



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I427199 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：098144400

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 23 日

(51)Int. Cl. : C30B29/38 (2006.01)

H01L21/205 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/24 世界智慧財產權組織 PCT/EP2008/068290

(71)申請人：聖戈班晶體探測器公司(法國) SAINT-GOBAIN CRISTAUX & DETECTEURS
(FR)

法國

(72)發明人：貝奧蒙 貝納德 BEAUMONT, BERNARD (FR)；費瑞 珍 FAURIE, JEAN-PIERRE
(FR)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 2008/0006849A1

審查人員：李明翰

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：34 共 0 頁

(54)名稱

製造低缺陷密度獨立式氮化鎵基材及其製造設備

MANUFACTURING OF LOW DEFECT DENSITY FREE-STANDING GALLIUM NITRIDE
SUBSTRATES AND DEVICES FABRICATED THEREOF

(57)摘要

本發明係一種製造一單晶體氮化物之方法，藉由磊晶成長在包含一成長表面(105)的一支撐物(100)上，該方法包含以下步驟：形成一犧牲床(101)在該支撐物(100)上，形成支柱(102)在該犧牲床上，該等支柱是由與氮化鎵磊晶成長相容的一材料所組成，成長一氮化物晶體層(103)在該等支柱上，在成長條件下使得該氮化物晶體層不會往下延伸至該支撐物上由該等支柱間所形成的孔(107)，移除該氮化物晶體層離開該支撐物。

The invention relates to a method for manufacturing a single crystal of nitride by epitaxial growth on a support (100) comprising a growth face (105), the method comprising the steps of:

- formation of a sacrificial bed (101) on the support (100),
- formation of pillars (102) on said sacrificial bed, said pillars being made of a material compatible with GaN epitaxial growth,
- growth of a nitride crystal layer (103) on the pillars, under growing conditions such that the nitride crystal layer does not extend down to the support in holes (107) formed between the pillars,
- removing the nitride crystal layer from the support.

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於高品質獨立式氮化鎵晶圓，適合後續發展成效率元件結構，及其製造方法。

更特別地，本發明係關於用以成長低差排密度氮化鎵在一基材上之製程，係關於用以磊晶成長之製程，其中該材料的水平與垂直成長率是由成長條件所控制，係關於用於與該初始基材分離之製程。

本發明亦關於一氮化物半導體晶圓，具有由此一方法所形成的氮化鎵晶體，及其所產生的一氮化物半導體元件。

【先前技術】

氮化鎵複合半導體，例如氮化鎵(gallium nitride, GaN)、該三元合金、氮化銦鎵(indium gallium nitride, InGaN)與氮化鋁鎵(gallium aluminium nitride, GaAlN)，以及甚而該四元合金氮化鋁銦鎵(AlGaInN)都是直接能隙半導體(direct band gap semiconductor)。他們的能隙的波長分佈由可見光延伸至紫外光(UV)。此後，氮化物合金半導體被認為在短波長發射具有相當的潛力。氮化鎵被用於製造發光二極體，藍紫光雷射二極體(LDs)以及紫外光(UV)。下世代的高密度光碟系統(blue-ray DVD 與 HD-DVD)將會需要氮化鎵藍紫光雷射二極體。除了光電特性之外，基於其本質特性(寬能隙，高熱與化學穩定性，高電子飽和速度)氮化鎵亦將會被用來製造高溫電子元件。

可惜地，氮化物材料的發展受到該材料製程技術問題所阻礙。在發展 III 族氮化物元件所遇到的重要問題之一是，缺少具有可接受可使用面積的氮化鎵基材，或用於成長低缺陷密度的 III 族氮化物層的晶格匹配基材。氮化鎵無法被融化以及從人造寶石像矽、砷化鎵、藍寶石中被拉出，因為，在通常的壓力下其理論融化溫度超過其解離溫度。

主要的困難已經被顯現出來，當試圖獲得一大面積的任何 III 族氮化物的晶體，其可以提供用以製造元件的合適基材。氮化鎵基材晶體可以藉由在高壓高溫融化下，在液態鎵中成長。這項技術已經在 UNIPRESS(波蘭)發展完成，但是基材的大小(大約 1cm^2)以及大量生產的產量並未達產業的需求。然而，使用這項方法已經達到低缺陷密度大約 10^2 至 10^5cm^{-2} 。(I. Grzegory and S. Porowski, Thin Solid Films, 367, 281(2000))

目前的技術用以製造相對高品質的氮化鎵以及相關的層，包含異質磊晶成長一氮化鎵元件層至一合適但非理想的基材上。目前這類的基材包含(但不侷限於)藍寶石、矽或碳化矽。所有的異質磊晶基材呈現對於高品質氮化鎵沈積，以晶格與熱不匹配的形式挑戰。晶格不匹配是由不相似晶體間原子間距離的差異所導致。熱不匹配是由不相似材料間熱膨脹係數的差異所導致。

由於藍寶石基材的晶格常數不同於氮化鎵，一連續氮化鎵單結晶薄膜不能直接成長在該藍寶石基材上。因此，一製程其中該晶格的系列，某種程度上，獲得緩解在一低

溫下成長在該藍寶石基材上之一氮化鋁或氮化鎵之緩衝層，以及在此成長的氮化鎵目前已經經常性的達成。使用一氮化物層在低溫下成長成一緩衝層，已經使得氮化鎵之單結晶磊晶成長成為可能。然而，既使該方法無法補償存在該基材與該晶體的晶格不匹配，以及該氮化鎵薄膜仍然有許多的缺陷。

雖然有顯著的晶格不匹配，藍寶石與碳化矽已經成為用於 III 族氮化物成長的標準基材。這樣大的不匹配導致形成非常高貫穿式差排密度(大約 10^9cm^{-2})以及甚至是斷裂。熱不匹配也應該被考量。通常，該氮化鎵被成長在，例如，藍寶石或碳化矽之上，在一溫度介於攝氏 1000 與 1100 度之間；當該樣品冷卻至室溫，熱膨脹(收縮)率的差異帶來兩物質間介面的高度壓力。藍寶石較氮化鎵有較高的熱膨脹係數。當該藍寶石基材與氮化鎵層冷卻後，在該介面的不匹配使得該氮化鎵處於壓縮的情況，以及該藍寶石基材處於緊繃的情況。因此，壓力的大小直接關係到該沈積氮化鎵的厚度，使得該薄膜的厚度越厚，該壓力就越大。當一薄膜的厚度大於 10 微米，該壓力的等級超越該氮化鎵碎裂的極限，因此該薄膜可能會發生斷裂或削皮。在該層中斷裂是比高差排的情形還糟糕，應該要被避免，因為在後續的製程步驟中會災難性地傳遞到該元件層。

所有氮化鎵或藍寶石或碳化矽磊晶技術的發展都著重於減少該貫穿式差排(TD)密度與避免斷裂的形成。

該延伸缺陷的發生(貫穿式差排，堆疊式錯誤，與反相

邊界)導致性能的嚴重減損，以及導致縮短元件的操作壽命。更特別地，該等差排表現為非輻射中心，因此減低由這些材料所製成的發光二極體與雷射二極體的發光效率。該等差排也增加該暗電流。雖然貫穿式差排不會阻礙發光二極體的發展，他們限制元件的壽命以及導致雷射二極體嚴重的失效。他們也會導致高電子移動電晶體、場效電晶體以及其他電子元件中 p-n 接面元件大量的逆偏漏電流。此外，該差排可以成為很強的載子發射中心，因此減低電子與電動的移動率，不利地限制許多半導體元件的性能。

今後，有一立即的需求為具有單一貫穿式差排分佈的高品質獨立式氮化鎵。這意味著具有成長厚低差排密度氮化鎵層與適當地自該起始基材分離該厚 HVPE 層的能力。已經見諸 Takeya et al, phys. stat. sol. (c) 0, 7, 2292 (2003) 達成在 LDs 的操作時間達 10^4 小時，該初始基材應該小於 $3 \times 10^6 \text{TD.cm}^{-2}$ 。

許多方法用以減少貫穿式差排與其他延伸缺陷密度已經被提出。

MOVPE 是最被廣泛使用的方法用以成長氮化鎵的元件結構，也被在這個領域中熟悉該項技藝之人士所熟知。在眾多的方法中，讓我們提及低溫緩衝層、SiN 奈米遮罩 (nanomasking)、低溫氮化鋁中間層、Si- δ 摻雜。這些方法見諸於 “P. Gibart, Metal organic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth, Reports on Progress in Physics, 67(2004) 667”。

應用橫向磊晶(epitaxial lateral overgrowth, ELO)以減低結晶缺陷密度的技術，已經廣泛地見諸於文件中，例如“Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN, B. Beaumont, P. Vennegues and P. Gibart, Phys.stat.sol(b) 227, 1-43(2001) Special issue, Interface and defects at Atomic Level”。

此外，揭露在“S. Nakamura et al., Jpn. Appl. Phys. 38 (1999) p226”中一操作時間為 10000 小時的氮化鎵藍光雷射二極體，可以藉由使用這個技術來獲得。

橫向磊晶(ELO)包含至少兩個成長步驟。橫向磊晶利用一結晶方向的氮化鎵的快速成長，以產生低缺陷密度(大約小於 10^7cm^{-2})。Nam et al. (O. Nam, M. Bremser, T. Zheleva, and R. Davis, Appl. Phys. Lett., 71(18), 1997, 2638-2640) 描述使用橫向磊晶產生 III-V 族半導體的材料。該橫向磊晶方法需要在一基材上初始成長一氮化鎵層，自該成長反應器移出，離場(ex-situ)步驟，介電遮罩的沈積，以及再放入成長反應器。包含不同的蝕刻與其他的步驟。

在標準的橫向磊晶技術中，成長的步驟被適當的規劃以促進橫向成長，且其 TDs 不會傳遞。然而，TDs 缺陷依然傳遞在該遮罩的開口，以及元件像 LD 在該遮罩上方區域應該被做成條狀。

在二步驟橫向磊晶中(US 6 325 850)該等缺點某種程度上已經被避免。事實上，在該第一步驟中，該氮化鎵的成長條件已經被調整成產生矩形條狀具有 {11-22} 橫向琢面。該上方(0001)琢面的成長率，高於傾斜 {1122} 橫向琢面的成

長率。該第一步驟持續執行至該上方切面完全消失。真實上，該第一步驟伴隨著橫向切面，經由彎曲在 TDs 90 度，有利於 TDs 的減少，該彎曲行為已經由 Sasaoka et al, J. Cryst. Growth 189-190, 61(1998) 指出。事實上，只要判斷有需要就會繼續該第一步驟，以有效的減少貫穿式差排密度，這就是使用在 FIELO 製程中基本的概念。

在一第二步驟中，該橫向成長繼續進行直到接合與平坦該表面。藉由增加溫度，引進氣相的鎂(Mg)，或減少壓力，可以增加該橫向生長率。在空窗上的該差排首先垂直地成長，(如同標準的 ELO)，但是隨後彎曲 90 度沿著(0001)基座平面的方向。大部分差排的彎曲，在薄膜上方部分產生密度急遽的減少，也就是，在第一成長步驟結束之時，獲得一厚度大於該金字塔的高度。彎曲之後，大部分的差排有一條線與[1-210]平行，其延伸至該接合邊界，與來自氮化鎵生長相鄰條狀相接。該邊界因此是缺陷的累積區域。

已經觀察到差排在邊界上的數種型態：

向下彎曲以避免導致在其中終止，

在邊界向上彎曲以及向上貫穿至該表面。

在二差排之間形成一半圈，其具有相同的 Burger 向量但是來自相鄰的成長。然而，TDs 並不向下彎曲或產生一半圈，合併在該表面上。

TDs 彎曲可以用品質上地來解釋，從一簡單自由能階最小化的觀點：

TDs 的 Burger 向量並不垂直於該表面；這導致一直的

差排線與垂直的方向成一個角度。

施予該線的該等力量是兩部分的總和，一施予旋轉該線因此與該表面垂直，然而該第二部分施予差排與 Burger 向量一致。由於一差排的線能量亦是由其特性所決定，一螺旋的能量是最低，彎曲在一邊緣的 90 度最終產生一螺旋差排，或引進一螺旋元件因此降低該系統的焓(enthalpy)。在 2S-ELO 技術中，該 TD 的特性最近已經被認可，藉由使用非等向性理論計算氮化鎵中差排能量，該能量是以其線方向為函數，S. Gradcak et al, Appl. Phys. Lett., 85, 4648 (2004)。

二步驟 ELO，也被稱為 FACELO(US)或 FIELO(US)以及懸臂樑磊晶(CE)如同揭示在 US 6 599 362 已經被證明有效降低 TDs 密度。其實，本發法包含了與 ELO 相同的機制。標準技術的許多改良已經被提出。

懸空晶圓技術(pendeo-epitaxy)描述於 Linthicum et al. (K. Linthicum, T. Gehrke, D. Thomson, K. Tracy, E. Carlson, T. Smith, T. Zheleva, C. Zorman, M. Mehregany, and R. Davis, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G4.9, 1999)與 Zheleva et al. (T. Zheleva, S. Smith, D. Thomson, T. Gehrke, K. Linthicum, P. Rajagopal, E. Carlson, W. Ashmawi, and R. Davis, Mrs Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G3.38, 1999)要求一 III 族氮化物層初始成長在一基材上，自該成長反應器移出，離場(ex-situ)步驟，以及再放入成長反應器。在該 PE 方法中，氮化鎵薄膜的橫向成長被中止在以

