

101年10月31日修正本 p.1-18

101年10月31日修正

發明專利說明書

公告本

(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：95115987

※申請日期：95.5.5

※IPC 分類：H01L 21/20

一、發明名稱：(中文/英文)

厚 III-N 層的磊晶成長製法和包括 III-N 層之基體及其半導體元件
METHOD FOR PRODUCING III-N LAYERS, AND III-N LAYERS OR
III-N SUBSTRATES, AND DEVICES BASED THEREON

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 德商·奧斯瑞姆光學半導體公司 / OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH
2. 德商·富瑞柏格化合物材料公司 / FREIBERGER COMPOUND
MATERIALS GMBH

代表人：(中文/英文)

- 1.(a) 米勒 / MILLER, R. (b) 泰伊里 / THAELE, JOERG
2. 斯肯克 / SCHENK, HERMANN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 德國瑞肯柏格市威尼威克街 2 號
WernerwerkstraBe 2, 93049 Regensburg, Grmany
2. 德國富瑞柏格市恩侏格羅夏特 5 號
Am Junger Lowe Schacht 5, 09599 Freigerg, Germany

國 籍：(中文/英文) 德國 / DE

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 史庫茲 / SCHOLZ, FERDINAND
2. 布魯克尼 / BRUCKNER, PETER
3. 哈柏爾 / HABEL, FRANK
4. 彼得 / PETER, MATTHIAS
5. 科雷爾 / KOHLER, KLAUS

國 籍：(中文/英文) 德國 / DE

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：

德國 DE；2005/05/06；10 2005 021 099.6

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 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】

本發明係關於厚 III-N 層之製法和 III-N 基體，其中 N 為氮，III 為元素週期表 III 族之至少一元素，尤指選自 Al、Ga 和 In 之一或以上元素（以下簡稱 III-N），以及具有改進表面形態之厚 III-N 層和 III-N 基體。更具體而言，III-N 材料具有結晶性，尤其是單晶性。

【先前技術】

材料系統 III-N 在今日半導體材料當中，扮演重要角色，用於許多重要的光電子和電子元件。此等元件係基於半導體層結構，在適當基體結晶上以磊晶方式成長。磊晶成長往往產生最佳結果，如果進行同質磊晶的話，即諸層是同樣組成份的基體上成長。因此，同質磊晶需要 III-N。然而，如此 III-N 基體幾乎未在商業上銷售，因其生產呈現主要挑戰，參見 I. Grzegory 和 S. Porowski 〈氮化鎵及相關半導體〉，1999, INSPEC, B1.1, 359-366。

提供 III-N 基體之一種可能性，是沉積厚 III-N 層。近年來經許多研究團體的努力，已開發出使用氮化物蒸氣相磊晶（HVPE），進行厚 GaN 層之異質磊晶〔參見 S.S. Park, I. Park 和 S.H. Choh, J. Appl. Phys. 39, L1141 (2000)；以及 X. Xu, R.P. Vaudo, C. Loria, A. Salant, G.R. Brandes 和 J. Chaudhuri, J. Cryst. Growth 246, 223 (2002)〕。此等開發旨在以藍寶石（ Al_2O_3 ）和 SiC 的雜質基體，取代 GaN 為本之技術，因為使用此類雜質基體限制了元件效能。此等限制的主要理由是瑕疵密度高，因雜質基體上的異質磊晶，晶格常數和熱膨脹係數不配合所致。當厚層成長時，不在雜質基體上直接開始成長，而是在此雜質基體上成長薄 III-N 層，則可達成更佳結果〔參見 T. Paskova 等人, Phys. Stat. Sol.(a), 1999, 176, 415-419〕。在文獻上和以下說明中，包括至少一

雜質基體和至少一薄 III-N 層之此項組合，稱為型板。

使用 HVPE 成長的此種型板，可製成電子和光電子元件，尤其是 GaN 雷射二極 [參見 S. Nagahama, T. Yanamoto, M. Sano 和 T. Mukai, Jpn. J. Appl. 40, 3075 (2001); 以及 N. Kuroda, M. Nido, A. Usui 和 M. Mizuta, Jpn. J. Appl. Phys. 38, L184 (1999)]，和光射二極體 (LED)，在 UV 光譜區域內發光 [參見 X.A. Cao, S.F. LeBoeuf, M.P. DEvelyn, S.D. Arthur, J. Kretchmer, C.H. Yau 和 Z.H. Yang, Appl. Phys. Lett. 84, 4313 (2004)]。然而此等型板仍有許多問題。往往顯示強烈翹曲，並有龜裂的明顯傾向。二者均係 GaN 和雜質基體 (常為藍寶石) 的熱膨脹不同所致的不良效果。此外，利用 HVPE 方法成長的 GaN 層，往往表面粗糙，需進一步磨光步驟，才能做為型板，供進一步磊晶成長 [參見 S.S. Park 等人，上 31；以及 L. Liu 和 J.H. Edgar, Mat. Sci. Engin, R37, 61 (2002)]。

