



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201444118 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：102115885

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 03 日

(51)Int. Cl. : *H01L33/32 (2010.01)*

C30B33/12 (2006.01)

(71)申請人：大葉大學(中華民國) (TW)

彰化縣大村鄉學府路 168 號

(72)發明人：黃詩詠(TW)

(74)代理人：高玉駿；楊祺雄

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：8 共 24 頁

(54)名稱

具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的回收方法

(57)摘要

一種具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的回收方法，包含以下步驟：首先，對退火爐進行抽氣，接著將含氫氣體灌入退火爐內，將具有氮化鎵的磊晶層的藍寶石基板放入退火爐內進行退火，以自藍寶石基板上移除具有氮化鎵磊晶層，退火溫度大於 800℃且時間大於 0.5 小時，而後，將退火完成的藍寶石基板進行濕式蝕刻，本發明利用抽氣步驟來提高退火爐內的含氫濃度，並藉由含氫氣體與氮化鎵磊晶層於高溫環境下進行分解反應進而至昇華，透過高濃度含氫氣體與高溫再生的高品質藍寶石基板，在再次製造發光二極體時亦能有合格的光與電特性。

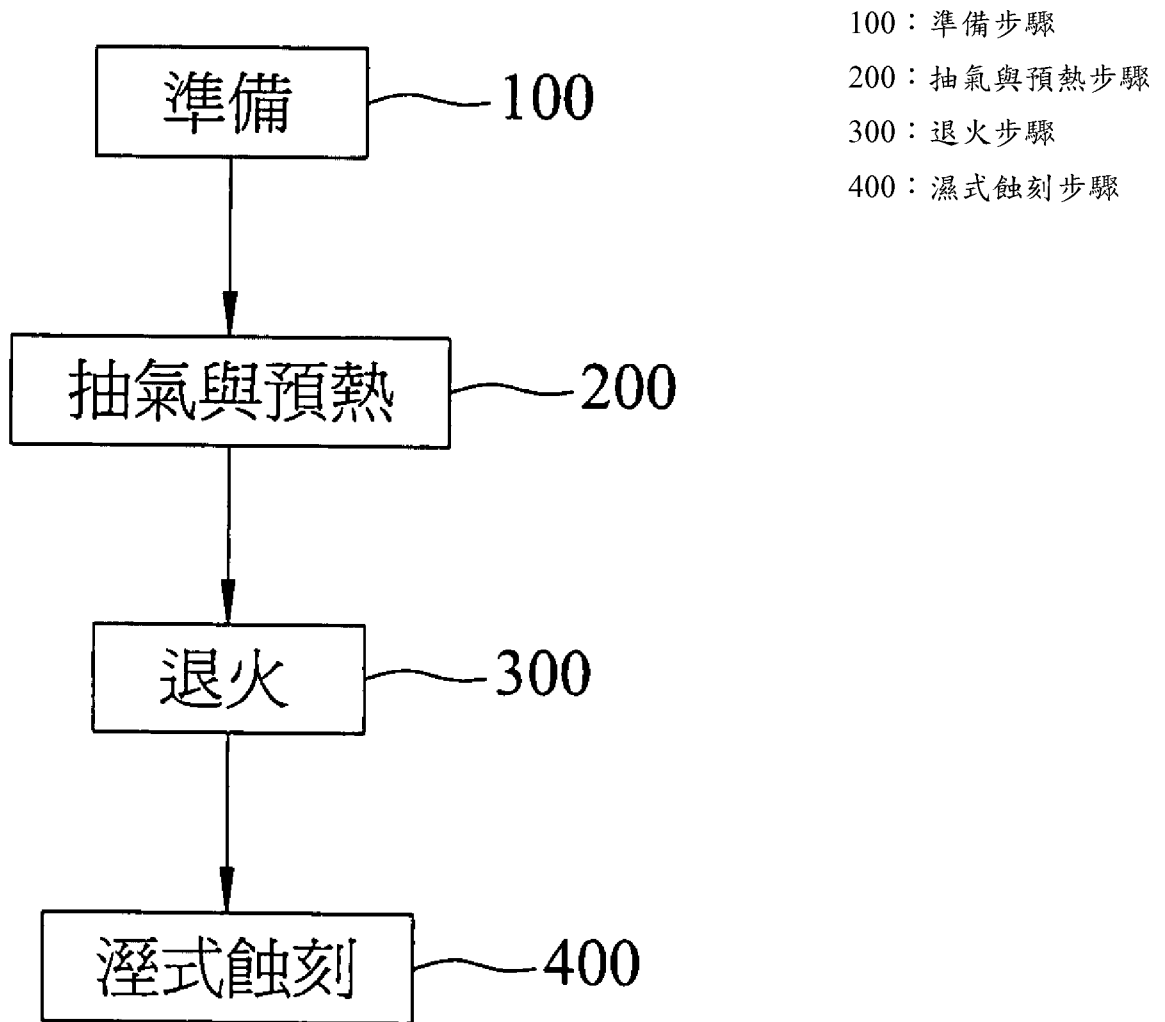


圖1

發明摘要

※ 申請案號： 102115885

※ 申請日： 102. 5. 03

※IPC 分類：

H01L33/32
C30B33/12

102. 5. 03
102. 5. 03

【發明名稱】具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的回收方法

【中文】

一種具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的回收方法，包含以下步驟：首先，對退火爐進行抽氣，接著將含氫氣體灌入退火爐內，將具有氮化鎵的磊晶層的藍寶石基板放入退火爐內進行退火，以自藍寶石基板上移除具有氮化鎵磊晶層，退火溫度大於 800℃ 且時間大於 0.5 小時，而後，將退火完成的藍寶石基板進行濕式蝕刻，本發明利用抽氣步驟來提高退火爐內的含氫濃度，並藉由含氫氣體與氮化鎵磊晶層於高溫環境下進行分解反應進而至昇華，透過高濃度含氫氣體與高溫再生的高品質藍寶石基板，在再次製造發光二極體時亦能有合格的光與電特性。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖（ 1 ）。

【本代表圖之元件符號簡單說明】：

100準備步驟

300退火步驟

200抽氣與預熱步驟

400濕式蝕刻步驟

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的回收方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種基板回收方法，特別是指一種具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的回收方法。

【先前技術】

【0002】 在現今產業上，以氮化鎵為基底的發光二極體產品相當普遍，無論是在背光模組、信號裝置或個人行動商品上，皆可見到以氮化鎵為基底的發光二極體的蹤跡，更進一步來說，發光二極體已儼然成為未來光電產業的主流，而相關機構更決定讓發光二極體的產品價格是能被大多數人接受的，但截至現在，發光二極體與現在市面上其他主流的發光源相比，仍屬於價位較高的一者。

【0003】 影響發光二極體主要在於製造成本難以降低，進一步說明，一般的氮化鎵發光二極體是以藍寶石作為磊晶基板，但近年來，由於藍寶石基板的價格佔磊晶製程所需費用的一半以上，且藍寶石材料又逐漸稀少的情況，將使得發光元件的價格難以下降，因此，如何將藍寶石基板作回收處理再利用，好讓製造成本能夠降低，以儼然成為業界所關注的重點研發方向之一。

【0004】 而以往已知的回收藍寶石基板的方式，是使用

化學機械研磨法（chemical mechanical polishing，CMP）將氮化鎵磊晶層研磨除去，但前揭方式具有製程複雜、成本不易降低的缺點，且化學機械研磨法將造成藍寶石基板變薄且表面刮傷，藍寶石基板變薄且表面刮傷也將影響到再次製造的發光二極體的品質。

【0005】此外，更進一步說明的是，隨著對發光二極體發光效益所需規格的提高，使得圖樣化藍寶石基板

（ patterned sapphire substrates，PSS）已成為市場主流，因圖樣化藍寶石基板所生產出來的發光二極體，具備有提高光效益與提高量子效應的優點，因此，若是使用化學機械研磨法回收圖樣化藍寶石基板，將會使其無法用於製造高發光效益的發光二極體。

【0006】基於上述種種原因，相關業界與學界必須研發出一種可以重新回收利用具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的方法，好使得製造成本能夠降低，以至於能夠提供價格合理且品質良好的發光元件。

【發明內容】

【0007】因此，本發明之目的，即在提供一種將具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板回收再利用的方法。

【0008】於是本發明具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的回收方法，包含以下步驟：

【0009】（A）對退火爐進行抽氣，並抽氣至一預定低氣壓；

【0010】（B）將環境氣體灌入退火爐內，環境氣體為

含氫氣體，含氫氣體是指氣體的分子結構中具有 H 原子，將具有氮化鎵的磊晶層的藍寶石基板放入退火爐內進行退火，含氫氣體與具有氮化鎵磊晶層進行分解反應，以自藍寶石基板上移除具有氮化鎵磊晶層，此步驟的溫度範圍為大於 800 °C，退火時間大於 0.5 小時；及

【0011】 (C) 將退火完成的藍寶石基板進行濕式蝕刻。

【0012】 本發明所述的具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的回收方法，該步驟 (A) 中，在對退火爐進行抽氣的同時，同步將該退火爐預熱。

【0013】 本發明所述的具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的回收方法，該步驟 (B) 中，含氫氣體是選自包含有 H_2 、 HCl 、 $NaOH$ 或 NH_3 的混合氣體。

【0014】 本發明所述的具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的回收方法，該步驟 (B) 中，利用一個抽氣系統持續對退火爐進行抽氣，將已完成分解反應的氣體抽至退火爐外。

【0015】 本發明所述的具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的回收方法，該步驟 (B) 中，退火時間為 0.5~3 小時。

【0016】 本發明所述的具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的回收方法，該步驟 (B) 中，氫氣的流量為大於 1000 cm^3/min 。

【0017】 本發明之功效在於，利用抽氣步驟來提高退火爐內的含氫濃度，並藉由含氫氣體與氮化鎵磊晶層於高溫

環境下進行分解反應，進而至使得氮化鎵磊晶層昇華，透過高溫與高濃度含氫氣體，再生的品質良好的藍寶石基板，然後，以相同磊晶製程再次成長氮化鎵磊晶層於利用上述回收方式所獲得之藍寶石基板上，經實驗證實能夠獲得合格的光與電特性，故綜上所述，本發明確實能達成本發明之目的。

【圖式簡單說明】

【0018】 本發明之其他的特徵及功效，將於參照圖式的實施方式中清楚地呈現，其中：

圖 1 是一流程圖，說明本發明具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的回收方法的較佳實施例；

圖 2 是一掃描電子顯微鏡照片，說明本較佳實施例在不同退火溫度的照片；

圖 3 是一掃描電子顯微鏡照片，說明本較佳實施例在不同退火時間的照片；

圖 4 是一 X 光繞射光譜圖，說明本較佳實施例在不同退火溫度的光譜；

圖 5 是一 X 光繞射光譜圖，說明本較佳實施例在不同退火時間的光譜；

圖 6 是一能量分散光譜儀，說明本較佳實施例在退火溫度為 1200°C 且氫氣的流量為 $2500\text{ cm}^3/\text{min}$ 的光譜；

圖 7 是一曲線圖，說明本較佳實施例再生的藍寶石基板在再次製造發光二極體時的光學性能表現；及

圖 8 是一電流 - 電壓圖 (current-voltage) ，說明本較佳實施例再生的藍寶石基板在再次製造發光二極體時的電壓曲線。

【實施方式】

【0019】 參閱圖 1 ，本發明具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的回收方法之較佳實施例包含以下步驟：

【0020】 首先，進行一準備步驟 100：準備具有氮化鎵磊晶層 1 的藍寶石基板 2，在本較佳實施例中，該氮化鎵磊晶層 1 以 560℃ 長成的 30nm 厚的氮化鎵晶核層，4 μ m 厚的摻矽 n 層、多量子井 (MQW) 與摻鎂 p 層，其中 n 層成長溫度為 1050℃，多量子井成長溫度為 700℃，多量子井由五週期的井層 (well layer) 與牆層 (barrier layer) 構成，井層為 3nm 厚的 $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$ ，牆層為 10nm 厚的氮化鎵，值得一提的是，氮化鎵磊晶層 1 並不以前述的結構為限制。