(0001)為方向的氮化鎵柱的(1120)邊牆，至相鄰的蝕刻邊牆，其已經由金屬有機氣相磊晶(MOVPE)達成，沒有使用或接觸一支撐遮罩或基材。

既使經由ELO或pendeo技術已經顯著改善異質磊晶氮化鎵的品質，依然存在一些缺點難以克服。不論如何該ELO製程，該等接合的邊界都是品質較差的區域。因此，光電元件要生產在好的ELO表面，因此需要複雜的技術。

此外，增厚ELO層不會消除接合邊界，相反地會使該缺陷區域擴散。氮化鎵晶圓迫切需要均勻分佈的TDs。

在歷史上，早在1970年代初期HVPE是第一個方法被用來製造磊晶層。因為HVPE無法製造P型氮化鎵，在1980年代初期已經被放棄。今日，對此方法有了新的興趣在於能夠產生高成長率的氮化鎵，因此可以生產虛擬基材或獨立是氮化鎵。產生厚HVPE被用來得到低差排密度，通常小於 10^7cm^{-2} 。一分析氮化鎵中的減少機制，由Mathis et al, J. Cryst. Growth, 2001所提出，預測該TD的減少是一厚度 h 的函數，為 $h^{-2/3}$ 。這表示很厚的層(大約300um至1mm)需要將TDs降至 10^7cm^{-2} 以下。換言之，藉由成長較厚的層，差排間更多的交互作用將會產生。實際上，在出現更多混合差排的地方，越靠近介面的地方交互作用越明顯。當層變厚之後，將會使主要邊緣差排間有較大的間隔，因此交互作用變得越來越不可能，以及進一步減少TDs的密度變得比較困難。事實上，該等TDs的減少機制是非常沒有效率的，以及一進一步觀察該減少機制顯示，該最有效率

的減少過程來自該等混合的差排。

因此，一種方法經由厚度以快速減少，是在該起始層中增加該 TDs 混合的比例。這在 ATMI(參照)的專利中已經達成，其中混合 TDs 的比例已經藉由低表面遷移條件而增加，基本上低溫大約在攝氏 1000 度。其 TEM 資料用以氮化鎵成長在攝氏 1000 至 1050 度，事實上顯示在攝氏 1050 度，大部分的 TDs 以平行於成長的方向移動，然而當氮化鎵成長在攝氏 1000 度並沒有這個現象。在 ATMI 的專利中也顯示該低溫層減少斷裂的形成。具有 TDs 密度為 $3 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 的獨立式氮化鎵可以由該步驟獲得。

ELO 技術已經被實現在 HVPE 中，但是由於高成長率，需要 ELO 在遮罩中的開口有較寬的間距，以及經常產生新的差排。HVPE 是目前最廣泛被使用以成長厚氮化鎵層，且最終將會從基材上被移除。ELO 與 PE 可以藉由 MOVPE，HVPE 來達成，或密閉空間氣化傳遞(Close Space Vapour Transport, CSVT)。

該氮化鎵厚層應該，在某階段，適當地與藍寶石基材分離；這表示不會帶來斷裂或張力，最後必需磊晶完成的。數種與基材分離的方法是可達成的。最直接的一種方法是拋光與研磨。這已經被證明是一項困難的工作。

雷射分離(Laser lift-off, LLO)是一技術用以分隔一氮化鎵層離開藍寶石基材，藉由聚焦一紫外線雷射光束穿透該透明的藍寶石基材，以分解靠近該藍寶石介面之一薄氮化鎵區域，由於加熱作用會產生液態鎵與氮氣。這項技術

已經可以產生 2 吋獨立式氮化鎵。

當像 H^+ 的離子被植入一半導體中，一暫時的區域被產生在由該離子的能量轉換所能到達的深度。在矽中，在退火的作用下氫原子會產生氫氣，使得該薄層分離。在氮化鎵中，該機制尚未完全被建立；然而植入氫離子是用來在一 ELO 品質的氮化鎵/藍寶石產生一暫時的區域。該氫離子的植入並不會減少該氮化鎵起始層的品質。在這個階段不會進行退火。相反地，該植入層是被引進在一 HVPE 反應器中，其中一厚層(數百微米)成長在上方。成長完後，在冷卻過程中，該 HVPE 層與該起始模板分離(WO 03 100 839)。

一鈦中間層介於該氮化鎵模板與該後 HVPE 氮化鎵層，導致在介面形成一微小的空隙，可以輕易的分離。

一單晶矽中間層被沈積在該起始基材(藍寶石)。該犧牲層在該 III 族氮化物磊晶的過程中自然地氣化。因此產生獨立式氮化鎵(WO 05 031 045)。

獨立式氮化鎵可以得自，在弱處所上由懸空晶圓技術長成的層，由於在該弱處所上該基材與該氮化鎵層之熱膨脹係數不匹配所產生斷裂。(US 6 586 778)

除了分離以獲得獨立式氮化鎵晶圓，許多方法已經被提出(參照 US 6 355 497，EP 1 059 662)，其中 LED 結構已經成長 ELO 品質氮化鎵在二氧化矽遮罩上，經由化學蝕刻二氧化矽來分離。

本發明係提供一方法，用以製造一具有均勻分佈 TD 之低差排密度(小於 10^6TDcm^{-2})獨立式氮化鎵基材。

【發明內容】

本發明結合一初始分離的製程與 ELO 技術。

特別地，本發明係關於一種製造一單晶體氮化物之方法，藉由磊晶成長在包含一成長表面 105 的一支撐物 100 上，該方法包含以下步驟：

形成一犧牲床 101 在該支撐物 100 上，

形成複數支柱 102 在該犧牲床 101 上，該等支柱 102 是由與氮化鎵磊晶成長相容的一材料所組成，

成長一氮化物晶體層 103 在該等支柱 102 上，在成長條件下使得該氮化物晶體層 103 不會往下延伸至該支撐物上由該等支柱間所形成的複數孔 107，

移除該氮化物晶體層 103 離開該支撐物 100。

因此，在接下來的說明會更清楚，在一犧牲床上形成支柱，會減少在氮化物晶體層中貫穿式差排。

依據本發明，該半導體的最佳的非限制性特徵，將會隨後參照第 11a 與 11b 圖加以描述。

最佳地，各個支柱 102 包含牆 104。該等牆 104 大致上垂直於該支撐物 100 之該成長表面 105。

在隨後的描述將可以瞭解，一牆可以被認為是垂直於該成長表面，當該牆的平均平面是垂直於該成長表面。

最佳地，該等支柱 102 具有相同的高度。然而如果需要的话該等支柱 102 也可以有不同的高度。

該等支柱 102 的上方表面 106 定義該等支柱 102 的一

成長表面。有利地，該等支柱 102 的該成長表面 106，相較於整個該支撐物 100 之該成長表面 105 多出 20%。

此外，該等支柱 102 的該成長表面 106，相較於整個該支撐物 100 之該成長表面 105 低於 80%。

最佳地，一支柱 102 的高度 D 與相鄰二支柱 102 間的距離 d 的比例 D/d 是大於或等於 1.5，以及最佳地是大於或等於 2.0。

該比例 D/d 最佳地被選擇，以避免要填入支柱間之空間。換言之，該比例 D/d 被選擇使得該支撐物的該成長表面與成長在該等支柱 102 上之該氮化物晶體層 103 之間，留有一個孔。

在本發明之一實施例中，該等支柱 102 是不連接的支柱。

有利地，該等支柱 102 均勻地分佈在該支撐物 100 上。

如前所述，該等支柱是由與氮化鎵磊晶成長相容的材料所組成。以減少該氮化物晶體層 103 中缺陷的產生。在一實施例中，該等支柱是由氮化鎵所組成。

該犧牲床 101 可以由化學可移除材料所組成，以方便與該氮化物晶體層 103 分離。例如，該犧牲床 101 可以由二氧化矽所組成。

該犧牲床 101 可以是連續的，以覆蓋整個該支撐物 100 之成長表面 105，如第 1a 圖所示。

該犧牲床 101 可以是不連續的，使得該犧牲床 101 包含複數個孔 107，垂直延伸至該支撐物 100 之該成長表面

105，如第 1b 圖所示。

最佳地，該等孔 107 是介於該等支柱 102 之間，每一犧牲床 101 不連續的部分，都是在一相對應支柱 102 之下覆蓋該部分的整個表面。

該等支柱 102 可以用不同的技術形成。

在第一實施例中，該等支柱 102 是形成於：

在該犧牲床上磊晶成長氮化鎵層，

沈積一遮罩在該氮化鎵層，該遮罩包含複數個開口，

蝕刻該氮化鎵層至該支撐物，以形成該氮化鎵支柱 102。

在第二實施例中，該等支柱 102 是形成於：

獲得一氮化鎵層，其包含支柱，

結合該等支柱在該犧牲床上，

移除氮化鎵層超出該等支柱的部分。

在該第二實施利中，從該支撐物移除該氮化物晶體層的步驟，包含化學蝕刻該犧牲床。

在所有的情況，該方法包含沈積一第二犧牲床在該等支柱的底部之一步驟。這將有助於從該等支柱 102 移除該氮化物晶體層 103。

本發明的另一項特徵係有關於，一基材藉由磊晶成長用以製造一單晶體氮化物，該基材包含一支撐物 100 以及在該支撐物 100 上支柱 102，其中該基材進一步包含一犧牲床 101 介於該支撐物 100 與該等支柱 102 之間，如前述所定義。

本發明係關於一半導體材料，包含一基材與在該基材上一單晶體氮化物 103，其中該基材包含一支撐物 100，在該支撐物 100 上之一犧牲床 101，以及在該犧牲床 101 上支柱 102，如前述所定義。

最後，本發明係關於一單晶體氮化物 103，包含支柱 102，該單晶體氮化物可由前述的方法獲得。

【實施方式】

如上所描述，本發明之方法係結合一初始分離的製程與 ELO 技術。

依據本發明的方法，該二步驟 ELO 技術首先被用來生產氮化鎵/藍寶石，以提供進一步的處理(參照 US 6 325 850)

然而，在本發明中，該等遮罩是由二氧化矽所組成，或任何容易化學移除選擇性遮罩以代替氮化矽於進一步容易移除。

該製程產生低差排密度氮化鎵層，其中該等差排依然位於該接合的邊界，在該遮罩區域的中間。該第一 ELO 層的厚度大約達 12 微米。

在該階段，一新遮罩被沈積在成長層之上方。

該遮罩被圖案化以開口區域，精確對準在該 ELO 技術所要求的該第一開口，如同在 WO04105108 中所描述的 MARELO 技術，以及描繪在第 2A 圖。

之後，藉由 RIE 經過該開口以執行深蝕刻，大約至該藍寶石基材。

這產生 ELO 品質之氮化鎵支柱，不是直接與藍寶石相接，而是與化學可移除選擇性遮罩相接。

在另一實施例中，該選擇性遮罩圖案包含二維陣列的開口。

藉由該遮罩的設計，在部分或全部氮化鎵接合之後，可以完全移除該選擇性遮罩，而保持一足夠強的黏著力以進行最後的 HVPE 成長。細節將會描述在實施例 2 之中。

在第二次磊晶成長之前，該遮罩被選擇性地沈積在該氮化鎵 ELO 層所產生開口的底端，向下至該藍寶石基底，如第 2B 圖中所描繪。

最後移除上方遮罩。

由 MOVPE 執行自支柱的成長。當上方遮罩被移除，成長同時發生自橫向{11-20}切面與該支柱的上方(0001)表面。

此後，有許多的路徑可以產生一平坦表面：

- 繼續 MOVPE 成長，但是改變該成長參數(溫度，壓力，V/III 族比例，引進一介面活性劑)以改變橫向成長，這是在此領域中熟悉此項技藝之人士所熟知

- 移轉該層如成長在該 HVPE 反應器中

- 保持該三角形帶狀結構，但是使 MOVPE 層更厚，以在 HVPE 反應器中更進一步安全的轉移

- 該選擇性遮罩依然在該等支柱的上方。

一磊晶技術能夠達到比 MOVPE 更高的成長率，此後需要在一可控制的時間內產生足夠厚的層。

因此，該製程藉由鹵化物氣相磊晶(Halide Vapour Phase Epitaxy, HVPE)以成長一連續無斷裂層在該 MOVPE 氮化鎵模版上，最後藉由密閉空間氣化傳遞(Close Space Vapour Transport, CSVT)或液相磊晶(Liquid Phase Epitaxy)。

