



(12)

SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: **03/11/2005** (51) Int. Cl.?: **C01B 21/082, C01G 15/00**
(22) Fecha de presentación: **29/04/2004**
(21) Número de solicitud: **PA04004036**

(71) Solicitante:
**CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL I. P. N.
Av. I.P.N., 2508 07360 Distrito Federal MX**

(72) Inventor(es):
**VICTOR M. SANCHEZ RESENDIZ
Av. I.P.N. 2508 Distrito Federal 07360 MX**

(74) Representante:
**PATRICIA GAYTAN GUZMAN
Av. I.P.N. 2508 Distrito Federal 07360 MX**

(54) Título: **METODO PARA LA OBTENCION DE PELICULAS DE NITRURO DE GALIO POR CONVERSION DE
ARSENIURO DE GALIO MEDIANTE NITRIDACION.**

(54) Title: **METHOD FOR OBTAINING GALLIUM NITRIDE FILMS BY CONVERTING GALLIUM ARSENIDE BY MEANS
OF NITRIDATION.**

(57) Resumen

Se describe un metodo consistente en la obtencion de peliculas de nitruro de galio (GaN) mediante el calentamiento de obleas de arseniuro de galio (GaAs) en atmosfera combinada de amoniaco (NH₃) e hidrogeno a alta temperatura y presiones bajas. Con este metodo pueden obtenerse facilmente peliculas de GaN con propiedades adecuadas para utilizarse como semiconductores.

(57) Abstract

Described is a method for obtaining gallium nitride (GaN) films by heating gallium arsenide (GaAs) wafers in an atmosphere presenting ammonia (NH₃) and hydrogen at high temperatures and low pressures. The aforesaid method is useful for easily obtaining GaN films with properties suitable to be used as semiconductors.

Método para la obtención de películas de nitruro de galio por conversión de arseniuro de galio mediante nitridación

Campo de la invención.

- 5 La presente invención se relaciona con métodos para la obtención de materiales semiconductores, específicamente a métodos para la obtención de películas de nitruro de galio a partir de arseniuro de galio.

Antecedentes de la invención.

- 10 El nitruro de galio (GaN) es un material semiconductor de banda ancha de gran interés debido a sus aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y de potencia, como transistores de potencia para teléfonos celulares¹, diodos emisores de luz para iluminación², entre otros. Algunos dispositivos como el diodo láser azul ya han sido realizados y tienen aplicaciones de gran importancia en diversas áreas, como es en el
- 15 DVD de alta definición, sin embargo su tecnología no ha madurado lo suficiente para su explotación comercial.

Los últimos avances tecnológicos relacionados con este compuesto son muy numerosos, abarcando desde la obtención de los nitruros hasta los dispositivos realizados con este

20 material³.

A pesar de las múltiples aplicaciones que tiene el GaN, la tecnología alrededor de su obtención todavía presenta muchos problemas, tales como la impurificación de las películas, la obtención de monocristales que puedan ser usados como sustratos o la

25 elaboración de estructuras. En éste sentido, las obleas monocristalinas utilizadas como sustratos son muy costosas y con una cantidad de imperfecciones que comprometen el desempeño de los dispositivos, por otro lado, el depósito de películas delgadas sobre sustratos de otros materiales (heteroepitaxia) es un proceso que se emplea regularmente para la realización de dispositivos, sin embargo los defectos encontrados en la interfaz

30 también merman la calidad de las estructuras.

Por otro lado, el GaN cristaliza en dos fases, hexagonal y cúbica presentando ésta última varias ventajas, como facilidad de corte de caras paralelas para fabricación de diodos láser o impurificación con magnesio para la obtención de material tipo p, pero esta fase es metaestable y por lo mismo más difícil de obtener.

5

El arseniuro de galio (GaAs) es un compuesto semiconductor utilizado principalmente para dispositivos optoelectrónicos y de alta frecuencia. Sus aplicaciones comerciales son amplias y este material ha madurado tecnológicamente, por lo que la producción de lingotes monocristalinos y obleas utilizadas como sustratos son procesos comerciales dominados. El costo de una oblea de GaAs es moderado y del orden aproximado de 10 dólares por centímetro cuadrado.

10

El GaAs se descompone cuando se calienta a temperaturas superiores a los 600°C debido a la evaporación de arsénico, por lo cual en todos los procesos en que es necesario calentarlo se le protege mediante una sobrepresión de arsénico, como puede ser hidruro de arsénico o arsina (AsH_3) o cubriéndolo con un material inerte como óxido de silicio.