龜裂的敏感性除異質基體的選擇，視異質基體和分別用於 HVPE 成長的層或型板間所形成的成核或緩衝層而定。典型上使用 1.5 μm 厚的 GaN 型板，係在 2 吋藍寶石晶圓上利用金屬有機蒸氣相磊晶 (MOVPE) 製成。已知無龜裂之較厚層可在 HVPE 內成長，只要習知 GaN 成核層改用低溫成長的 AlN 製成之成核層 [參見 B. Kuhn 和 F. Scholz, Phys. Stat. Sol. (a) 188, 629 (2001)]，和使用在 MOVPE 製程以製造型板 [參見 F. Habel, P. Bruckner 和 F. Scholz, J. Cryst. Growth 272, 515 (2004)]。顯然，成核層在室溫導致較高壓縮應變，是此項改進之要因，因為可減少或消弭在大約 1000°C 的典型 HVPE 成長溫度之淨拉力應變。在有圖型的型板上還可成長甚至更厚的無龜裂層 (例如選擇成長的 GaN 條) [參見 P. Bruckner, F. Habel 和 F. Scholz (2005)，投稿於 ICNS 6，德國布雷門市，2005 年 8 月]。

在早先的研究中 [F. Habel, P. Bruckner, W. Liu, F. Scholz, D. Schnitz 和 M. Heuken, Phys. Stat. Sol. (c) 2, 2049 (2005)], 可見到 HVPE 成長的 GaN 層形態大有不同。此等不同顯然與型板的選擇有關。以標準檢定法 (光學顯微術、X 射線繞射、光子激發光頻譜學、原子 / 掃描力顯微鏡) 評鑑的其他層性能, 不會透示重大差異。所以, 以下要著重在早期研究中未深入研討的型板性能。

直接最近才有些團體報導, 利用 MOVPE 成長的薄 GaN 層之表面形態 [參見 T. Yuasa, Y. Ueta, Y. Tsuda, A. Ogawa, M. Tanega 和 K. Takao, Jpn. J. Appl. Phys. 38, L703 (1999); D. Liu, D.I. Florescu, D.S. Lee, V. Merai, J.C. Ramer, A. Parekh 和 E.A. Armour, J. Cryst. Growth 272, 353 (2004); 以及 Y.N. Drozdov, N.V. Vostokov, D.M. Gaponova, V.M. Daniltsev, M.N. Drogodov, O.I. Khrykin, A.S. Filimonov 和 V.I. Shashkin, Semiconductors 39, 1 (2005)], 或 AlN 層 [Q. Paduaro 和 D. Weyburne, Jpn. J. Appl. Phys. 44, L150 (2005)], 可藉用稍有誤切割 (誤切割角度大約 0.3°) 之藍寶石晶圓加以改進。此等行為已見於 MOVPE [參見 R. Sasaki, J. Cryst. Growth 160, 27 (1996); 以及 M. Razeghi 和 J.P. Duchemin, J. Cryst. Growth 64, 76 (1983)], 和 HVPE [M.J. McCollum 和 G.E. Stillman, 〈利用氮化物蒸氣相磊晶成長之高純度 InP〉(1990 年波士頓市學術出版社), 《半導體和半金屬》第 31 卷第 2 章 37 頁; H. Haspeklo 斯圖佳特大學博士論文 (1984); 以及 J.V. DiLorenzo, J. Cryst. Growth 17, 189 (1972)], 屬於 III 砷化物和磷化物, 其中 V 族元素為砷和 / 或磷, 代替氮。然而, 對於此等化合物而言, 最佳誤切割角度為數度, 以 2° 為標準值。如此大誤切割角度不利於 III-N 成長 [參見 O. Parillaud, V. Wagner, H. Buhlmann, F. Lelarge 和 M. Illegems, MRS Internet J.

Semicond. Res. 5S1, W3. 13 (2000)；以及 B. Pecz, M.A. di Forte-Poisson, F. Huet, G. Radnoczi, L. Toth, V. Papaioannou 和 J. Stoemenos, J. Appl. Phys. 86, 6059 (1999)]，或甚至不利到造成不良形態〔參見 K. Hiramatsu, H. Amano, I. Akasaki, H. Kato, N. Kide 和 K. Manabe, J. Cryst. Growth 107, 509 (1991)]。對 III-N 磊晶成長，尤其是在藍寶石上，較小的最佳誤切割角度，會導致事實上基體誤切割之有利效果長久受到忽視。

以前使用有圖型的型板來改進 III-N 晶圓性能之措施，可綜述如下：

Parillaud [MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, Vol. 5S1, Art. W3. 13 (2000)] 研究過在型板上之 HVPE 成長，但使用基體較大誤切割角度，在 2° 至 6° 範圍。

Ban (U.S. 6,734,530) 記載 GaN 質晶圓，由 III-N 基體和 III-N 層組成，其中 III-N 基體表面誤切割在 1° 和 10° 之間。

Flynn (U.S. 6,447,604) 亦記載利用 VPE 的同質磊晶成長；可考慮基體誤切割之可能性，但不認為是關鍵重要性。二者均只考慮到同質磊晶成長，可的必要之 III-N 晶圓或 III-N 基體。此等方法不適於在雜質基體上之異質磊晶成長，亦不適於製造在典型雜質基體上之 III-N 晶圓。