如上所描述，本發明的目標之一是藉由 HVPE 提供一製造厚氮化鎵基材之方法，其具有相當小的缺陷密度以及微小的變形與彎曲在該支柱上的 MOVPE 層。

本發明亦提供一種用以生產厚、無斷裂的氮化鎵層之方法，以供後續的使用，用於單磊晶當成是虛擬基材，或該起始非氮化鎵天生基材分離後之基材。

在達成該二步驟 ELO 之後，依據本發明該方法包含一分離步驟。

HVPE 持續被執行一直到達至少 200 微米的一厚度。

藉由化學蝕刻該遮罩，以達成分離在處所上(posts)從複數個支柱成長的該 HVPE 層。最終的分離藉由一刀片橫向劈開來達成。

本發明係關於該磊晶氮化鎵層，其可以由包含在本發明範圍內的該製程所獲得。有利地，該磊晶氮化鎵層具有一厚度介於 1 微米至 2 公分之間，以及從該基材分離。

本發明進一步係關於一獨立式氮化鎵晶體，分離自包含在本發明範圍內之製程所獲得之該基材，其特徵為具有一厚度介於 10 與 1000 微米之間，係關於依據本發明的製程，藉由 HVPE 與 CSVT 以增厚一氮化鎵磊晶層以獲得一氮化鎵錠。

本發明係關於一光電元件，特別是一雷射二極體，其特徵為其具有如以上所描述的一氮化鎵磊晶層。

ELO 氮化鎵的成長

本發明係關於一製程，用以生產低缺陷密度獨立式氮化鎵(GaN)其包含：

藉由 MOVPE 沈積一氮化鎵層至該藍寶石基材上，如 US 6 802 902 (ULD)所描述，參照第 1A 圖，

以複數第一開口形成的圖案，以沈積該第一選擇性遮罩，參照第 1B 與 1C 圖，

在磊晶條件下，在該遮罩上一氮化鎵層之第一次再成長，參照第 1D 至 1F 圖。

由實際 HRTEM 資料所建立的該等圖形，可以了解在該第一步驟中(第 1D 至 1F 圖)，氮化鎵的成長與底下的氮化鎵模版一致，因此該貫穿式差排(TD)主要以平行於該 c 軸的方向(成長方向)生長直到他們遇見該橫向{11-22}切面。有趣地，當該等 TDs 遇見該橫向{11-22}切面，他們彎曲 90 度，以及因此平行成長至該基材，直到到達該接合邊界。

在該階段，發生氮化鎵的第二次再成長，將成長條件調整促使橫向成長相對於垂直成長，以引發該氮化鎵沈積的特徵與非等向性的，以及該特徵的橫向成長，參照第 1G 至 1I 圖。

在接合邊界的 TD 密度大約是 $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。

在該製程之第一部份結束時，在一藍寶石基材上得到

一 ELO 品質之磊晶層，如 US 6 325 850 中所描述，參照第 1I 圖。在該接合邊界，剩餘的 TD 某種程度橫向散布。

在化學可移除選擇性遮罩上製造氮化鎵支柱

該製程的下一步驟是以複數個第二開口，其形成與第一開口相同的圖案且位於第一開口的正上方，以沈積一第二遮罩，假設該第一開口的圖案的該間距與該第二開口的間距相同，參照第 2A 圖。

圖案間距的數種變化是可預見的，將會在範例中描述。

藉由 RIE 或相同的技術以達成垂直的溝槽向下至該氮化鎵基材，參照第 2B 圖。

在此步驟之後，定義出 ELO 品質的支柱平行於該 [1-100]，該等支柱並不與藍寶石起始基材上的起始緩衝氮化鎵接觸，而是位於一化學可移除材料上。

最後，在該第一開口上之該氮化鎵磊晶層之蝕刻，可以被執行至該藍寶石基材。

該最上方剩餘的遮罩最後是由化學蝕刻所移除，參照第 2C 圖。在一些不同的製程中，該上方遮罩不需要被移除。

在該 HVPE 成長的步驟中，為了避免多晶氮化鎵的沈積，該遮罩可以被選擇性地沈積在該溝槽的底端，參照第 2D 圖。

在此階段，該結構已經可以利用類似 HVPE 或 CSVT 之成長技術以進行再成長，可以提供 100um/hr 等級的高成長率。

從位在選擇性遮罩上低差排密度氮化鎵支柱成長氮化

鎵磊晶層

在該第二磊晶成長進行中，是由 MOVPE 所執行，氮化鎵成長只發生在該獨立式氮化鎵表面 9。

因為該第二次成長開始於低差排密度氮化鎵，沒有產生新的差排。該 MOVPE 成長步驟持續進行，直到從該等支柱的側邊，橫向成長的氮化鎵完全的接合，不論該表面是否平坦，參照第 3A，3B，3C，3D 圖。

達到接合之後，可以獲得一可用的獨立式氮化鎵層，使用 HVPE 以得到一方便的成長率。該 HVPE 成長持續執行到達到至少 300um 厚度的層。

在冷卻之後，該遮罩被化學地蝕刻，以分離該起始基材與該厚層。

之後獲得具有 TD 密度小於 10^6cm^{-2} 之低差排密度一獨立式氮化鎵。

在適當研磨之後該獨立式氮化鎵，已經準備好可以被用來當成元件結構成長的基材，或是一種子基材以成長一錠。

在其他實施例中，在該等支柱底部的選擇性遮罩與保護層，在完全接合前會被移除。

應用成長條件以達到矩形條狀覆蓋該支柱，直到完全接合，參照第 4A 圖。

在該成長結束時，該表面呈現一完美有次序的矩形條狀陣列。

本方法進一步進行，藉由鹵化物氣相磊晶(Halide

Vapour Phase Epitaxy, HVPE)以成長一連續無斷裂層在該 MOVPE 氮化鎵模版上，最後藉由密閉空間氣化傳遞(Close Space Vapour Transport, CSVT)或液相磊晶(Liquid Phase Epitaxy)。

第四次 HVPE 再成長與分離

如先前所描述的結構，例如位於該選擇性遮罩上 ELO 品質氮化鎵支柱，被引進一 HVPE 反應器中以維持六個 2 吋晶圓。在磊晶條件下執行再成長。

本方法進一步進行，藉由鹵化物氣相磊晶(Halide Vapour Phase Epitaxy, HVPE)以成長一連續無斷裂層在該 MOVPE 氮化鎵模版上，最後藉由密閉空間氣化傳遞(Close Space Vapour Transport, CSVT)或液相磊晶(Liquid Phase Epitaxy)。

被當成一磊晶完成 2 吋晶圓，該分離的 HVPE 厚層，使用在此領域中熟悉此項技藝之人士所熟悉的技術加以研磨。

在隨後的實施例中，使用 2 吋晶圓。然而，本方法可以放大至更寬直徑的起始基材。

實施例 1

製造該基材的方法包含描述在第 1 與 2 圖中的數個步驟：

磊晶成長最佳地方式是藉由金屬有機氣相磊晶(MOVPE)達成，用以製造該等氮化鎵支柱，也可以使用其他氣相磊晶技術，例如鹵化物氣相磊晶(Halide Vapour Phase

Epitaxy, HVPE)以及密閉空間氣化傳遞(Close Space Vapour Transport, CSVT, 也被稱為純淨化)。

該基材 1 通常具有數百微米的一厚度(特別的大約 300 微米厚), 以及可以選自該組包含藍寶石, 氧化鋅(ZnO), 6H-SiC 、 4H-SiC 、 3C-SiC 、矽(Si)、二氧化鋁鎵(LiGaO_2)、二氧化鋁鎂(LiAlO_2)、四氧化鎂二鋁(MgAl_2O_4)、二硼化鋯(ZrB_2)、砷化鎵(GaAs)、二硼化鈦(HfB_2)、氮化鋁(AlN)、氮化鎵(GaN)以及最佳地是藍寶石(0001)。

以下的段落係有關產生該氮化鎵層 3 的最佳步驟。

本製程用以製造一氮化鎵層是值得注意的, 其包含沈積在一氮化矽層之基材上, 當成是一奈米遮罩以及氮化鎵成長在該被遮罩之基材上, 在磊晶沈積條件下, 亦引發該氮化鎵特徵的沈積, 以及該非等向性之成長持續進行直到該等不同特徵的接合。名詞“島狀”或“特徵”將會被引用。

該氣體載體是一氮氣與氫氣等比例混合的混合物。該氨水與矽甲烷一起被引入, 以在氫氣中稀釋成 50ppm 的形式。

在該等條件下, 該傳統氮與氮化矽的反應時間介於 60 至 360 秒之間。

該後續的步驟是由雷射反射法(LR)所監測。在該氮化矽層被形成之後, 在其上方沈積一厚度為 20 至 30 微米的連續氮化鎵層。該氮化鎵層的沈積是在低溫之下完成, 在攝氏 600 度的等級。

在該氮化鎵層沈積完成之後, 在攝氏 1080 度的高溫下

進行退火。在溫度上升的結合效應下，一充足量的氫氣出現在氣體載體，該非常薄的氮化矽薄膜出現在該氮化鎵層之下，以及矽之反介面活性效應，藉由大量移轉固態再晶體化導致該氮化鎵層的形態進行深度修正。

當該溫度到達攝氏 1060 度，緩衝層的反射性突然減少。該最初連續緩衝層，轉變為形成自氮化鎵金字塔之一不連續層。

在結束該原處自發再晶體化製程，獲得非常高品質之氮化鎵特徵或島狀，憑藉該非常小的厚氮化矽層以留住該基材之一磊晶關係。

在後續以氮化鎵磊晶再成長的過程中，該氮化鎵特徵或島狀是由橫向或垂直成長所發展。藉由完全接合一缺陷密度為 10^8cm^{-2} 等級之該氮化鎵特徵，以獲得氮化鎵層 3。

二氧化矽遮罩 4 被沈積在該氮化鎵層。為了露出該下方層之區域，該遮罩被製成線性孔徑寬度為 3 微米以及相隔 7 微米。該線性孔徑 5，是有利地源自該氮化鎵[1-100]方向，雖然描述在該範例之不同的製程變化可以選擇性地執行於其他線性孔徑的方位，特別地在該氮化鎵[11-20]方向。

該磊晶再成長被執行在該露出的區域 6，其具有在操作條件下非特意地摻雜氮化鎵，使得在該氮化鎵特徵之[0001]方向之成長率充分地大於垂直於該特徵之傾斜側邊方向之成長率。在此條件下，該非等向性的成長導致該(0001)切面的消失。

當該氮化鎵特徵之(0001)切面完全地消失，該製程之第一實施步驟完成。在該第一步驟結束時，該氮化鎵特徵是一具有{11-22}橫向切面之條狀，其交會處是一矩形。

然而，可以繼續該第一步驟直到該氮化鎵特徵的接合，以完全覆蓋該遮罩以及在該等條件中繼續成長。

下一步驟包含該磊晶再成長，選擇實驗的條件以促進橫向成長。在該等新實驗的條件下，該切面(0001)再度出現在由該第一步驟中所得之該氮化鎵特徵的上方。在該步驟中，該氮化鎵特徵以一擴展該切面(0001)的方式發展，以及相反地減少該側邊的面積。該效果的獲得是藉由增加溫度至攝氏 1150 度，或減少該操作壓力，或增加在該氣相中 V/III 族的比例，或在該氣相中加入鎂(Mg)，銻(Sb)或鉍(Bi)。依據該實施例，當該側邊完全的消失，該製程的第二步驟完成，由該接合的摻雜氮化鎵特徵所形成之該沈積之上方表面，變成平坦，參照第 1I 圖。

因為彎曲該 TDs 90 度，藉由該氮化鎵特徵之接合所形成之上方表面，事實上在相容於該等電子元件大小的區域可以免於發生缺陷，例如氮化鎵雷射二極體。剩餘的 TDs 出現在該接合的邊界。

該製程產生一具有 TDs 小於 $4 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 之氮化鎵，量測包含該接合區域的整個表面，但是只有 $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 在該等條狀之上方。

在該 ELO 品質模板之上方表面，一第二遮罩 8 被沈積在該第一個之正上方。

該第一遮罩層 4 與該第二遮罩層 8(參照第 2A 圖)，是由 CVD 沈積之氧化矽所組成。各個該等遮罩有複數個開口在氮化鎵[1-100]方向延伸(垂直於第 2 圖)。

在該第一遮罩層 4 與該第二遮罩層 8 之中，遮罩面積的寬度例如是 2-5 微米，間距例如是 5-15 微米。該遮罩與該間距在該第一與第二遮罩之間是完全相同。

深蝕刻向下至該第一遮罩 4 之深度，或藉由 RIE 以達到更深的深度(參照第 2B 圖)，因此產生{11-20}切面 9。

最後在該溝槽之底部完成一厚二氧化矽沈積 10，以避免在該下一個成長步驟中一多晶氮化鎵之沈積。

在移除該上方遮罩 8(參照第 2C 圖)之後，該支柱結構再一次被引進 MOVPE 反應器中。該等成長條件被調整至促進橫向成長，例如往[0000]之方向。

成長同時開始自該上方切面，與該橫向{11-20}切面(參照第 3A-3B 圖)。因為該等支柱在高品質 ELO 氮化鎵有槽紋，沒有新的差排產生。該唯一的差排來自該接合邊界 11，其產生在該氮化鎵成長的過程中。

