

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2005年05月31日；60/685,908

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於以有機金屬化學氣相沈積(MOCVD)來生長平面、非極性 $\{1-100\}$ m-平面氮化鎵(GaN)。

【先前技術】

氮化鎵(GaN)及其三元及四元化合物係用於製造可視及紫外線高功率及高效能光電子裝置及電子裝置之主要候選者。該等裝置通常藉由包括分子束磊晶法(MBE)、有機金屬化學氣相沈積(MOCVD)或氮化物氣相磊晶法(HVPE)之生長技術來進行磊晶生長。

基板的選擇對於達成所要GaN生長取向係關鍵的。某些最廣泛用於III-N生長之基板包括SiC、 Al_2O_3 及 LiAlO_2 。該等基板之多種晶向均在市面上有售。

圖1(a)及1(b)為六方GaN中之晶體學方向及所關注平面之示意圖。具體而言，該等示意圖展示了六方纖維鋅礦GaN結構內之不同晶體生長方向亦及所關注平面，其中圖1(a)展示了晶體學方向 a_1 、 a_2 、 a_3 、 c 、 $\langle 10-10 \rangle$ 及 $\langle 11-20 \rangle$ ，且圖1(b)展示了平面 $a(11-20)$ 、 $m(10-10)$ 及 $r(10-12)$ 。圖1(b)之填充模式旨在說明所關注之平面，但並不表示該結構之材料。

由於平面 c -平面GaN具有大的生長穩定性窗口，其生長相對容易。因此，幾乎所有的GaN基裝置均平行於極性 c -軸生長。然而，由於 c -平面生長，每一材料層均遭受電子與電洞分離至該等層之對立面上的情形。此外，在鄰近層之間

之介面上的張力導致壓電極化，此引起進一步之電荷分離。

圖 2(a)及 2(b)係由極化導致之能帶彎曲及電子電洞分離之示意圖，其展示了該效應，其中圖 2(a)為能量(eV)對深度(nm)之圖且表示一c-平面量子井，而圖 2(b)為能量(eV)對深度(nm)之圖且表示一非極性量子井。

此等極化效應減小了電子與電洞再組合之可能性，此引起最終裝置之執行較差。一用於消除 GaN 光電子裝置之壓電極性效應之可能方法係使該等裝置生長於諸如 GaN 的 a- $\{11-20\}$ 及 m- $\{1-100\}$ 平面家族之晶體的非極性平面上。此等平面含有相等數目的 Ga 及 N 原子且呈電中性。

平面 $\{1-100\}$ m-平面 GaN 生長已藉由 HVPE 及 MBE 方法得到發展。然而，在本文描述本發明之前，平面 m-平面 GaN 生長並未由 MOCVD 完成。

【發明內容】

本發明之一般目的係使用 MOCVD 來生長平面、非極性 m- $\{1-100\}$ 平面 GaN 材料。該方法包括：對一 m-SiC 基板執行溶劑清潔及酸浸漬以在生長之前在外部自基板表面移除氧化物；對該基板就地退火；在該經退火基板上生長一氮化鋁 (AlN) 晶核層；及以 MOCVD 在該晶核層上生長非極性 m-平面 GaN 磊晶層。本發明利用 m-平面 GaN 之非極性性質來消除極化區域，並可在生長過程中利用 m-GaN 穩定性之優勢使生長變數(諸如溫度、壓力及前驅物流)具有彈性。