15

Actualmente son conocidos los procesos de nitridación de GaAs con sobrepresión de As para pasivación de los sustratos⁴, así como la obtención de películas de GaN_xO_y por exposición de GaAs a NH_3 y compuestos de oxígeno⁵. Por otra parte la nitridación de GaAs asistida por plasma para formar GaN es conocida^{6,7} y la conversión de GaAs de superficies epitaxiales a GaN por nitridación ha sido usada para mejorar la calidad de películas epitaxiales de GaAs sobre sustratos de silicio⁸.

20

Sin embargo hasta antes de la presente invención, no existían procesos sencillos y eficientes con el fin de convertir el GaAs en GaN por sustitución del As por nitrógeno.

25

Breve descripción de las figuras.

Figura 1. Se observan espectros típicos de difracción de rayos X de las películas de GaN obtenidas por el método de la invención. En el eje de las abcisas se observan los grados de difracción (2θ) y en el eje de las ordenadas la intensidad en unidades arbitrarias. Se observa la fase cúbica (c-GaN) y la hexagonal (h-

30

GaN). El Espectro (A) se tomó de la película sobre el sustrato de GaAs mientras que el espectro (B) se tomó directamente de la película desprendida.

Figura 2. Se observa el espectro de fotoluminiscencia de una película de GaN obtenida por el método de la invención. En el eje de las abscisas se observan la longitud de onda en Amstrongs (Å) y en el eje de las ordenadas la intensidad en unidades arbitrarias.

Objetivos de la invención.

Es uno de los objetivos de la presente invención proporcionar un método para la obtención eficiente de películas de GaN mediante la conversión de GaAs a GaN mediante un proceso de nitridación.

Es otro de los objetivos de la invención proporcionar un método sencillo y económico para la obtención de películas de GaN con una estructura cristalina predominantemente cúbica.

Es otro de los objetivos de la invención proporcionar películas delgadas de GaN adheridas al sustrato de GaAs como base para la fabricación de dispositivos, así como para obtener películas gruesas de GaN que pueden ser desprendidas y servir como sustrato para otros procesos tecnológicos.

Descripción detallada de la invención.

La presente invención consiste en un proceso de descomposición de GaAs en atmósfera de hidrógeno y una fuente de nitrógeno a alta temperatura y baja presión a fin de evaporar el arsénico y que éste sea sustituido por el nitrógeno proveniente de la descomposición o no de la fuente de nitrógeno en el mismo proceso. Posteriormente se recuperan películas de GaN de una pureza adecuada que permiten utilizarse como material semiconductor.

De manera general el proceso de la invención comprende los pasos de:

a) Calentar un sustrato de GaAs en un reactor en presencia de una atmósfera de hidrógeno y hasta una temperatura tal que permita que el GaAs sea estable y no se descomponga,

- b) Introducir al reactor amoníaco como fuente de nitrógeno, continuando con el calentamiento hasta una temperatura tal que permita la reducción de los óxidos nativos del GaAs, donde el sustrato se estabiliza por un tiempo dado,
- 5 c) Continuar con la elevación de la temperatura hasta propiciar la evaporación de arsénico y la incorporación de nitrógeno para la formación de GaN. Una vez alcanzado el valor deseado, se mantendrá el sustrato bajo el flujo de amoníaco durante el tiempo elegido. Los valores seleccionados serán la temperatura y tiempo de nitrificación y estos pueden ser ajustados de acuerdo a las propiedades que se deseen controlar, y
- 10 d) Utilizar el sustrato recubierto por GaN para la realización de otro dispositivo o recuperar las películas de GaN formadas en la superficie del sustrato.

El proceso de la invención es muy eficiente en la producción de películas de GaN. Con este proceso pueden obtenerse dos tipos de películas. Unas que quedan firmemente adheridas al sustrato y que pueden usarse como capa colchón, y otras que pueden desprenderse sin dificultad de la superficie del sustrato de GaAs y se pueden manipular de manera independiente. Las películas que quedan adheridas al sustrato de GaAs pueden servir en el mismo como base para la fabricación de dispositivos, mientras que las películas desprendibles del sustrato pueden servir como sustrato para otros procesos tecnológicos.