當該製程持續進行(參照第 3C 圖)，橫向成長之氮化鎵向下延伸至該溝槽之底部。當二三角形帶狀接合(參照第 3D 圖)，最後形成 TD12。

在該等成長條件中，該三角形帶狀結構持續存在，除非改變生長參數。

必須注意的是該三角形的成長允許限制該 TDs，由於該第一次成長，因為該 TDs 彎曲 90 度以採用一沿著該(0001)

基部平面之方向成長。在彎曲之後，大部分的差排有一條線平行於[1-210]，其延伸至具有來自該相鄰條狀之過度成長氮化鎔之該接合邊界 12。該邊界 12 因此是一缺陷累積的區域。

第 4A 圖描述該陣列一剖面之 SEM 圖。成長自幾乎是無差排的氮化鎔支柱之該材料，維持該等支柱之該結晶品質。

全色陰極發光圖(panchromatic cathodeoluminescence, CL)顯示，成長在該等支柱上方之該橫向{11-22}切面之該材料，呈現高冷光強度，如同期待成長自該橫向切面。事實上，氧結合該等橫向切面有增強的效果，導致高 CL 放射。參照第 4B 圖。

經由波長解析剖面陰極發光，以提供從該等支柱成長製程之完全瞭解。

第 5 圖顯示該資料，其中該等帶狀之間所產生的孔，與藉由對應至 I2(捐贈邊界激子)一單一窄 CL 尖端之該二步驟 ELO 製程所產生之二橫向支柱，在一起容易辨認。

當成長持續從橫向切面進行，增強的氧的結合導致該 CL 放射的擴大。在接合之後，該 CL 尖端變得較窄，以及該 I2 放射對應至完全鬆弛的氮化鎔。此外，由於該材料之高品質，出現該自由激子 A 放射。

可選擇地，在成長數微米之後可以改變成長條件，以得到一平坦表面。

在此階段，獲得低差排密度(小於 10^7cm^{-2})氮化鎔層，

具有累積一些 TDs 在該接合表面。

HVPE 厚層

要達到一至少厚度為 300 微米，以獲得一可用的獨立式晶圓；該厚度無法藉由 MOVPE 來達成。因此，必須經由其他成長技術之實施，以獲得該適當之厚度，以及將該 TDs 從該接合邊界分散，以及進一步減少該 TD 密度。

依據本發明，用於厚層成長的該氯化鎵沈積，是藉由執行一高成長率氣相磊晶(HVPE)技術。

本發明提供一 HVPE 氯化物成長反應器，特別設計用以成長氯化鎵厚磊晶薄膜。更特別地，該 HVPE 反應器可以在一轉動感受器上握住 6x2 吋晶圓。

該反應器被組態在一電阻性加熱爐管中，以一傳統的方式該爐管是被垂直地豎立。該反應器提供二不同的部分，也就是一部分用於該氯化鎵合成，以及其他部分用於成長。以該組態，當其被傳遞進入時，氯化鎵被形成在該成長室的上游。在該成長室中，一感受器支援可達 6 個氯化鎵/藍寶石模板，使該磊晶層可以成長。氯化鎵被傳遞至該成長室中，鄰近該感受器，以完成該成長製程。氯也被傳遞至鄰近該感受器，可以避免提早與氯化鎵混合。

該 HVPE 製程是一化學氣相沈積方法，在一熱牆反應器中執行。該鎵先驅，在該沈積製程中所使用的氯化鎵是形成在該反應器中，從該氯化鎵/藍寶石之上游，在高溫下藉由液態鎵與鹽酸之反應。經由一運送氣體將氯化鎵傳遞至該反應器下游之該基材，與氯在溫度介於攝氏 800 至

1200 度進行反應以形成氮化鎵，其反應方程式：



在氮化鎵之 HVPE 成長中，金屬鎵可以立即獲得純度高於 99.9999%，以及以一適當設計的氣體傳遞系統，使用一合適的線上吸收劑可以提供一純度高於 99.99% 之鹽酸氣體。

為了得到理想的高生產量，具有可接受的整體時間，採用超過 50 微米/小時之生產率。最有利地生產溫度是介於攝氏 900 至 1150 度。

為了得到藉由 HVPE 之最佳品質氮化鎵，採用一包含多彎曲 TDs 之技術。

然而，其他之選項亦是可行的，例如維持在固定溫度（高溫以獲得一平坦表面，中等的溫度以維持該三角條狀陣列，直到完成該厚層之成長）。

該 MOVPE/藍寶石模板被引進至一操作在低壓下多晶圓 HVPE 反應器中，沒有任何進一步像清除或蝕刻的技術步驟。氮化鎵/藍寶石開始模板之形態，呈現如第 3D 圖所示之三角形條狀陣列。

最佳地，該成長條件在該 HVPE 成長結束時改變，以得到具有鎵極性之一平坦表面。

在氮氣圍繞下冷卻之後，該合成的基材已經準備成為一磊晶完成晶圓。

該基材之邊緣被保護以移除多晶沈積，因此允許該被埋藏二氧化矽可以被化學地蝕刻。

該被保護的合成基材被浸沒在一氫氟酸溶液中。

二氧化矽開始自該邊緣溶解，以及最後該藍寶石基材分離，以及最終可以再度利用。

該 MOVPE 層藉由研磨加以移除，以及使用在該領域中熟悉此項技藝之人士所熟知的技術，磨光該最終獨立式氮化鎵。

此外，在該厚氮化鎵層成長的過程中，可以加入雜質(摻雜物，介面活性劑，過渡金屬)，以獲得 n-型，p-型或半絕緣氮化鎵晶圓。

第 6A 至 6D 圖，顯示在該 HVPE 成長中，該氮化鎵層之形態演進，第 7 圖描述該不同的步驟，以獲得該磊晶完成之氮化鎵晶圓。

該獨立式氮化鎵晶圓呈現 TDs 密度小於 10^6cm^{-2} ，均勻分佈在鎵表面之上方。事實上，該 HVPE 步驟包含多重 TD 彎曲，導致從該 MOVPE 步驟中，在該接合邊界一 TD 再分佈。

實施例 2

在實施例 2 中，從該等支柱溝槽該條狀之後，該上方遮罩 8 沒有被移除。允許在 MOVPE 中再次開始成長。

如同所期待的，來自該 RIE 溝槽，成長開始自該 {11-20} 切面，最終接合至具有 {11-22} 橫向切面之三角帶狀，如同實施例 1。第 8 圖描述，當成長進行中該切面結構的演進。

在此階段，該結構被引進該多晶圓 HVPE 反應器中，以及依據在實施例 1 中所描述的變化，發生成長。在經歷

實施例 1 中所描述的技術之後，得到一 TDs 密度小於 10^6cm^{-2} ，均勻分佈在鎳表面之上方之獨立式氮化鎳晶圓。事實上，再一次，該 HVPE 步驟包含多重 TD 彎曲，導致從該 MOVPE 步驟中，在該接合邊界一 TD 再分佈。

實施例 3

在實施例 3 中，用於該 ELO 製程以及該等支柱之溝槽之該遮罩圖案是一二維六邊形陣列，參照第 9A 圖。該 ELO 氮化鎳是成長如實施例 1。當達成 MOVPE ELO 之該第一步驟時，一第二遮罩如第 9A 圖所示，包含一六邊形之陣列被沈積在該第一個之正上方。之後 RIE 蝕刻，形成一蜂巢結構，參照第 8B 圖。與先前之實施例相反，在該階段，可以完成蝕刻，至少平行地，從該上方表面。這將會使最後的分離容易一點。

該等 MOVPE/藍寶石模板被引進至一操作在低壓下多晶圓 HVPE 反應器中，以及該剩餘的製程仿效先前之實施例。在經歷實施例 1 中所描述的技術之後，得到一 TDs 密度小於 10^6cm^{-2} ，均勻分佈在鎳表面之上方之獨立式氮化鎳晶圓。

實施例 4

在實施例 4 中，使用其他陣列之開口。參照第 10 圖。其中，使用非對稱之開口，因此允許一多重 TDs 彎曲在其他遮罩之設計。

可以理解的是，許多的變化可以實施在以上所描述的實施例中，還是會落入本發明之範圍中。例如，第 11A 與

11B 圖顯示複數個支柱，包含上方面平行於該支撐物 100 之成長面 105。然而，本發明並不僅只限於，複數個支柱，包含上方面平行於該支撐物 100 之成長面 105。該等支柱可以包含圓的上方面，或鋸齒上方面，或矩形上方面。

參考資料

I. Grzegory and S. Porowski, Thin Solid Films, 367, 281(2000),

Takeya et al, phys. stat. sol. (c) 0, 7, 2292 (2003),

P. Gibart, Metal organic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth, Reports on Progress in Physics, 67(2004) 667,

Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN, B. Beaumont, P. Vennegues and P. Gibart, Phys. stat. sol(b) 227, 1-43(2001) special issue, Interface and defects at Atomic Level,

S. Nakamura et al., Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) p226,

O. Nam, M. Bremser, T. Zheleva, and R. Davis, Appl. Phys. Lett., 71(18), 1997, 2638-2640,

Sasaoka et al, J. Cryst. Growth 189-190m 61(1998),

S. Gradcak et al, Appl. Phys. Lett., 85, 4648 (2004)

K. Linthicum, T. Gehrke, D. Thomson, K. Tracy, E. Carlson, T. Smith, T. Zheleva, C. Zorman, M. Mehregany, and R. Davis, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G4.9, 1999,

T. Zheleva, S. Smith, D. Thomson, T. Gehrke, K.

Linthicum, P. Rajagopal, E. Carlson, W. Ashmawi, and R. Davis, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G3.38, 1999.

【圖式簡單說明】

本發明的其他的目標、特徵以及優點，顯現在隨後的詳細的描述，以及所伴隨的附圖提供非限制性的範例，以及其中：

第 1A 至 1I 圖是垂直於該二步驟 ELO 氮化鎵成長 [1-100] 方向的一剖面圖，取自一實際的實驗，描述該 ELO 技術不同的步驟直到完全的接合；因為簡潔的緣故，省略第 1D 至 1I 圖之藍寶石基材；

第 2A 至 2D 圖描述，該技術步驟用以得到低差排密度氮化鎵支柱，在可移除選擇性遮罩上；

第 3A 至 3D 圖描述，在形成該等支柱，以及沈積一保護層在該被蝕刻的氮化鎵上之後，該結合步驟；

第 4A 圖描述，從支柱再成長之後該剖面結構的 SEM 影像，其中第 4B 圖是全色陰極發光圖 (panchromatic cathodeoluminescence)；

第 5 圖描述，從該等支柱再成長氮化鎵，一剖面波長解析陰極發光對應；

第 6 圖描述，自該三角形帶狀陣列，藉由 HVPE 成長一厚氮化鎵層；

第 7 圖描述，該最後的步驟，以獲得磊晶完成的氮化

鎔晶圓；

第 8A 至 8D 圖描述，其他形成支柱的不同的步驟，當該遮罩 8 尚未被移除時；

第 9A 圖描述，可以早期分離的其他遮罩設計，以及第 9B 圖描述，在第二次 MOVPE 成長後，組合基材的三維圖；

第 10A 至 10D 圖描述，依據本發明，收集用於開口端可能的圖案；

第 11A 至 11B 圖描述，二不同實施例之基材，藉由磊晶成長以製造一單晶體氮化物。

【主要元件符號說明】

1 基材	12 接合邊界
3 氮化鎔層	100 支撐物
4 第一遮罩層	101 犧牲床
5 線性孔徑	102 支柱
6 露出的區域	103 氮化物晶體層
8 第二遮罩層	104 牆
9 切面	105 成長表面
10 二氧化矽	106 支柱上方表面
11 接合邊界	107 孔

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98144400

※申請日：98.12.23

※IPC 分類：

G03B 29/38 H2006.01

H01L 21/205 H2006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

製造低缺陷密度獨立式氮化鎵基材及其製造設備

MANUFACTURING OF LOW DEFECT DENSITY

FREE-STANDING GALLIUM NITRIDE SUBSTRATES AND

DEVICES FABRICATED THEREOF

二、中文發明摘要：

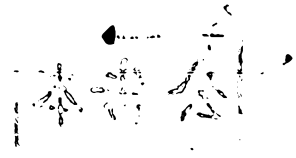
本發明係一種製造一單晶體氮化物之方法，藉由磊晶成長在包含一成長表面（105）的一支撐物（100）上，該方法包含以下步驟：

形成一犧牲床（101）在該支撐物（100）上，

形成支柱（102）在該犧牲床上，該等支柱是由與氮化鎵磊晶成長相容的一材料所組成，

成長一氮化物晶體層（103）在該等支柱上，在成長條件下使得該氮化物晶體層不會往下延伸至該支撐物上由該等支柱間所形成的孔（107），

移除該氮化物晶體層離開該支撐物。



三、英文發明摘要：

The invention relates to a method for manufacturing a single crystal of nitride by epitaxial growth on a support (100) comprising a growth face (105), the method comprising the steps of:

- formation of a sacrificial bed (101) on the support (100),
- formation of pillars (102) on said sacrificial bed, said pillars being made of a material compatible with GaN epitaxial growth,
- growth of a nitride crystal layer (103) on the pillars, under growing conditions such that the nitride crystal layer does not extend down to the support in holes (107) formed between the pillars,
- removing the nitride crystal layer from the support.

