructuras auto-organizadas de GaN sobre Al₂O₃ (0001) mediante epitaxia de haz molecular de fuente de radical RF], Jpn. J. Appl. Phys., 36, L359 (1997).

4. K. Kusakabe, A. Kikuchi, y K. Kishino, 'Overgrowth of GaN layer on GaN nano-columns by RFmolecular beam epitaxy' [Sobre-cultivo de una capa de GaN sobre nano-columnas de GaN mediante epitaxia de haz molecular de RF], J. Crystl. Growth., 237-239, 988 (2002).

5. J. Su et al, 'Catalytic growth of group III-nitride nanowires and nanostructures by metalorganic chemical vapor deposition' [Cultivo catalítico de nanohilos y nanoestructuras de nitruro del grupo III mediante deposición con vapor químico metalorgánico], Appl. Phys.Lett., 86, 13105 (2005).

6. G. Kipshidze et al, 'Controlled growth of GaN nanowires by pulsed metalorganic chemical vapor deposition' [Cultivo controlado de nanohilos de GaN mediante deposición de vapor químico metalorgánico pulsado], Appl. Phys.Lett., 86, 33104 (2005).

7. H.M. Kim et al, 'Growth and characterization of single-crystal GaN nanorods by hydride vapor phase epitaxy' [Cultivo y caracterización de nanobarras de GaN de cristal individual mediante epitaxia de fase de vapor de hidruro], Appl. Phys. Lett., 81, 2193 (2002).

8. C.C. Mitchell et al., Mass transport in the epitaxial lateral overgrowth of gallium nitride' [Transporte de masa en el sobre-cultivo lateral epitaxial de nitruro de galio], J. Cryst. Growth., 222, 144 (2001).

9. K. Hiramatsu., Epitaxial lateral overgrowth techniques used in group III nitride epitaxy' [Técnicas de sobre-cultivo lateral epitaxial usadas en epitaxia de nitruro del grupo III], J. Phys: Condens. Matter., 13, 6961 (2001).

10. R.P. Strittmatter, 'Development of micro-electromechanical systems in GaN' [Desarrollo de sistemas micro-electromecánicos en GaN], tesis de doctorado, California Institute of Technology, P.92 (2003).

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para cultivar semiconductores compuestos planos y gruesos de alta calidad, el cual al menos parcialmente superar los problemas discutidos antes. En este contexto, un semiconductor "grueso" es uno que es sustancialmente autosuficiente, normalmente de un grosor de más de aproximadamente 50 μm .

Se ha propuesto cultivar semiconductores compuestos gruesos en forma de "nanoestructuras", es decir formaciones discretas de dimensiones en el orden de los nanómetros, tal como en la solicitud británica de patente No. 0605838.2, EP-A-1 276 140 y US 2004/0777156 A1. La presente invención proporciona mejoramientos a la metodología propuesta en esa solicitud, lo cual permite producción en masa del material semiconductor.

De acuerdo con la presente invención se proporciona un procedimiento para crear nanoestructuras, el cual comprende las etapas de:

(a) proporcionar un material de plantilla que comprende una capa de material semiconductor y un sustrato;

(b) crear una máscara encima del material de plantilla;

y

(c) usar la máscara para formar al menos una nanoestructura en el material de plantilla; las nanoestructuras se forman decapando el material de plantilla, donde la etapa (b) incluye depositar una capa de material dieléctrico sobre el material de plantilla, y donde una capa de metal se aplica sobre la capa de material dieléctrico.

- 5 El procedimiento puede comprender la etapa de crear una pluralidad de nanoestructuras de semiconductor usando un procedimiento de acuerdo con el primer aspecto, y (d) cultivar el material semiconductor de cristal individual en las nanoestructuras.

10 La capa de semiconductor del material de plantilla puede seleccionarse del grupo que consiste en compuestos dopados de tipo p, dopados de tipo n o no dopados III-V y II-VI, y óxidos de metal. La capa de semiconductor puede comprender una capa simple o capas múltiples, o la heteroestructura, o super-rejillas de los compuestos III-V o II-VI. La capa de semiconductor puede comprender uno de AlN, Al_xGa_{1-x}N con $1 > x > 0$, GaN, o In_xGa_{1-x}N con $1 > x > 0$.

15 De esta manera, la plantilla de estructuras de capa puede hacerse de una capa simple, capas múltiples o de la heteroestructura, o de super-rejillas que consisten en semiconductores dopados de tipo n y de tipo p y no dopados, tales como AlN, Al_xGa_{1-x}N con $1 > x > 0$, GaN, In_xGa_{1-x}N con $1 > x > 0$. El grosor total de las capas de semiconductor cultivadas es preferiblemente de menos de 3 µm. Ejemplos de tales plantillas pueden ser sustrato / Al amorfo (~200 a 500 nm) / GaN (50-100 nm), sustrato / AlN (~20 nm) / GaN (1-3 µm), sustrato / AlN (~20 nm) / AlGaIn (1-3 µm) / GaN (10-100 nm), sustrato / AlN (~20 nm) / AlGaIn (1-3 µm) / InGaIn (10-100 nm) / GaN (10-100 nm), sustrato / GaN / (AlGaIn 2.5-10 nm / GaN 2.5-10 nm superrejillas), sustrato / GaN / (AlGaIn 2.5-10 nm / AlN 2.5-10 nm superrejillas) / GaN (10-100 nm), sustrato / GaN / (InGaIn 2.5-10 nm / GaN 2.5-10 nm superrejillas) / GaN (10-100 nm), sustrato / Si₃N₄ / AlN (~20 nm) / GaN (1-3 µm) / p-GaN (10-100 nm).

20 De manera ventajosa, el material de plantilla puede comprender una capa superior de p-GaN.

La capa de superconductor puede formarse mediante deposición sobre el sustrato mediante procedimientos de cultivo epitaxial.

25 El sustrato puede comprender un material seleccionado del grupo que consiste en zafiro, silicio, carburo de silicio, diamante, metales, óxidos de metal, semiconductores compuestos, vidrio, cuarzo y materiales composite. El sustrato puede comprender un material de cristal individual con una orientación de cristal específica, por ejemplo, SiC m-plano o zafiro γ-plano. El sustrato puede comprender un material seleccionado del grupo que consiste en materiales no dopados, de tipo n o de tipo p. El sustrato puede seleccionarse además del grupo que consiste en materiales de construcción, semiconducción o aislamiento.

30 En el paso (b), la máscara se crea depositando una capa de material dieléctrico sobre el material de plantilla, es decir sobre una capa de semiconductor o el sustrato. La máscara puede formarse mediante impresión sobre el material dieléctrico usando un procedimiento de nano-impresión. Una capa de metal puede aplicarse sobre la capa de material dieléctrico. En este caso, la máscara puede formarse retirando regiones de la capa de metal.

35 En el paso (b), la nano-máscara puede crearse usando cualquier tecnología disponible para hacer máscaras, por ejemplo, una de recocido de metal (por ejemplo, Ni), alúmina porosa anódica, litografía de haz electrónico, interferometría, holografía, fotolitografía o un método de nano-impresión. El patrón de máscara puede ser aleatorio o predeterminado, lo cual dependerá del procedimiento de fabricación de la máscara, tal como se describe brevemente más adelante, para alcanzar propiedades físicas o químicas deseadas.

40 En el paso (c), las nanoestructuras se forman mediante decapado del material de plantilla que puede ser mediante decapado húmedo, seco o combinado húmedo y seco. El decapado retira parte del sustrato; en otras palabras, la profundidad de decapado se extiende por debajo de la superficie superior del sustrato. Después de decapar, puede retirarse cualquier material restante y/o material dieléctrico sobre las nanoestructuras.

De manera ventajosa, el procedimiento incluye someter las nanoestructuras a un procedimiento de nitruración, el cual puede ser o bien in-situ, o bien ex-situ.

Cada nanoestructura puede comprender una nanocolumna, también conocida como una nano-barra o hilo cuántico.

45 El paso (d) puede comprender cultivar lateralmente una capa inicial de material semiconductor, luego cultivar verticalmente el material semiconductor sobre la capa inicial. El cultivo lateral de material semiconductor puede llevarse a cabo mediante un procedimiento de MOCVD, MBE, o HVPE. El cultivo lateral puede comprender procedimientos de cultivo combinados a baja temperatura (100-500°C) y alta temperatura (700-1400°C). De manera alternativa, el cultivo lateral del material semiconductor puede llevarse a cabo mediante un procedimiento de cultivo pulsado.

50 El cultivo vertical de material semiconductor puede llevarse a cabo mediante un procedimiento de HVPE.

De manera ventajosa, en el paso (d) el cultivo del material semiconductor se realiza mientras rota y se mantiene la distancia entre la superficie de la plantilla y las salidas de gas en una cámara de cultivo.

El material semiconductor de cristal individual puede comprender un material diferente de las nanoestructuras.

El material semiconductor puede ser no dopado, o dopado de tipo n o de tipo p.

El material semiconductor puede ser polar o no polar, lo cual depende de la orientación del cristal seleccionada para el sustrato.

- 5 El procedimiento puede comprender, además, el paso de separar el material semiconductor de las nanoestructuras. El material semiconductor puede separarse de las nanoestructuras enfriando rápidamente material, o mediante separación mecánica, decapado húmedo, decapado electroquímico o ablación con láser. En el caso de ablación con láser, el láser puede dirigirse hacia la interfaz de sustrato-material semiconductor desde el lado de la estructura, o alternativamente a través del sustrato.

El procedimiento puede comprender, además, el paso de:

- 10 (f) rebanar, triturar, pulir y / o abrillantar el material semiconductor hasta un grosor predeterminado. El semiconductor compuesto cultivado puede ser rebanado para producir una capa de semiconductor de grosor preseleccionado. La oblea producida de esta manera puede usarse como el material semilla para el otro cultivo grueso de semiconductores compuestos.