15

20

Así mismo la estructura cristalina que presenta la película obtenida por el método de la invención es predominantemente cúbica, aunque los espectros de rayos X muestran también la existencia de la fase hexagonal.

25

Para efectos de la invención, el sustrato de GaAs que puede usarse preferentemente son obleas de GaAs, aunque otros materiales que lo contengan pueden ser utilizados. El tiempo de calentamiento del paso a) es muy rápido, del orden de pocos segundos, generalmente de 10 a 120 segundos mientras que la temperatura de calentamiento es de preferentemente 350°C, aunque temperaturas por debajo de los 500°C pueden ocuparse. Por otra parte, la temperatura que se utiliza para la reducción de los óxidos nativos que se generan durante la etapa b) del método de la invención es generalmente 520°C, durante

30

30 minutos. La elevación de la temperatura en el paso c) después de alcanzar los 520°C, se realiza en un rango de temperatura por arriba de los 650°C hasta los 1000°C, preferentemente hasta los 800°C, durante 0.5 a 10 horas, aunque tiempos mayores dan lugar a películas mas gruesas, con lo que se genera la evaporación del arsénico y posterior incorporación del nitrógeno, generándose así la formación de GaN. Finalmente la presión que puede ocuparse en el sistema es de 0.05 hasta 1 bar, aunque se prefieren presiones de alrededor de 0.13 bar.

10 Con respecto a la fuente de nitrógeno, pueden ocuparse compuestos que lo contengan y que permitan su liberación bajo las condiciones de presión y temperatura mencionadas anteriormente, sin embargo se prefieren aquellos compuestos de nitrógeno que no interfieran con la sustitución de arsénico y que no proporcionen elementos indeseables al sistema; en éste sentido la fuente de nitrógeno que se ocupa preferentemente es NH_3

15 El flujo de hidrógeno utilizado en la invención es preferentemente de 9.5 litros estándar por minuto, mientras que el flujo de NH_3 es preferentemente de 50 cm^3 estándar por minuto, aunque otras cantidades de estos gases que causen la obtención de películas de GaN pueden ser utilizadas.

20 El reactor que se recomienda utilizar en la presente invención es para procesos de tipo MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), preferentemente de 7 cm de diámetro y generando calentamiento por lámparas de filamento, aunque pueden ocuparse otros reactores fabricados de materiales inertes que proporcionen el mismo efecto y en los cuales se puedan alcanzar y controlar los valores de presión y temperatura del proceso de la invención.

25 Mediante el método de la invención es factible obtener películas de GaN con espesores que van desde unas pocas hasta decenas de micras. Las películas de varias micras de espesor se desprenden fácilmente del sustrato, lo que potencializa su uso como sustratos de GaN. Así mismo la estructura cristalina de las películas obtenidas es predominantemente cúbica (ver figura 1), y presentan un espectro de luminiscencia intenso, observándose emisiones dentro de las longitudes de onda características del

material (ver figura 2). Como puede observarse en la figura 1, los espectros indican que el material obtenido por el método de la invención es cristalino y que predominantemente muestra la fase cúbica (c-GaN), además de la hexagonal (h-GaN); así mismo el espectro tomado de la película sobre el sustrato de GaAs identifica la difracción de este material.

5 Por otra parte, en la figura 2 el espectro muestra la emisión típica del GaN obtenido por el método de la invención, con predominancia de la transición banda a banda a 3830 Å, además de la emisión a 5250 Å. Este espectro demuestra que la calidad de las películas de GaN obtenidas es equivalente a la que tiene el material obtenido por otras técnicas y adecuado para la fabricación de dispositivos electrónicos.

10

Variando los parámetros de temperatura y presión dentro de los rangos mencionados, el método de la invención permite obtener características diferentes en las propiedades de la película de GaN, obteniéndose con ello materiales de GaN semiconductores que tengan un espectro de luminiscencia en una gama amplia de emisiones, por ejemplo permitiendo

15

obtener materiales en los que se observan emisiones únicamente en el rango correspondiente al color azul, es decir, únicamente la aparición del pico que se muestra en la parte izquierda de la figura 2. Esto permite la obtención de materiales semiconductores de GaN que pueden utilizarse en muy diversas áreas de la industria eléctrica y electrónica, por ejemplo para la obtención de láseres, o dispositivos de iluminación muy eficientes, con

20

vidas medias mucho más largas.