八、圖式：

1/16

圖 1A

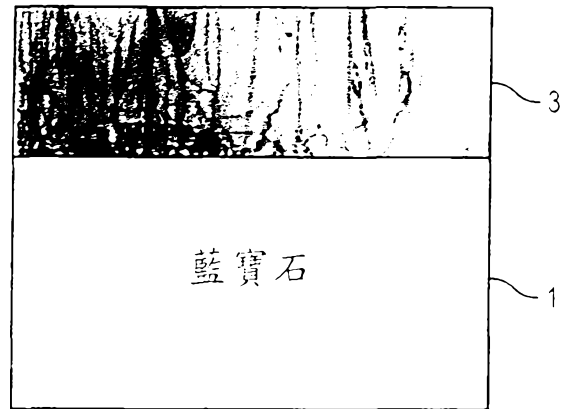


圖 1B

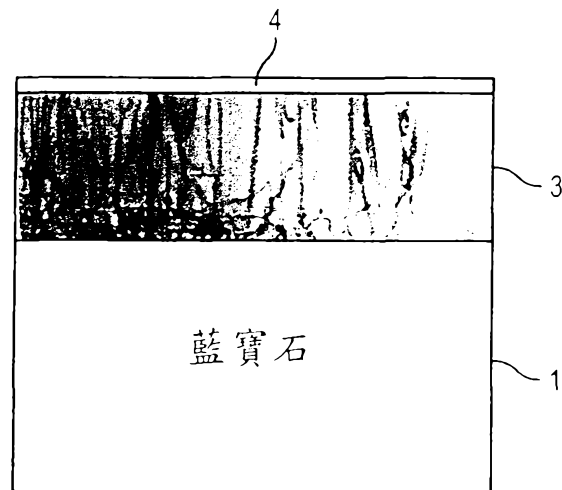


圖 1C

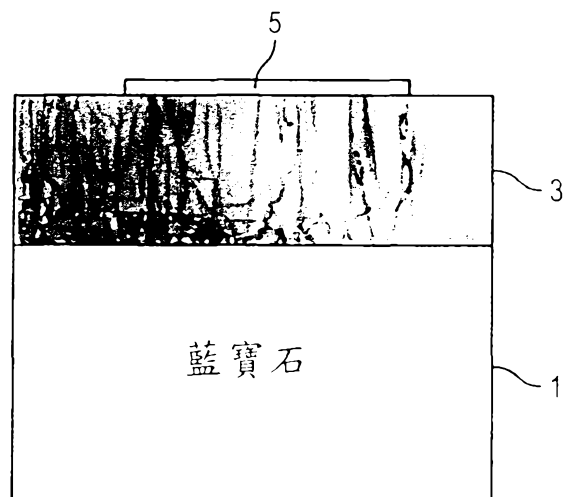


圖 1D

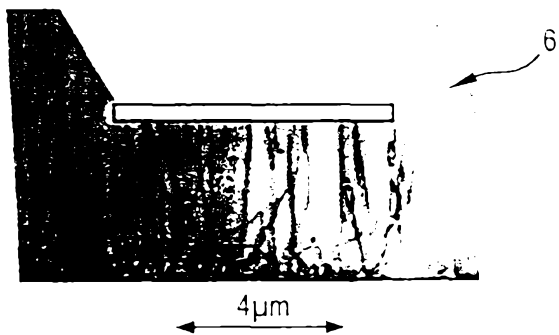


圖 1E

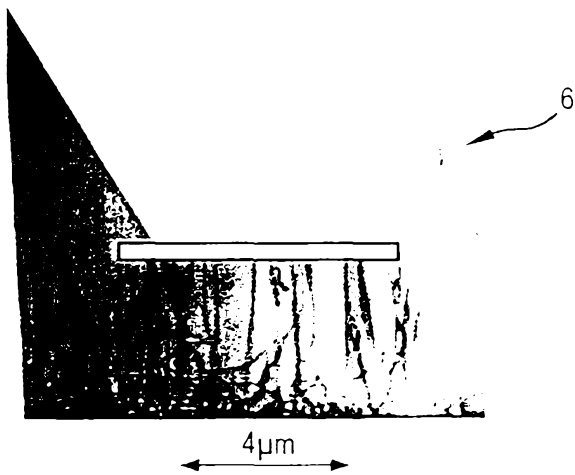
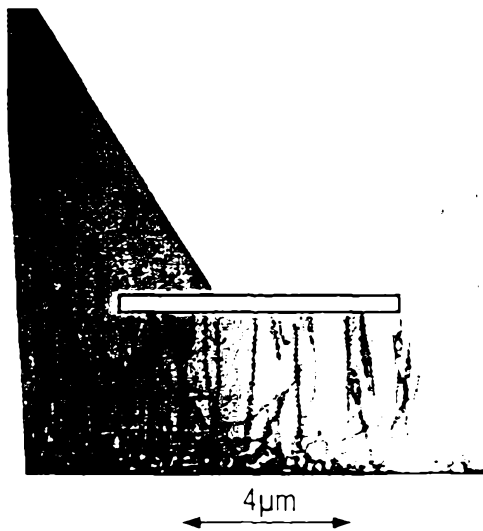


圖 1F



3/16

圖 1G

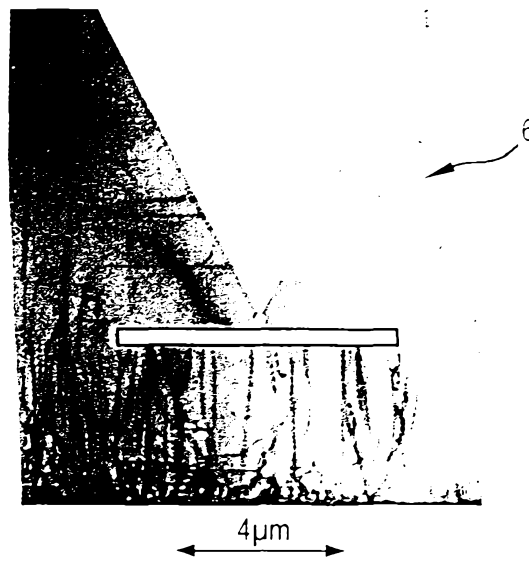


圖 1H

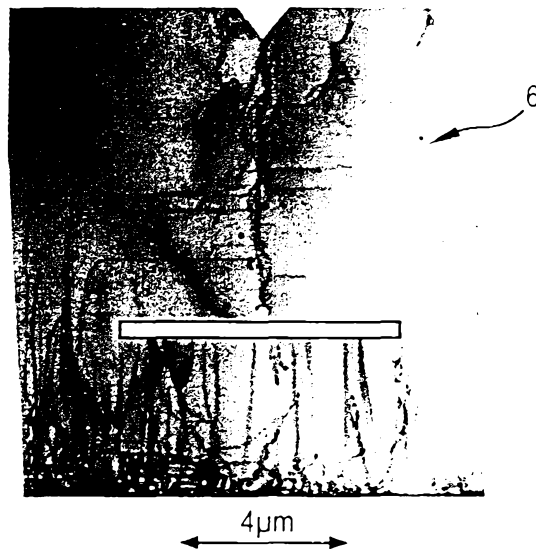


圖 1I

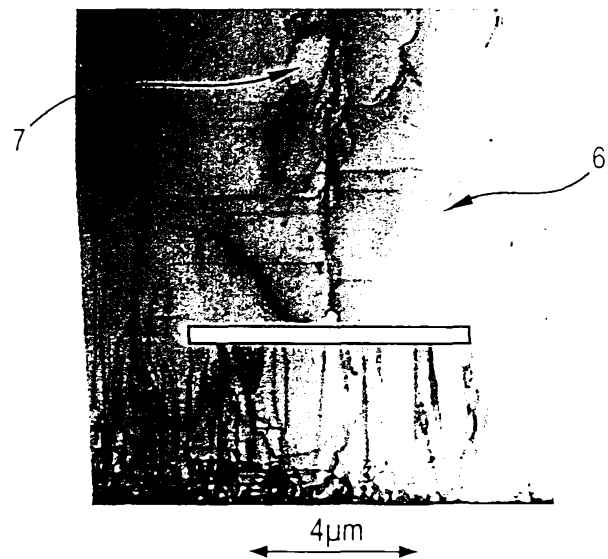


圖 2A

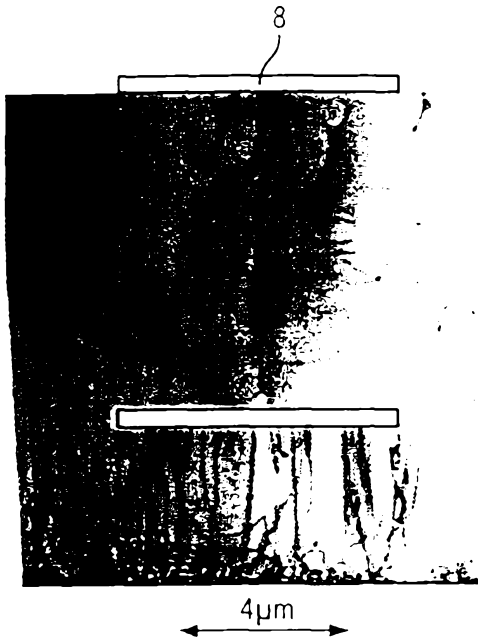


圖 2C

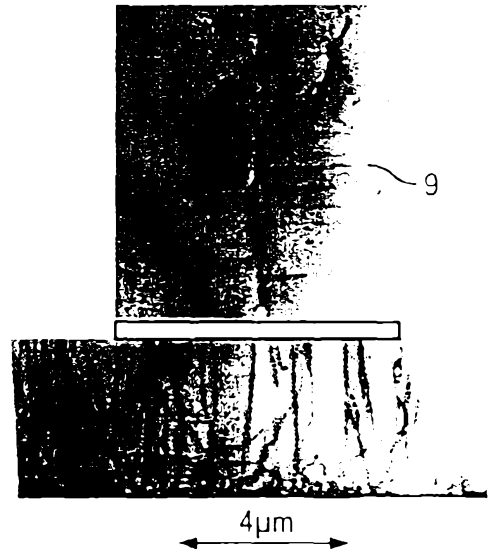


圖 2B

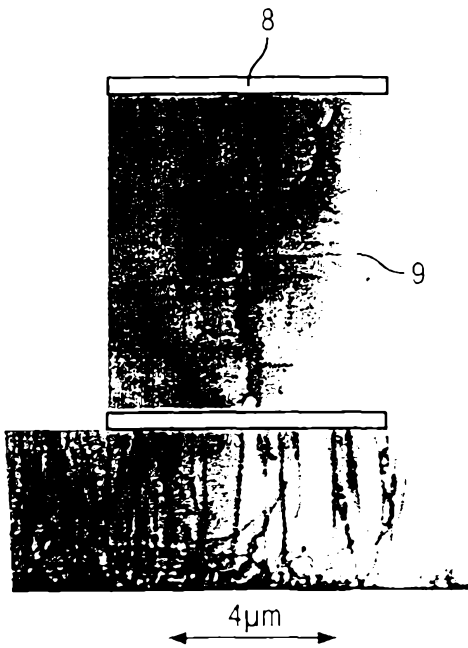
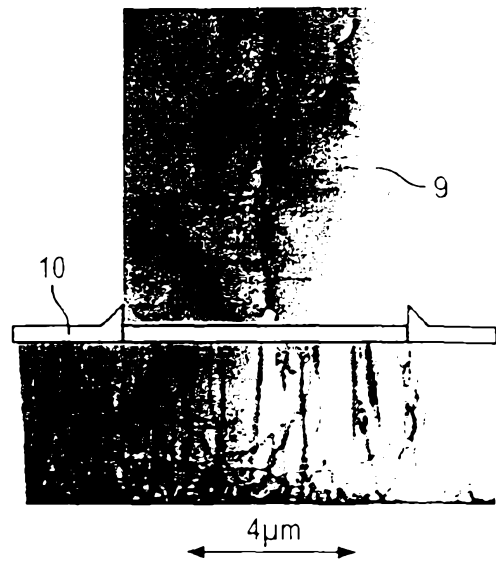