【0021】 而後，進行一抽氣與預熱步驟 200：對退火爐進行抽氣，原本的氣壓為 760 陶爾 (Torr)，並抽氣至一預定低氣壓，在本較佳實施例中，抽至該預定低氣壓小於 760 陶爾，且抽氣至接近 76 陶爾為更佳，在對退火爐抽氣的同時，同步將該退火爐預熱，如此能夠有效地節省前置作業所需要的時間，能夠降低時間成本。

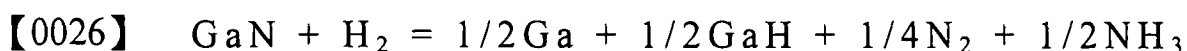
【0022】 更進一步說明的是，該步驟 200 是利用一個抽氣系統對退火爐進行抽氣，該抽氣系統可以選擇抽氣的方式，先對退火爐進行粗抽之後再進行細抽，以使退火爐的

氣壓能夠下降至預定低氣壓，該抽氣系統是將退火爐內的氣體抽出後排放至外界，而不進行氣體循環，因此氣體不會再次回至退火爐中。

【0023】 接著，進行一退火（annealed）步驟 300：配合參閱圖 2，將環境氣體灌入退火爐內，環境氣體為含氫氣體，含氫氣體是指氣體的分子結構中具有 H 原子，含氫氣體是選自包含有 H_2 、 HCl 、 $NaOH$ 或 NH_3 的混合氣體，並不限定特定的分子組成，只要是能夠與氮化鎵磊晶層 1 進行分解反應即屬於能夠達到本發明目的的含氫氣體。

【0024】 將具有氮化鎵磊晶層 1 的藍寶石基板放入退火爐內進行退火，含氫氣體與具有氮化鎵磊晶層 1 進行分解反應，以自藍寶石基板上移除氮化鎵磊晶層 1，此步驟的溫度範圍較佳為大於 $800^\circ C$ ，退火時間較佳為大於 0.5 小時，含氫氣體的流量較佳為大於 $1000\text{ cm}^3/\text{min}$ 。

【0025】 在該退火步驟 300 中，該氮化鎵磊晶層 1 已與含氫氣體進行分解反應並被昇華，再生出該藍寶石基板 2，化學反應式如下：



【0027】 值得一提的是，本較佳實施例中，更佳的退火時間為 3 小時，更佳的退火溫度為 $1200^\circ C$ ，更佳的含氫氣體的流量為 $2500\text{ cm}^3/\text{min}$ ，含氫氣體為包含有 H_2 的混合氣體，並利用前述抽氣系統持續對退火爐進行抽氣，將已完成分解反應的氣體抽至退火爐外，如 N_2 與 Ga 。

【0028】 但無論是退火時間、退火溫度與含氫氣體流量皆不以前述為限，隨著科技的發展，能夠提供更高溫的退火溫度之後，亦將影響所對應的退火時間，且當設備的規格越高越安全時，甚至以提供純氫氣對其分解反應更佳更有效率。

【0029】 由圖 2 可知，當退火的溫度越高時，該藍寶石基板 2 的表面越無氮化鎵磊晶層 1 殘留，由圖 3 可知，當氫氣流量越高且退火時間越久時，該藍寶石基板 2 的表面越無氮化鎵磊晶層 1 殘留。

【0030】 配合參閱圖 4，將不同溫度下退火完成的藍寶石基板 2 進行 X 光繞射檢驗，將發現 X 光繞射光譜並無氮化鎵（002）的峰值，而在退火前的具有氮化鎵磊晶層 1 的藍寶石基板 2 的 X 光繞射光譜則有氮化鎵（002）的峰值，當退火溫度為 800℃ 時，X 光繞射光譜會有氮化鎵（103）的峰值，但當退火溫度為 1200℃ 時，X 光繞射光譜則無氮化鎵（103）的峰值，根據前述能夠再次證明，當退火的溫度越高時，該藍寶石基板 2 的表面越無氮化鎵磊晶層 1 殘留。

【0031】 配合參閱圖 5，是將不同退火時間完成退火的藍寶石基板 2 進行 X 光繞射檢驗，發現當退火時間越久時，該藍寶石基板 2 的表面越無氮化鎵磊晶層 1 殘留。

【0032】 配合參閱圖 6，同樣地，利用能量分散光譜儀（EDS，energy dispersive spectrometer）也可以說明當退火的溫度高至 1200℃，且氫氣的流量為 2500 cm³/min 時，

該藍寶石基板 2 的表面無氮化鎵磊晶層 1 殘留。

【0033】 接續地，進行一濕式蝕刻步驟 400：將退火完成的藍寶石基板 2 進行濕式蝕刻，以清除該藍寶石基板 2 上的表面髒汙，當退火的溫度越高、含氫氣體濃度越高、退火時間越久時，該濕式蝕刻步驟 400 所需要浸泡的時間就越短，本較佳實施例中濕式蝕刻劑可以選用 HCl、NaOH、乙二醇等等。

【0034】 配合參閱圖 7，將再生的藍寶石基板 2 進行磊晶製造發光二極體，經實驗證明再次製造發光二極體時亦能有合格的光學性能表現，使用再生藍寶石基板 2 所製成的發光二極體具有與原先發光二極體相同的亮度衰退曲線，同樣地，配合參閱圖 8，經過實驗驗證，再次製造發光二極體時的電流 - 電壓圖亦有相同的曲線。

【0035】 更進一步說明的是，將再生的藍寶石基板 2 進行磊晶製造發光二極體時，是先以 560 °C 長成的 30nm 厚的氮化鎵磊晶層 1，接著，利用交感耦合電漿（ICP，inductively coupled plasma）製造發光二極體。

【0036】 而後在 230 °C 與氧氣環境中透過電子束蒸鍍法（electron beam evaporator）形成 200nm 厚的銦錫氧化物層（ITO，indium tin oxide），接續地將銦錫氧化物層於 550 °C 與氮氣環境中退火 5 分鐘，最後，蒸鍍上電極即完成發光二極體的製作。

