



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101066583 B

(45) 授权公告日 2011.01.19

(21) 申请号 200710100996.3

(22) 申请日 2007.05.08

(30) 优先权数据

2006-127443 2006.05.01 JP

(73) 专利权人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市中央区北浜四丁目
5 番 33 号

(72) 发明人 西浦隆幸 石桥惠二

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 孙志湧 陆锦华

(56) 对比文件

US 2004/0144300 A1, 2004.07.29, 全文.

US 6488767 B1, 2002.12.03, 全文.

CN 1289866 A, 2001.04.04, 全文.

审查员 周文聘

(51) Int. Cl.

B24B 29/00 (2006.01)

H01L 21/304 (2006.01)

C09G 1/02 (2006.01)

C09G 1/04 (2006.01)

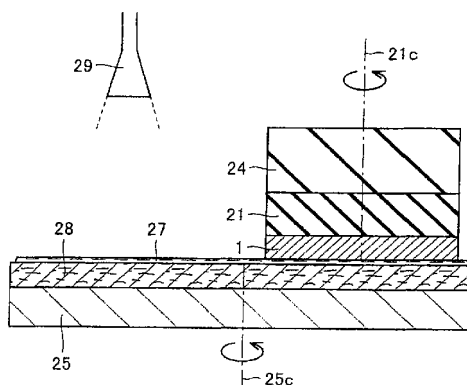
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54) 发明名称

处理 III 族氮化物晶体表面的方法和 III 族氮化物晶体衬底

(57) 摘要

提供一种处理 III 族氮化物晶体表面的方法,该方法包括步骤:用包含磨粒的抛光浆料抛光 III 族氮化物晶体 (1) 的表面;其后用抛光液 (27) 抛光 III 族氮化物晶体 (1) 的表面至少一次,并且用抛光液 (27) 抛光的每个步骤都使用碱性抛光液或者酸性抛光液作为抛光液 (27)。用碱性或者酸性抛光液抛光的步聚允许去除杂质,所述杂质诸如是在用包含磨粒的浆抛光之后残留在 III 族氮化物晶体表面上的磨粒。



1. 一种处理 III 族氮化物晶体表面的方法,包括如下步骤:

用包含磨粒 (16) 的抛光浆料 (17) 抛光 III 族氮化物晶体 (1) 的表面;以及

其后,用抛光液 (27) 抛光所述 III 族氮化物晶体 (1) 的所述表面至少一次,其中:

用所述抛光液 (27) 抛光的每个步骤都使用碱性抛光液和酸性抛光液中的一种作为所述抛光液 (27);以及

所述碱性抛光液包含从由具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的碱、该碱的盐和具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的氧化剂构成的组中选择的至少一种类型,并且具有至少为 8.5 且至多为 14 的 pH,如果用值 x 来表示所述 pH,以及所述碱性抛光液具有用值 y 表示的氧化还原电势,所述氧化还原电势表示标准氢电极用作参考电极而提供的值,该电势用 mV 表示,那么,所述值 x 和 y 满足下面的表达式:

$$y > -50x + 800 \quad \dots (i);$$

所述酸性抛光液包含从由具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的酸、该酸的盐和具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的氧化剂构成的组中选择的至少一种类型,并且具有至少为 1.5 且至多为 6 的 pH,如果用值 x 来表示所述 pH,以及所述酸性抛光液具有用值 y 表示的氧化还原电势,该电势用 mV 表示,那么,所述值 x 和 y 满足下面的表达式:

$$y > -50x + 800 \quad \dots (i)。$$

2. 根据权利要求 1 所述的处理 III 族氮化物晶体表面的方法,其中所述碱性抛光液进一步包含螯合物。

3. 根据权利要求 1 所述的处理 III 族氮化物晶体表面的方法,其中用所述抛光液 (27) 抛光的所述步骤包括用所述碱性抛光液抛光和其后用所述酸性抛光液抛光的步骤。

4. 根据权利要求 1 所述的处理 III 族氮化物晶体表面的方法,其中用所述抛光液 (27) 抛光的所述步骤包括用所述酸性抛光液抛光和其后用所述碱性抛光液抛光的步骤。

5. 一种通过处理 III 族氮化物晶体表面的工艺而得到的 III 族氮化物晶体衬底,其中:

所述工艺包括如下步骤:用包含磨粒 (16) 的抛光浆料 (17) 抛光 III 族氮化物晶体 (1) 的表面;其后,用抛光液 (27) 抛光所述 III 族氮化物晶体 (1) 的所述表面至少一次;

用所述抛光液 (27) 抛光的每个步骤都使用碱性抛光液和酸性抛光液中的一种作为所述抛光液 (27);和

所述碱性抛光液包含从由具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的碱、该碱的盐和具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的氧化剂构成的组中选择的至少一种类型,并且具有至少为 8.5 且至多为 14 的 pH,如果用值 x 来表示所述 pH,以及所述碱性抛光液具有用值 y 表示的氧化还原电势,所述氧化还原电势表示标准氢电极用作参考电极而提供的值,该电势用 mV 表示,那么,所述值 x 和 y 满足下面的表达式:

$$y > -50x + 800 \quad \dots (i);$$

所述酸性抛光液包含从由具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的酸、该酸的盐和具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的氧化剂构成的组中选择的至少一种类型,并且该抛光液具有至少为 1.5 且至多为 6 的 pH,如果用值 x 来表示所述 pH,以及所述酸性抛光液具有用值 y 表示的氧化还原电势,该电势用 mV 表示,那么,所述值 x 和 y 满足下面的表达式:

$$y > -50x+800 \quad \cdots (i)。$$

处理 III 族氮化物晶体表面的方法和 III 族氮化物晶体衬底

技术领域

[0001] 本发明涉及一种处理用于发光元件、电子元件、半导体传感器和类似半导体器件的衬底等的 III 族氮化物晶体表面的方法,以及涉及通过该方法得到的 III 族氮化物晶体衬底。