圖 2D



5/16

圖 3A

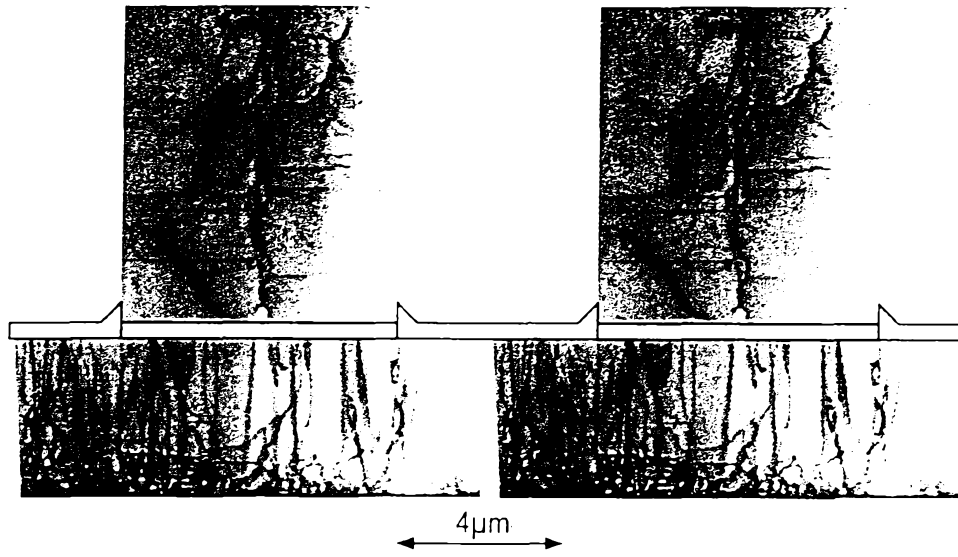
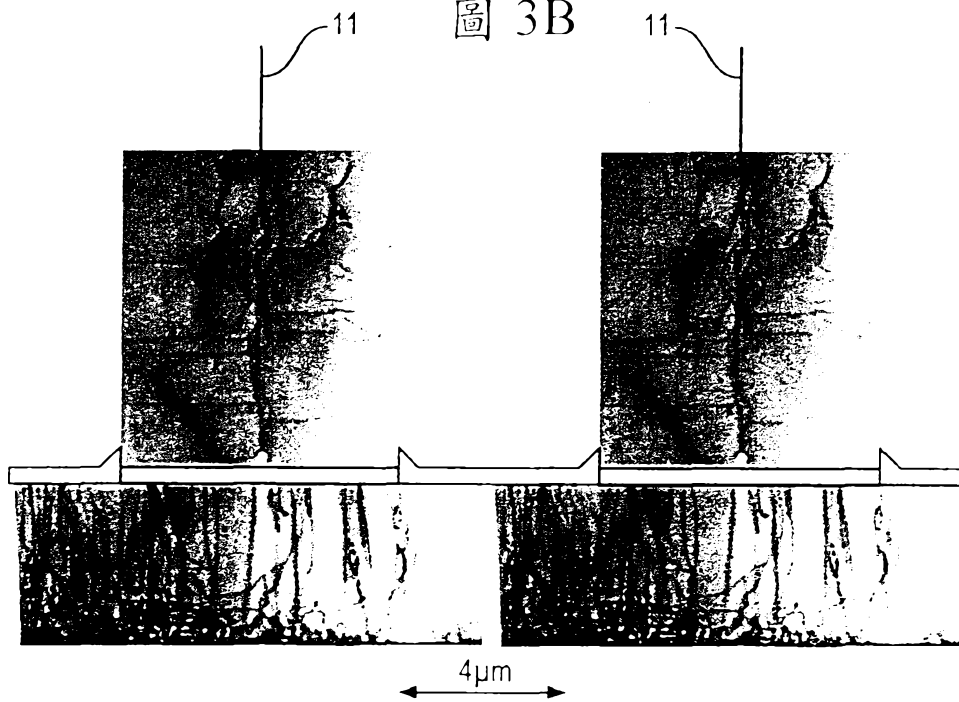


圖 3B



6/16

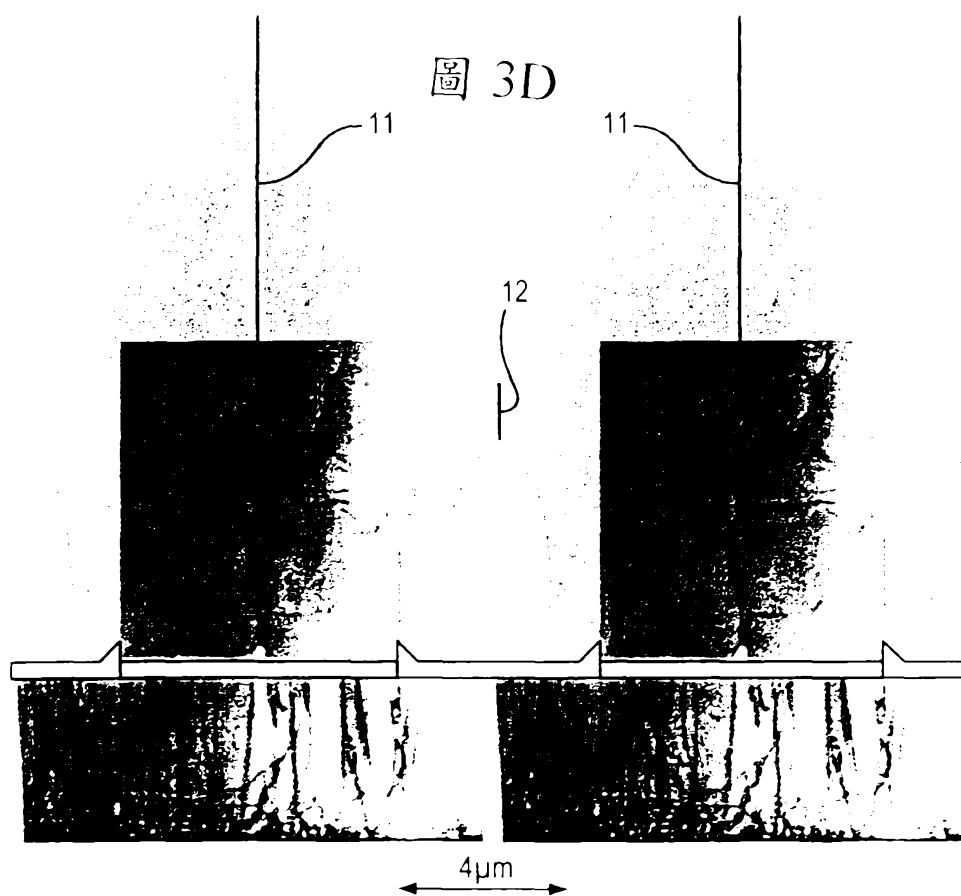
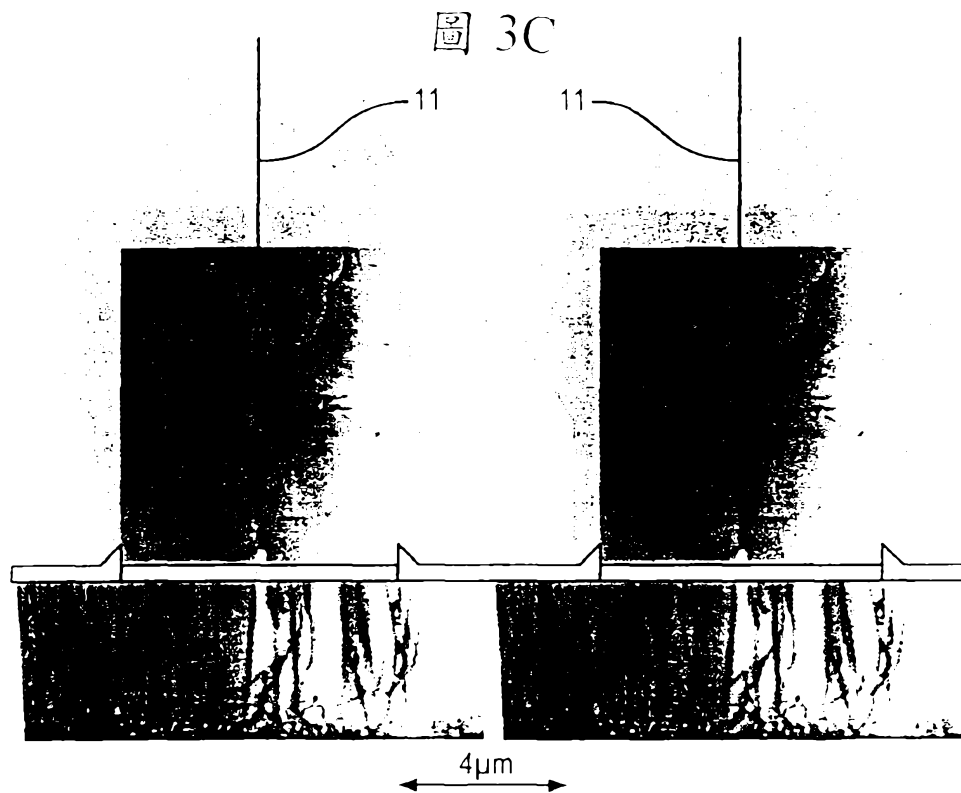
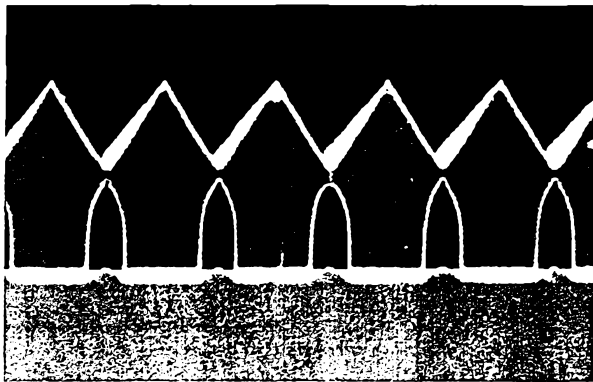