Las películas de GaN obtenidas por medio del método de la invención, pueden ser utilizadas para la realización de dispositivos, mediante la conversión de estructuras previamente realizadas en GaAs, así como fuente para sustratos de GaN.

25

Por otra parte, el método de la invención permite la conversión de dispositivos de ancho de banda pequeño, como puede ser un diodo emisor de luz infrarrojo a dispositivos de ancho de banda grande, como sería un diodo emisor de luz azul, utilizando la sustitución de arsénico por nitrógeno; así mismo pueden obtenerse compuestos ternarios o

30

cuaternarios mediante nitrificación de compuestos de arsénico, y aplicar el método de la invención para la obtención de materiales o dispositivos de interés.

Como una manera de ilustrar la presente invención, se presentan los siguientes ejemplos, sin que ello limite el alcance de la misma.

Ejemplo 1. Obtención de películas de GaN.

5 Se utilizaron obleas de GaAs con orientación (100), algunas de alta resistividad y otras impurificadas con silicio. Estas se limpiaron y desgrasaron perfectamente con solventes orgánicos, acetona, metanol y agua, seguido de un ataque químico a base de peróxido de hidrógeno, ácido sulfúrico y agua deionizada en proporción (1:5:1), seguido esto las obleas se enjuagaron perfectamente con agua deionizada y se introdujeron en un reactor.

10

El reactor, que se diseñó para procesos de tipo MOCVD, consiste en un tubo cilíndrico de cuarzo de 7 cm. de diámetro por 60 cm. de largo, en cuyo interior se encuentra un tubo de sección rectangular de dimensiones 2.5 por 5.5 cm. La sección entre el tubo rectangular y el reactor está también bajo un flujo de hidrógeno de 5.5 litros por minuto.

15

El portamuestras se hizo de una pieza de grafito con base rectangular de 60 mm. al frente por 100 mm. a lo largo y sección en triángulo recto de 19 mm. de altura al final de la pieza. Sobre la superficie superior se encuentra una hendidura circular de 53 mm de diámetro para la colocación de obleas. El portamuestras se encuentra recubierto de carburo de silicio, el cual impide la reacción del amoníaco con el grafito.

20

El portamuestras se calienta por medio de 7 lámparas infrarrojas marca Phillips, modelo 13568/00 de 1600 W cada una. Las lámparas están sujetas a un reflector semicilíndrico en la parte externa del reactor, recubierto con oro y enfriado con agua. La radiación de las lámparas incide sobre el portamuestras calentándolo. La temperatura está controlada electrónicamente permitiendo ajustar la potencia de las lámparas. A máxima potencia se pueden alcanzar 1000°C en el portamuestras. A diferencia de otros sistemas MOCVD no se utilizaron concentradores de luz para hacer incidir ésta directamente sobre el portamuestras, sino que ésta calienta directamente por proximidad. Tampoco se utilizaron pantallas u otro tipo de protección para impedir la incidencia de luz sobre el flujo de gases o sobre la muestra, por lo que el proceso puede estar fotoestimulado.

25

30

Las uniones del reactor están perfectamente selladas a fin de evitar cualquier contaminación. A la entrada se tienen flujos de gases, en este caso hidrógeno y amoníaco, los cuales son regulados por controladores electrónicos de flujo de masa. La salida de gases está conectada a un sistema de vacío con una válvula de mariposa, misma que se controla electrónicamente para regular la presión al interior del reactor.

Después de introducidas las obleas al reactor, el sistema se evacua y se purga en hidrógeno por 30 minutos. A la temperatura de 350°C se inicia la introducción de NH₃. Al llegar a los 520°C se estabiliza el sistema por 30 minutos a fin de reducir los óxidos nativos. Posteriormente se eleva la temperatura arriba de 650°C, en el caso reportado la temperatura fue de 850°C, propiciando la evaporación de arsénico y la incorporación de nitrógeno para la formación de nitruro de galio. El flujo de hidrógeno fue de 9.5 litros estándar por minuto, de los cuales 5.5 fluyen por el espacio entre el tubo rectangular y el reactor y 4 por el tubo rectangular sobre la oblea adicionalmente un flujo de NH₃ de 50 centímetros cúbicos estándar por minuto también se hace pasar sobre la oblea. La presión en el sistema fue de 0.13 bar.