背景技术

[0002] III 族氮化物晶体是形成发光元件、电子元件、半导体传感器和类似半导体器件的衬底的非常有用的材料。在此提到的 III 族氮化物晶体表示由 III 族元素和氮形成的晶体,例如 $\text{Al}_x\text{Ca}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 晶体等,其中 $0 \leq x, 0 \leq y$, 和 $x+y \leq 1$ 。

[0003] 通过加工 III 族氮化物晶体的周边使其具有几何形状,然后将它切成规定的厚度,并抛光它的表面使其变平,从而得到了用作半导体器件衬底的 III 族氮化物晶体衬底。

[0004] 由于 III 族氮化物晶体具有化学稳定的表面,因此用包含磨粒 (abrasive grain) 的浆料机械地或者化学机械地抛光该表面。例如,美国专利 No. 6, 488, 767 公开了使用包含 SiO_2 或者 Al_2O_3 磨粒的浆料对 $\text{Al}_x\text{Ca}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}_2$ 晶片进行化学机械地抛光,其中 $0 \leq x, 0 \leq y$, 和 $x+y \leq 1$ 。

[0005] 因此,在用包含磨粒的浆料抛光 III 族氮化物晶体之后,该晶体具有包含磨粒的浆料、由抛光产生的残渣和残留在上面的其它杂质的表面。在这些杂质中,一般通过抛光或用纯水清洗从而去除浆料的液体。然而,简单的抛光或用纯水清洗不能充分地去除残留在 III 族氮化物晶体表面上的磨粒、由抛光产生的残渣等。

[0006] 因此,美国专利 No. 6, 399, 500 提出用不包含磨粒的碱性抛光液抛光,并且其后用纯水抛光。

发明内容

[0007] 然而,美国专利 No. 6, 399, 500 使用 NaOH、KOH 等碱性成分。这样,Na、K 或者类似碱性金属元素的离子容易残留在 III 族氮化物晶体的表面上。

[0008] 此外,如果用于抛光的浆料包含不同于 SiO_2 和 Al_2O_3 的磨粒,例如 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 SnO_2 、 Cr_2O_3 等,那么碱性抛光液和纯水不能充分地去除它们。

[0009] 本发明构思了一种处理 III 族氮化物晶体的表面的方法,该方法能去除在用包含磨粒的浆料抛光之后残留在 III 族氮化物晶体表面上的磨粒或类似的杂质。

[0010] 本发明是一种处理 III 族氮化物晶体的表面的方法,该方法包括步骤:用包含磨粒的抛光浆料抛光 III 族氮化物晶体的表面;随后,用抛光液抛光该 III 族氮化物晶体表面至少一次。用抛光液抛光的每个步骤使用碱性抛光液和酸性抛光液中的一种作为抛光液。碱性抛光液包含从由具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的碱、该碱的盐和具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的氧化剂组成的组中选出的至少一种类型,并且该碱性抛光液具有至少为 8.5 且至多为 14 的 pH,并且,如果用值 x 来表示 pH,碱性抛光液具有

用值 y 表示的氧化还原电势, 该电势用 mV 表示, 那么值 x 和 y 满足下面的表达式:

[0011] $y > -50x + 800 \cdots (i)$, 和

[0012] 酸性抛光液包含从由具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的酸、该酸的盐和具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的氧化剂构成的组中选择的至少一种类型, 并且该抛光液具有至少为 1.5 且至多为 6 的 pH, 并且如果用值 x 来表示 pH, 酸性抛光液具有用值 y 表示的氧化还原电势, 该电势用 mV 表示, 那么, 上述值 x 和 y 满足下面的表达式:

[0013] $y > -50x + 800 \cdots (i)$

[0014] 此外, 在处理 III 族氮化物晶体的表面的该方法中, 该碱性抛光液可进一步包含螯合物。此外, 用抛光液抛光的步骤可包括用碱性液体抛光和随后用酸性液体抛光的步骤。此外, 用抛光液抛光的步骤可包括用酸性液体抛光和随后用碱性液体抛光的步骤。

[0015] 此外, 本发明是通过处理 III 族氮化物晶体表面的上述方法得到的 III 族氮化物晶体衬底。

[0016] 因此, 本发明可以提供一种处理 III 族氮化物晶体表面的方法, 该方法可以去除在用包含磨粒的浆料抛光之后残留在 III 族氮化物晶体表面上的杂质, 诸如磨粒。

[0017] 当结合附图时, 从本发明的以下详细描述中, 本发明的前述和其它目的、特征、方面和优点将变得更加明显。

附图说明

[0018] 图 1 是用于示例在根据本发明处理 III 族氮化物晶体的表面的方法中用包含磨粒的抛光浆料抛光的步骤的示意横截面。

[0019] 图 2 是用于示例在根据本发明处理 III 族氮化物晶体的表面的方法中用抛光液抛光的步骤的示意横截面。

具体实施方式

[0020] 第一实施例

[0021] 参考图 1 和图 2, 本发明在一个实施例中提供了一种处理 III 族氮化物晶体的表面的方法, 包括在用包含磨粒 16 的抛光浆料 17 抛光 III 族氮化物晶体 1 的表面之后, 用抛光液 27 抛光该表面至少一次的步骤, 用抛光液 27 抛光的每个步骤使用碱性抛光液或者酸性抛光液作为抛光液 27。