圖 4A



10μm

圖 4B



10μm

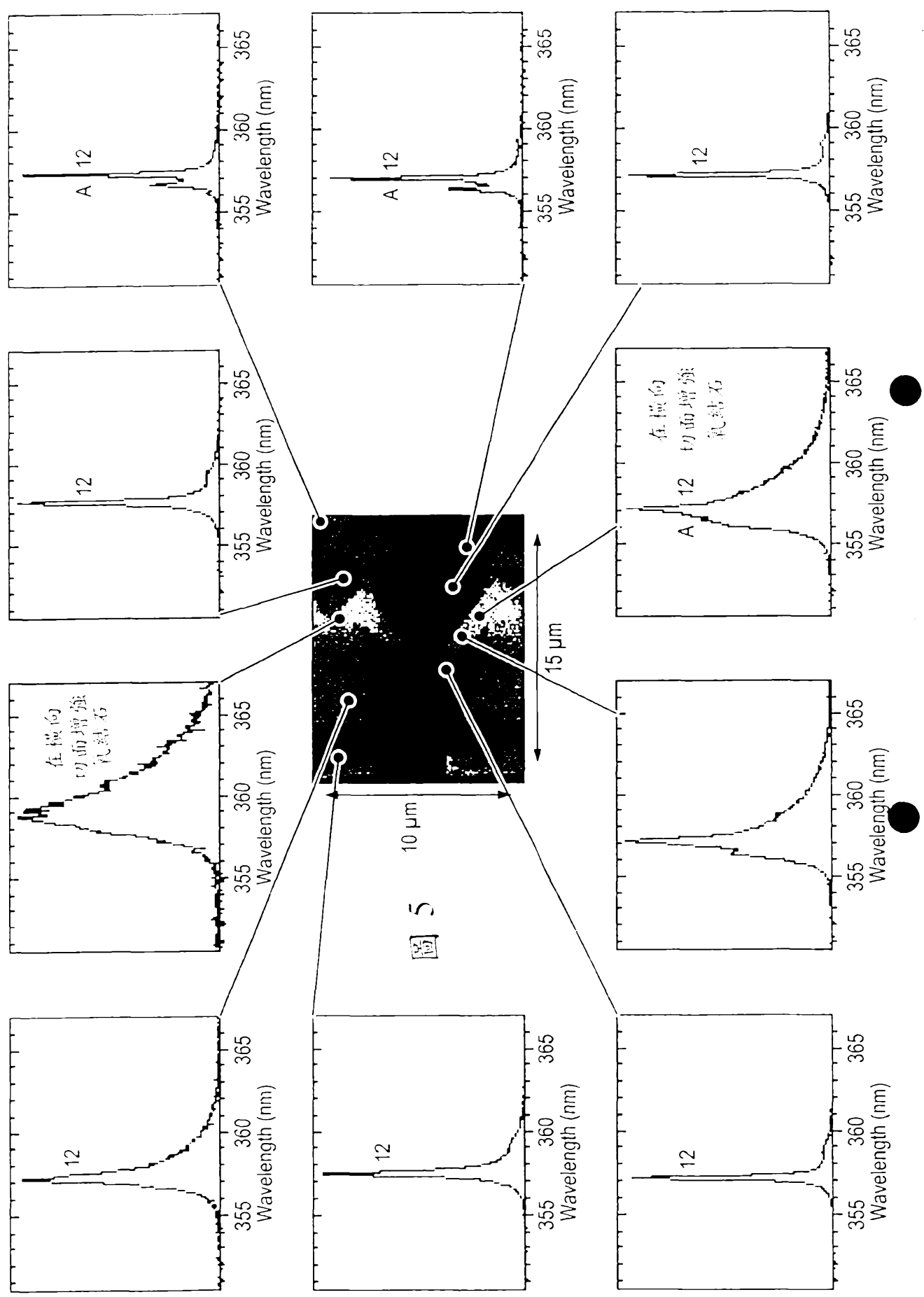


圖 6B

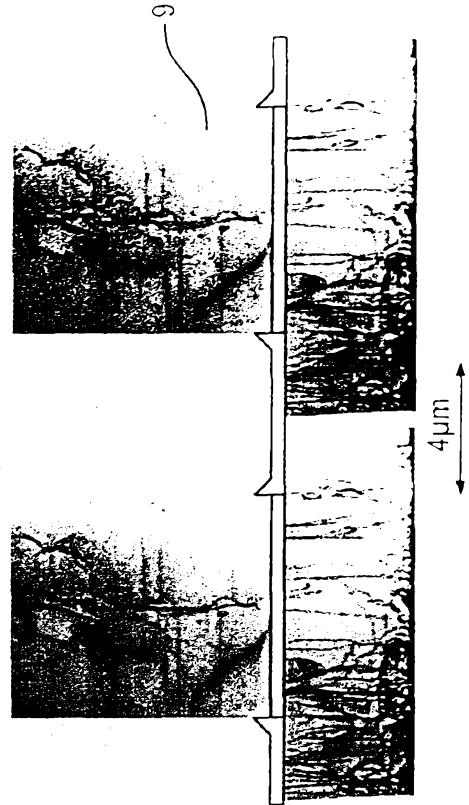


圖 6A

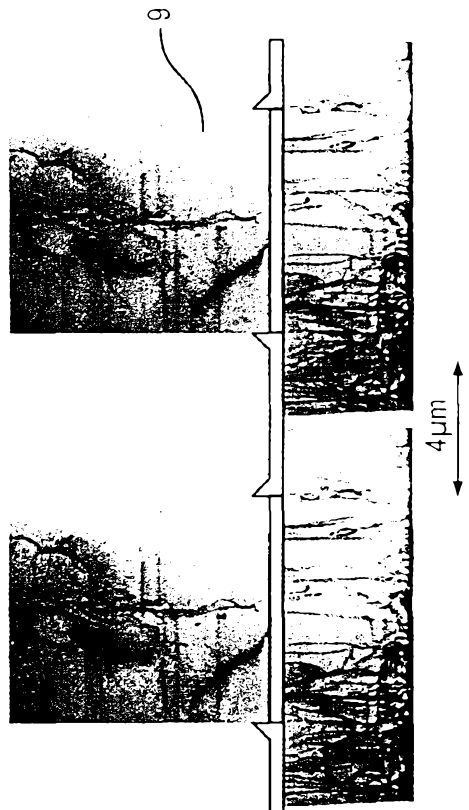


圖 6C

圖 6D

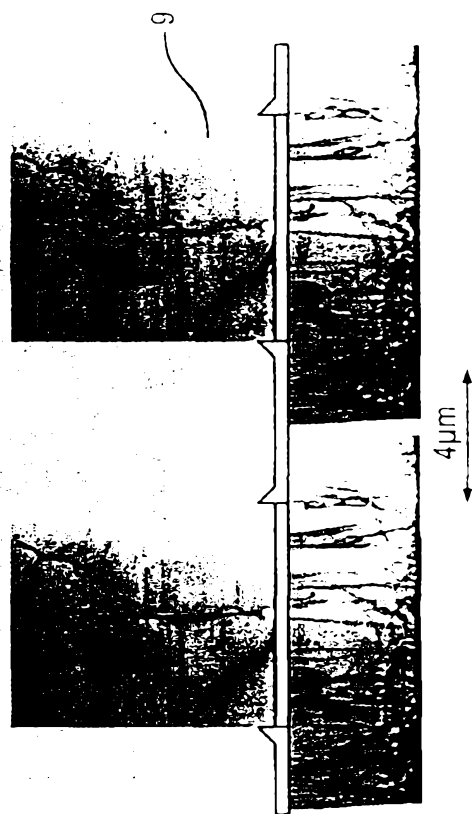
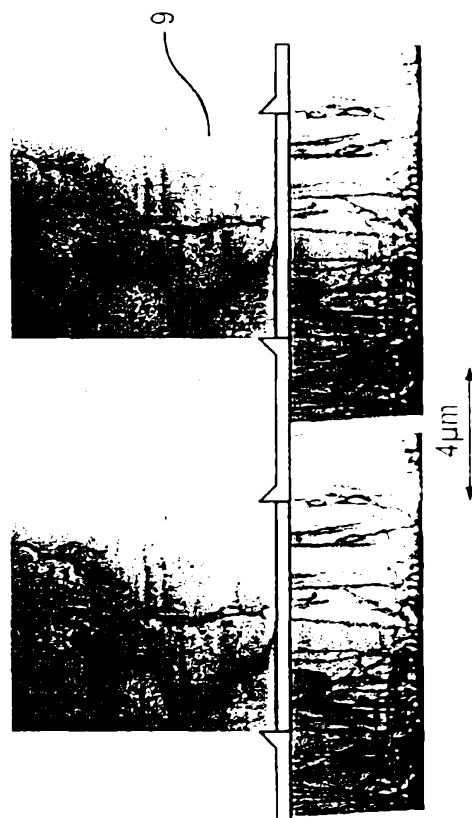


圖 7

鍍表面

蝕刻

鍍表面

分離

晶品完成的氮化鎢



N face

N face

12/16

圖 8A

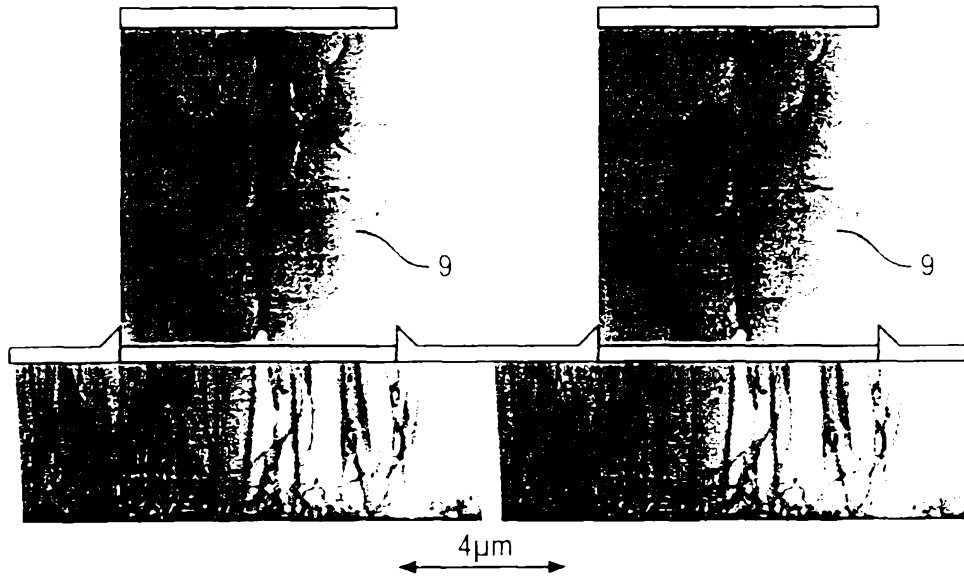
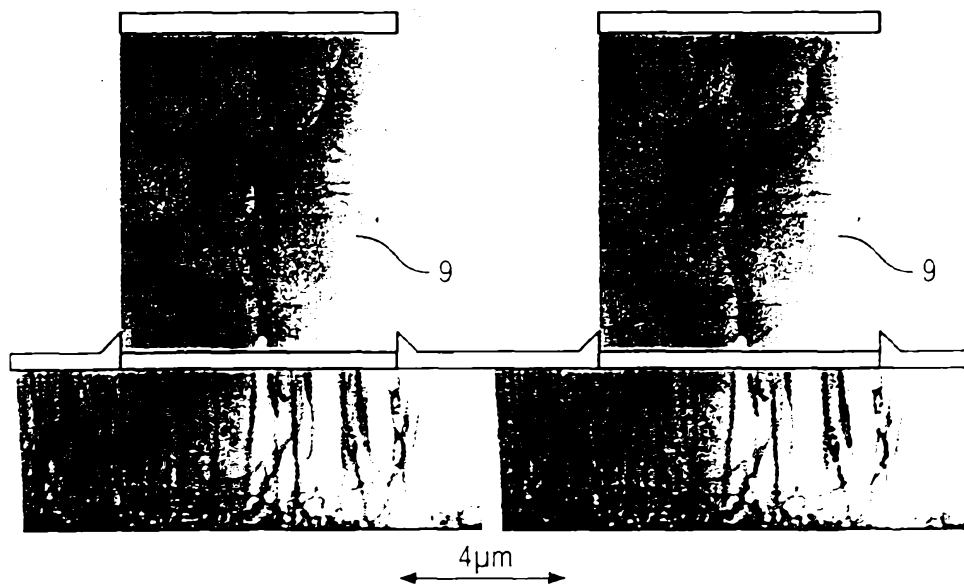


圖 8B



13/16

圖 8C

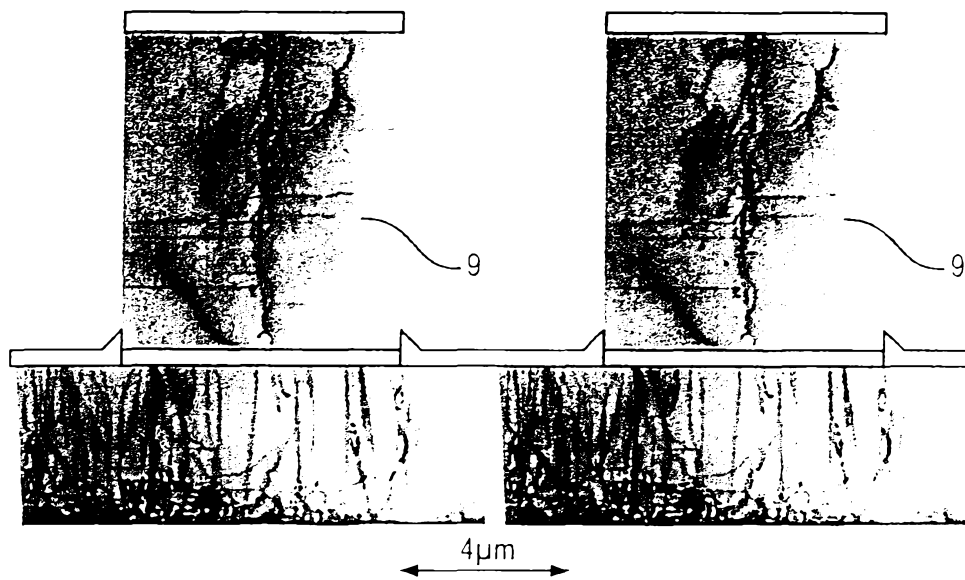
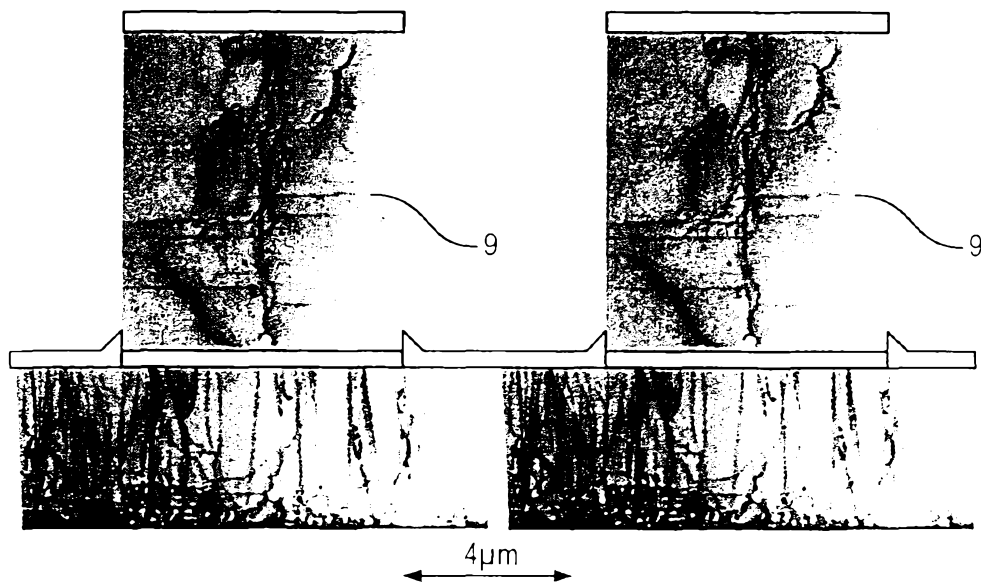