Kitaoka (U.S. 2004/0144300 A1) 記載一種 III-N 基體，包括基體和 III-N 層。基體上的薄 III-N 層在分開的製程步驟中，斜切而得傾斜表面。開始的基體反而無誤切割。因此，必須要成本高昂的另外製程步驟，才能獲得傾斜表面。此傾斜 III-N 表面再利用液相磊晶術 (LPE)。

Kainosho (JP 2002-274997 A) 記載 GaN 質半導體在鈣鈦礦基體上成長。就鈣鈦礦基體 (011) 晶體表面，選用誤

切割 1° 至 4° 。此法與像藍寶石或碳化矽等 III-N 成長之使用典型雜質基體無關，由於其物理性能和可行性特別適於 III-N 層成長之故。

Morishiua (JP 2003-347226 A) 記載 III-N 層在藍寶石上有矽之基體上面成長，誤切割在 0.5° 以下，加上型板以含鹵素氣體進行必要之附加反應性離子蝕刻步驟。此步驟為提供型板的「鏡般光滑」表面所必要，供隨後 III-N 成長之用。

Matsuoka (U.S. 6,586,819，相當於 EP 01119516) 記載在藍寶石基體上成長，(0110) 平面繞 C 軸線轉動 8° 至 20° 範圍。

Morita (U.S. 6,501,154) 記載 III-N 基體，可視需要有誤切割，但有垂直於 C 平面之表面。此二法只適於生產 III-N 晶圓，有 M 平面或 A 平面表面，但無 C 平面表面。

Summerfelt (U.S. 3,083,812，相當於 EP 94101374) 記載像 SiC、AlN 或 GaN 等半導體在陶瓷雜質基體上以異質磊晶成長，有誤切割在 1° 和 10° 之間。於此，半導體層在磊晶成長之前，在至少 1200°C 溫度進行淬火步驟至少一小時，而且必須在雜質基體上成長陶瓷緩衝層。按照上述具體例，此等措施確保在半導體層開始成長之前，緩衝層就有高度表面品質。緩衝層和半導體層二者均利用 CVD 成長。在具體例中，選用對 C 軸線誤切割（或「偏離角度」）為 5° ，而成長之 SiC 層厚 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 。

【發明內容】

本發明之目的，在於提供厚 III-N 層，能夠成長(0001)-或 C-平面，並顯示改進表面性能，此厚 III-N 層特別適用做基體，供進一步的磊晶成長步驟之用。

按照本發明第一要旨，提供厚 III-N 層之磊晶成長製法，其中在誤切割（誤導向）介於 0.1° 和 2° 間的雜質基體上方，沉積厚 $\geq 40\text{ }\mu\text{m}$ 之 III-N 層。

對本發明此標的而言，按照較佳具體例之磊晶成長，是在雜質基體的藍寶石上利用氫化物蒸氣相磊晶術（HVPE）進行，於是基體誤切割有充分界定。藍寶石基體以結晶性為佳，更好是單晶性。與誤切割角度約 2° 的雜質基體之較大誤切割相較，意外發現誤切割在 0.1° 至 1° 以下範圍內，可達成表面形態之重大改進，以 0.1° 至約 0.6° 尤佳。

與需要同質磊晶成長，因此在成長之前必須提供厚 III-N 層之先前技術相反的是，本發明有利於應用在雜質基體，尤其是藍寶石基體。介於雜質基體和最好利用 HVPE 成長的厚 III-N 層之間，宜（但非必要）提供以磊晶方式成長之薄 III-N 層做為型板，利用 MOVPE 更好，亦可在藍寶石上利用 HVPE 直接成長。

按照另一要旨，本發明提供 III-N 基體之製法，在包括雜質基體和薄 III-N 層之型板之該薄 III-N 層上，成長厚度至少 $40\text{ }\mu\text{m}$ 的 III-N 層，其中雜質基體的基體表面有就次一結晶學上之晶格平面，有誤切割（誤導向）在上面進行成長。

對本發明標的而言，在雜質基體上成長的型板，有誤切割，做為厚 III-N 層沉積之基礎。在本發明架構內，亦發現，利用薄 III-N 層沉積，在具有正確導向而無誤切割的雜質基體上，製成型板，會產生此薄層之光滑表面形態，而在型板之此光滑表面上進一步成長（期待此型板有優良品質），會產生微觀上粗糙表面，往往被覆高密度的六面角錐形。按照本發明，意外發現若在型板（其雜質基體就表面發生磊晶成長的次一結晶學上晶格平面有稍微誤切割）上進行磊晶成長，且在其上已沉積第一層薄 III-N 層，則可產生至少厚度 $40\text{ }\mu\text{m}$ 的厚 III-N 層，有非常光滑的表面形態，不另加步驟，像溫度淬冷（例如在溫度至少 1200°C 進行至少一小時），和 / 或起先第一 III-N 層必要之蝕刻或磨光。