- 15 El material de plantilla puede comprender un material semiconductor producido previamente mediante el procedimiento.

Como se mencionó antes, la máscara (también denominada "nano-máscara" debido a las dimensiones involucradas) puede producirse mediante un procedimiento de recocido de metal, el procedimiento de alúmina porosa anódica, litografía de haz electrónico, interferometría, holografía, fotolitografía, nano impresión o cualquier otro método adecuado.

- 20 El patrón de las nanoestructuras formadas puede ser aleatorio o predeterminado, dependiendo del procedimiento empleado. Por ejemplo, el procedimiento de recocido produciría un patrón aleatorio de nano-estructuras. El procedimiento de alúmina anódica puede producir patrones hexagonales, tanto aleatorios, como determinados, dependiendo de la tensión de los procedimientos usados; por ejemplo, si se usa o no una marca de pre-indentación. Fotolitografía, interferometría y nanoimpresión pueden producir, todas, patrones a la medida. La nano-impresión también puede producir un patrón aleatorio si las máscaras usadas se basan en metales reconocidos, tales como Ni.

Los procedimientos de fabricación de nano-máscaras de metal recocido incluyen:

- (a) depositar materiales dieléctricos sobre el material de plantilla, y el material de plantilla comprende, por ejemplo, una estructura de capa de semiconductor;
- (b) depositar materiales metálicos delgados sobre la capa dieléctrica;
- 30 (c) recocer el metal a temperatura ambiente de gas controlada para formar nano-máscaras de alta densidad;
- (d) decapado en seco y húmedo de los materiales dieléctricos usando nano-máscaras de metal;
- (e) decapado en seco y húmedo de los materiales semiconductores usando nano-máscaras de metal y dieléctricas para formar una alta densidad de nanoestructuras.

Los procedimientos de fabricación de nano-máscaras de alúmina anódica porosa incluyen:

- 35 (a) depositar materiales de eléctricos sobre el material de plantilla y el material de plantilla comprende, por ejemplo, una estructura de capa de semiconductor;
- (b) depositar Al delgado sobre la capa dieléctrica;
- (c) anodizar el Al con electrólito, temperatura y voltaje controlados para formar nano-máscaras de alúmina anódica porosa de alta densidad;
- 40 (d) depositar materiales metálicos sobre las nano-máscaras de alúmina;
- (e) decapar en húmedo para retirar las nano-máscaras de alúmina;
- (f) decapar en seco y húmedo los materiales semiconductores usando las nano-máscaras metálicas y dieléctricas para formar una alta densidad de nanoestructuras.

Los procedimientos de fabricación de nano-máscara por nano-impresión incluyen:

- 45 (a) depositar materiales de eléctricos sobre el material de plantilla, y el material de plantilla comprende, por ejemplo, una estructura de capa de semiconductor;
- (b) nano-impresión y desarrollo de las máscaras de nano-agujeros sobre los materiales dieléctricos;

(c) depositar materiales metálicos delgados sobre las máscaras de nano-agujeros;

(d) retirar las máscaras nano-impresas para formar las nano máscaras de puntos cuánticos de metal alineados periódicamente;

(e) decapar en seco y húmedo los materiales dieléctricos usando nano-máscaras de metal;

5 (f) decapar en seco y húmedo los materiales semiconductores usando las nano-máscaras metálicas y dieléctricas para formar una densidad alta de nanoestructuras.

10 En la tecnología de fabricación de nano-máscaras por nano-impresión, la máscara "maestra" puede producirse mediante procedimientos tales como interferometría, litografía de haz electrónico, fotolitografía de sub-micrómetro, o litografía de rayos X. El patrón de máscara puede ser diseñado a la medida para que consista en una estructura cristalina fotónica, quasi-cristal fotónico de alta simetría, rejillas y cualquier otro patrón para efectos ópticos deseados.

15 Un material dieléctrico tal como SiO_2 o Si_3N_4 , que puede ser depositado mediante pulverización, evaporación con haz electrónico o deposición de vapor químico mejorada con plasma (PECVD), puede servir como la máscara con el patrón replicado a partir de las nano-máscaras producidas por las tecnologías antes mencionadas. El grosor de la capa dieléctrica depende de la selectividad de decapado entre los materiales dieléctricos y las capas de semiconductor que van a decaparse.

20 Las nanoestructuras fabricadas de esta manera tienen una proporción de aspecto (es decir, altura versus anchura) mucho mayor que uno. El procedimiento de decapado graba preferiblemente las capas de semiconductor hasta que el sustrato se expone completamente. La estructura de capa se cultiva preferiblemente de manera que la velocidad de cultivo lateral en el fondo y las partes medias de las nanoestructuras fabricadas es mucho más pequeña que la de la parte superior. Un ejemplo de la estructura de capa de las nanoestructuras consiste en capas tales como sustrato / AlN (~20 nm) / $\text{n-Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$ (2 μm) / p-GaN (80 nm). La velocidad de cultivo lateral del GaN a lo largo de la superficie de AlN y $\text{n-Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$ es mucho más lenta que la de p-GaN debido a la difusividad más lenta de Al en AlGaIn y la posible presencia de vestigios de óxido de aluminio.

25 La dimensión de las nanoestructuras puede modificarse mediante decapado adicional en húmedo. Un tratamiento así permite el ajuste fino del diámetro de las nanoestructuras para un sobre-cultivo lateral optimizado y separación lista de tales materiales semiconductores compuestos autónomos gruesos cultivados a partir del sustrato.

30 Otra nitruración ex-situ o in-situ puede impedir la coalescencia de las nanoestructuras en la raíz, maximizando, por lo tanto, el mecanismo de desacoplamiento de las nanoestructuras para reducir la densidad de defecto y las grietas de las capas superiores gruesas cultivadas lateralmente. Un ejemplo de la estructura de capa de las nanoestructuras consiste en capas tales como (111)Si / AlN amorfo (~200 nm) / $\text{n-Al}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$ (~100 nm) / p-GaN (80 nm). Las nanoestructuras pueden fabricarse luego mediante decapado para exponer alrededor de 500 nm de Si. El procedimiento de nitruración que usa NH_3 para convertir Si en Si_3N_4 ayuda a impedir el cultivo lateral de GaN en el fondo de las nanoestructuras. La integridad de los vacíos entre las nanoestructuras facilita la formación de capas superiores con bajo esfuerzo y baja densidad de defecto durante el subsiguiente cultivo lateral epitaxial.

35 Cualquier otro cultivo para alargar las nanoestructuras puede ser depositado usando un procedimiento de HVPE o, alternativamente un procedimiento de CVD, un procedimiento de MOCVD o un procedimiento de MBE.

Las otras nanoestructuras cultivadas pueden ser no dopadas, OD ocupadas con dopantes de tipo n, o de tipo p.

40 Las otras nanoestructuras cultivadas pueden depositarse con material dopado o no dopado individual, o con la combinación de pasos no dopados y dopados, o pasos n-dopados y p-dopados.

En particular, las otras nanoestructuras cultivadas pueden incluir una región de tipo p próxima a la superficie de cultivo. La inclusión de una región así puede ayudar con el retiro del semiconductor cultivado en exceso, por ejemplo, cuando se usa un procedimiento de decapado electroquímico selectivo.

45 De manera preferible, las otras nanoestructuras cultivadas comprender un material seleccionado del grupo que consiste en GaN, AlN , InN , ZnO , SiC , Si, y aleaciones de los mismos.

50 Un método ejemplar de acuerdo con la invención utiliza HVPE para cultivar semiconductores compuestos planos y gruesos de alta calidad sobre sustratos ajenos usando capas conformes a nanoestructura. Ejemplos de nanoestructuras adecuadas incluyen nanocolumnas (también conocidas como "nano-barras" o "nano-hilos") de diámetro sustancialmente constante a lo largo de la mayoría de su longitud, u otras estructuras, por ejemplo, pirámides, conos o esferoides que tienen diámetro variable a lo largo de sus dimensiones principales. Para simpleza, la siguiente descripción discutirá el uso de nano-columnas; sin embargo, debe tenerse en cuenta que también pueden usarse otras nanoestructuras adecuadas, tales como aquellas mencionadas antes, y ciertamente pueden ser ventajosas para ciertas aplicaciones. Las nanocolumnas de materiales semiconductores pueden fabricarse sobre cualquier sustrato extraño con las capas iniciales de semiconductor compuesto cultivadas mediante los

procedimientos de MBE, CVD, MOCVD (MOVPE) o HVPE. Tales nanocolumnas pueden tener normalmente un diámetro de aproximadamente 10 a 120 nm. Un cultivo adicional de películas gruesas, u oblea, de semiconductor compuesto continuo puede lograrse mediante sobre-cultivo lateral epitaxial usando MOCVD o HVPE. El doblado de la película gruesa y la oblea de semiconductor compuesto debido a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre los materiales semiconductores compuestos y el sustrato puede minimizarse mediante una dimensión balanceada de la nanocolumna y el espacio de aire, fusiona para desacoplar el impacto del sustrato. Las películas de semiconductor compuesto autónomo grueso y plano pueden cultivarse, por lo tanto, usando esta técnica. El sobre-cultivo lateral nano-pendeo que usa estas nanocolumnas minimizará los defectos sobre la película gruesa de semiconductor compuesto superior por el mecanismo de doblado de defectos en la interfaz de nanocolumna y la capa cultivadas lateralmente. La pequeña dimensión de las nanocolumnas también minimizará la inclinación facetaria en el límite de grano de la capa sobre-cultivada lateralmente. La dimensión controlada de las nanocolumnas y el esfuerzo localizado entre la nanocolumna y la capa cultivada lateralmente también permite que el semiconductor grueso, por ejemplo GaN, se separe fácilmente del sustrato durante un enfriamiento rápido. Un procedimiento de decapado selectivo electroquímico anódico para p-GaN también puede usarse para separar la película de GaN del sustrato cuando las nanocolumnas nanocapadas incluyen una capa delgada superior de p-GaN. El GaN grueso puede someterse luego a procedimientos de rebanado, triturado, pulido y abrillantado para producir obleas de semiconductor compuesto polar y no polar. Tal GaN producido puede usarse como la semilla para el cultivo adicional de GaN grueso autónomo debido a la orientación de cristal uniforme desde el centro al borde de la oblea y baja densidad de defecto. Por lo tanto, el procedimiento puede proporcionar una tecnología de producción de masa muy económica para materiales semiconductores compuestos autónomos.