圖 8D



14/16

圖 9A

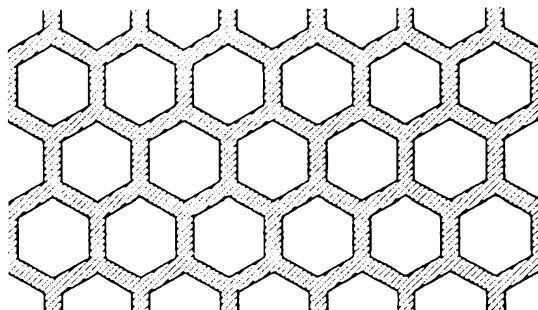
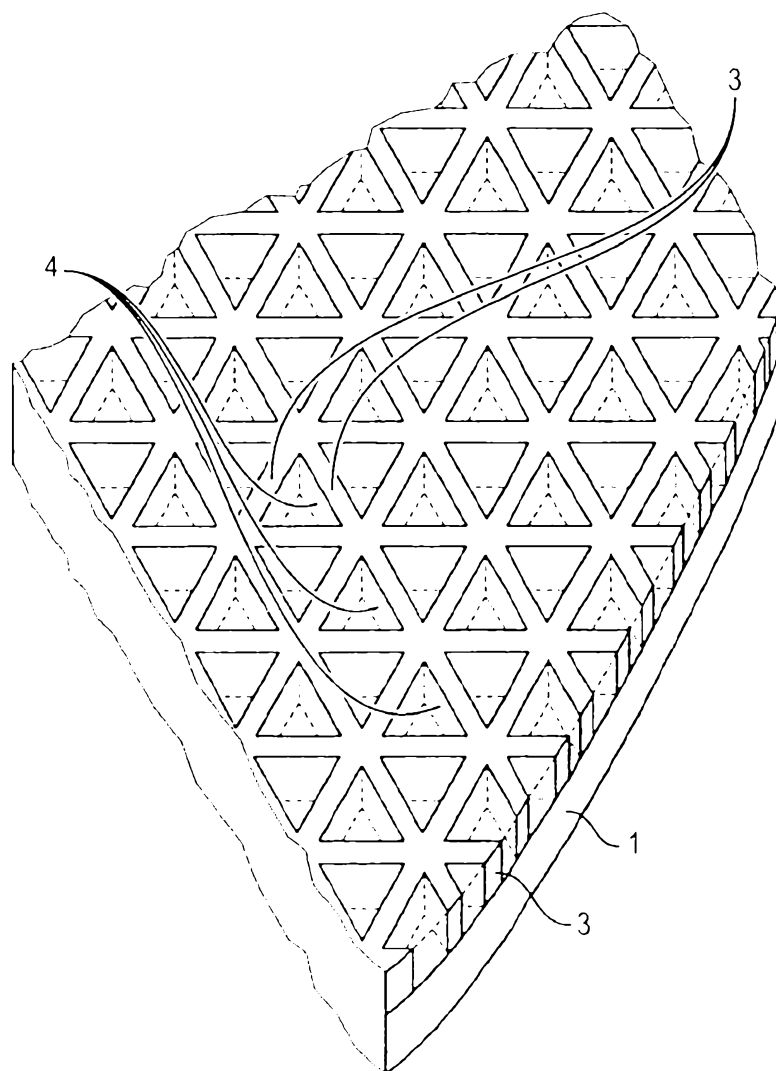


圖 9B



15/16

圖 10

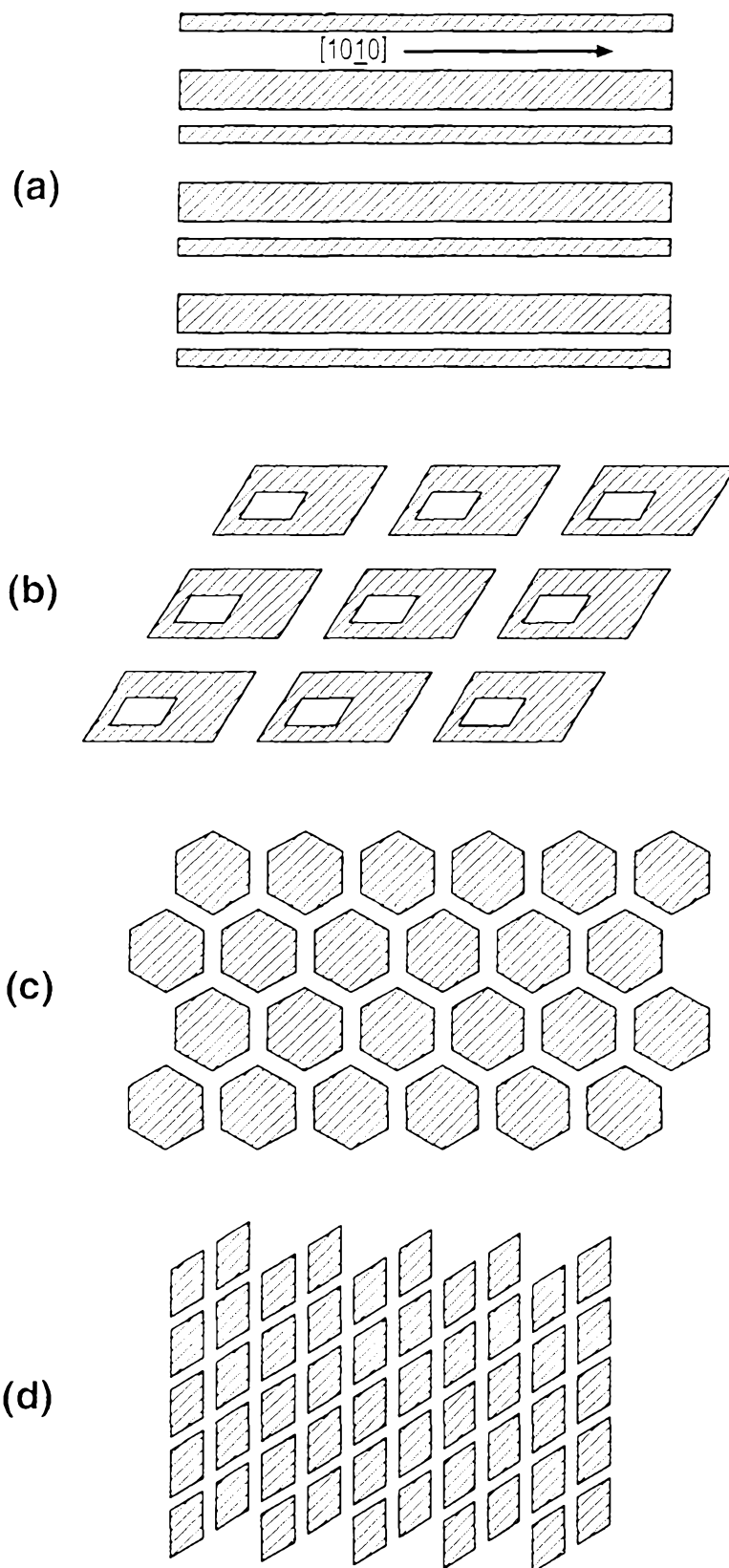


圖 11A

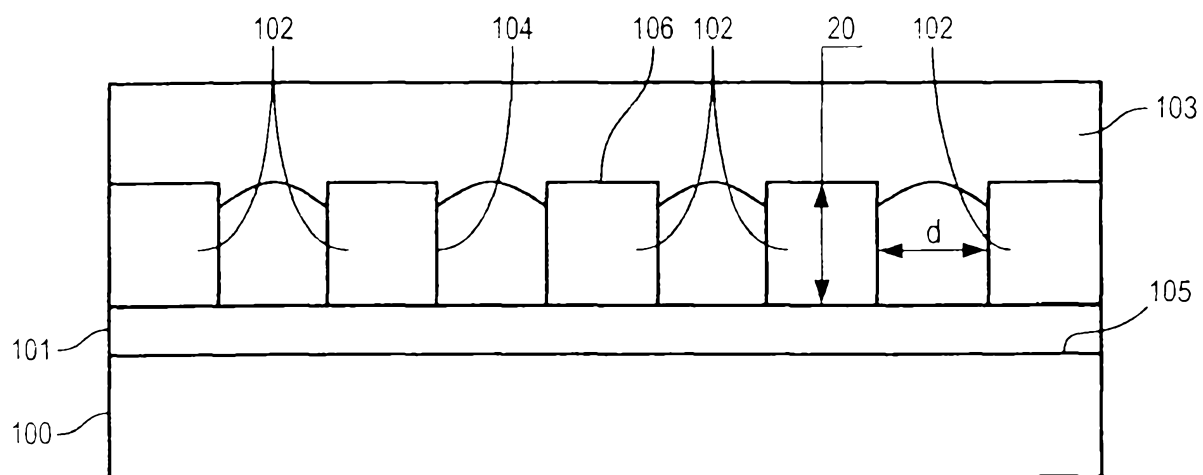
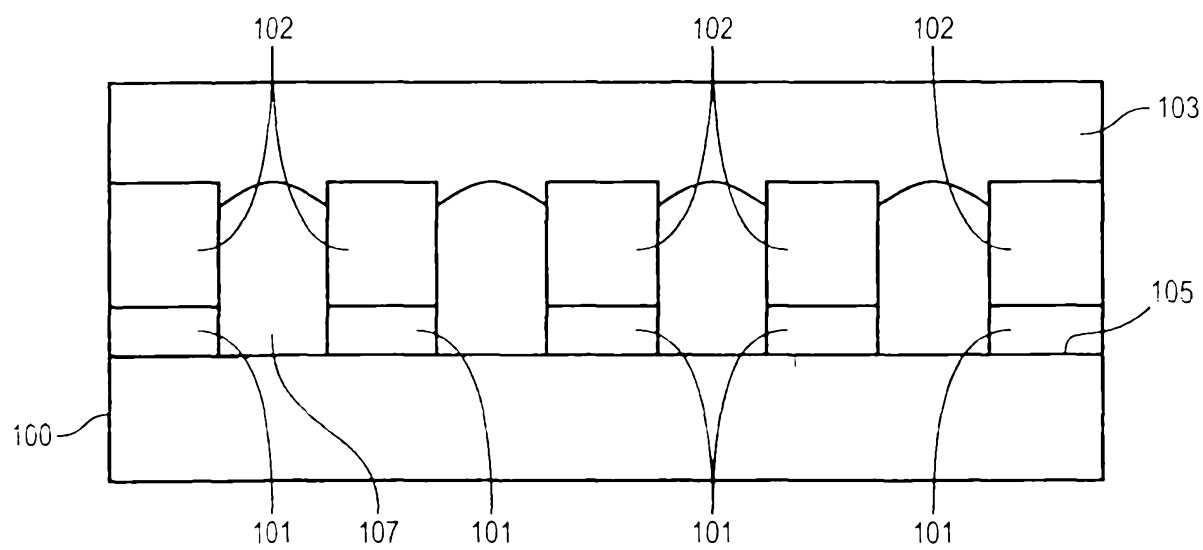


圖 11B



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(11a)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100：支撐物

101：犧牲床

102：支柱

103：氮化物晶體層

104：牆

105：成長表面

106：支柱上方表面

107：孔

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

七、申請專利範圍：

1. 一種製造一單晶體氮化物之方法，其藉由磊晶成長在包含一成長表面的一支撐物上，該方法包含以下步驟：
在該支撐物上形成一犧牲床，該犧牲床是不連續的，以及包含孔，
在成長條件下成長一支柱層，使得該支柱層成長於該犧牲床上，該支柱層是由與氮化鎵磊晶成長相容的材料所組成，
在該支柱層上形成一遮罩，
在該犧牲床上形成支柱，該等支柱是由移除該支柱層露出的部分形成，該露出的部分與該遮罩接合，
在該等支柱上成長一氮化物晶體層，在成長條件下使得該氮化物晶體層不會往下延伸至該支撐物上由該等支柱間所形成的孔，及
自該支撐物移除該氮化物晶體層。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中每一支柱包含牆，該等牆垂直於該支撐物之該成長表面。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該等支柱具有相同之高度(D)。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該等支柱的該等上方表面定義該等支柱的一成長表面，該等支柱的該

成長表面，相較於整個該支撐物之該成長表面多出 20%。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該等支柱的該等上方表面定義該等支柱的一成長表面，該等支柱的該成長表面，相較於整個該支撐物之該成長表面低於 80%。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中一個支柱的高度 D 與相鄰二個支柱間的距離 d 的比例 D/d 是大於或等於 1.5。
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中該比例 D/d 是大於或等於 2。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該等支柱是不連接的支柱。
9. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該等支柱均勻地分佈在該支撐物上。
10. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該等支柱是由氮化鎳所組成。
11. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該犧牲床是由一化學可移除材料所組成。

12. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該犧牲床是由二氧化矽所組成。
13. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該犧牲床由一連續層所形成，以及覆蓋該支撐物之整個成長表面。
14. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該犧牲床之孔垂直延伸至該支撐物之該成長表面。
15. 如申請專利範圍第 14 項所述之方法，其中該等孔是介於該等支柱之間，每一犧牲床不連續的部分，都是在一相對應支柱之下覆蓋該部分的整個表面。
16. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該支柱層之成長包含在該犧牲床上磊晶成長氮化鎵層。
17. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中從該支撐物移除該氮化物晶體層的步驟，包含化學蝕刻該犧牲床。
18. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，進一步包含沈積一第二犧牲床在該等支柱的底部之步驟。
19. 一種藉由磊晶成長製造一單晶體氮化物之基材，該基材

- 包含一支撐物以及在該支撐物上複數個支柱，其中該基材進一步包含一犧牲床介於該支撐物與如申請專利範圍第 1 至第 18 中任一項所定義之該等支柱之間。
20. 一種半導體材料，其包含一基材與在該基材上一單晶體氮化物，其中該基材包含一支撐物，在該支撐物上之一犧牲床，以及如申請專利範圍第 1 至 18 中任一項所定義之在該犧牲床上之複數個支柱。
21. 一種包含支柱之單晶體氮化物，該單晶體可由申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項之方法獲得。