於此第一具體例，在具有稍微誤切割的雜質基體上，首

先沉積比所需厚層為薄之薄 III-N 層。因此，對本發明方法而言，不一定需要 III-N 基體。在此型板上，可直接成長厚 $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ ，交替使用另一中間層。因此，可以避免表面進一步處理。尤其是不需利用含鹵素氣體的蝕刻。厚至少 40 μm 的厚 III-N 層，以至少 50 μm 為佳，尤其是至少 100 μm 厚度，具有強烈改進表面性能，尤其是選用刻意的誤切割值在 2° 以下，尤其在 1° 以下，但 0.1° 以上，特別是在利用 MOVPE 成長的藍寶石 III-N 型板上，利用 HVPE 成長厚 III-N 層，藍寶石基體以結晶性為佳，尤指單晶性。

按照又一要旨，本發明提供 III-N 基體之製法，其中在至少一步驟中，利用磊晶術，以規定 N/III 比和規定反應器壓力，在基體上成長至少 40 μm 厚度的 III-N 層，且其中在成長過程將結束而未結束之前，降低 N/III 比和反應器壓力。在成長過程之如此結束部份當中，III-N 材料仍然成長，但是在該項不同條件下。在此具體例中，N/III 比減少至少 25%，以約 50% 至約 5% 範圍為佳，而以約 7.5% 至 25% 範圍尤佳，例如為成長過程先前部份所規定 N/III 比之約 10%，和 / 或反應器內成長壓力降低 20%，以 25% 至 65% 範圍為佳，尤其是約 45% 至 55%，例如為成長過程先前部份所規定壓力之約 50%。

迄已證明，若在磊晶成長過程最後部份降低 N/III 比和 / 或反應器壓力，則出乎意外地，表面形態大獲改進。甚至使用上述無誤切割之基體，仍然適用。由於本發明構想之優點，對雜質基體特別重要，基體以雜質基體為佳，像藍寶石 (Al_2O_3)、SiC、GaAs、 $\text{Li}(\text{Al};\text{Ga})\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 3$ ；尤其是 $x=2$)，或其他雜質基體；或是包括如此雜質基體和薄 III-N 層之型板。同理，按照本發明此具體例，在成長過程將要結束時，修改成長參數，則利用 HVPE 成長之 III-N 層的表面形態獲得改進，亦可應用於對純質 III-N 基體或型板之同質磊晶

成長過程。

按照此具體例，若厚 III-N 層的成長以 HVPE 進行，且在厚 III-N 層成長過程最後 60 分鐘，更好是最後 30 分鐘，尤其是最後 10 分鐘，規定降低 N/III 比和 / 或 HVPE 反應器內的成長壓力，特別能達成表面形態之改進。在此具體例內，若雜質基體有上述誤導向（誤切割），甚至可進一步改進表面品質。

所以，本發明在上述個別具體例中，對利用 HVPE 的 III-N 磊晶成長過程開始和結束時，提供基體上方（即基體或型板上）厚 III-N 層之最佳成長條件。

本發明有關之「誤導向」和「誤切割」術語，指在上面進行厚 III-N 層成長的基體表面的斜面或傾斜，相對於晶體晶格的結晶學平面之充分界定方向。例如以藍寶石為雜質基體而言，III-N 層的成長往往在（0001）表面進行，成長表面相對於藍寶石的（0001）晶體平面稍微傾斜。此誤導向之方向可自由選擇，例如於基體之 A 或 {11-20} 側，往往以導向平坦為著，或於基體之 M 或 {1-100} 側。若對其他雜質基體，有其他表面適於按照本發明成長 III-N 層，則使用基體表面相對於該結晶學平面之稍微誤導向，尤其是相對於矽之 {111}、砷化鎵的 {111}，或鋁酸鋰或鎵酸鋰的 {001}。

如此誤導向或誤切割進一步在 0.1° 和 2° 間之範圍，以約 0.1° 至 1.0° 以下為佳，而以約 0.1° 至約 0.6° 更佳，又以約 0.3° 至約 0.6° 尤佳。

在上述定義中，III 指元素週期表上 III 族之至少一種元素。此 III 元素應選自 Al、Ga 和 In 族為單一元素，或元素組。故通式為 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ，且 $x+y+z=1$ 。可行 III-N 化合物之例為四元化合物，像 $(\text{Al},\text{Ga},\text{In})\text{N}$ ，三元化合物，像 $(\text{Al},\text{Ga})\text{N}$ 、 $(\text{Ga},\text{In})\text{N}$ 和 $(\text{Al},\text{In})\text{N}$ ，或二元化合物，像 GaN 或 AlN。

在選用的 III 族元素當中，如上述括弧內舉例，混合物的所有可能的百分比都有可能，即個別元素之原子 0 至 100%，例如 $(\text{Al}, \text{Ga})\text{N} = \text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ 。尤以 $(\text{Al}, \text{Ga})\text{N}$ 和 GaN 為佳。特殊具體例之下述說明不限於上列 III-N 化合物，還可應用到所有可能之 III-N 化合物。此外，第一層薄 III-N 層和厚 III-N 層之組成份，可選用彼此不相依賴。組成份可相同或不同。製法步驟製成之 III-N 層，尤其是利用 MOVPE 成長之薄 III-N 層，和利用 HVPE 成長之厚 III-N 層，以結晶性為佳，以單晶性尤佳。特別適於與藍寶石基體組合者為含 GaN 或 AlN 之薄層，和 GaN 之厚層。