Los procedimientos de cultivo proporcionado por la invención pueden aplicarse a la familia de compuestos de nitruro III-V, generalmente de la fórmula $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$, donde $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, y $0 \leq x+y \leq 1$, u otros nitruros semiconductores adecuados. También pueden ser adecuados compuestos del grupo II-VI para la producción mediante la tecnología de la presente invención. El semiconductor puede comprender, por ejemplo, materiales tales como GaN, AlN, InN, ZnO, SiC. En toda la siguiente descripción, la invención se describe usando GaN como un ejemplo de una capa de nitruro epitaxial III-V en calidad de material semiconductor para conveniencia, aunque puede usarse cualquier material semiconductor adecuado.

La epitaxia de fase de hidruro-vapor (HVPE), también llamada deposición de vapor química de transporte de cloruro de GaN es un procedimiento relativamente bien establecido, basado en el transporte gaseoso de los elementos del grupo III y grupo V a la zona de deposición de un reactor de cultivo. En esta técnica se usa Cl para transportar las especies del grupo III en lugar de fuentes órgano-metálicas en la técnica MOCVD. Esto tiene una ventaja perceptible en que pueden lograrse grandes velocidades de cultivo (hasta de 200 $\mu\text{m}/\text{hora}$) mediante esta técnica sobre los procedimientos de MOCVD o MBE ($\leq 2 \mu\text{m}/\text{hora}$). En contraste con MOCVD, que es una técnica basada en reactor de pared fría sin equilibrio, HVPE es un procedimiento en base a equilibrio reversible en el cual se emplea un reactor de pared caliente. El procedimiento de cultivo típico es tal como sigue. Se insertan zafiro, carburo de silicio, óxido de zinc u otros sustratos compatibles en la zona de deposición de la cámara de cultivo y se calientan. Cuando se alcanza la temperatura de cultivo final se inicia el flujo de NH_3 . Después de un período para permitir que la concentración de NH_3 alcance un valor de estado estacionario, se inicia el flujo de HCl para proporcionar transporte del cloruro de galio (GaCl), el cual se sintetiza haciendo reaccionar HCl gaseoso con metal Ga líquido en la zona de Ga a 800-900°C por medio de la reacción: $2\text{HCl}(\text{g}) + 2\text{Ga}(\text{l}) \rightarrow 2\text{GaCl}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$. Un procedimiento alternativo de síntesis es haciendo reaccionar cloro gaseoso con metal Ga alrededor de 125 °C. Luego, se transporta GaCl gaseoso desde la zona de Ga a la zona de deposición para reaccionar con NH_3 a 900-1200 °C para formar GaN por medio de la reacción $\text{GaCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{GaN}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$. El grosor de la capa de GaN depositada usando esta técnica es normalmente de hasta 800 μm . Otra ventaja importante del procedimiento de cultivo HVPE es la aniquilación mutua de dislocaciones mezcladas lo cual disminuye las densidades de defecto en GaN grueso. Estas características hacen HVPE una tecnología ideal para fabricar a bajo coste GaN autónomo y otros sustratos de nitruro dos de III-V relacionados.

La temperatura de cultivo en el procedimiento HVPE es bastante alta ($\sim 1000^\circ\text{C}$) y, por lo tanto, un problema grave activar una película de GaN gruesa usando procedimientos convencionales es la posibilidad de grietas y defectos de rejilla debido al uso de sustrato extraño, por ejemplo, zafiro. Resulta que también puede haber discordancia en las constantes de rejilla y el coeficiente de expansión térmica entre la capa de GaN y el sustrato).

La presente invención proporciona un procedimiento para cultivar un semiconductor plano, de baja densidad de defecto, grueso y libre de estrés sobre cualquier sustrato extraño usando una capa conforme a la nueva estructura fabricada con un procedimiento de cultivo HVPE. El uso de nanocolumnas de GaN fabricadas, por ejemplo, como la capa conforme para cultivar GaN grueso tiene varias ventajas. El confinamiento mecánico ocurre entre la interfaz de las nanocolumnas y la capa superior cultivada lateralmente debido al diámetro pequeño y la alta proporción de aspecto de la columna (altura versus diámetro). El estrés y las dislocaciones se localizan sobre todo en la interfaz entre las nanocolumnas de GaN y la capa superior lateral cultivada. De esta manera, el cultivo conduce a que la capa superior lateral cultivada excesivamente se encuentre casi libre de estrés y dislocaciones. La topografía de nanocolumnas con una brecha de aire estrecha permite coalescencia con una capa delgada sobre-cultivada. Normalmente sólo se requiere un grosor de $\sim 0.2 \mu\text{m}$ para capas de GaN continuas sobre-cultivadas. Esta estrecha brecha de aire también facilitará la coalescencia muy rápida para formar AlN continuo mediante sobre-cultivo epitaxial lateral sobre estas nanocolumnas. Con todas las ventajas descritas antes, por lo tanto, puede cultivarse

GaN gruesos de alta calidad sobre esta capa conforme a la no columna fabricada y tiene muy poca inclinación en el frente unido, ya sea encima de las nano columnas, o encima de la brecha de aire en comparación con otros procedimientos ELOG o Pendeo.

El doblado de la oblea de GaN debido a la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre el GaN y el sustrato también se minimiza mediante una dimensión balanceada de la nanocolumna y brecha del aire que funciona para desacoplar y relajar el estrés biaxial. Por lo tanto, pueden cultivarse películas gruesas y planas de GaN usando esta técnica, incluyendo los llamados "boulés" (bolas) de GaN que pueden ser suficientemente gruesos para rebanarse en múltiples obleas. El estrés localizado entre la nanocolumna y la capa superior lateral sobre-cultivada también permite que el GaN grueso se separe fácilmente del sustrato durante el enfriamiento rápido, particularmente si se cultiva una capa delgada tensionada por tracción entre la nanocolumna fabricada y el sustrato. También puede usarse un procedimiento de decapado electroquímico anódico selectivo para p-GaN para separar la película de GaN del sustrato. El GaN grueso, es decir un boulé, puede someterse luego a procedimientos de rebanado, triturado, pulido y abrillantado, según sea lo apropiado para producir obleas de GaN de grosor estándar (~ 350 µm) en un procedimiento diseñado para producir cantidades comerciales. Una oblea producida de esta manera puede usarse como la semilla para otro procedimiento de acuerdo con la presente invención.

Las nanocolumnas se fabrican usando una plantilla con una capa de semiconductor que puede cultivarse por medio de MBE, MOCVD (tal como epitaxia de fase de vapor metalo-orgánica (MOVPE)), deposición por pulverización, HVPE, o cualquier otro método de cultivo de semiconductor sobre un sustrato. La plantilla puede hacerse de una capa simple o de la heteroestructura o de super-rejillas que consisten en semiconductores dopados de tipo n y p y no dopados, tales como AlN, Al_xGa_{1-x}N con 1 > x > 0, GaN, In_xGa_{1-x}N con 1 > x > 0. El grosor total de las capas de semiconductor cultivadas es preferiblemente de menos de 3 µm. Ejemplos de tales plantillas pueden ser sustrato / AlN (~20 nm) / GaN (1-3 µm), sustrato / AlN (~20 nm) / AlGa_xN (1-3 µm) / GaN (10-100 nm), sustrato / AlN (~20 nm) / AlGa_xN (1-3 µm) / InGa_xN (10-100 nm) / GaN (10-100 nm), sustrato / GaN / (AlGa_xN 2.5-10 nm / GaN 2.5-10 nm super-rejillas), sustrato / GaN / (AlGa_xN 2.5-10 nm / AlN 2.5-10 nm super-rejillas) / GaN (10-100 nm), sustrato / GaN / (InGa_xN 2.5-10 nm / GaN 2.5-10 nm super-rejillas) / GaN (10-100 nm), sustrato / Si₃N₄ / AlN (~20 nm) / GaN (1-3 µm) / p-GaN (10-100 nm).

El material dieléctrico, tal como SiO₂ o Si₃N₄ el cual puede depositarse mediante deposición por pulverización, evaporación por haz electrónico y deposición de vapor químico mejorado con plasma (PECVD), servirán como la máscara con el patrón replicado de las nanomáscaras producidas por las tecnologías mencionadas antes. El grosor de la capa dieléctrica depende de la selectividad de decapado entre los materiales dieléctricos y la o las capas de semiconductor.

El decapado en seco de la o las capas de semiconductor puede llevarse a cabo mediante decapado de ion reactivo (RIE) o decapado con plasma acoplado de manera inductiva (ICP) usando Ar, Cl₂, BCl₃, o mezclas de H₂ gaseoso. La profundidad de decapado preferida es decapar hacia abajo para alcanzar el sustrato. Más decapado en húmedo que usa ácidos y bases diferentes permite el ajuste fino de las dimensiones de la nanocolumna.