【實施方式】

在較佳實施例之下列描述中，參考了形成其一部分且其

中藉由說明而展示其中可實施本發明的具體實施例之附隨圖式。應理解可利用其他實施例且可進行結構改變而不脫離本發明之範疇。

概述

由於極性區域沿主要傳導方向引起電荷分離，(Ga、In、Al、B)N材料在極性[0001] c-方向之生長使光學裝置具有較低效能。因此，最近的研究在進行時集中於沿該等材料之a-[11-20]及m-[1-100]方向之非極性方向生長以消除此等效應並因此顯著改良裝置效能。儘管Ga₂N之a-平面及m-平面生長已藉由HVPE及MBE進行了探究，僅Ga₂N之非極性a-{11-20}平面生長藉由MOCVD得到證實。然而，已發現用於平面a-平面Ga₂N之生長窗口極小且該特定取向對諸如壓力及前驅物流之生長變數的改變極其敏感。此導致以MOCVD進行Ga₂N生長之新的非極性取向之探究。然而，對於m-平面生長而言，由於在MOCVD中要求高生長溫度，基板可用性成為問題。諸如 γ -LiAlO₂之市售基板之熔點低於MOCVD生長要求之溫度。隨著在MOCVD生長過程中穩定的市售m-SiC基板之出現，本發明成為可能。本發明為藉由MOCVD獲得之m-{1-100}平面Ga₂N在m-SiC上的首次成功生長。

技術描述

使m-平面SiC基板在生長之前於氫氣中退火。在Ga₂N膜生長之前，形成AlN層以作為晶核層。最終，藉由MOCVD而生長Ga₂N層。圖3說明單位晶胞中之所關注非極性m-平面

GaN(1-100)晶體平面

為完成最佳品質的m-平面GaN，分別對AlN及GaN層之400-5500及200-3000的V/III比率、在50-760托之間變化的生長壓力及1100°C -1275°C及1000°C -1160°C之溫度系列進行測試。在各種溫度、反應器壓力及前驅物流下，用於AlN及GaN之m-平面均穩定。

導致最佳品質GaN膜之最佳AlN晶核層在大於1175°C之溫度、相對低壓力及約3500之V/III比率及低於150 nm之晶核層厚度下得以實現。

對於GaN層磊晶而言，最有利條件係在低壓(諸如低於100托)、在1100°C -1160°C範圍內之溫度及低於700之V/III比率以及低NH₃蒸氣壓下得以實現。

所得m-平面GaN材料之5 μm×5 μm原子力顯微鏡(AFM)表面影像展示於圖4中。該等晶粒沿<11-20>方向進行定向且5 μm×5 μm掃描之表面粗糙度值(均方根)為約2.54 nm。

圖5係展示軸上及軸外x光繞射搖動(rocking)曲線之 ω (度)對計數/秒鐘之圖。自下表1可知，關於a-鑲嵌及c-鑲嵌之軸上(1-100)半高全寬(FWHM)值分別經量測為低達0.22°及1.2°，且軸外(10-12)反射之FWHM值為0.38°。發現該等粗糙度及FWHM值並未隨晶核層及磊晶GaN膜本身之生長條件改變而發生顯著改變。

表1

搖動曲線FWHM值		
軸上值		軸外
a-鑲嵌	c-鑲嵌	
0.22°	1.2°	
		0.38°

處理步驟

圖6係說明根據本發明之較佳實施例使用MOCVD執行平面、非極性{1-100}m-平面III-氮化物磊晶膜的生長之處理步驟之流程圖，其中該平面、非極性m-平面III-氮化物磊晶膜可包含一平面m-平面GaN磊晶層。圖7進一步說明圖6之每一處理步驟之結果。

區塊600表示一適合基板(700)之溶劑清潔及酸浸漬，例如在1:10稀釋的BHF:DI溶液中，以在將基板(700)裝載於一反應器內以執行生長步驟之前自基板(700)表面移除氧化物(702)。(儘管推薦該步驟，其省略卻不會顯著改變結果。)基板(700)可包含一m-SiC或任何適用於非極性m-平面III-氮化物生長之基板。

區塊602表示在生長步驟之前對基板(700)就地退火，例如在氫氣中。(儘管推薦該步驟，其省略卻不會顯著改變結果。)

區塊604表示在基板(700)上生長一晶核層(704)。晶核層(704)通常包含一氮化鋁(AlN)晶核層或中間層(interlayer)，但可包含任何適用於非極性m-平面III-氮化物生長之晶核層(704)。此外，晶核層(704)可在退火步驟之後且先於非極性m-平面III-氮化物之生長而生長。

區塊606表示使用MOCVD執行非極性m-平面III-氮化物磊晶層(706)之生長。非極性m-平面III-氮化物磊晶層(706)通常包含一非極性m-平面GaN磊晶層，但亦可包含其他非極性m-平面III-氮化物磊晶層。此外，非極性m-平面III-氮