視需要沉積的薄 III-N 層的厚度可能但往往不一定要超過約 10 μm 。厚度往往頂多約 5 μm ，若使用如此薄層，典型上落在 0 以上至約 3 μm 的範圍，例如約 1 μm 至約 2 μm 。

含厚 III-N 層之基體，可得直徑至少 2 吋（約 5 公分），至少 3 吋（約 7.6 公分）或至少 4 吋（約 10 公分）或以上。

按照本發明，可提供有 III-N 層之基體，其中層表面的平均粗糙度 $\leq 50 \text{ nm}$ ，甚至 $\leq 40 \text{ nm}$ ，平均粗糙度可例如利用表面輪廓儀或原子力顯微術（AFM）測量。按照本發明，對厚 III-N 層的厚度至少約 40 μm ，以至少約 50 μm 為佳，更好是至少約 100 μm ，尤其是至少約 300 μm ，可保存傑出而極小粗糙度。III-N 基體可藉上述方法製得。除去起初雜質基體後，可提供獨自的 III-N 基體。

如此即可達成上述晶圓性能之獨特組合，其中全晶圓有極低之平均表面粗糙度，不只在限定面積，如果需要獨自形式，即組合所需之層厚度，足夠為所需直徑之獨自 III-N 層。

按照本發明所製成具有改進表面形態之 III-N 層，適合做基體，供進一步磊晶成長步驟，以供製造半導體元件。如有需要，宜避免或省略會侵蝕晶體之熱力、機械和 / 或化學製程，例如使厚 III-N 層表面光滑。當然，可視需要始終使用不

侵蝕晶體的溶劑簡單清理或洗濯步驟。

按照本發明，進一步提供一種半導體元件，具有厚 III-N 層之雜質基體上，厚度 $\geq 40\text{ }\mu\text{m}$ ，其中雜質基體的誤導向或誤切割在 0.1° 和 2° 間之範圍，以約 0.1° 至 1.0° 以下為佳，約 0.1° 至約 0.6° 更佳，而以約 0.3° 至約 0.6° 尤佳。雜質基體以藍寶石為佳，而以單晶性藍寶石尤佳。

再者，本發明提供之元件包括 III-N 基，厚度 $\geq 40\text{ }\mu\text{m}$ ，平均表面粗糙度 $\leq 50\text{ }\mu\text{m}$ ，如上述界定。

本發明上述半導體元件中之厚 III-N 層或 III-N 基體，厚度在 $\geq$ 約 $100\text{ }\mu\text{m}$ 範圍，尤其是 $\geq$ 約 $300\text{ }\mu\text{m}$ 。

III-N 材料具有上述組成份，以 GaN 為佳，尤其是單晶性 GaN。

上述 III-N 基體或上述元件的厚 III-N 層之平均表面粗糙度，可在 $\leq 40\text{ nm}$ 範圍，甚至 $\leq 30\text{ nm}$ 。本發明基體或元件之其他特點是，不必磨光或蝕刻，即可得極低的表面粗糙度。又，III-N 層不需磨光或蝕刻，此舉可減少瑕疵密度，尤其是所處理表面正下方的瑕疵，在蝕刻和 / 或磨光之際容易引進（表層下損壞）。

本發明表面性能之最適化，本發明個別具體例可藉上述製程和 / 或產品特點之一或以上組合達成。舉例而言，對任意薄 III-N 層使用 MOVPE，和對厚 III-N 層使用 HVPE，可使溫度、壓力、反應器室內 N/III 比等製程參數之特別有益組合。

【實施方式】

本發明參照附圖所示較佳具體例詳述如下。指定較佳具體例供說明之用，無限制本發明範圍之意。

實施例 1

在 Aixtron 200/4 RF-S MOVPE 系統內，於誤導向 0.3° 之藍寶石雜質基體上，成長薄 GaN 層。此薄 GaN 層之厚度

例如在 2 μm 以下，尤其是在 1 和 2 μm 之間。此型板從 MPVPE 反應器卸載，裝載入 Aixtron LP-HVPE 反應器。在此，於此型板上成長厚度數百 μm 之厚 GaN 層。HVPE 製程例如在溫度 1040°C 和 1075°C 之間，壓力在 900 和 1000 毫巴之間，於 N/III 比約 40，在約 50% 氫和約 50% 氮做為載氣的混合物內進行。在此實施例內之成長率約 40 $\mu\text{m}/\text{h}$ ，透過使用稍微誤導向之雜質基體，提供 HVPE 成長後重大改進之表面形態。即使厚 GaN 層的厚度 40 μm 或以上，表面形態可與利用 MOVPE 成長的極薄層之一媲美。因此，本發明此具體例提供之層，很適用做隨後磊晶成長用之基體，例如半導體元件用之諸層，不需任何進一步處理步驟。