La nitruración in situ o ex situ de las nanocolumnas puede realizarse para reducir la cual esencia de las nanocolumnas durante sobre-cultivo lateral, para mantener en consecuencia la integridad de las nanocolumnas para desacoplar la diferencia de expansión térmica entre el sustrato y la capa lateral sobre-cultivada.

Las plantillas de nanocolumna de nitruros III fabricados pueden cargarse para el sobre-cultivo epitaxial lateral (ELOG) de GaN inicial delgado continuo usando MBE, MOCVD o HVPE. Las plantillas preparadas de esta manera pueden entonces cargarse para el cultivo ELOG de GaN grueso usando HVPE. La evolución observada de la morfología de GaN de ELOG es sensible a los parámetros de cultivo, en particular la temperatura y la presión. Esto implica que la morfología de ELOG puede verse seriamente afectada por la distribución de la temperatura a través de la oblea, con diferencias resultantes en la altura y morfología de GaN de ELOG. Por lo tanto, la uniformidad de temperatura es un requisito fuerte para el cultivo HVPE. El soporte del sustrato también puede equiparse con un mecanismo de rotación para mantener la misma distancia entre la salida del gas y la superficie del sustrato. Parámetros de procedimiento tales como temperatura, presión del reactor, flujo de gas total y proporción de V/III pueden variar sistemáticamente para el cultivo de películas gruesas, planas.

La separación del GaN cultivado puede lograrse mediante los siguientes métodos. En materiales frágiles tales como zafiro y nitruros de III-V, puede ocurrir agrietamiento fácilmente cuando el estrés excede un valor crítico. Las nanocolumnas de nitruros III fabricadas con su alta proporción de aspecto y nano-dimensiones facilitarán el mecanismo de agrietamiento entre el sustrato y el GaN superior grueso debido a la gran diferencia del coeficiente de expansión térmica, particularmente cuando se lleva a cabo un enfriamiento rápido después de el cultivo. Una torsión mecánica adicional impulsará a que el estrés local exceda el valor crítico para separar la película gruesa. Otro procedimiento para separar el GaN del sustrato es usar decapado electroquímico anódico. En este caso, una capa delgada de p-GaN se deposita en la cima de las capas de semiconductor. Pueden fabricarse nanocolumnas con una punta de p-GaN por medio de los procedimientos de decapado. Usar un electrolito adecuado y voltaje de polarización da lugar a p-GaN que es selectivamente decapado, para dejar sin tocar el GaN grueso superior (no dopado o n-dopado). El decapado químico en húmedo que usa H₃PO₄ o KOH a altas temperaturas también es muy efectivo en decapar las nanocolumnas de AlN (especialmente AlN amorfo) y Si.

- El mismo procedimiento de cultivo descrito antes también puede aplicarse al cultivo de otros semiconductores compuestos. Por ejemplo, es posible cultivar AlN y AlGaIn gruesos, planos y de defecto bajo usando precursores de AlCl_3 formados haciendo pasar HCl a través de Al. AlN se aglutina muy difícilmente con la técnica de cultivo ELOG normal, pero usar una capa conforme a Ana no con la con una brecha de aire de nano-tamaño de acuerdo con la presente invención facilitará la cual esencia muy rápida para AlN y AlGaIn.
- Si se usa un sustrato de zafiro γ -plano, puede cultivarse GaN no polar a-plano usando las capas conformes a la nano-columna y puede cultivarse GaN m- plano sobre (100) LiAlO_2 , 4H- o 6H-SiC m-plano usando las capas conformes a la nano-columna.
- La reflectancia espectroscópica (SR) permite la medición de la superposición de interferencia lateral e interferencia vertical que puede proporcionar información tanto de tensión, como de grosor sobre las capas. Las mediciones de reflectancia a la misma longitud de onda que la pirometría permiten la determinación de la capacidad real de emisión de la oblea, la cual a su vez hace posible la medición de la temperatura verdadera de la oblea. SR también puede ayudar a medir y definir la etapa de la formación de islas de nucleación 3D y la coalescencia en la nano-columna y el procedimiento de cultivo ELOG. Esto es esencial para el control de nanocolumnas y cultivo de película gruesa.
- Formas específicas de realización de la invención se describirán ahora con referencia a los dibujos acompañantes, en los cuales:
- La figura 1 muestra nanopuntos de Ni reconocidos de alta densidad;
- La figura 2 muestra una vista superior de nanocolumnas de GaN decapado;
- La figura 3 muestra una vista en sección transversal de las nanocolumnas de GaN decapado;
- La figura 4 muestra una vista en sección transversal de nanocolumnas de GaN decapado de diferentes dimensiones;
- La figura 5 es un dibujo esquemático del procedimiento de nitruración sobre nanocolumnas de GaN;
- La figura 6 muestra una vista en sección transversal de las nanocolumnas de GaN después de la nitruración;
- La figura 7 muestra una vista en sección transversal del GaN cultivado mediante ELOG de alta calidad sobre nanocolumnas de GaN usando un microscopio electrónico de barrido (SEM);
- La figura 8 muestra una vista detallada y agrandada en sección transversal mediante SEM de GaN cultivado mediante ELOG sobre nanocolumnas de GaN;
- La figura 9 muestra una vista en sección transversal mediante SEM de cultivo en volumen de GaN sobre nanocolumnas de GaN;
- La figura 10 muestra una vista de planta de GaN en volumen sobre nanocolumnas de GaN;
- La figura 11 muestra una vista mediante microscopio electrónico de transmisión (TEM) en sección transversal de GaN en volumen sobre nanocolumnas de GaN;
- La figura 12 es un dibujo esquemático de los procedimientos iniciales de cultivo ELOG y volumen sobre nanocolumnas nitruradas de GaN;
- Las figuras 13a-c muestran esquemáticamente un procedimiento de anodización de dos pasos para fabricar nano-máscaras;
- La figura 14 muestra una vista superior de un patrón de alúmina porosa anódica en la parte superior de la plantilla de nitruros III;
- La figura 15 muestra un patrón de alúmina anódica porosa en la parte superior de la plantilla de nitruros III, marcada con dimensiones;
- La figura 16 muestra una vista superior de puntos cuánticos de Ni después del decapado de un patrón de alúmina anódica porosa en la parte superior de la plantilla de nitruros III;
- La figura 17 muestra puntos cuánticos de Ni después del decapado de un patrón de alúmina anódica porosa en la parte superior de la plantilla de nitruros III, marcada con dimensiones; y
- La figura 18 muestra una vista de sección transversal de nanocolumnas de GaN después del decapado en seco usando puntos cuánticos de Ni depositados en el patrón de alúmina anódica porosa.
- Para ilustrar la invención más claramente, más adelante se describen diversos ejemplos prácticos usando técnicas de acuerdo con los procedimientos de la presente invención:

Ejemplo 1

Un sustrato de zafiro c-plano-orientado de aproximadamente 5.08 cm (2 pulgadas) en diámetro con GaN depositado según MOCVD de alrededor de 2-3 μm es cargado sobre el soporte del sustrato de un reactor vertical de HVPE. Antes de cargar, se desengrasa la plantilla de GaN en KOH durante unos segundos, se enjuaga en agua desionizada, se decapa en una solución de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4=3:1$ a 80°C durante unos minutos, luego se enjuaga en agua desionizada. Luego es necesario crear una máscara sobre la plantilla. Primero se deposita una capa dieléctrica delgada de SiO_2 o Si_3N_4 de ~ 200 nm mediante PECVD sobre la plantilla de GaN. Luego, se deposita una capa delgada de Ni metálico de 2-6 nm mediante evaporación con haz electrónico o deposición por pulverización sobre la capa dieléctrica. Se lleva a cabo un recocido rápido del metal bajo N_2 gaseoso a una temperatura ambiente de ~ 830 °C durante aproximadamente un minuto para formar una alta densidad de nano-puntos de Ni, tal como se muestra en la figura 1, formando la nano-máscara. El grosor del Ni metálico permite el control de la densidad y la dimensión de los nano-puntos de Ni. La siguiente etapa es crear las nanocolumnas. Se usa decapado de ion reactivo (RIE) que usa Ar y CHF_3 para decapar los materiales dieléctricos que usan los nano-puntos de Ni. Luego se lleva a cabo decapado con ICP usando una mezcla gaseosa de Ar, H_2 , Cl_2 , o BCl_3 para decapar materiales de GaN usando las nano-máscara metálica y dieléctrica para formar una alta densidad de nanocolumnas, tal como se muestra en las figuras 2, 3, y 4.

Se retiran nano-puntos de Ni residuales usando solución de HCl. También se retiran materiales dieléctricos residuales de SiO_2 o Si_3N_4 por medio de solución de decapado de óxido amortiguada y ácido fosfórico respectivamente. Se usa otro decapado en húmedo usando KOH para ajustar finamente la dimensión de las nanocolumnas.

Se lleva a cabo un procedimiento ex-situ de nitruración usando PECVD con silano y NH_3 gaseoso, tal como se muestra en la figura 5. La superficie nitrurada tiene un efecto anti-tensioactivo que inhibe el cultivo lateral de GaN. Usar nitruración sobre nanocolumnas impide una rápida coalescencia en la raíz de las nanocolumnas, la cual destruiría el mecanismo de desacoplamiento posible por el uso de nanocolumnas. La punta de las nanocolumnas nitruradas es de capada ligeramente por RIE. Las nanocolumnas de GaN producidas se muestran en la figura 6.