化物磊晶層(706)可生長於晶核層(704)上或生長於基板(700)本身上。

較佳地，最終結果係一具有非極性m-平面III-氮化物之平面磊晶層之裝置或獨立式晶圓或基板或模板。

可能性修改及更改

儘管較佳實施例描述了使用一AlN中間層在m-SiC上執行非極性m-GaN之MOCVD生長，其上可形成非極性m-平面III-氮化物磊晶膜之適當替代基板包括(但不限於)6H或4H m-平面SiC、獨立式m-GaN、LiGaO₂及LiAlO₂。

在生長之前，適當基板可以多種方式就地或在外部進行處理，或者其根本可不進行處理。

非極性磊晶膜可經由不同晶核層(諸如以多種條件及方法生長之GaN或AlN)或可經由一裸基板形成晶核及生長。

磊晶膜可為任何非極性m-平面III-氮化物材料，其包括(但不限於)各種厚度的GaN、AlN、AlGaN及InGaN。

非極性m-平面III-氮化物材料生長所要求的生長參數可隨反應器不同而有所不同。

最終，應理解處理步驟可視需要省略、添加或重新排列。

此等更改並不會根本改變本發明之一般實施。

優勢及改良

m-{1-100}平面GaN之生長已藉由HVPE及MBE成功得到證實。然而，本發明為藉由MOCVD進行之高品質平面、非極性m-{1-100}平面GaN生長之首次成功證實。

根據用大生長窗口獲得之穩定性，平面m-平面GaN之生

長優於使用MOCVD進行之平面a-{11-20} GaN生長。此可在用於AlN晶核層及GaN磊晶膜之生長變數(諸如溫度、壓力及前驅物流)改變時而得以展示。

為完成最佳品質的m-平面GaN，分別對AlN及GaN層之400-5500及200-3000的V/III比率、在50-760托之間變化的生長壓力及1100°C -1275°C及1000°C -1160°C之溫度系列進行測試。此等條件之改變並不會顯著影響晶體及表面品質，不同於在平面非極性a-平面GaN膜中，晶體及表面品質對生長條件的改變極端敏感且受小生長窗口約束。

使生長穩定性優勢結合m-GaN之非極性性質為III-氮化物非極性裝置的研究帶來了新的可能性。

參考文獻

下列參考文獻以引用之方式併入本文中：

1. "Molecular-beam epitaxy of GaN/Al_xGa_{1-x}N multiple quantum wells on R-plane (10-12) sapphire substrates," H. M. Ng, Appl. Phys. Lett. 80, 4369 (2002)。

結論

此結論總結了本發明較佳實施例之描述。本發明之一或多個實施例之前述描述係為達成說明及描述之目的而呈現。其並未希望詳盡描述或將本發明限制於所揭示之確切形式。根據上文教示，有可能進行多種修改及更改，諸如對本文描述之方法進行額外調整，其不會根本上偏離本發明之實質。其旨在使得本發明之範疇不受該實施方式限制，而受其附屬申請專利範圍限制。

【圖式簡單說明】

圖 1(a)及 1(b)為六方 GaN 中之晶體學方向及所關注平面之示意圖。

圖 2(a)及 2(b)係由極化導致之能帶彎曲及電子電洞分離之示意圖。

圖 3 提供在 m-平面 SiC 上之非極性平面 m-平面 GaN 自頂部至底部之結構表徵，其中所關注之晶體平面在一單位晶胞中得以展示。

圖 4 係表面粗糙度值為 2.54 nm 之 5 μm ×5 μm 原子力顯微鏡 (AFM) 表面影像。

圖 5 係說明軸上及軸外 x 光繞射振動曲線之圖。

圖 6 係說明根據本發明之較佳實施例使用 MOCVD 執行平面 m-平面 III-氮化物的生長之處理步驟之流程圖。

圖 7 進一步說明根據本發明之較佳實施例獲得之圖 6 處理步驟之結果。

【主要元件符號說明】

700	基板
702	氧化物
704	晶核層
706	非極性 m-平面 III-氮化物磊晶層

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種使用有機金屬化學氣相沈積(MOCVD)來生長諸如m-平面氮化鎵(GaN)磊晶層之平面、非極性m-平面III-氮化物材料之方法，其中該III-氮化物材料生長於諸如m-平面碳化矽(m-SiC)基板之一適當基板上。該方法包括：對該基板執行溶劑清潔及酸浸漬以自表面移除氧化物；對該基板進行退火；在該經退火基板上生長一晶核層，諸如氮化鋁(AlN)；及使用MOCVD在該晶核層上生長非極性m-平面III-氮化物磊晶層。