[0022] 在这里, 该碱性抛光液包含从由具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的碱、其盐和氧化剂构成的组中选择的至少一种类型, 且该抛光液具有至少 8.5 且至多 14 的 pH, 且如果用值 x 表示 pH, 且该抛光液具有用值 y 以 mV 表示的氧化还原电势 (ORP), 那么值 x 和 y 满足下面的表达式:

[0023] $y > -50x + 800 \cdots (i)$ 。

[0024] 此外, 该酸性抛光液包含从由具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的酸、其盐和氧化剂构成的组中选择的至少一种类型, 且该抛光液具有至少 1.5 且至多 6 的 pH, 且如果用值 x 表示 pH, 且抛光液具有由值 y 以 mV 表示的 ORP, 那么值 x 和 y 满足下面的表达式:

[0025] $y > -50x + 800 \cdots (i)$ 。

[0026] 在这里, ORP 表示由溶液中共存的氧化剂和还原剂之间的平衡所确定的能级(或电势)。通过测量得到的 ORP 是对于参考电极的值。对于不同类型的参考电极,同一种溶液的测量值显然不同。在一般的学术文章等中,经常使用标准氢电极(NHE)作为参考电极。在本申请中, ORP 表示标准氢电极(NHE)用作参考电极而提供的值。

[0027] 在处理 III 族氮化物晶体表面的这种方法中,在 III 族氮化物晶体 1 具有用包含磨粒 16 的抛光浆料 17 抛光的表面之后,可以使用上述的碱性或酸性抛光液对该表面进行至少一次抛光,以有效地去除在用包含磨粒的浆料抛光之后残留在 III 族氮化物晶体表面上的磨粒或类似杂质。

[0028] 如本实施例中所提到的,用包含磨粒的抛光浆料进行抛光表示用包含磨粒的抛光浆料机械地或化学机械地抛光 III 族氮化物晶体 1 的表面。例如,参考图 1,固定在平台 15 上的抛光垫 18 绕着转动轴 15c 旋转,同时抛光浆料 17 经由抛光浆料供给端口 19 供给到抛光垫 18 上,并且在固定 III 族氮化物晶体 1 的晶体支架 11 上放置重物 14 并使其绕着支架的转动轴 11c 旋转,以使 III 族氮化物晶体 1 压在抛光垫 18 上,从而机械地或化学机械地抛光 III 族氮化物晶体 1 的表面。

[0029] 包含在抛光浆料 17 中的磨粒 16 可以是任一种磨粒,该磨粒可以抛光 III 族氮化物晶体的表面,并可以由诸如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 SnO_2 、 Cr_2O_3 等材料形成。磨粒 16 可以从上面指出的材料中选择的两种或更多种类型的材料的混合物或者其络合物。如果使用由两种或更多种不同类型的材料形成的磨粒,则优选使用硬度高于 III 族氮化物晶体的高硬度磨粒和硬度低于 III 族氮化物晶体的低硬度磨粒,从而提高晶体表面的光滑度并加速抛光。高硬度磨粒可以由例如 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 形成。低硬度磨粒可以由例如 SiO_2 、 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 SnO_2 形成。通过使 III 族氮化物晶体和磨粒相互接触,比较 III 族氮化物晶体和磨粒的硬度,并且被刮刻的那一个被确定为硬度低。如果两个都被刮刻,则确定它们的硬度相等。

[0030] 对于抛光浆料 17,可以使用任何一种介质。然而,优选使用水。此外,为了提供增强的化学抛光效果,优选抛光浆料 17 是 pH 至多为 6 的酸或 pH 至少为 8 的碱,和 / 或如果用值 x 表示 pH,且该浆料具有由值 y 表示的 ORP,该 ORP 用 mV 表示,则满足下面的表达式:

$$[0031] \quad y \geq -50x + 1000 \dots (ii)$$

[0032] 因此,优选抛光浆料 17 包含从由酸及其盐、碱及其盐以及氧化剂的组中选择的至少一种类型。

[0033] 在这里,酸及其盐可包括硝酸、碳酸、盐酸、硫酸、磷酸和类似的无机酸、蚁酸、乙酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、酞酸、反丁烯二酸和类似的有机酸、及其盐。碱及其盐可包括 NH_4OH 、胺、 NaOH 、 KOH 及其盐。氧化剂可包括硝酸、充氧水、臭氧以及氯化异氰脲酸、氯化异氰脲酸酯、高锰酸盐、硫代硫酸盐(酯)、过硫酸盐等。注意,优选的,抛光浆料 17 包含具有 C、O、H 和 N 中至少任何一种作为组成元素的酸及其盐、碱及其盐和氧化剂以使得便于去除杂质。

[0034] 如本实施例中所提到的,用抛光液抛光表示用不包含磨粒的抛光液主要化学地抛光 III 族氮化物晶体 1 的表面。例如,参考图 2,固定在平台 25 上的抛光垫 28 绕转动轴 25c 旋转,同时抛光液 27 经由抛光液供给端口 29 供给到抛光垫 28 上,并将重物 24 放置在固定 III 族氮化物晶体 1 的晶体支架 21 上,并使其绕支架的转动轴 21c 旋转,以使 III 族氮化物

晶体 1 压在抛光垫 28 上,从而去除杂质,诸如在用浆料抛光之后残留在 III 族氮化物晶体 1 的表面上的磨粒。注意,杂质包括磨粒以及浆料、包含在浆料中的 Na、Cu、Zn 和类似的金属杂质、和由抛光产生的且来自抛光垫和 / 或 III 族氮化物晶体的残渣。

[0035] 在本实施例中,执行用抛光液抛光的步骤至少一次。执行用抛光液抛光的步骤多于一次可以去除 III 族氮化物晶体表面上的更多杂质。注意,虽然对于抛光液可以使用任何介质,但优选使用水来更有效地去除杂质。