El sobre-cultivo inicial epitaxial lateral se lleva a cabo mediante procedimientos de cultivo MOCVD. La plantilla de nano columna de GaN nitrurada se carga en el reactor, la temperatura de sustrato se incrementa luego a aproximadamente 1020°C con el flujo de NH_3 de aproximadamente 2000 centímetros cúbicos estándar y flujo de trimetilgalio (TMG) a aproximadamente 5 centímetros cúbicos estándar. Después de aproximadamente 60 minutos de cultivo, el flujo de TMG se ajusta a aproximadamente 10 centímetros cúbicos estándar durante aproximadamente 20 minutos de cultivo, luego a aproximadamente 20 centímetros cúbicos estándar durante aproximadamente 30 minutos de cultivo. El GaN continuo se aglutina completamente dentro de aproximadamente los primeros 60 minutos. La figura 7 muestra una vista en sección transversal mediante SEM del GaN cultivado con ELOG de alta calidad sobre nanocolumnas de GaN, y la figura 8 muestra la misma vista, pero con mayor detalle.

La plantilla de GaN cultivada con ELOG se carga luego en el reactor de HVPE para el cultivo de GaN en volumen. El calentador de gas se calienta a una temperatura aproximada de 500 °C. la presión de la cámara cultivo se mantiene a aproximadamente 200 mbar. Se introduce N_2 a través de todos los inyectores de gas durante aproximadamente 30 minutos para purgar el reactor. La plantilla de GaN por ELOG se calienta a aproximadamente 350 °C. El flujo de NH_3 a aproximadamente 1000 centímetros cúbicos estándar se introduce en la cámara. El precursor de GaCl gaseoso se produce haciendo pasar HCl de alrededor de 10% en N_2 a través de un borboteador de Ga calentado a alrededor de 800°C. La velocidad de conversión es de aproximadamente 100% para GaCl. Luego se calienta la plantilla a una temperatura aproximada de 1050 °C. la presión de la cámara de cultivo se incrementa a aproximadamente 300 mbar. La entrega de gas a la cámara de cultivo se ajusta tal como sigue para el procedimiento de cultivo: flujo de NH_3 a aproximadamente 2500 centímetros cúbicos estándar, flujo de GaCl a aproximadamente 60 centímetros cúbicos estándar y N_2 y H_2 para hacer el resto del gas. Un flujo de gas total estacionario de aproximadamente 3500 centímetros cúbicos estándar se mantiene por todo el procedimiento de cultivo. El cultivo continúa hasta que se producen una capa de GaN epitaxial de grosor suficiente. Durante el cultivo, la plantilla es rotada para mantener la distancia sustancialmente constante entre las salidas de gas y la superficie del GaN en volumen. Para un cultivo con la proporción V/III ajustada entre 10 y 40 en el reactor de HVPE vertical, puede lograrse una velocidad de cultivo entre aproximadamente 20-160 $\mu\text{m}/\text{hora}$. La uniformidad del cultivo sin la rotación asistida es mejor que 2% de borde a borde en una oblea de 2 pulgadas (5.08 cm).

En la terminación de cultivo de nitruro, se desconecta GaCl gaseoso, el flujo de NH_3 se mantiene al mismo nivel y se incrementa el flujo de N_2 para constituir el flujo de gas total estacionario. El enfriamiento del sustrato es muy rápido en la primera etapa entre 1050°C y 500°C. el flujo de NH_3 se desconecta luego por debajo de la temperatura de 500 °C. el enfriamiento continúa con una velocidad más rápida que 100 °C /minuto entre 500 °C y temperatura ambiente. Durante este tiempo el calentador de gas mantiene la temperatura a aproximadamente 150°C y el sustrato se baja de la cámara para obtener un enfriamiento rápido.

Una vez se enfría y se retira del reactor el sustrato, el sustrato de zafiro puede verse totalmente o parcialmente separado de la capa epitaxial de GaN gruesa. Es suficiente una torsión mecánica adicional para separar la capa de GaN parcialmente separada.

La figura 9 muestra una vista en corte seccional por SEM del GaN cultivado en volumen de alta calidad sobre nanocolumnas de GaN, donde puede verse agrietarse muchas de las nanocolumnas. La figura 10 muestra una vista en planta del GaN en volumen de alta calidad sobre nanocolumnas de GaN. La figura 11 muestra una imagen de TEM de alta resolución en corte transversal de GaN en volumen de alta calidad sobre nanocolumnas de GaN. La imagen muestra claramente que se observan muy pocas dislocaciones de propagación sobre el GaN superior de ELOG y de cultivo en volumen. Existen algunas fallas de apilamiento en paralelo a la superficie de cultivo del GaN de ELOG cerca de las nanocolumnas de GaN, pero el cultivo nano-pendee dobla todos los defectos fuertemente en la interfaz de GaN de ELOG y las nanocolumnas. Por lo tanto, el GaN en volumen contiene muy pocos defectos.

La figura 12 muestra un dibujo esquemático de los procedimientos de ELOG inicial y de cultivo en volumen sobre nano columnas nitruradas de GaN, en los cuales el ELOG inicial y la coalescencia se llevan a cabo usando MOVPE, con el sobre-cultivo en volumen fue realizado usando HVPE.

Ejemplo 2

Este ejemplo similar al ejemplo 1, excepto que aquí la nitruración se lleva a cabo in-situ dentro del reactor de MOCVD. Se lleva a cabo una etapa de nitruración de superficie durante aproximadamente 2 minutos con la presión de reactor a aproximadamente 100 mbares, la temperatura de sustrato de aproximadamente 890-1000°C, y el flujo de silano a aproximadamente 3 centímetros cúbicos estándar y el flujo de NH_3 a aproximadamente 1200 centímetros cúbicos estándar.

Ejemplo 3

Este ejemplo es similar al ejemplo 1, excepto que aquí las nanocolumnas de GaN se hacen usando procedimientos de fabricación de nano-máscara de alúmina anódica porosa. Un sustrato de zafiro c-plano-orientado de aproximadamente 5.08 cm (2 pulgadas) en diámetro con GaN depositado según MOCVD de 2-3 μm se carga sobre el soporte del sustrato del reactor vertical de HVPE. Antes de cargar, se desengrasa la plantilla de GaN en KOH durante algunos segundos, se enjuaga en agua desionizada, se decapa en una solución de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4=3:1$ a aproximadamente 80°C durante algunos minutos, luego se encuadra en agua desionizada. Se deposita una capa dieléctrica delgada de SiO_2 o Si_3N_4 de ~200 nm mediante PECVD sobre la plantilla de GaN. Luego, se deposita un metal delgado de Al de aproximadamente 60-200 nm mediante evaporación con haz de electrones o deposición mediante pulverización sobre la capa dieléctrica. Se usa un procedimiento de anodización de dos pasos, tal como se muestra esquemáticamente en las figuras 13a-c. Una primera anodización (figura 13a) se realiza bajo una solución de ácido oxálico de 0.3 M a 5°C con corriente de ~100 mA y 20 V durante aproximadamente 6 horas para formar una capa de óxido (alúmina) encima de la capa de aluminio. La textura superficial del aluminio cambia por el procedimiento de anodización para producir concavidades tal como se muestran. Luego se retira el óxido mediante una mezcla de H_3PO_4 de aproximadamente 6 % en peso y H_2CrO_4 de 1.8 % en peso a aproximadamente 60 °C durante 1-1.5 horas (figura 13b). Una segunda anodización (figura 13c) se realiza en la misma solución de ácido oxálico a ~100 mA y 40 V durante aproximadamente 5 horas. La segunda anodización se requiere para crear un patrón de nano-máscara más uniforme. Luego pueden retirarse las trazas de aluminio de la capa de alúmina. Se usa H_3PO_4 de 5% en peso para alisar y agrandar los poros de la alúmina anódica porosa. La figura 14 muestra el patrón de alúmina anódica porosa encima de la plantilla que sigue el procedimiento de anodización de dos pasos. La figura 15 muestra una sección agrandada con dimensión marcada para los poros y paredes de 74 nm y 32 nm respectivamente. Luego se deposita un metal delgado de Ni de 4-10 nm mediante evaporación con haz de electrones o deposición por pulverización sobre los poros de la alúmina anódica porosa. Luego se usa H_3PO_4 de 5% para retirar toda la alúmina. La figura 16 muestra los puntos cuánticos de Ni después de decapar el patrón de alúmina anódica porosa encima de la plantilla de nitruros III.

La figura 17 muestra una vista agrandada de los puntos cuánticos de Ni de ~75 nm. Se usa decapado de ion reactivo (RIE) usando Ar y CHF_3 para decapar los materiales dieléctricos usando nano-puntos de Ni. Luego, se lleva a cabo decapado con ICP usando una mezcla gaseosa de Ar, H_2 , Cl_2 , o BCl_3 para decapar materiales de GaN usando nano-máscaras metálicas y dieléctricas para formar una alta densidad de nano-columnas.

Se retiran nano-puntos de Ni residual usando una solución de HCl. Se retiran materiales dieléctricos residuales de SiO_2 o Si_3N_4 por medio de una solución amortiguada de decapado de óxido y ácido fosfórico respectivamente. Un decapado en húmedo adicional usando KOH puede ajustar finamente la dimensión de las nanocolumnas. La figura 18 muestra las nanocolumnas de GaN después de un decapado en seco usando nano-puntos de Ni depositados sobre los poros del patrón de alúmina anódica porosa.

Ejemplo 4

Aquí, el procedimiento de sobre-cultivo lateral epiyaxial de MOCVD inicial que se ha descrito en el ejemplo 1 se reemplaza por un procedimiento de cultivo de HVPE. En este procedimiento, la secuencia de flujo de los gases reactivos se activa (NH_3 y GaCl activan) y se desactiva (GaCl activa y NH_3 desactiva) por turno para el modo de cultivo lateral mejorado. El tiempo para el período activo es activo se ajusta para que sea de alrededor de 60 segundos y 15 segundos respectivamente. La etapa de cultivo de GaN continúa hasta que se produce una capa

epitaxial de GaN continua. Para el cultivo con la proporción de V/III ajustada entre 10 y 40 en el reactor vertical, puede lograrse una velocidad de cultivo the alrededor de 30 - 120 $\mu\text{m}/\text{hora}$.