六、英文發明摘要：

十一、圖式：

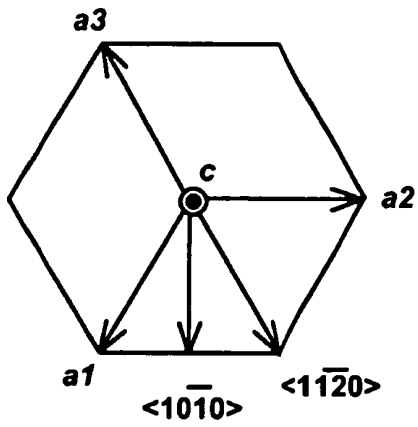


圖 1 (a)

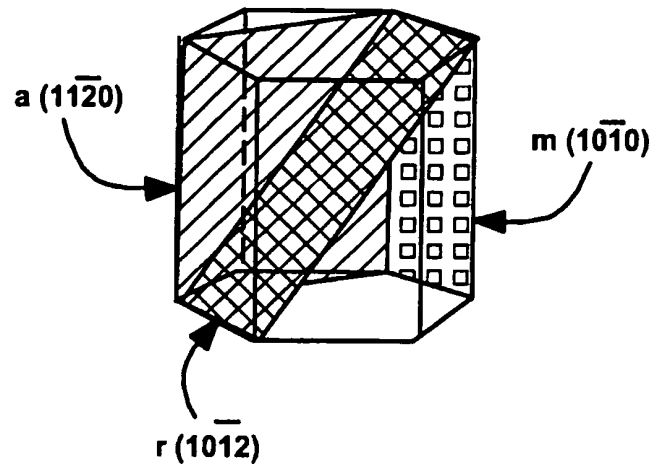


圖 1 (b)

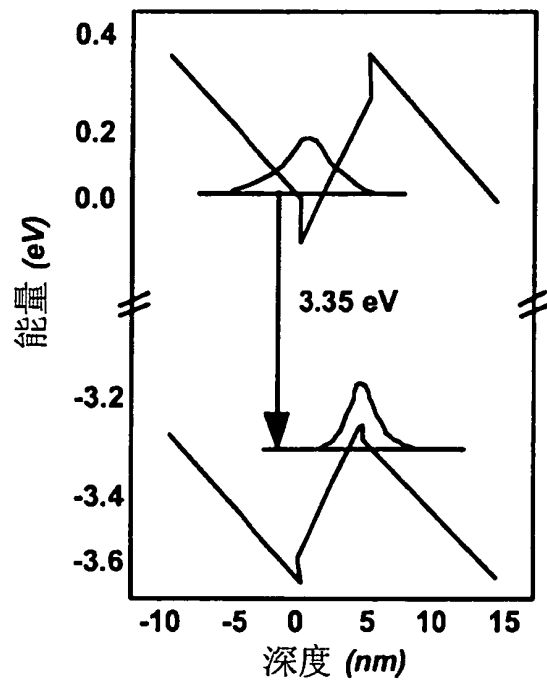


圖 2 (a)

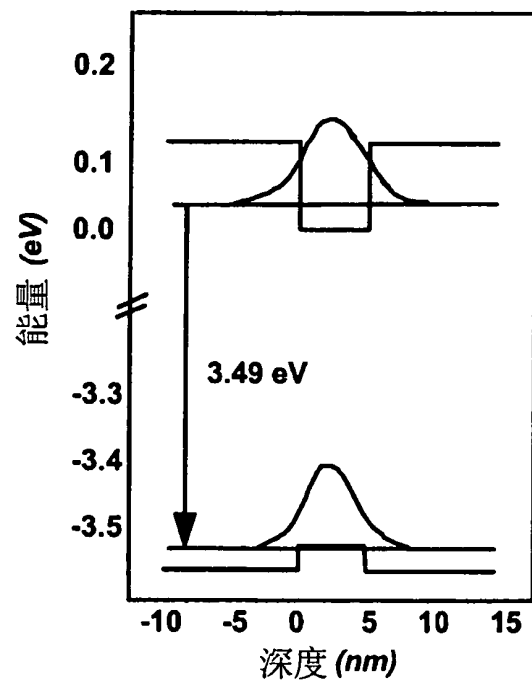


圖 2 (b)