[0036] 在本实施例中,用抛光液抛光的每个步骤使用碱性抛光液或酸性抛光液作为抛光液。根据在用抛光浆料抛光的步骤中使用的磨粒的类型,可以使用碱性或酸性抛光液,以更有效地去除包括磨粒的杂质。

[0037] 如果用包含 SiO_2 、 Al_2O_3 等作为材料的磨粒执行用抛光浆料抛光的步骤,则优选使用碱性抛光液,因为 SiO_2 、 Al_2O_3 等易溶于碱性的水溶液。以下,易溶于碱性抛光液的诸如 SiO_2 、 Al_2O_3 等材料将被称为碱溶性材料。

[0038] 这种碱性抛光液包含从由具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的碱、它的盐和氧化剂构成的组中选择的至少一种类型,并具有至少 8.5 且至多 14 的 pH,并且,如果用值 x 表示 pH,且抛光液具有用值 y 表示的 ORP,该 ORP 用 mV 表示,那么值 x 和 y 满足下面的表达式:

$$[0039] \quad y > -50x + 800 \dots (i).$$

[0040] 如果碱性抛光液是具有 pH 小于 8.5 或 $y \leq 50x + 800$ 的弱碱性抛光液,则其不能有效地去除杂质。此外,具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素即排除例如 Na、K 等不同 C、O、H 和 N 的元素作为元素的碱、它的盐和氧化剂,能够有助于减少来自残留在 III 族氮化物晶体表面上的抛光液的杂质。

[0041] 具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的碱和它的盐可包括三甲基铵氧化物和类似的季铵盐、 NH_4OH 、胺等。具有 C、O、H 和 N 中至少任何一种作为组成元素的氧化剂可包括硝酸、充氧水、臭氧等。

[0042] 如果用由诸如 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 SnO_2 、 Cr_2O_3 等材料形成的磨粒进行用抛光浆料抛光的步骤,则优选使用酸性抛光液,因为 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 SnO_2 、 Cr_2O_3 等易溶于酸性的水溶液。以下,易溶于酸性抛光液的诸如 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 SnO_2 、 Cr_2O_3 等材料将被称为酸性溶性材料。

[0043] 这种酸性抛光液包含从由具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的酸、它们的盐和氧化剂构成的组中选择的至少一种类型,且该抛光液具有至少为 1.5 且至多 6 的 pH,并且,如果用值 x 表示 pH,抛光液具有用值 y 表示的 ORP,该 ORP 用 mV 表示,则值 x 和 y 满足下面的表达式:

$$[0044] \quad y > -50x + 800 \dots (i).$$

[0045] 如果酸性抛光液是具有 pH 高于 6 或 $y \leq 50x + 800$ 的弱酸性抛光液,则它不能有效地去除杂质。此外,具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素即排除了例如 S、P、Na、K 等不同 C、O、H 和 N 的元素作为元素的酸、它的盐和氧化剂,能够有助于减少来自残留在 III 族氮化物晶体表面上的抛光液的杂质。

[0046] 在这里,具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的酸和它的盐可包括硝酸等无机酸、蚁酸、乙酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、酞酸、反丁烯二酸、和类似的有机酸、

和它们的盐。具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的氧化剂可包括硝酸、充氧水、臭氧等。

[0047] 从而,碱性和酸性抛光液包含都包括 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的碱和它的盐、酸和它的盐和氧化剂。该特征能减少来自抛光液的残留杂质。在这里,为了提高抛光液的 ORP,以进一步减少残留在 III 族氮化物晶体表面上的杂质,碱性和酸性抛光液优选包含具有 C、O、H 和 N 中至少任一种作为组成元素的氧化剂。此外,碱性和酸性抛光液都满足表达式 (1)。该特征可以提高去除 III 族氮化物晶体表面上的杂质的效果。

[0048] 此外,在本实施例中,上面描述的碱性抛光液优选包含螯合物,以有效地去除利用浆料抛光后残留在 III 族氮化物晶体表面上的杂质,特别是金属离子。该螯合物并不特别限定于任一特定的螯合物。然而,优选地,优选使用乙二胺四乙酸 (EDTA)、甲二磺酸、亚乙基二胺 (原羟基苯基乙酸) (ethylenediaminedi (orthohydroxyphenylacetic) acid) (EDDHA) 和它们的衍生物,因为它们能非常有效地俘获金属离子。

[0049] 第二实施例

[0050] 本发明在另一实施例中提供了处理 III 族氮化物晶体的表面的方法,参考图 1 和 2,包括在用包含磨粒 16 的抛光浆料 17 抛光 III 族氮化物晶体 1 的表面之后,用抛光液 27 抛光该表面至少一次的步骤,并且,用抛光液 27 的抛光的步骤包括用碱性抛光液抛光和用酸性抛光液抛光的步骤。在此,碱性和酸性抛光液是在第一实施例中描述的那些。

[0051] 用碱性抛光液抛光可有效地去除包含诸如 SiO_2 、 Al_2O_3 等碱溶性材料的杂质,用酸性抛光液抛光可有效地去除包含酸溶性材料的杂质,其通常为酸溶性金属氧化物,诸如 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 SnO_2 、 Cr_2O_3 等。

[0052] 在使用包含如上所述的碱溶性材料的磨粒和包含如上所述的酸溶性材料的磨粒来执行用浆料抛光的步骤的情形下,和在使用包含如上所述的碱溶性材料和如上所述的酸溶性材料的磨粒来执行用浆料抛光的步骤的情形下,本实施例能有效地去除 III 族氮化物晶体表面上的杂质。