【0037】 綜上所述，利用抽氣步驟來提高退火爐內的含氫濃度，並藉由含氫氣體與氮化鎵磊晶層 1 於高溫環境下

進行分解反應進而至昇華，透過高溫與高濃度含氫氣體，再生的品質良好的藍寶石基板 2，然後，以相同磊晶製程再次成長氮化鎵磊晶層 1，於利用上述回收方式所獲得之藍寶石基板 2 上，能夠獲得合格的光與電特性，故確實能達成本發明之目的。

【0038】 惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及專利說明書內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【符號說明】

【0039】

1	氮化鎵磊晶層	200	抽氣與預熱步驟
2	藍寶石基板	300	退火步驟
100	準備步驟	400	濕式蝕刻步驟

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依：寄存機構、日期、號碼順序註記】

國外寄存資訊【請依：寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

【序列表】(請換頁單獨記載)

申請專利範圍

1. 一種具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的回收方法，包含以下步驟：
 - (A) 對退火爐進行抽氣，並抽氣至一預定低氣壓；
 - (B) 將環境氣體灌入退火爐內，環境氣體為含氫氣體，含氫氣體是指氣體的分子結構中具有 H 原子，將具有氮化鎵的磊晶層的藍寶石基板放入退火爐內進行退火，含氫氣體與具有氮化鎵磊晶層進行分解反應，以自藍寶石基板上移除具有氮化鎵磊晶層，此步驟的溫度範圍為大於 800℃，退火時間大於 0.5 小時；及
 - (C) 將退火完成的藍寶石基板進行濕式蝕刻。
2. 如請求項 1 所述的具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的回收方法，該步驟 (A) 中，在對退火爐進行抽氣的同時，同步將該退火爐預熱。
3. 如請求項 1 所述的具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的回收方法，該步驟 (B) 中，含氫氣體是選自包含有 H₂、HCl、NaOH 或 NH₃ 的混合氣體。
4. 如請求項 1 所述的具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的回收方法，該步驟 (B) 中，利用一個抽氣系統持續對退火爐進行抽氣，將已完成分解反應的氣體抽至退火爐外。
5. 如請求項 1 所述的具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的回收方法，該步驟 (B) 中，退火時間為 0.5~3 小時。
6. 如請求項 1 所述的具有氮化鎵磊晶層的藍寶石基板的回