實施例 2

在本發明架構中，將具有誤導向的藍寶石雜質基體上之若干型板，與具有正確導向的習知型板，在同樣 HVPE 成長製程內並列使用。

全部 HVPE 成長製程，是用橫式石英反應器，在 Aixtron 單晶圓 HVPE 系統內進行。一如往常，金屬性 Ga 利用 HCl 氣體送至基體。使用氮做為氮源。氣體源在 850°C 操作，而基體區加熱至 1040-1075°C。使用 N_2 和 H_2 的 1:1 混合物為載氣。實驗是在大氣壓力和 N/III 比大約 40 進行。

全部 HVPE 成長層是沉積在業已利用 MOVPE 在做為雜質基體的 2 吋藍寶石晶圓上成長之 GaN 型板上。可並行使用達四個不同型板，裝載利用裂解從不同型板製成之四份。在本案典型的成長條件下，可得 40 $\mu\text{m}/\text{h}$ 左右之成長率。型板和由 HVPE 成長製成厚度在 40 和 140 μm 間之厚層，使用光學顯微術、高解像度 X 射線繞射 (HRXRD)、低溫光子激發 (PL) 和表面輪廓術等標準方法加以檢定。

此等測量透示出型板之層性能很相似，除了誤導向之外。在多晶圓 MOVPE 反應器並行成長的二型板之低溫 PL

光譜，例如第 1 圖所示。二型板只有表面品質稍微不同，由此表示上述結果。尤其是諸層應變或 PL 光譜的線寬或 HRXRD 滾動曲線，未見有所差異。此等晶圓上的 GaN 層擁有同樣誤導向，像其成長基礎之藍寶石基體。發現利用 MOVPE 成長的薄 GaN 層相對於藍寶石基體之最大傾斜，在 200 arcsec 左右。

因此，可說出乎意外地，薄 III-N 層表面和進一步性能，在正確導向和稍微誤導向之間，未見差異。

剛好在 HVPE 製程之前，型板在標準溶劑內清洗，以除去灰塵、顆粒，或從晶圓處理中衍生之其他污染。在 MOVPE 成長和用於 HVPE 成長之間，型板的表面形態和儲存時間，歷經數小時至數月，未見任何關聯。因此，表面氧化或其他因數的影響確定可以排除。

另方面，發現明顯的指示，稍微誤導向會左右所得優異的表面形態。在甚至厚度 100 μm 的誤導向型板上，以及在展示鏡般表面形態上方，利用 HVPE 成長的厚層（第 2 圖），可輕易與利用 MOVPE 成長的先前技術大為減薄層作比較，而在具有正確導向的型板上，形成一般高角錐形，正如習知利用 HVPE 成長的厚層通常所見。亦透露為正確導向之粗糙度較高，可利用表面輪廓術加以量化（第 3 圖）。

假設磊晶成長是利用在稍微誤導向的基體上之表面步驟，所引發的步驟流程加以控制 [W.K. Burton, N. Cabrera 和 F.C. Frank, *Phil. Trans. A*243, 299 (1951)]。對 0.3° 誤導向而言，此等步驟的平均距離約 50 nm。此明顯比吸附到表面的 Ga 原子擴散距離為短 [典型上，只有 III 族原子才必須加以考慮，由於高 N/III 比和 N 原子容易脫吸之故]。同時，步驟距離遠較錯位的平均距離為小（在薄型板典型的 10^9 cm^{-2} 錯位密度時，約 300 nm）。此可能即是在錯位抑制三維度成核，在步驟邊緣有利於二維度成長之理由所在。

正如對型板所見，且利用 HVPE 成長的厚層顯示在其光學和結晶性性能方面無重大差異，除了使用稍微誤導向（誤切割）時，表面形態有所改進。應再強調的是，諸層的應變正如在 PL 內的給予體限制激子之能量所表示相同，而不拘基體之導向如何（第 4 圖）。

總之，利用 HVPE 成長的厚 GaN 層之表面品質，可藉使用稍微誤切割（例如約 0.3° ）的基體而大為改進，而在正確導向的基體上成長，導致形成習知利用 HVPE 成長的厚層所通常觀察到的角錐。因此，有誤導向的基體上成長之諸層，為理想之適用基體，供進一步磊晶成長步驟，不必要另外準備步驟。

實施例 3

在實施例 2 所述製程修改如下：

實施例 3.1：對正確導向（無誤切割）、偏角度（誤切割） 0.3° 或偏角度（誤切割） 0.6° 的誤導向之型板上進行 HVPE 製程，在壓力和 N/III 比一定的狀況進行，直到磊晶成長結束。