Las películas obtenidas tuvieron espesores que van desde unas pocas hasta decenas de micras. Las películas de varias micras de espesor pudieron ser desprendidas fácilmente del sustrato, lo que potencializa su uso como sustratos de GaN. Se obtuvieron cristales de ambas fases, tanto hexagonal (h-GaN) como cúbica (c-GaN). Esto se verificó mediante difracción de rayos X, como se muestra en los espectros en la figura 1. La difracción de 31.7° es producida por la cara (10-10) de la fase hexagonal, mientras que la difracción de 40.1° es producida por la cara (100) de la fase cúbica.

Las películas presentaron espectro de luminiscencia intenso, en particular se observó la emisión asociada a la transición banda a banda de los 380 nanómetros, como una emisión ancha alrededor de los 500 nanómetros, observada normalmente en este material. Un espectro típico se muestra en la figura 2.

Referencias.

1. "GaN: ready for cellular 3G", Compound Semiconductor, Vol. 10, No. 1, Jan/Feb. 2004, p 21. (<http://compoundsemiconductor.net/articles/magazine/10/1/3/1>).
2. "HB-LEDs: the market drive towards solid-state lighting", Compound Semiconductor, (<http://compoundsemiconductor.net/articles/magazine/9/12/3/1>).
3. 5th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-5) physica status solidi (c) Special Issue: Volume 0, Issue 7. mayo de 2003.
4. "In situ thermal nitridation of GaAs using metalorganic vapor phase epitaxy". 1998. Journal of Cristal growth, Vol. 195, p. 711.
5. M.C. Marco de Lucas. 2004. J.Cristal Growth, vol. 329, pp. 261.
6. G. Shimaoka. 2001. Appl. Surf. Sci. Vol 436, p. 175-176.
7. Y. Ould-Metidji. 2003. Appl. Surf. Sci. Vol 614, p. 212-213.
8. Bablu K. Gosh. 2003. J.Cristal Growth, vol. 422, pp. 249.

Reivindicaciones.

1. Un método para la obtención de películas de GaN por conversión de GaAs mediante nitrificación que comprende los pasos de:
 - 5 a) Calentar un sustrato de GaAs en un reactor en presencia de una atmósfera de hidrógeno y hasta una temperatura tal que permita que el GaAs sea estable y no se descomponga,
 - 10 b) Introducir al reactor una fuente de nitrógeno continuando con el calentamiento hasta una temperatura tal que permita la reducción de los óxidos nativos del GaAs, donde el sustrato se estabiliza por un tiempo dado,
 - c) Continuar con la elevación de la temperatura hasta propiciar la evaporación de arsénico y la incorporación de nitrógeno para la formación de GaN, manteniendo el sustrato bajo el flujo de la fuente de nitrógeno durante un tiempo dado, y
 - d) Recuperar el sustrato de GaAs recubierto por GaN o recuperar las películas de GaN desprendidas de la superficie del sustrato de GaAs.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de calentamiento del paso a) es de 350°C.
3. El método de la reivindicación 2, caracterizado porque el calentamiento del paso a) se realiza durante 10 a 120 segundos.
4. El método de la reivindicación 3, caracterizado porque la fuente de nitrógeno es NH₃.
- 20 5. El método de la reivindicación 4, caracterizado porque la temperatura de calentamiento del paso b) es de 520°C.
6. El método de la reivindicación 5, caracterizado porque el calentamiento del paso b) se realiza durante 30 minutos.
- 25 7. El método de la reivindicación 6, caracterizado porque la temperatura de calentamiento del paso c) es de 650°C a 1000°C.
8. El método de la reivindicación 7, caracterizado porque la temperatura de calentamiento del paso c) es de 800°C.
9. El método de la reivindicación 7 a 8, caracterizado porque el calentamiento del paso c) se realiza durante 0.5 a 10 horas.
- 30 10. El método de la reivindicación 9, caracterizado porque el flujo de hidrógeno es de 9.5 litros por minuto.

11. El método de la reivindicación 10, caracterizado porque el flujo de NH_3 es de 50 cm^3 por minuto.
12. El método de la reivindicación 1 a 11, caracterizado porque la presión que se utiliza es de 0.05 a 1 bar.
- 5 13. El método de la reivindicación 12, caracterizado porque la presión que se utiliza es de 0.13 bar.
14. El método de la reivindicación 13, caracterizado porque el reactor que se utiliza es para procesos de tipo MOCVD.
- 10 15. El método de la reivindicación 14, caracterizado porque el reactor es de 7 cm de diámetro y genera calentamiento por lámparas de filamento.