201444118

收方法，該步驟（B）中，氫氣的流量為大於 1000 cm³/min。

圖式

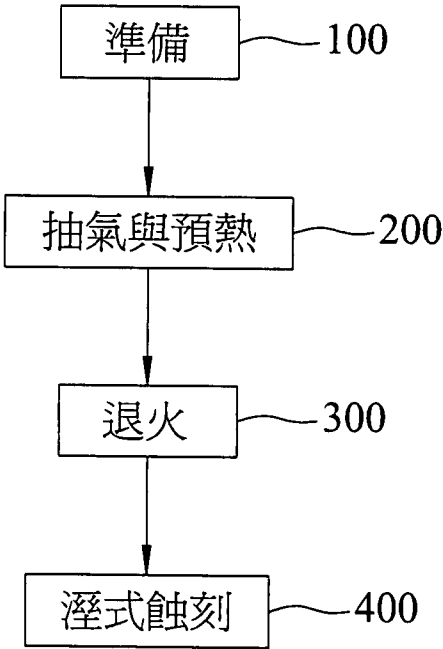


圖1

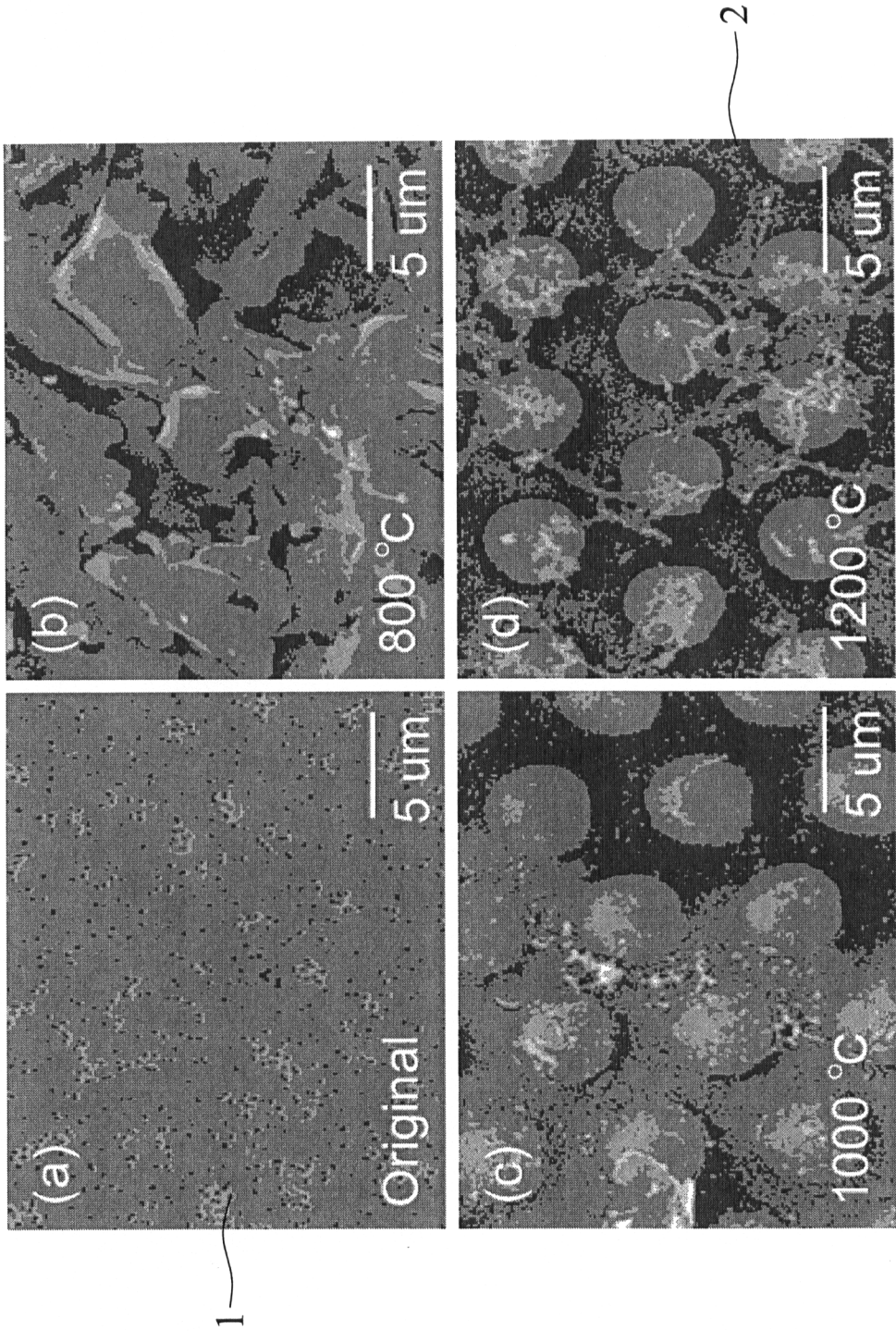


圖2

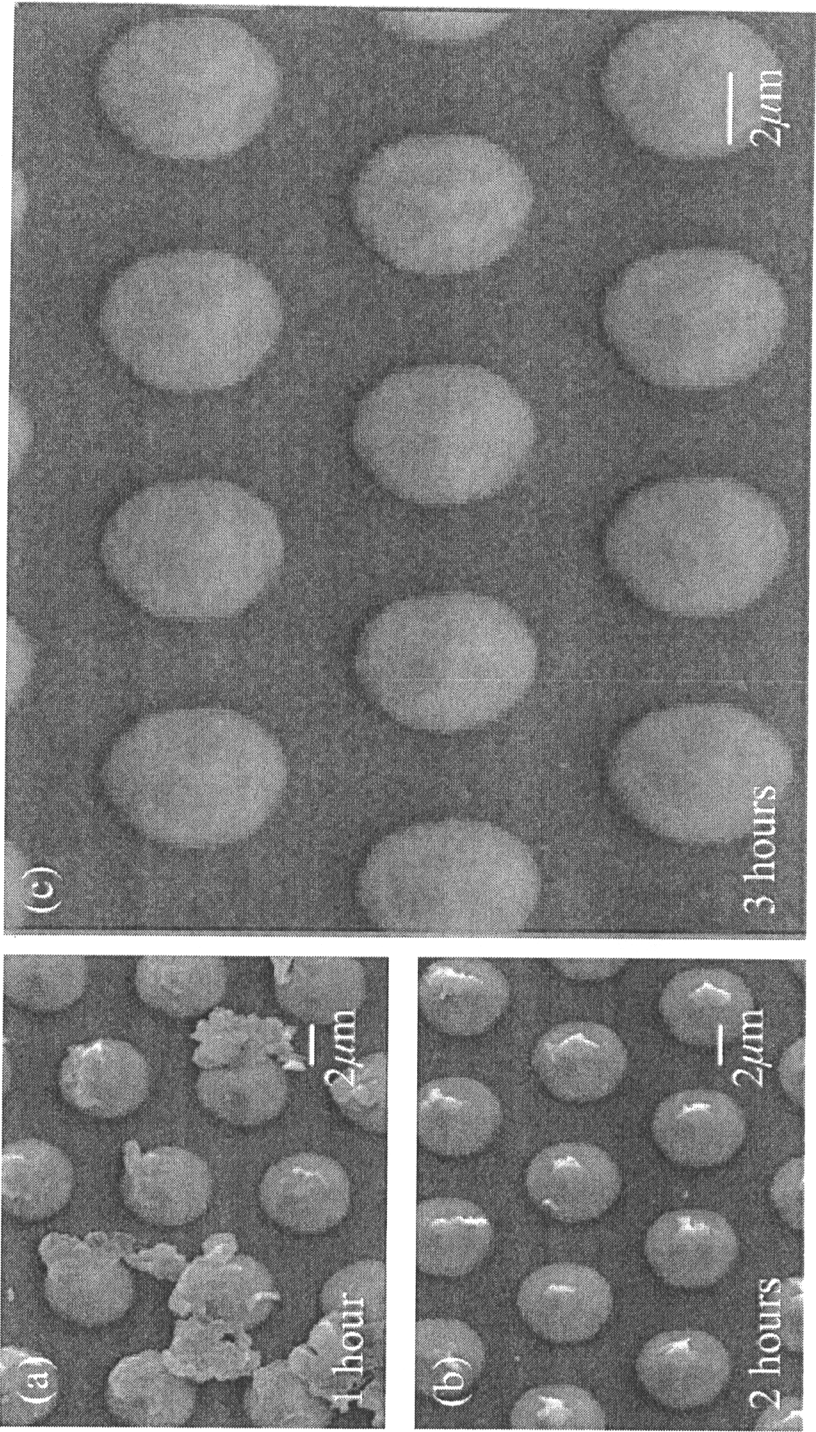
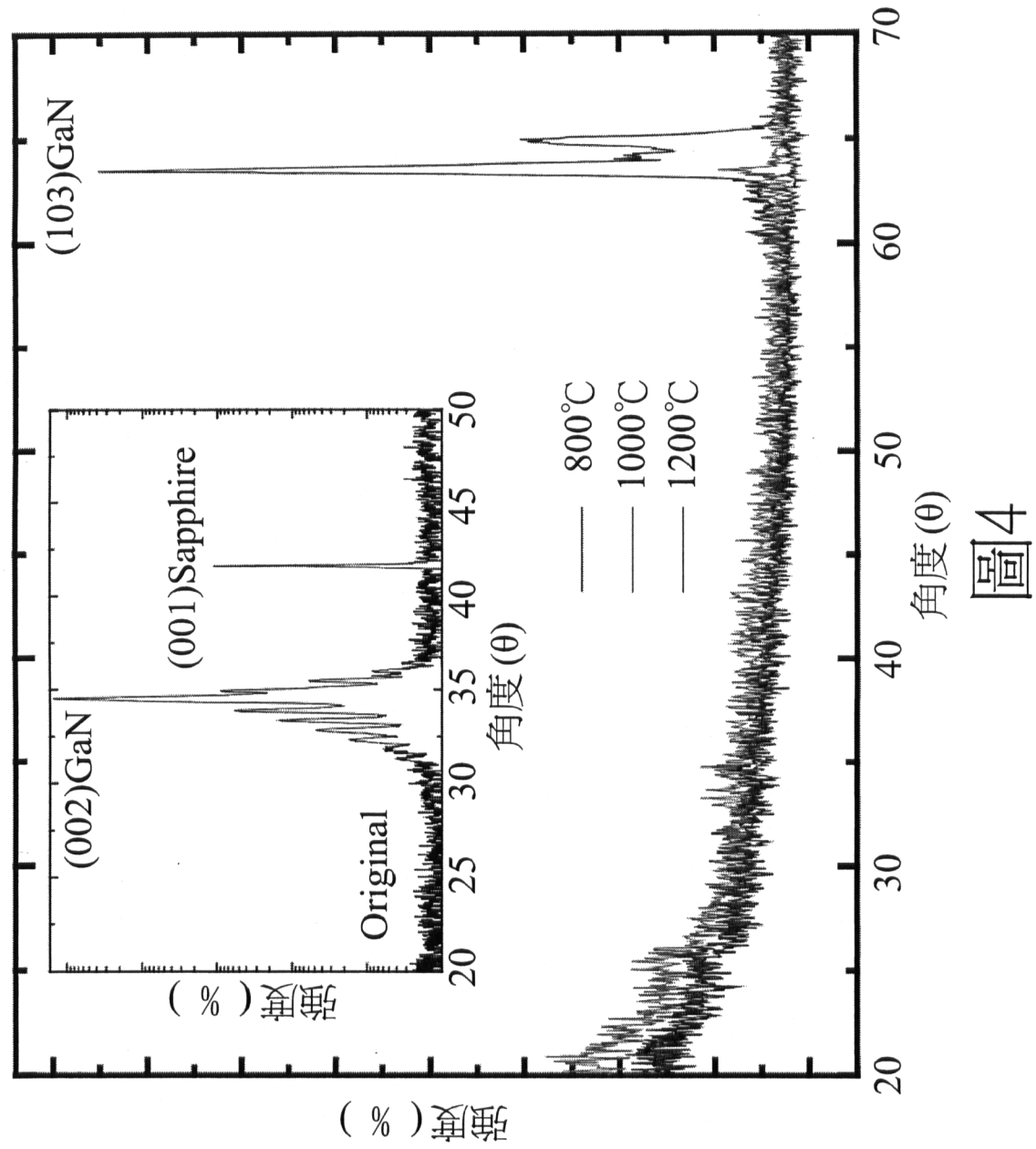