[0053] 在本实施例中,尤其是,用碱性抛光液抛光,其后用酸性抛光液抛光能特别有效地去除包含如上所述的酸溶性材料的杂质。

[0054] 第三实施例

[0055] 本发明在另一实施例中提供了处理 III 族氮化物晶体的表面的方法,参考图 1 和 2,包括在用包含磨粒 16 的抛光浆料 17 抛光 III 族氮化物晶体 1 的表面之后,用抛光液 27 抛光该表面至少一次的步骤,并且,用抛光液 27 抛光的步骤包括用酸性抛光液抛光和用碱性抛光液抛光的步骤。在此,酸性和碱性抛光液是在第一实施例中描述的那些。

[0056] 用酸性抛光液抛光可有效地去除包含诸如 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 SnO_2 、 Cr_2O_3 等酸溶性材料的杂质,用碱性抛光液抛光可有效地去除包含诸如 SiO_2 、 Al_2O_3 等碱溶性材料的杂质。

[0057] 在使用包含如上所述的碱溶性材料的磨粒和包含如上所述的酸性溶性材料的磨粒来执行用浆料抛光的步骤的情形下,和使用包含如上所述的碱溶性材料和如上所述的酸溶性材料的磨粒来执行用浆料抛光的步骤的情形下,本实施例能有效地去除 III 族氮化物晶体表面上的杂质。

[0058] 在本实施例中,尤其是,用酸性抛光液抛光,其后用碱性抛光液抛光能特别有效地去除包含 SiO_2 或类似的非金属材料、或 Al_2O_3 或类似材料的杂质。

[0059] 第四实施例

[0060] 本实施例提供了一种 III 族氮化物晶体衬底,该衬底是通过如第一到第三实施例中描述的处理 III 族氮化物晶体表面的方法得到的。本实施例能提供具有残留很少杂质的表面的 III 族氮化物晶体衬底,这是因为它已经用在第一到第三实施例中描述的方法处理过了,该方法包括用包含磨粒的抛光浆料抛光表面之后,用抛光液抛光 III 族氮化物晶体表面至少一次的步骤,并且,用抛光液的抛光的每个步骤使用上面描述的碱性或酸性抛光液作为抛光液。

[0061] 当使用由此得到的诸如 GaN 衬底的 III 族氮化物晶体衬底,以在其上外延生长诸如 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ 层的 III 族氮化物晶体层时,其中 $0 \leq x \leq 1$,它们的界面可以有减少的杂质浓度。利用该 III 族氮化物晶体衬底和层制备 LED 会使该 LED 具有较小变化的操作电流并实现增强的发光强度。此外,采用上述的 III 族氮化物晶体衬底和层制备电子器件可以有助于减少电流泄漏量。

[0062] 实例

[0063] 在下文中,参考下面的比较例和本实例,将具体地描述处理 III 族氮化物晶体表面的该方法和由此得到的该 III 族氮化物晶体衬底。

[0064] 第一比较例

[0065] 在用蓝宝石衬底实现的下层衬底上,通过氢化物气相外延 (HVPE) 生长 GaN 晶体以具有 1mm 的厚度。该 GaN 晶体周边被研磨并由此成斜面。随后用具有内外刃的切片机将其切片,并且表面被研磨以提供具有 0.5mm 厚的 GaN 晶体衬底。

[0066] 参考图 1, GaN 晶体衬底 (或者 III 族氮化物晶体 1) 具有用抛光浆料 17 抛光的表面,该抛光浆料包含具有平均颗粒大小为 $0.05 \mu\text{m}$ 的 SiO_2 的磨粒,并且具有 3.3 的 pH 和 1,100mV 的 ORP。用聚氨酯绒面 (suede) 垫 (Nitta Haas 公司生产的 Supreme RN-R) 实现了抛光垫 18,并用不锈钢平台实现了平台 15。施加了 19.6kPa (或 $200\text{gf}/\text{cm}^2$) 到 98kPa (或 $1,000\text{gf}/\text{cm}^2$) 的抛光压力,并使该 GaN 晶体衬底 (或者 III 族氮化物晶体 1) 和平台 15 旋转 30 到 120 次 / 分钟,像这样抛光该表面 60 分钟。

[0067] 然后将 GaN 晶体衬底浸入纯水中,并对纯水施加 1MHz 的超声波来清洗 GaN 晶体衬底的表面 20 分钟。然后,使用全反射 x 射线荧光分析 (TXRF) 来提供残留在已用纯水清洗了的 GaN 晶体衬底表面上的杂质的元素分析。检测出 $5 \times 10^{12}\text{Si}$ 原子 / cm^2 。

[0068] 第一实例

[0069] 参考图 2,用碱性抛光液 27 的水溶液抛光了第一比较例的 GaN 晶体衬底,该水溶液包含 0.1mol/l 的四甲基铵氧化物 (tetra methyl ammoniumoxide) 和 0.05mol/l 的过氧化氢并且具有 12 的 pH 和 800mV 的 ORP。用聚氨酯绒面垫 (Nitta Haas 公司生产的 Supreme RN-R) 实现了抛光垫 28,并用不锈钢平台实现了平台 25。施加了 19.6kPa (或 $200\text{gf}/\text{cm}^2$) 到 49kPa (或 $500\text{gf}/\text{cm}^2$) 的抛光压力,使该 GaN 晶体衬底 (或者 III 族氮化物晶体 1) 和平台 25 旋转 30 到 120 次 / 分钟,如此抛光该衬底 20 分钟。然后,与已在第一比较例中描述的类似,用纯水清洗 GaN 晶体衬底的表面。检查残留在用纯水清洗的 GaN 晶体衬底表面上的杂质。检测出 $1 \times 10^{11}\text{Si}$ 原子 / cm^2 。如本实例中描述的一样,与第一比较例相比,用碱性抛光液抛光非常有效地减少了残留在 GaN 晶体衬底表面上的更多杂质。