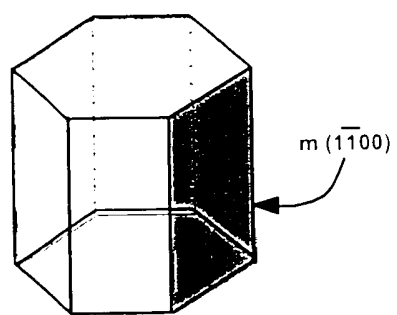


圖 3

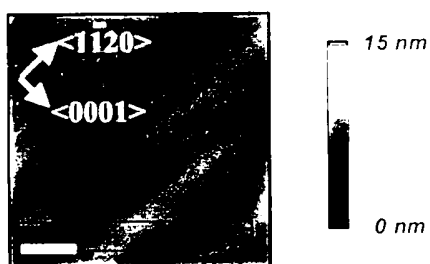


圖 4

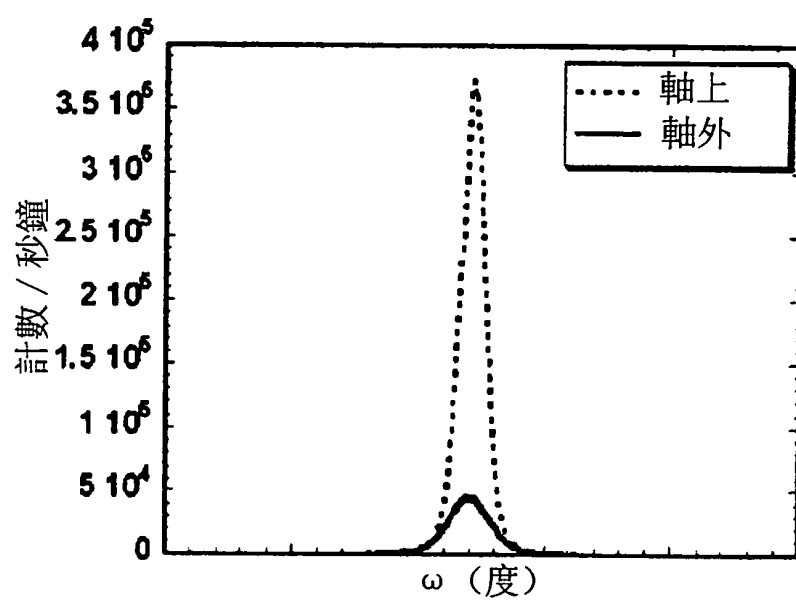


圖 5

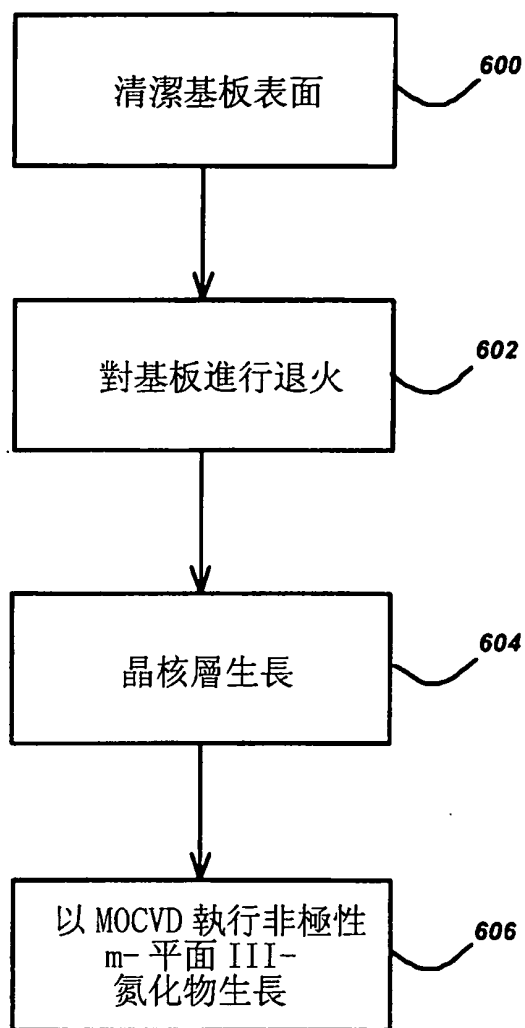


圖 6

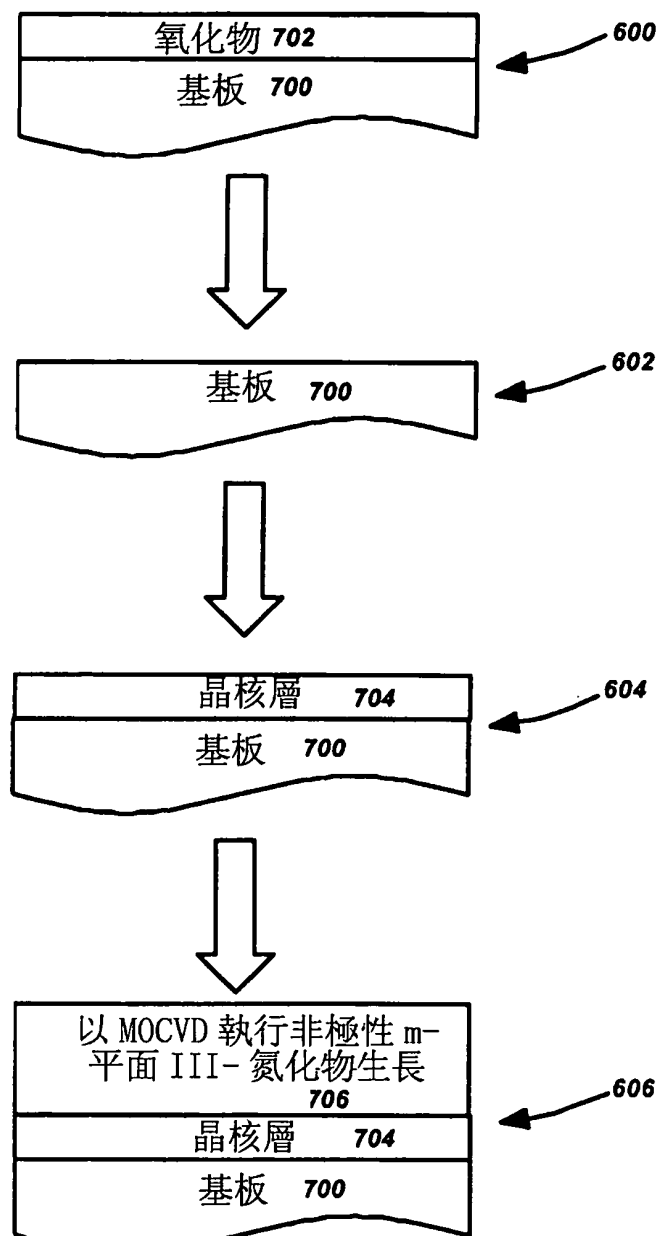


圖 7

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (6) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

公告本

發明專利說明書

98年4月30日 修正補充

中文說明書替換頁(98年4月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：095119277

※ 申請日期：95.5.30

※IPC 分類：H01L 21/305
H01L 21/324

一、發明名稱：(中文/英文)

以有機金屬化學氣相沈積(MOCVD)執行平面、非極性{1-100}M-平面氮化鎵之生長

GROWTH OF PLANAR NON-POLAR {1-100} M-PLANE GALLIUM NITRIDE WITH METALORGANIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (MOCVD)

二、申請人：(共2人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 美國加利福尼亞大學董事會

THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

2. 獨立行政法人科學技術振興機構

JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY

代表人：(中文/英文)

1. 琳達 S 史蒂文生

STEVENSON, LINDA S.