圖 3



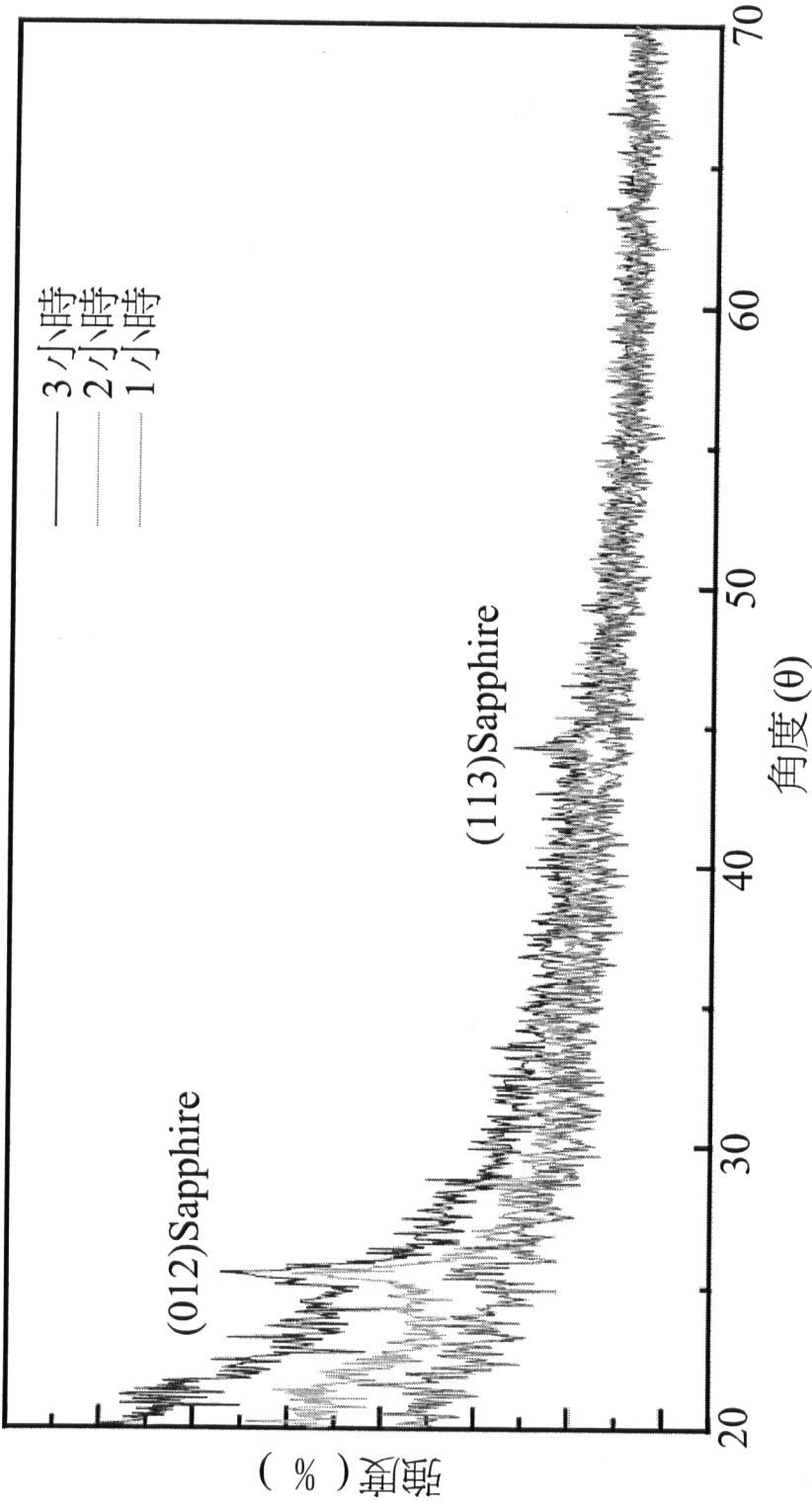


圖5

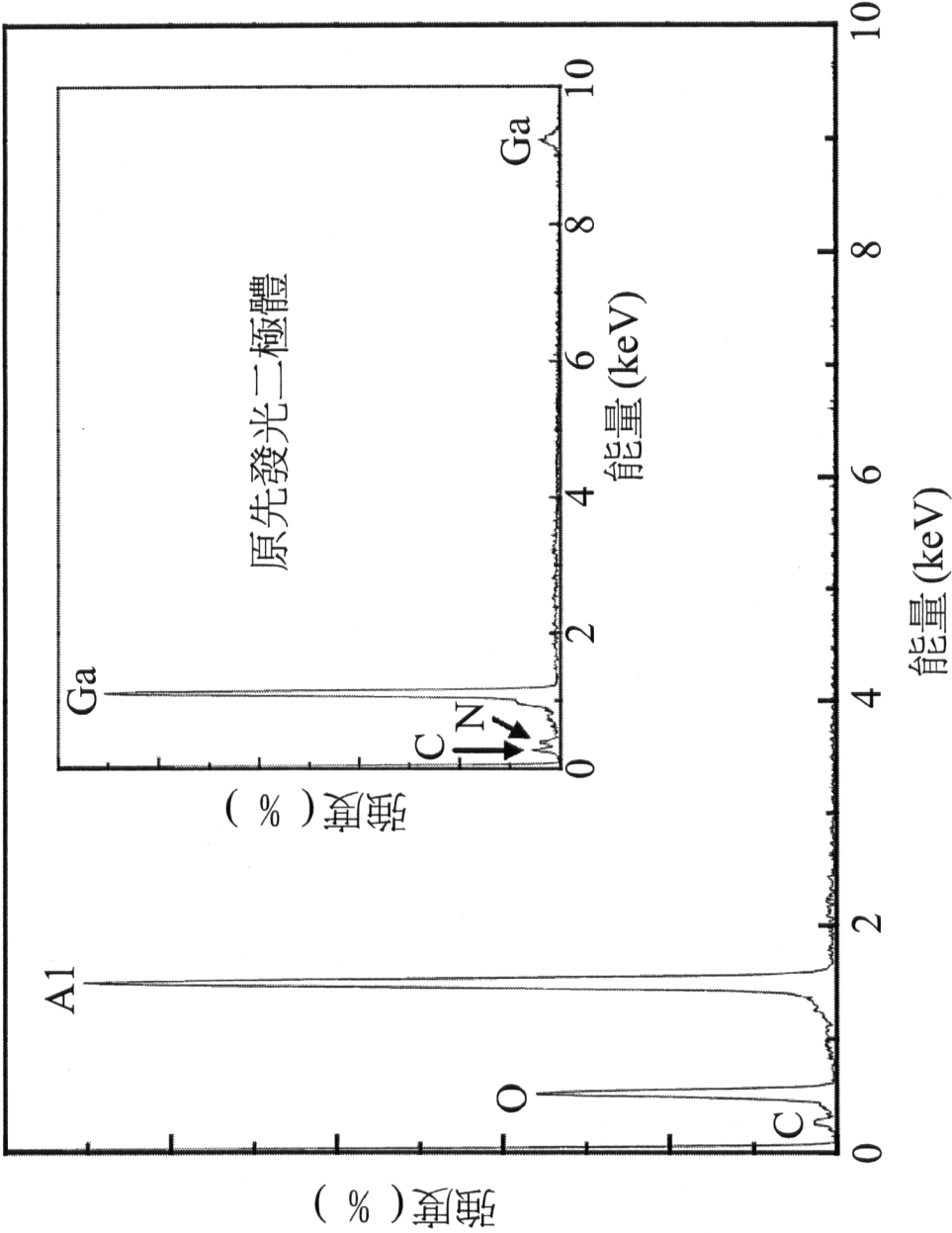