[0070] 第二比较例

[0071] 在用 ZnO 衬底实现的下层衬底上,通过氢化物气相外延 (HVPE) 生长 GaN 晶体以具有 0.6mm 的厚度。化学地蚀刻掉 ZnO 衬底以得到 GaN 晶体衬底。该 GaN 晶体周边被研磨并由此成斜面,并随后具有用研磨钻石颗粒研磨并用 0.5mol/l 的 KOH 水溶液蚀刻的表面,从而得到厚度为 0.45mm 的 GaN 晶体衬底。

[0072] 参考图 1, GaN 晶体衬底 (或者 III 族氮化物晶体 1) 具有用抛光浆料 17 抛光的表面,该抛光浆料包含具有平均颗粒大小为 $0.3\mu\text{m}$ 的 Cr_2O_3 的磨粒,并且 pH 为 2 且 ORP 为 800mV。用聚氨酯绒面垫 (Nitta Haas 公司生产的 Supreme RN-R) 实现了抛光垫 18,并用不锈钢平台实现了平台 15。施加了 19.6kPa (或 $200\text{gf}/\text{cm}^2$) 到 98kPa (或 $1,000\text{gf}/\text{cm}^2$) 的抛光压力,并使该 GaN 晶体衬底 (或者 III 族氮化物晶体 1) 和平台 15 旋转 30 到 120 次/分钟,像这样抛光该表面 60 分钟。

[0073] 然后,与在第一比较例中已描述的类似,GaN 晶体表面被清洗。检查残留在用纯水清洗的 GaN 晶体衬底表面上的杂质。检测出 $1\times 10^{13}\text{Cr}$ 原子/ cm^2 。

[0074] 第二实例

[0075] 参考图 2,用酸性抛光液 27 的水溶液抛光了第二比较例的 GaN 晶体衬底,该水溶液包含 0.1mol/l 的柠檬酸和 0.1mol/l 的过氧化氢并且 pH 为 3.5 和 ORP 为 700mV。用聚氨酯绒面垫 (Nitta Haas 公司生产的 SupremeRN-R) 实现了抛光垫 28,并用不锈钢平台实现了平台 25。施加了 19.6kPa (或 $200\text{gf}/\text{cm}^2$) 到 49kPa (或 $500\text{gf}/\text{cm}^2$) 的抛光压力,并使该 GaN 晶体衬底 (或者 III 族氮化物晶体 1) 和平台 25 旋转 30 到 120 次/分钟,像这样抛光该衬底 20 分钟。然后,与在已第一比较例中描述的类似, GaN 晶体衬底的表面被纯水清洗。检查残留在用纯水清洗的 GaN 晶体衬底表面上的杂质。检测出 $1\times 10^{10}\text{Cr}$ 原子/ cm^2 。如本实例中描述的一样,与第二比较例相比,用酸性抛光液抛光非常有效地减少了残留在 GaN 晶体衬底表面上的更多杂质。

[0076] 第三比较例

[0077] 在用 GaAs 衬底实现的下层衬底上,通过氢化物气相外延 (HVPE) 生长 GaN 晶体以具有 3mm 的厚度。化学地蚀刻掉 GaAs 衬底以得到 GaN 晶体衬底。该 GaN 晶体用线状锯切片且随后表面被干蚀刻以得到厚度为 0.5mm 的 GaN 晶体衬底。

[0078] 参考图 1, GaN 晶体衬底 (或者 III 族氮化物晶体 1) 其表面用抛光浆料 17 抛光,该抛光浆料包含具有平均颗粒大小为 $0.3\mu\text{m}$ 的 Fe_2O_3 的磨粒,并且 pH 为 2 和 ORP 为 800mV。用聚氨酯绒面垫 (Nitta Haas 公司生产的 Supreme RN-R) 实现了抛光垫 18,并用不锈钢平台实现了平台 15。施加了 19.6kPa (或 $200\text{gf}/\text{cm}^2$) 到 98kPa (或 $1,000\text{gf}/\text{cm}^2$) 的抛光压力,并使该 GaN 晶体衬底 (或者 III 族氮化物晶体 1) 和平台 15 旋转 30 到 120 次/分钟,像这样抛光该表面 60 分钟。

[0079] 然后,与在第一比较例中描述的类似,GaN 晶体的表面被清洗。检查残留在用纯水清洗的 GaN 晶体衬底表面上的杂质。检测出 $1\times 10^{12}\text{Fe}$ 原子/ cm^2 。

[0080] 第三实例

[0081] 参考图 2,用碱性抛光液 27 的水溶液抛光了第三比较例的 GaN 晶体衬底,该水溶液包含 0.1mol/l 的三甲基铵氧化物 (tri methyl ammoniumoxide) 和 0.1mol/l 的过氧化氢并且 pH 为 11 且 ORP 为 500mV。用聚氨酯绒面垫 (Nitta Haas 公司生产的 Supreme RN-R) 实现了抛光垫 28,并用不锈钢平台实现了平台 25。施加了 19.6kPa (或 $200\text{gf}/\text{cm}^2$) 到 49kPa (或

500gf/cm²) 的抛光压力,并使该 GaN 晶体衬底(或者 III 族氮化物晶体 1) 和平台 25 旋转 30 到 120 次/分钟,像这样抛光该衬底 20 分钟。然后,与在第一比较例中描述的类似,GaN 晶体衬底的表面被纯水清洗。检查残留在用纯水清洗的 GaN 晶体衬底表面上的杂质。检测出 1×10^{11} Fe 原子/cm²。如本实例中描述的一样,与第三比较例相比,用碱性抛光液抛光非常有效地减少了残留在 GaN 晶体衬底表面上的更多杂质。