Ejemplo 5

- 5 En este ejemplo, se cultiva GaN grueso, de tipo n dopado sobre la plantilla de nanocolumnas, donde las nanocolumnas tienen una punta de una capa superior delgada de p-GaN. El n-GaN grueso se separa del sustrato usando un procedimiento electroquímico. El n-GaN grueso actúa como el ánodo, se usa una malla de Pt como el cátodo y se usa o bien KOH, o bien H_3PO_4 como el electrolito. Se aplica un voltaje de polarización (al electrodo preferentemente de Pt) de aproximadamente 3.5 a 4 V para decapar selectivamente el p-GaN. El n-GaN grueso se separa normalmente del sustrato después de 30 minutos de decapado.
- 10 Para aquellos versados en la materia será evidente que puede acomodarse una gama amplia de procedimientos y parámetros de procedimientos dentro del alcance de las reivindicaciones, no solamente aquellos explícitamente descritos antes. Por ejemplo, las nanocolumnas pueden fabricarse de una variedad de formas que serán evidentes para aquellos versados en la materia. Por ejemplo, la máscara puede producirse usando cualquier procedimiento adecuado y no solamente aquellos listados anteriormente. Las nanocolumnas pueden fabricarse para que tengan
- 15 diversas formas de puntas, elegidas según sea apropiado para la respectiva aplicación. El material de las nanocolumnas no tiene que ser constante; por ejemplo, el contenido de aleación puede variar junto con su altura, de modo que sus propiedades sedantes las más adecuadas para la aplicación específica. Por ejemplo, el contenido de aleación puede seleccionarse para optimizar la absorción durante un procedimiento de separación por ablación con láser. De manera alternativa, un cambio en el contenido de la aleación puede optimizar la constante de rejilla para el
- 20 semiconductor cultivado en exceso. Además, el material de nanocolumna no necesita ser idéntico a la del semiconductor compuesto cultivado en exceso.
- En los ejemplos específicos descritos, las nanocolumnas se fabrican a partir de la plantilla de semiconductor antes de un sobre-cultivo del material semiconductor. Sin embargo, el uso de una capa de nanocolumna puede permitir una remoción relativamente fácil del semiconductor sin causar daño indebido a los sustratos subyacentes. El
- 25 material semiconductor puede prepararse luego para usarse como la semilla para otro cultivo de material semiconductor mediante HVPE. El beneficio completo de la aniquilación de defectos en el cultivo mediante HVPE puede usarse para lograr el material semiconductor con el más bajo de efecto por el uso de un semiconductor previamente cultivado en calidad de semilla. En otras palabras, los procedimientos de fabricación de nanocolumna pueden necesitar hacerse solamente una vez; luego, el semiconductor puede usarse como una semilla para el
- 30 sobre-cultivo de los materiales de semiconductor. Esto tendría ahorros significativos en costes para el segundo y cada sobre-cultivo subsiguiente.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para crear nanoestructuras de semiconductor, el cual comprende los pasos de:
 - (a) proporcionar un material de plantilla que comprende una capa de material semiconductor y un sustrato;
 - (b) crear una máscara encima del material de plantilla;
- 5 y
(c) usar la máscara para formar al menos una nanoestructura en el material de plantilla; las nanoestructuras se forman mediante decapado del material de plantilla, donde el paso (b) incluye depositar una capa de material dieléctrico sobre el material de plantilla, y donde una capa de metal se aplica sobre la capa de material dieléctrico.
- 10 2. Un procedimiento para producir material semiconductor de cristal individual que comprende el paso de crear una pluralidad de nanoestructuras de semiconductor usando un procedimiento según la reivindicación 1, y (d) cultivar el material semiconductor de cristal individual sobre las nanoestructuras.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, donde la máscara se forma mediante impresión sobre el material dieléctrico usando un método de nano-impresión.
4. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la máscara se forma retirando regiones de la capa de metal.
- 15 5. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, donde en el paso (b), la máscara se crea usando uno de recocido de metal, alúmina anódica porosa, litografía de haz electrónico, interferometría, holografía, fotolitografía o un método de nano-impresión.
6. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, donde el patrón de máscara es aleatorio.
7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el patrón de máscara es predeterminado.
- 20 8. Un procedimiento según la reivindicación 7, donde el decapado usado es seco, húmedo o combinado húmedo y seco.
9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, donde después de decapar se retira cualquier metal y/o material dieléctrico remanentes sobre las nanoestructuras.
- 25 10. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, donde cada nanoestructura comprende una nanocolumna.
11. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, donde el sustrato comprende un material seleccionado del grupo que consiste en zafiro, silicio, carburo de silicio, diamante, metales, óxidos de metal, semiconductores compuestos, vidrio, cuarzo y materiales composite.
- 30 12. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, donde el sustrato comprende un material de cristal individual con una orientación de cristal específica.
13. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, donde el sustrato comprende un material seleccionado del grupo que consiste en materiales no dopados, de tipo n o de tipo p.