實施例 3.2：像實施例 3.1，但磊晶成長的最後 10 分鐘，N/III 比從 40 降到 5，壓力不變。

實施例 3.3：像實施例 3.1，但磊晶成長的最後 10 分鐘，N/III 比從 40 降到 5，成長壓力從 900 毫巴降到 500 毫巴。

在各磊晶成長製程中，為有效和明確比較，並行沉積四晶圓組件（2 吋晶圓之各 1/4），在有和無誤導向的不同型板上之諸層，於一致的成長狀況下成長。

結果綜合於第 5 圖。

就所用全部製程狀況言，正確導向的表面品質最差，即使在此最差情況，表面品質可藉改變 N/III 比，尤其是改變 N/III 比和成長壓力，而大獲改進（見左欄）。

在不改變 N/III 比和成長壓力條件下， 0.6° 的誤導向比

0.3°優越。若在成長過程結束時，只降低 N/III 比，則 0.3°的結果較佳，但 0.6°誤導向的表面品質仍然很好。

以唯有稍微誤導向（以 0.3°為佳），加上在磊晶成長過程將要結束時，降低 N/III 比和壓力的最適組合，可得最佳結果。此項組合產生格外優良的表面品質。

雖然本發明已就具體例和實施例詳加說明，惟技術專家顯而易見各種變化例和修飾例。與先前技術相較之下，以下申請專利範圍是以最廣義方式解釋，包含本發明申請專利範圍內的一切變化例和修飾例。

【圖式簡單說明】

第 1 圖表示二種型板在低溫（T 在 20K 左右）的光致發光譜，該二型板係在同樣 MOVPE 製程進行中並列成長。實線指在正確導向的藍寶石雜質基體上成長之型板，虛線是在 0.3°誤導向（誤切割）的藍寶石雜質基體上成長之型板。典型之頻譜形狀相關，因此，後者的強度移動因數為 2。

第 2A 圖和第 2B 圖分別表示在第 1 圖 MOVPE 型板上利用 HVPE 成長的二代表性厚 GaN 層表面之光學 Nomarski 干擾對比顯微術影像，其中第 2A 圖表示諸層在包括具有正確導向的藍寶石雜質基體之型板上，而第 2B 圖是在具有 0.3°誤導向（誤切割）的藍寶石雜質基體之型板上。

第 3 圖表示在正確導向（實線）或 0.3°誤導向（虛線）的型板上利用 HVPE 所成長 GaN 表面造型（以表面輪廓術測量）。

第 4 圖表示第 2A 和 2B 圖所示二層在低溫（T 在 20K 左右）的光致發光譜。

第 5 圖表示在具有不同誤導向角度的藍寶石雜質表面，利用 HVPE 成長的二代表性 GaN 層表面之光學 Nomarski 干擾對比顯微術影像。直行表示在正確導向（左方）、0.3°誤導向（中間）和 0.6°（右方）的藍寶石基體上，進行 HVPE 成長製程的結果。製程條件或整個成長期間保持一定（上排），或在成長製程將結束時改變 N/III 比（中排），或改變成長時的壓力（下排）。

【主要元件符號說明】

五、中文發明摘要：

本案揭示一種厚 III-N 層的磊晶成長製法（III 指元素週期表 III 族之至少一元素），其中厚 III-N 層是沉積在雜質基體上。磊晶成長製法最好利用 HVPE 進行。基體亦可為型板，包括雜質基體和至少一薄 III-N 中間層。表面品質可藉提供基體稍微刻意誤導取向，和 / 或降低 N/III 比，和 / 或接近磊晶成長製法結束時，降低反應器壓力，而加以改進。本案並揭示具有如此改進 III-N 層的基體和半導體元件。

六、英文發明摘要：

An epitaxial growth process for producing a thick III-N layer, wherein III denotes at least one element of group III of the periodic table of elements, is disclosed, wherein a thick III-N layer is deposited above a foreign substrate. The epitaxial growth process preferably is carried out by HVPE. The substrate can also be a template comprising the foreign substrate and at least one thin III-N intermediate layer. The surface quality is improved by providing a slight intentional misorientation of the substrate, and/or a reduction of the N/III ratio and/or the reactor pressure towards the end of the epitaxial growth process. Substrates and semiconductor devices with such improved III-N layers are also disclosed.

十、申請專利範圍：

1.一種厚 III-N 層的磊晶成長製法，其中 III 指元素週期表 III 族之至少一元素，其中在具有誤導向 0.1° 和 2° 間的雜質基體上沉積厚度 $\geq 40\text{ }\mu\text{m}$ 之厚 III-N 層，其中雜質選自藍寶石 (Al_2O_3)，SiC，GaAs 和 $\text{Li}(\text{Al};\text{Ga})\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 3$)，又其中 III-N 層之成長，係利用氫化物蒸氣相磊晶術進行者。

2.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中雜質基體之誤導向在 0.1° 和 1° 之範圍內者。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之製法，其中雜質基體的誤導向在約 0.1° 至 0.6° 之範圍，而以約 0.3° 至約 0.6° 為佳者。

4.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中在雜質基體上沉積厚 III-N 層之前，沉積至少一薄 III-N 層，使薄層位於雜質基體和厚 III-N 層之間者。

5.一種 III-N 基體製法，其中 III 指元素週期表 III 族之至少一元素，其中在包括雜質基體和薄 III-N 層的类型板之薄 III-N 層上，沉積厚度至少 $40\text{ }\mu\text{m}$ 的 III-N 層，又其中雜質基體對表面沉積 III-N 層的次一結晶學上晶格平面稍有刻意誤導向，其中 III-N 層之成長，係利用氫化物蒸氣相磊晶術進行者。