[0082] 第四实例

[0083] 参考图 2,用酸性抛光液 27 的水溶液抛光了第三实例的 GaN 晶体衬底,该水溶液包含 0.1mol/l 的苹果酸和 0.1mol/l 的过氧化氢并且 pH 为 2.5 以及 ORP 为 1,000mV。用聚氨酯绒面垫(Nitta Haas 公司生产的 SupremeRN-R) 实现了抛光垫 28,并用不锈钢平台实现了平台 25。施加了 19.6kPa(或 200gf/cm²) 到 49kPa(或 500gf/cm²) 的抛光压力,并使该 GaN 晶体衬底(或者 III 族氮化物晶体 1) 和平台 25 旋转 30 到 120 次/分钟,像这样抛光该衬底 20 分钟。然后,与在第一比较例描述的类似,GaN 晶体衬底的表面被纯水清洗。检查残留在用纯水清洗的 GaN 晶体衬底表面上的杂质。检测出 1×10^{10} Fe 原子/cm²。如本实例中描述的一样,与第三比较例和第三实例相比,用酸性抛光液抛光非常有效地减少了残留在 GaN 晶体衬底表面上的更多杂质。

[0084] 第四比较例

[0085] 在用蓝宝石衬底实现的下层衬底上,通过有机金属气相外延(OMVPE) 生长 GaN 晶体以具有 0.3mm 的厚度。使蓝宝石衬底的与 GaN 晶体相对的一面暴露于激光,从而把 GaN 晶体从蓝宝石衬底分开而得到 GaN 晶体衬底。然后,该 GaN 晶体周边被研磨并由此成斜面,然后用包含 0.1mol/l 胆碱(choline) 的水溶液蚀刻以得到厚度为 0.35mm 的 GaN 晶体衬底。

[0086] 参考图 1, GaN 晶体衬底(或者 III 族氮化物晶体 1) 具有用抛光浆料 17 抛光的表面,该抛光浆料包含具有平均颗粒大小为 3 μm 的 SnO₂ 的磨粒,并且 pH 为 3 以及 ORP 为 700mV。用聚氨酯绒面垫(Nitta Haas 公司生产的 Supreme RN-R) 实现了抛光垫 18,并用不锈钢平台实现了平台 15。施加了 19.6kPa(或 200gf/cm²) 到 98kPa(或 1,000gf/cm²) 的抛光压力,并使该 GaN 晶体衬底(或者 III 族氮化物晶体 1) 和平台 15 旋转 30 到 120 次/分钟,像这样抛光该表面 60 分钟。

[0087] 然后,与在第一比较例描述的类似, GaN 晶体的表面被清洗。检查残留在用纯水清洗的 GaN 晶体衬底表面上的杂质。检测出 1×10^{13} Sn 原子/cm²、 1×10^{12} Cu 原子/cm² 和 1×10^{12} Zn 原子/cm²。

[0088] 第五实例

[0089] 参考图 2,用碱性抛光液 27 的水溶液抛光了第四比较例的 GaN 晶体衬底,该水溶液包含 0.3mol/l 的铵、0.1mol/l 的过氧化氢和用 0.1mol/l 的 EDTA 实现的螯合物,且 pH 为 11 以及 ORP 为 500mV。用聚氨酯绒面垫(Nitta Haas 公司生产的 Supreme RN-R) 实现了抛光垫 28,并用不锈钢平台实现了平台 25。施加了 19.6kPa(或 200gf/cm²) 到 49kPa(或 500gf/cm²) 的抛光压力,并使该 GaN 晶体衬底(或者 III 族氮化物晶体 1) 和平台 25 旋转 30 到 120 次/分钟,像这样抛光该衬底 20 分钟。然后,与在第一比较例描述的类似,GaN 晶体衬底的表面用纯水清洗。检查残留在用纯水清洗的 GaN 晶体衬底表面上的杂质。检测出 3×10^{10} Sn 原子/cm²、 5×10^{12} Cu 原子/cm² 和 5×10^{10} Zn 原子/cm²。如本实例中描述的一样,用包含螯合物的碱性抛光液抛光显著地减少了残留在 GaN 晶体衬底表面上的杂质,诸如 Sn、

Cu、Zn 等。

[0090] 第五比较例

[0091] 与在第一比较例描述的类似,得到了厚度为 0.5mm 的 GaN 晶体衬底。参考图 1, GaN 晶体衬底(或者 III 族氮化物晶体 1)具有用抛光浆料 17 抛光的表面,该抛光浆料包含具有平均颗粒大小为 $0.1\mu\text{m}$ 的 SiO_2 的磨粒和具有平均颗粒大小为 $0.3\mu\text{m}$ 的 Cr_2O_3 的磨粒,并且 pH 为 2.5 以及 ORP 为 1,100mV。用聚氨酯绒面垫(Nitta Haas 公司生产的 Supreme RN-R)实现了抛光垫 18,并用不锈钢平台实现了平台 15。施加了 19.6kPa(或 200gf/cm²)到 98kPa(或 1,000gf/cm²)的抛光压力,并使该 GaN 晶体衬底(或者 III 族氮化物晶体 1)和平台 15 旋转 30 到 120 次/分钟,像这样抛光该表面 60 分钟。

[0092] 然后,与在第一比较例描述的类似, GaN 晶体衬底的表面用纯水清洗。检查残留在用纯水清洗的 GaN 晶体衬底表面上的杂质。检测出 5×10^{12} Si 原子/cm² 和 1×10^{12} Cr 原子/cm²。