圖6

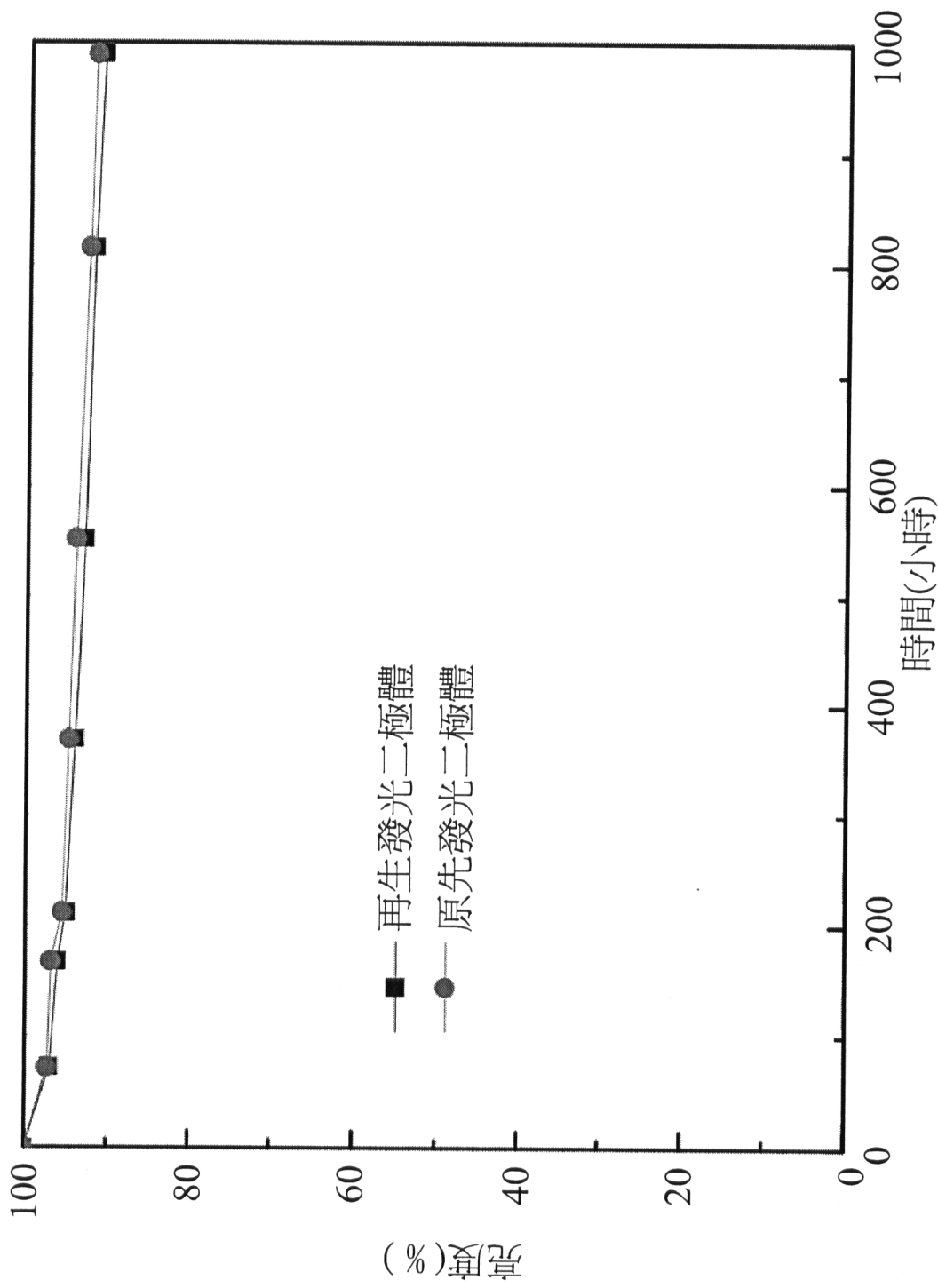


圖7

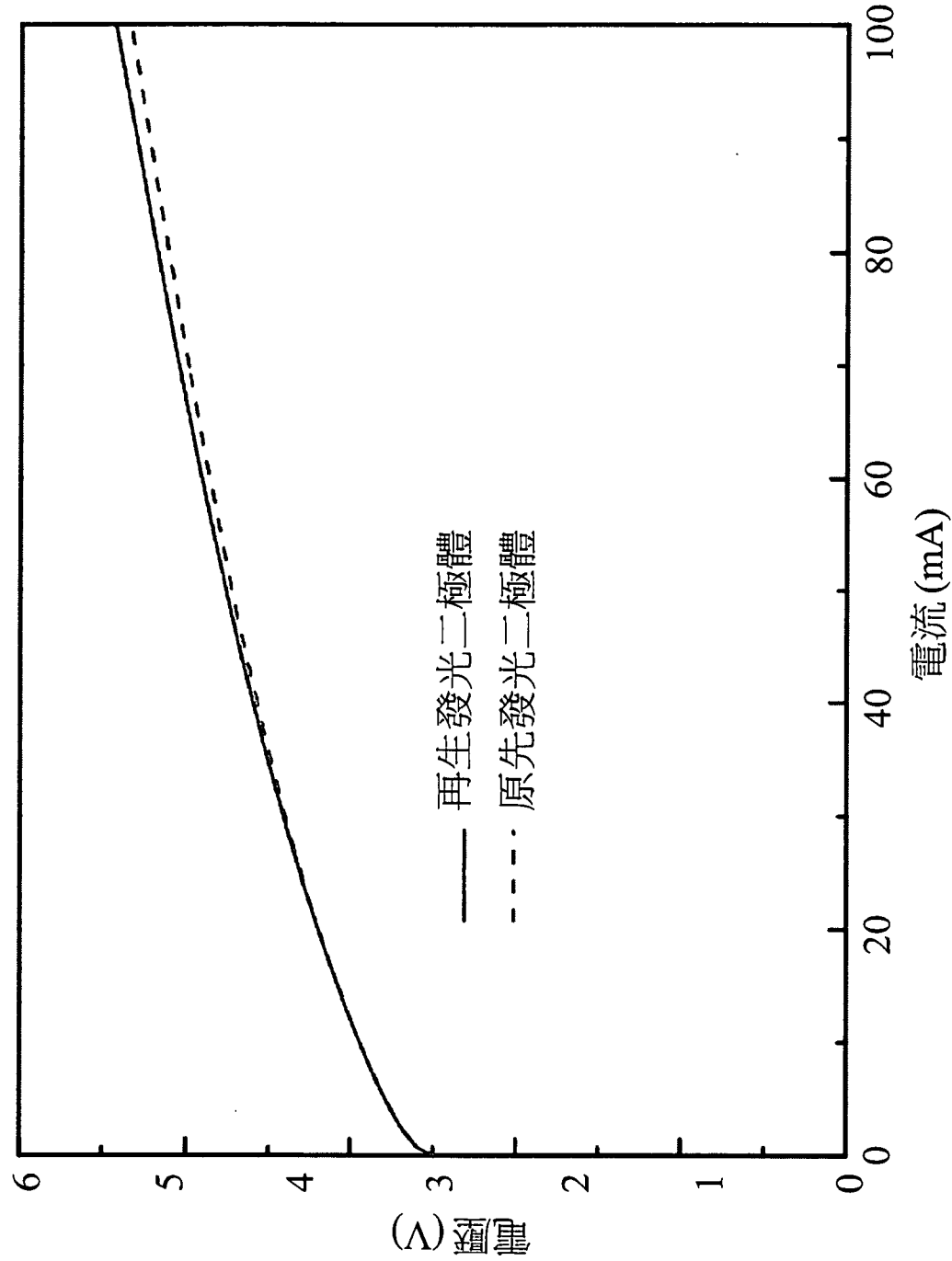


圖8