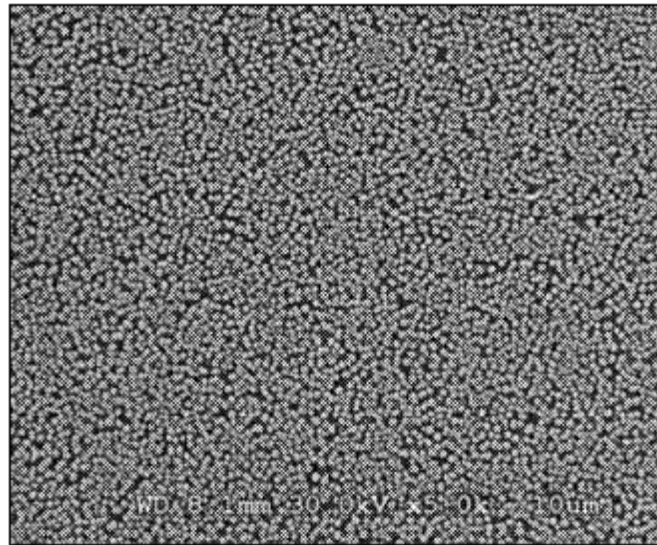


FIG. 1

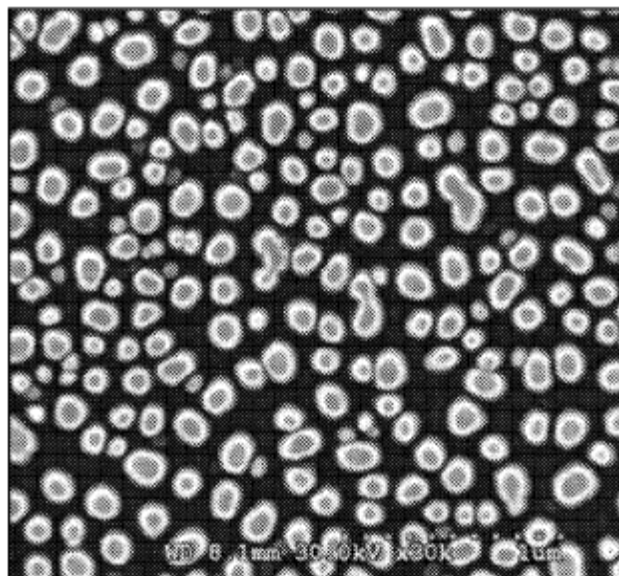


FIG. 2

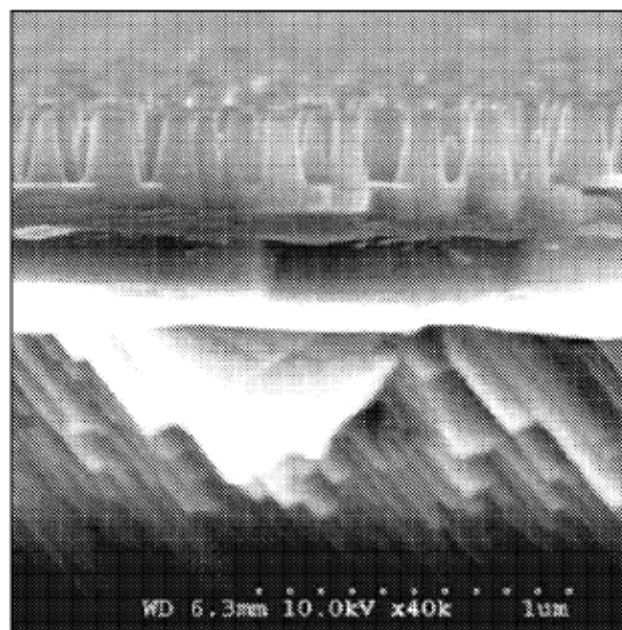


FIG. 3

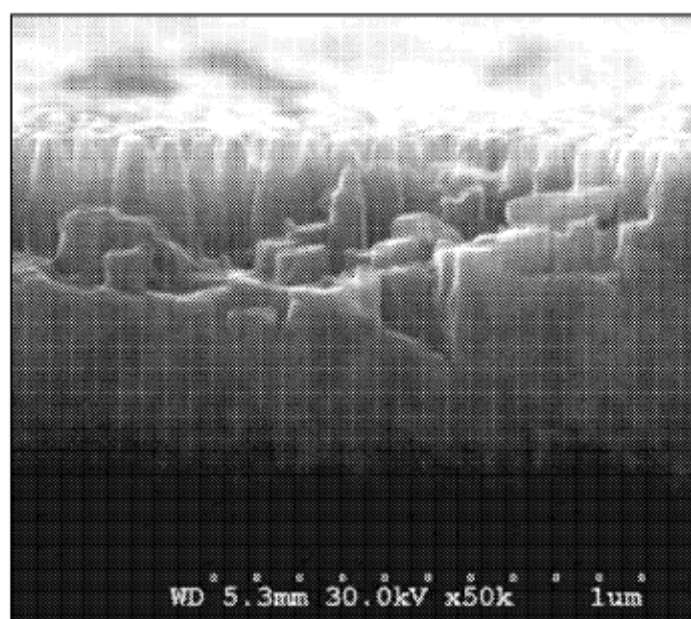


FIG. 4

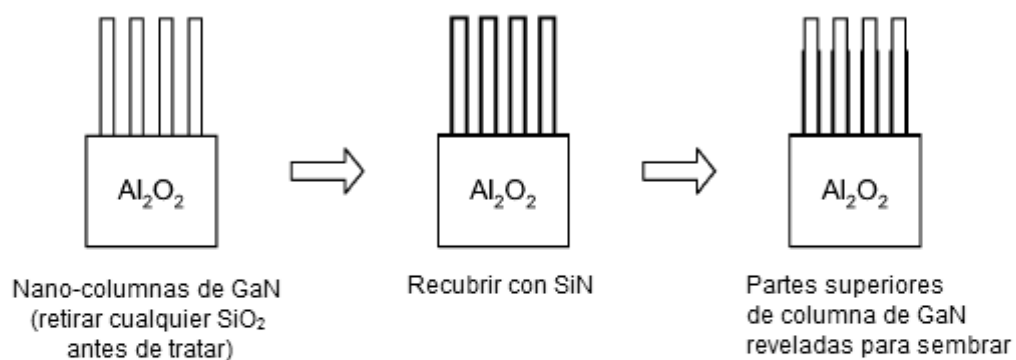


FIG. 5

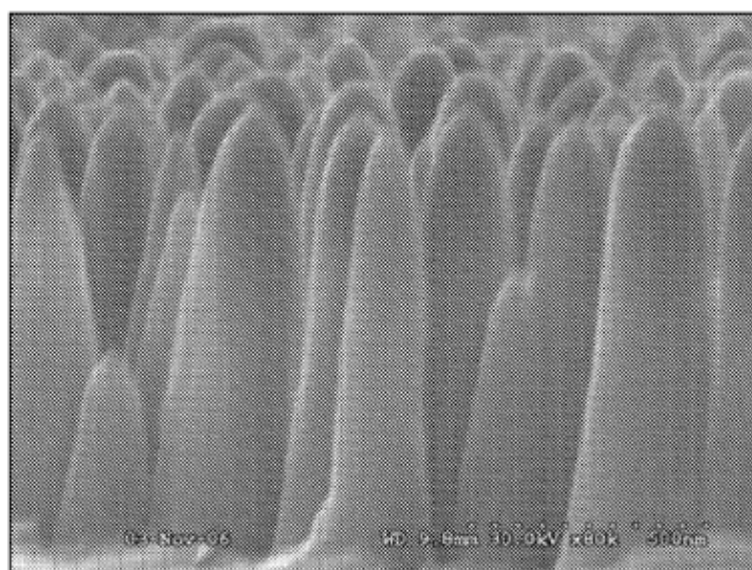


FIG. 6

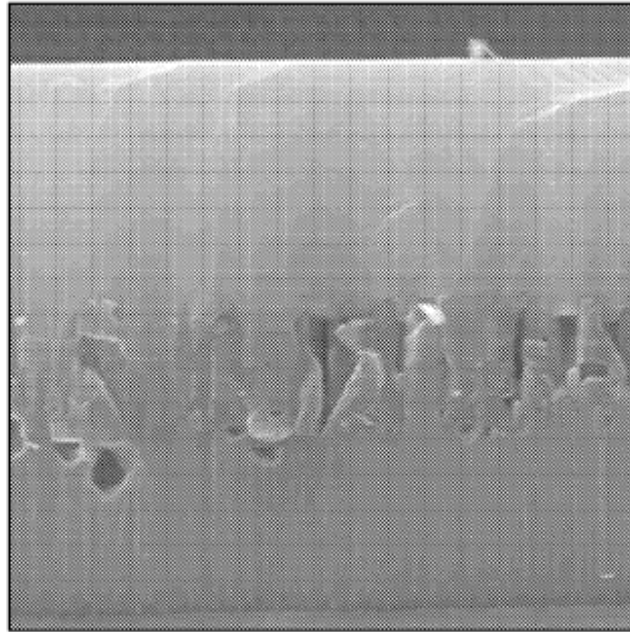


FIG. 7



FIG. 8

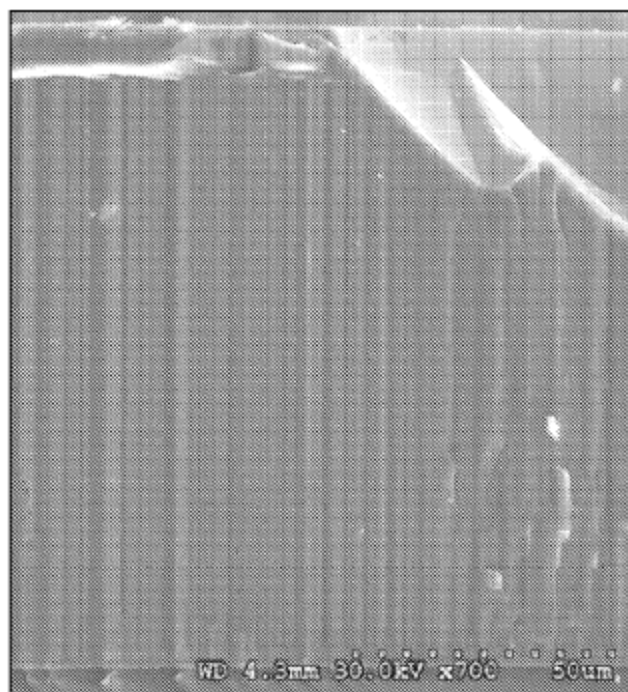


FIG. 9

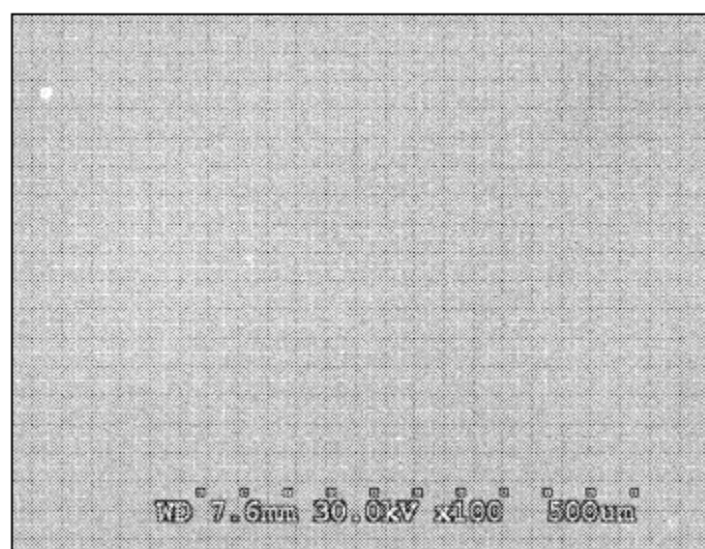