Resumen.

Se describe un método consistente en la obtención de películas de nitruro de galio (GaN) mediante el calentamiento de obleas de arseniuro de galio (GaAs) en atmósfera combinada de amoníaco (NH_3) e hidrógeno a alta temperatura y presiones bajas. Con éste
5 método pueden obtenerse fácilmente películas de GaN con propiedades adecuadas para utilizarse como semiconductores.

FIGURA 1

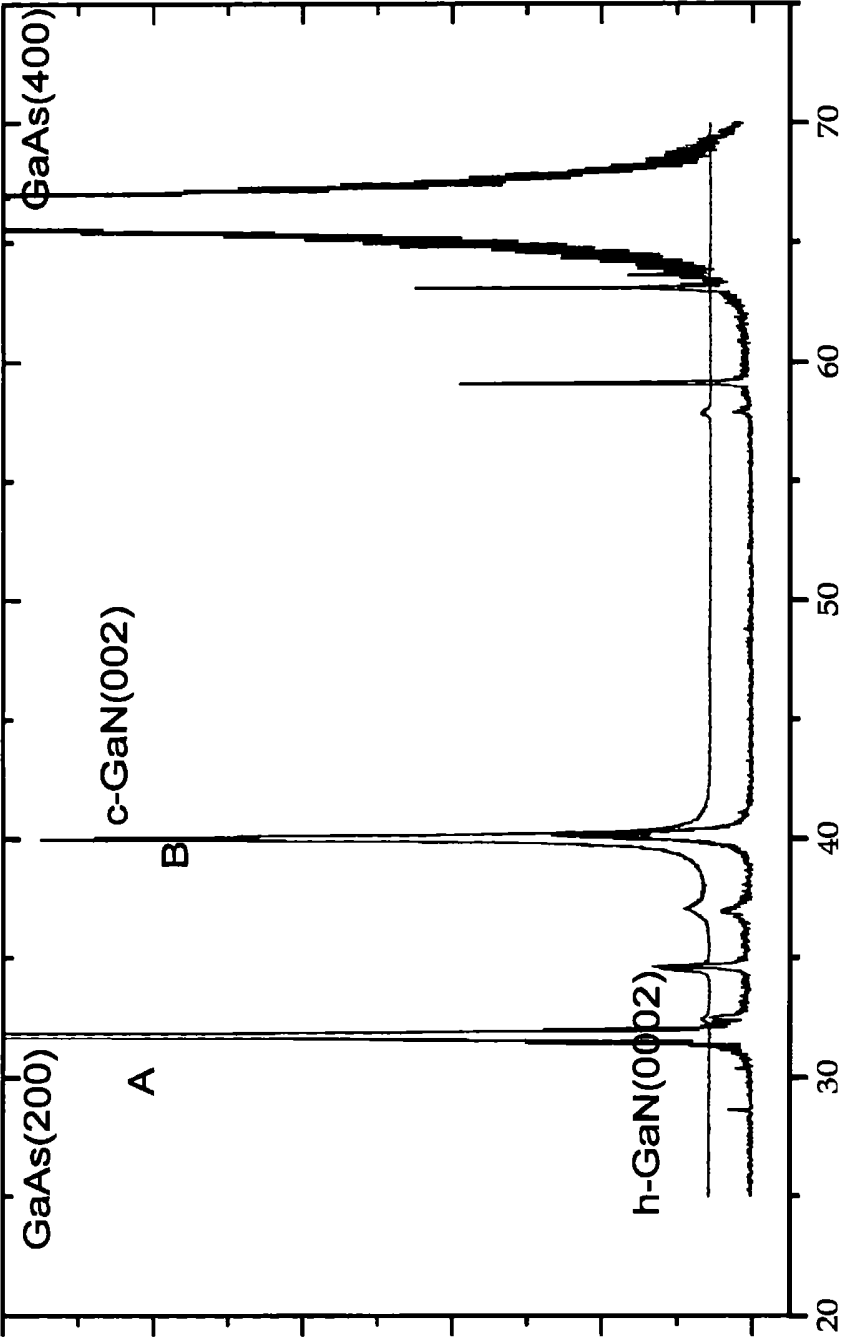


FIGURA 2