2. 沖村 憲樹

OKIMURA, KAZUKI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 美國加州奧克蘭市法蘭克林街1111號12樓

1111 FRANKLIN ST., 12TH FL., OAKLAND, CA 94607-5200, U.S.A.

2. 日本國埼玉縣川口市本町4丁目1番8號

1-8, HONCHO 4-CHOME KAWAGUCHI-SHI SAITAMA-KEN

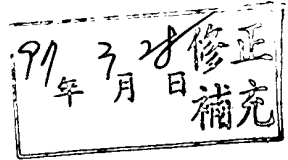
332-0012, JAPAN

國籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.

2. 日本 JAPAN

第 095119277 號專利申請案
中文說明書替換頁(97 年 3 月)



三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 比爾吉 M 伊摩
IMER, BILGE M.
2. 詹姆士 S 史貝克
SPECK, JAMES S.
3. 史蒂芬 P 丹巴爾斯
DENBAARS, STEVEN P.
4. 中村 修二
NAKAMURA, SHUJI

國 籍：(中文/英文)

1. 土耳其 TURKEY
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.

十、申請專利範圍：

(a)使用有機金屬化學氣相沈積(MOCVD)在一適合基板上生長非極性m- $\{1-100\}$ 平面III-氮化物。

2. 如請求項1之方法，其中該基板包含一m-碳化矽(SiC)基板。

3. 如請求項1之方法，其中該非極性m-平面III-氮化物包含m-平面氮化鎵(GaN)。

4. 如請求項1之方法，其進一步包含在該生長步驟之前對該基板執行溶劑清潔及酸浸漬以自該基板表面移除氧化物。

5. 如請求項1之方法，其進一步包含在該生長步驟之前對該基板進行退火。

6. 如請求項1之方法，其進一步包含在該基板上生長一晶核層及在該晶核層上生長該非極性m-平面III-氮化物。

7. 如請求項6之方法，其中該晶核層包含氮化鋁(AlN)。

8. 如請求項1之方法，其進一步包含：

(1)對該基板進行退火；

(2)在該退火步驟之後，在該基板上生長一晶核層；及

(3)在該晶核層上生長該非極性m-平面III-氮化物。

9. 如請求項1之方法，其中該非極性m-平面III-氮化物為一平面磊晶層。

10. 一種使用如請求項1之方法製造之裝置、晶圓、基板或模

板。

11. 一種生長一平面、非極性 m-平面 III-氮化物磊晶膜之方法，其包含：

(a)使用有機金屬化學氣相沈積(MOCVD)在一適合基板上生長非極性 m-平面 III-氮化物，其包含：

(1)對該基板執行溶劑清潔及酸浸漬以自該基板表面移除氧化物；

(2)在執行該溶劑清潔及酸浸漬之後，對該基板進行退火；

(3)在該退火步驟之後，在該基板上生長一晶核層；及

(4)在該晶核層上生長該非極性 m-平面 III-氮化物之一平面磊晶層。

12. 一種生長一非極性 m-平面 III-氮化物膜之方法，其包含：

(a)使用有機金屬化學氣相沈積(MOCVD)在一適合基板上生長非極性 m-平面 III-氮化物膜。

13. 如請求項 12 之方法，其中該基板包含一 m-SiC、m-GaN、LiGaO₂ 或 LiAlO₂ 基板。

14. 如請求項 12 之方法，其中該非極性 m-平面 III-氮化物膜包含 GaN、AlN、AlGa_{0.5}N 或 InGa_{0.5}N。

15. 如請求項 12 之方法，其進一步包含在該基板上生長一晶核層及在該晶核層上生長該非極性 m-平面 III-氮化物膜。

16. 如請求項 15 之方法，其中該晶核層包含氮化鋁(AlN)。

17. 如請求項 12 之方法，其中該生長步驟包含以下步驟：

(1)對該基板執行溶劑清潔及酸浸漬以自基板表面移除

氧化物；

(2)在執行溶劑清潔及酸浸漬之後，對該基板進行退火；

(3)在該退火步驟之後，在該基板上生長一晶核層；及

(4)在該晶核層上生長該非極性m-平面III-氮化物膜之一磊晶層。

18. 一種使用如請求項12之方法製造之裝置、晶圓、基板或模板。