FIG. 10

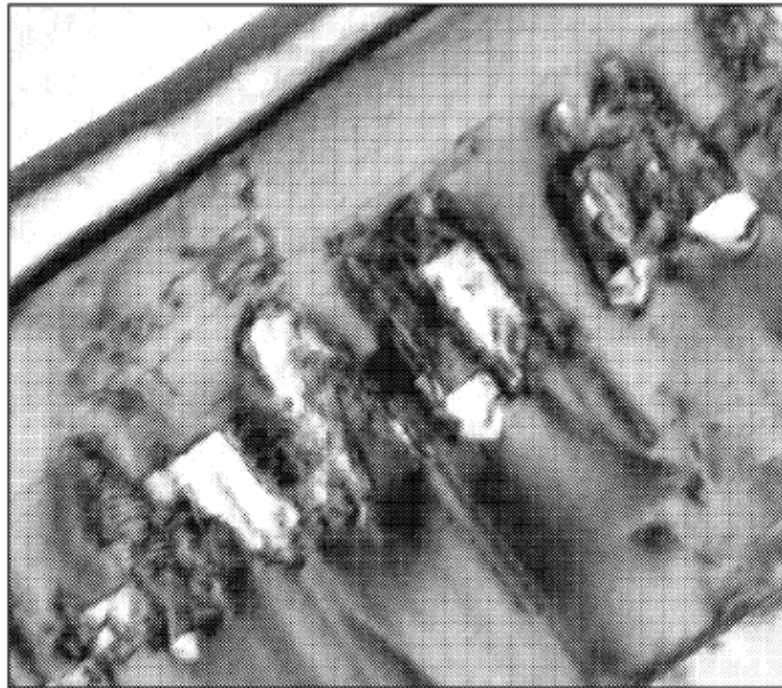


FIG. 11

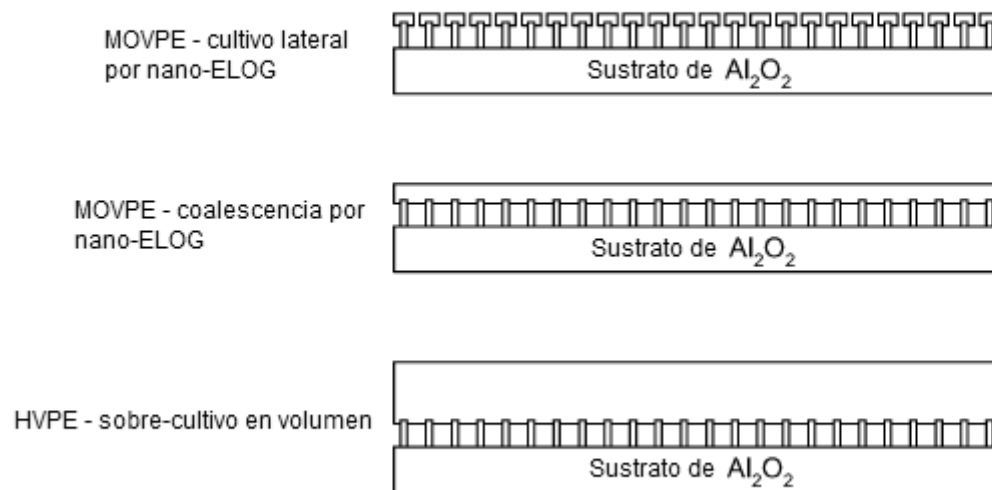


FIG. 12

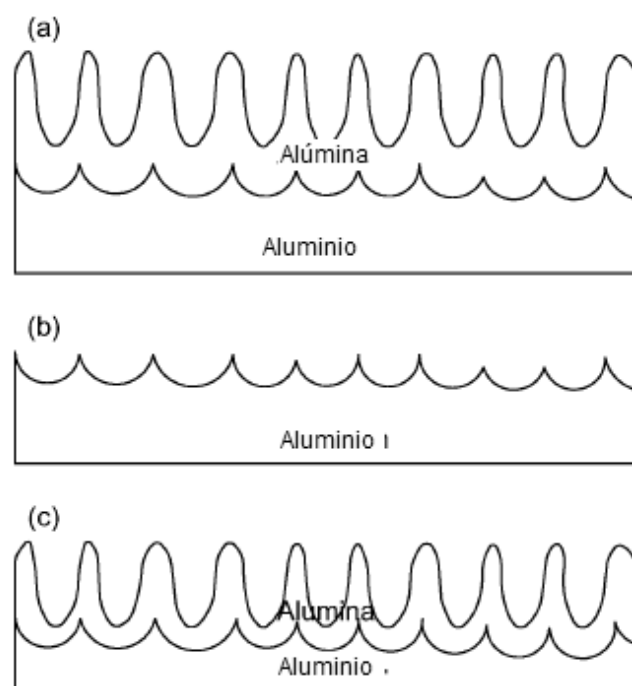


FIG. 13

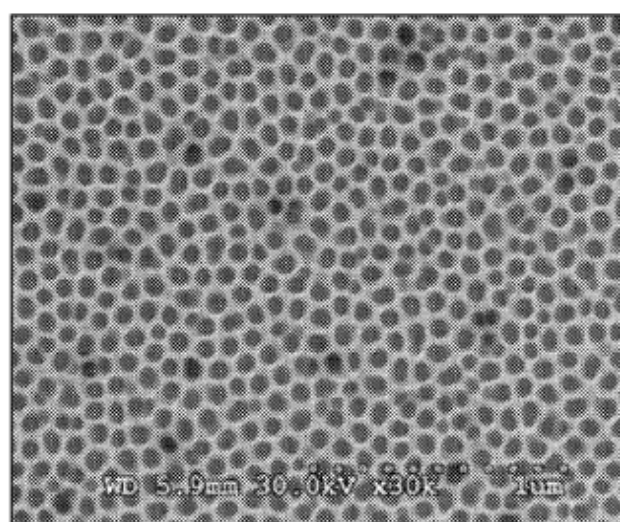


FIG. 14

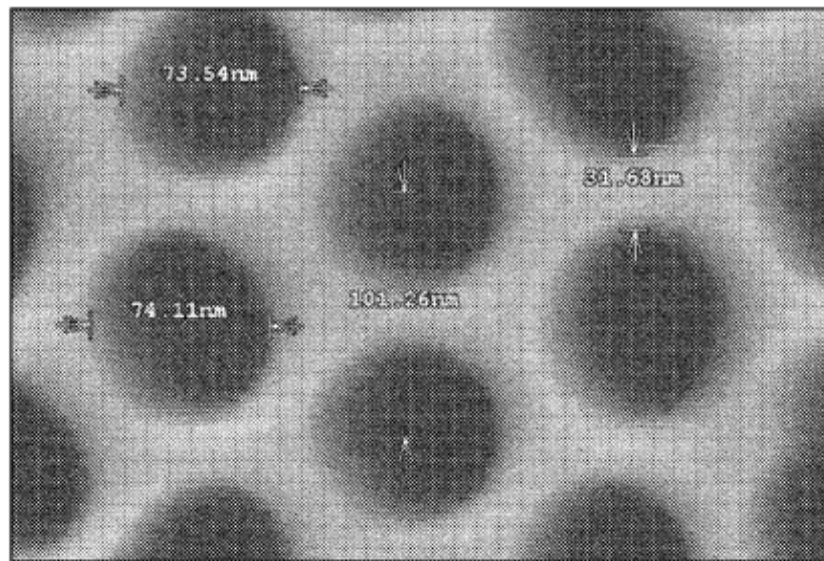


FIG. 15

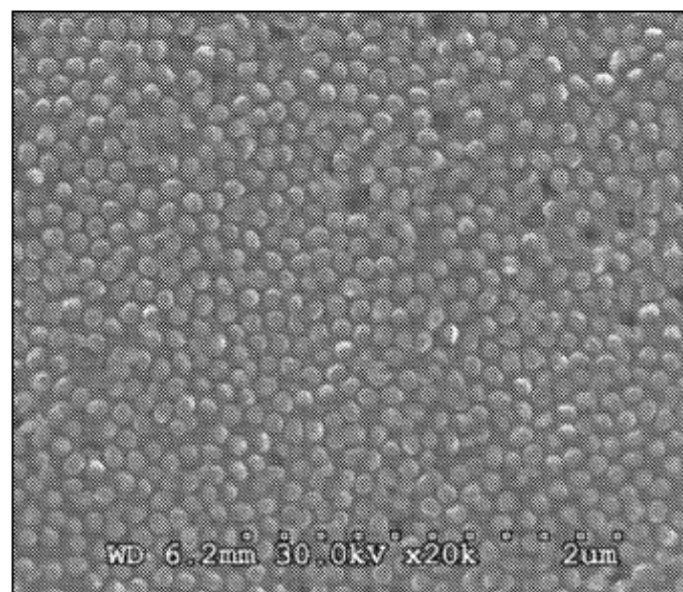


FIG. 16

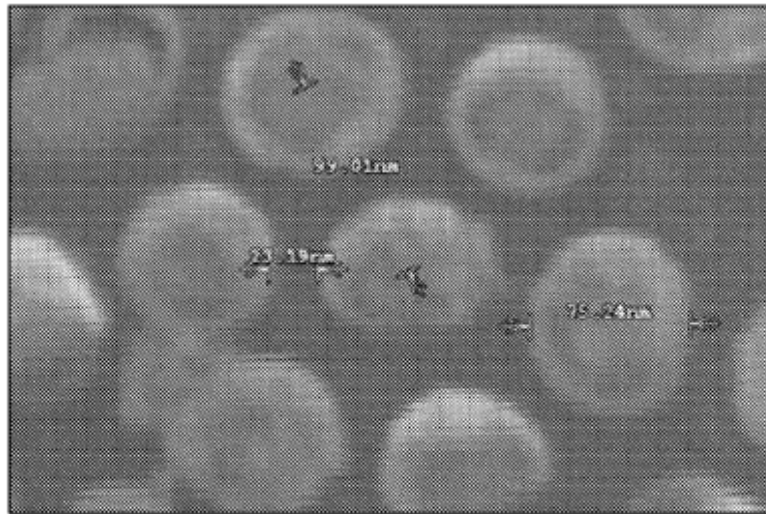


FIG. 17

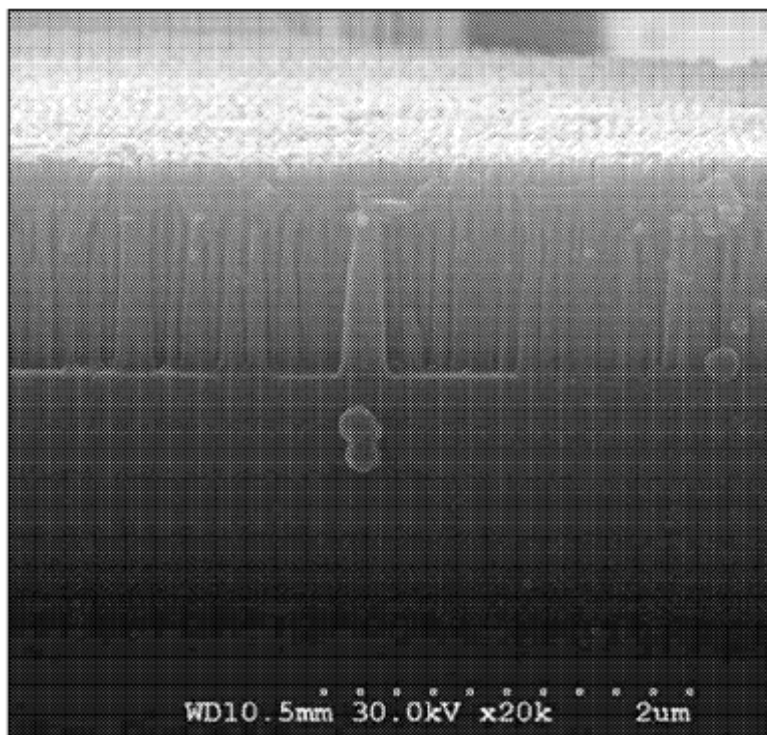


FIG. 18