[0093] 第六实例

[0094] 参考图 2,用碱性抛光液 27 的水溶液抛光了第五比较例的 GaN 晶体衬底,该水溶液包含 0.1mol/l 的胆碱和 0.05mol/l 的过氧化氢,并具有 pH12 且 ORP 为 800mV。用聚氨酯绒面垫(Nitta Haas 公司生产的 SupremeRN-R)实现了抛光垫 28,并用不锈钢平台实现了平台 25。施加了 19.6kPa(或 200gf/cm²)到 49kPa(或 500gf/cm²)的抛光压力,并使该 GaN 晶体衬底(或者 III 族氮化物晶体 1)和平台 25 旋转 30 到 120 次/分钟,像这样抛光该衬底 20 分钟。

[0095] 然后,再次参考图 2,用酸性抛光液 27 的水溶液抛光了已用碱性抛光液抛光了的 GaN 晶体衬底,该抛光液包含 0.05mol/l 的盐酸和 0.1mol/l 的过氧化氢并具有 pH 为 3 和 ORP 为 700mV 的。用聚氨酯绒面垫(NittaHaas 公司生产的 Supreme RN-R)实现了抛光垫 28,并用不锈钢平台实现了平台 25。施加了 19.6kPa(或 200gf/cm²)到 49kPa(或 500gf/cm²)的抛光压力,并使该 GaN 晶体衬底(或者 III 族氮化物晶体 1)和平台 25 旋转 30 到 120 次/分钟,像这样抛光该衬底 20 分钟。

[0096] 然后,与在第一比较例描述的类似, GaN 晶体衬底的表面用纯水清洗。检查残留在用纯水清洗的 GaN 晶体衬底表面上的杂质。检测出 1×10^{11} Si 原子/cm² 和 1×10^{10} Cr 原子/cm²。像本实例描述的一样,与第五比较例相比,用碱性抛光液抛光并用酸性抛光液抛光显著地减少了残留在 GaN 晶体衬底表面上的更多杂质。

[0097] 在第五比较例和本实例中,尤其是,实施了用包含它们的磨粒的抛光浆料进行抛光的步骤,以便分别使用硬度比 III 族氮化物晶体小和大的 SiO_2 磨粒和 Cr_2O_3 磨粒,以使得晶体具有平滑度提高的表面并使该表面抛光更快。此外, SiO_2 磨粒由碱溶性材料的 SiO_2 形成, Cr_2O_3 磨粒由酸溶性材料的 Cr_2O_3 形成。从而,可分别地用碱性抛光液和酸性抛光液来抛光 III 族氮化物晶体,以减少来自这两种类型磨粒的杂质,其中所述 III 族氮化物晶体具有用抛光浆料抛光的表面,所述抛光浆料包含诸如 SiO_2 的碱溶性材料和诸如 Cr_2O_3 的酸溶性材料的磨粒。

[0098] 尽管已详细描述和说明了本发明,但清楚地理解,本发明仅是示例性的和实例且不是限制性的,本发明的精神和范围仅由权利要求限定。

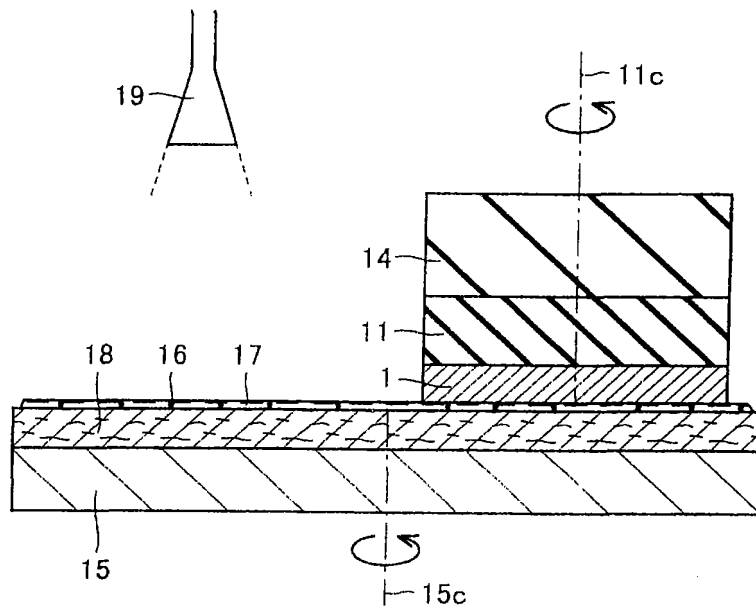


图 1

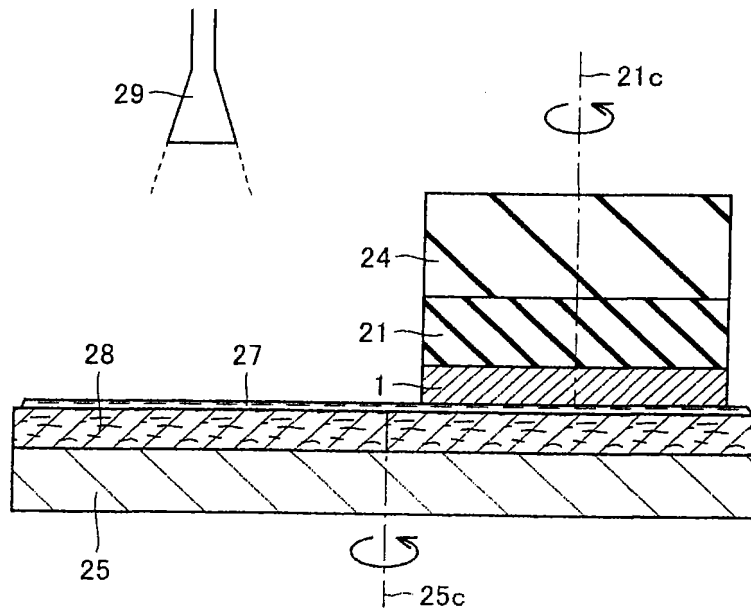


图 2