6.一種 III-N 基體製法，其中 III 指元素週期表 III 族之至少一元素，此方法包括步驟為，在基體上，利用在預定 N/III 比和預定反應器壓力下，利用磊晶成長，沉積厚度至少 $40\text{ }\mu\text{m}$ 之 III-N 層，其中在該 III-N 層磊晶成長製程將結束時，分別相對於預定 N/III 比和 / 或預定反應器壓力，降低 N/III 比和 / 或反應器內壓力，其中 III-N 層之成長，係利用氫化物蒸氣相磊晶術進行者。

7.如申請專利範圍第 6 項之製法，其中降低 N/III 比和 / 或降低反應器壓力，係分別進行至預定 N/III 比的 50% 至 5% 範圍，和 / 或至預定壓力之 65% 至 25% 範圍者。

103年6月20日修正替換頁

8.如申請專利範圍第 6 或 7 項之製法，其中降低 N/III 比和 / 或降低反應器壓力是在磊晶成長製程的最後階段進行，以成長製程的最後 60 分鐘，尤其是最後 30 分鐘為佳者。

9.如申請專利範圍第 6 項之製法，其中 III-N 層的磊晶成長是在包括雜質基體和視需要而定的薄 III-N 層之型板上進行者。

10.如申請專利範圍第 5 或 6 項之製法，其中雜質基體有結晶學上誤導向 0.1° 和 2° 間，以約 0.1° 至 1° 以下為佳，而以約 0.3° 至約 0.6° 更佳者。

11.如申請專利範圍第 1，5 或 6 項之製法，其中 III-N 層係以磊晶方式成長至厚度 $\geq 100 \mu\text{m}$ 者。

12.如申請專利範圍第 4 或 5 項之製法，其中至少一薄 III-N 層係在厚 III-N 層沉積之前，利用金屬有機蒸氣相磊晶術 (MOVPE) 沉積者。

13.如前述申請專利範圍第 4 或 5 項之製法，其中在厚 III-N 層沉積之前，至少一薄 III-N 層既不蝕刻或磨光，亦不在薄 III-N 層的成長溫度以上之溫度，以熱力方式處理者。

14.如申請專利範圍第 1，5 或 6 項之製法，其中厚 III-N 層和 / 或視需要而定的薄 III-N 層，係由單晶性 III-N 材料組成，而以單晶性 GaN 或單晶性 AlN 為佳者。

15.如申請專利範圍第 1，5 或 9 項之製法，其中藍寶石用做雜質基體者。

16.如前述申請專利範圍第 1，5 或 9 項之製法，以供製造獨自 III-N 層，其中 III 指元素週期表 III 族之至少一元素，其中在厚 III-N 層沉積之後，雜質基體即除去者。

17.一種基體，包括藍寶石和 III-N 層，其中 III 指元素週期表 III 族之至少一元素，其中 III-N 層在頂面側具有表面粗糙度在 50 nm 或以下，其中該表面粗糙度係 III-N 層未經淬火，磨光和 / 或能蝕刻時測量者。

18.如申請專利範圍第 17 項之基體，其中 III-N 層厚度至少約 40 μm ，以至少約 100 μm 為佳，而以至少約 150 μm 尤佳者。

19.如申請專利範圍第 17 項之基體，其中除去雜質基體，因而提供自立 III-N 晶圓者。

20.如申請專利範圍第 17 項之基體，係由申請專利範圍第 1，5 或 6 項之製法製得者。

21.如申請專利範圍第 17 項之基體，其中提供自立 III-N 層，無申請專利範圍第 16 項製法之雜質基體者。

22.一種半導體元件，包括雜質基體，和雜質基體至少一表面所設至少一 III-N 層，其中 III 指元素週期表 III 族之至少一元件，其中雜質基體係選自藍寶石 (Al_2O_3)，SiC，GaAs 和 Li (Al;Ga) Ox ($0 \leq x \leq 3$)，而雜質基體有誤導向 0.1° 至 2° 者。

23.如申請專利範圍第 22 項之半導體元件，其中基體有誤導向介於約 0.1° 至 1° 以下，以介於約 0.1° 和約 0.6° 之間為佳，而以約 0.3° 和約 0.6° 之間尤佳者。

24.一種半導體元件，包括 III-N 基體，厚度 40 μm 或以上，其中 III 指元素週期表 III 族之至少一元素，其中 III-N 基體在至少一側，有平均表面粗糙度 40 nm 或以下，其中該表面粗糙度係 III-N 層未經淬火磨光和／或蝕刻時測量者。

25.如申請專利範圍第 22 項之半導體元件，其中 III-N 層或 III-N 基體之厚度為 100 μm 或以上者。

26.如申請專利範圍第 22 項之半導體元件，其中雜質基體係藍寶石者。

27.如申請專利範圍第 17 至 21 項任一項之半導體，或如申請專利範圍第 22 至 26 項任一項之半導體元件，其中 III-N 材料為單晶性者。

28.如申請專利範圍第 17 至 21 項任一項之基體，或如申

103年6月20日修正替換頁

請專利範圍第 22 至 26 項任一項之半導體元件，其中 III-N 材料為單晶性 GaN 者。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：