

發明專利說明書 200419652

(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： 92135555

※ 申請日期： 92.12.16

※IPC 分類： H01L 21/20

壹、發明名稱：(中文/英文)

藉由氫化物之汽相取向生長作用以進行具減少位錯密度之非極性氮化鎵之生長

GROWTH OF REDUCED DISLOCATION DENSITY NON-POLAR
GALLIUM NITRIDE BY HYDRIDE VAPOR PHASE EPITAXY

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美國加利福尼亞大學董事會

THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

代表人：(中文/英文)

艾倫 帕奧

PAAU, ALAN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國加州奧克蘭市法蘭克林街1111號12樓

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

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 班哲明 A 哈斯克
HASKELL, BENJAMIN A.
2. 麥克 D 克拉芬
CRAVEN, MICHAEL D.
3. 保羅 T 菲尼
FINI, PAUL T.
4. 史帝芬 P 巴爾斯
DENBAARS, STEVEN P.
5. 詹姆士 S 史貝克
SPECK, JAMES S.
6. 中村 修治
NAKAMURA, SHUJI

居所地址：(中文/英文)

1. 美國加州葛里塔市克洛比爾路724號
724 KROEBER WALK, #207, GOLETA, CA 93117, U.S.A.
2. 美國加州葛里塔市鹿林道68 1/2號
68 1/2 DEERHURST DRIVE, GOLETA, CA 93117, U.S.A.
3. 美國加州聖塔巴巴拉市西馬森街218號
218 WEST MASON STREET, SANTA BARBARA, CA 93101, U.S.A.
4. 美國加州葛里塔市國王丹尼爾道287號
287 KING DANIEL LANE, GOLETA, CA 93117, U.S.A.
5. 美國加州葛里塔市西校園道947號
947 WEST CAMPUS LANE, GOLETA, CA 93117, U.S.A.
6. 美國加州聖塔巴巴拉市維佳道4517號
4517 VIEJA DRIVE, SANTA BARBARA, CA 93110, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

- 1.2.3.4.5.均美國 U.S.A
6. 日本 JAPAN

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 美國；2002年12月16日；60/433,843
2. 美國；2002年12月16日；60/433,844
- 3.
- 4.
- 5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002年12月16日；60/433,843
2. 美國；2002年12月16日；60/433,844
- 3.
- 4.
- 5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.
- 3.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

相關申請案對照

本申請案主張下列共同申請案及共同受讓之美國臨時專利申請案：

序號60/433,843，標題為「藉由氫化物汽相取向生長作用以進行減少位錯密度之非極性氮化鎵之生長」，其在2002年12月16日由Benjamin A. Haskell、Michael D. Craven、Paul T. Fini、Steven P. DenBaars、James S. Speck及Shuji Nakamura申請，律師事務所檔案號30794.93-US-P1；及

序號60/433,844，標題為「藉由氫化物汽相取向生長作用以進行平面、非極性A平面氮化鎵生長之技術」，其在2002年12月16日由Benjamin A. Haskell、Paul T. Fini、Shigemasa Matsuda、Michael D. Craven、Steven P. DenBaars、James S. Speck及Shuji Nakamura申請，律師事務所檔案號30794.94-US-P1；

此二申請案皆以引用之方式併入本文。

本申請案與共同申請且共同受讓之國際申請案編號PCT/US03/2/9/6，標題為「藉由氫化物汽相取向生長作用以進行平面、非極性A平面氮化鎵之生長」相關，其在2003年7月15日由Benjamin A. Haskell、Paul T. Fini、Shigemasa Matsuda、Michael D. Craven、Steven P. DenBaars、James S. Speck及Shuji Nakamura申請，律師事務所檔案號30794.94-WO-U1，此申請案主張共同申請專利且共同受讓

之美國臨時專利申請案序號60/433,844，標題為「藉由氮化物汽相取向生長作用以進行平面、非極性A平面氮化鎵生長之技術」之優先權，其在2002年12月16日由Benjamin A. Haskell、Paul T. Fini、Shigemasa Matsuda、Michael D. Craven、Steven P. DenBaars、James S. Speck及Shuji Nakamura申請，律師事務所檔案號30794.94-US-P1，以及美國臨時專利申請案序號60/433,843，標題為「藉由氮化物汽相取向生長作用以進行減少位錯密度之非極性氮化鎵之生長」，其在2002年12月16日由Benjamin A. Haskell、Michael D. Craven、Paul T. Fini、Steven P. DenBaars、James S. Speck及Shuji Nakamura申請，律師事務所檔案號30794.93-US-P1。這些申請案以引用的方式併入本文。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於半導體材料、方法、及裝置，且特別是藉氮化物汽相取向生長作用(HVPE)進行減少位錯密度之非極性氮化鎵(GaN)之生長。

【先前技術】

(注意：本申請案參照在整個說明書中以一或多個參考文獻編號指示的一些不同之專利、申請案及/或公開案。根據這些參考文獻編號排列的這些不同公開案之表列在後面的「參考文獻」的章節中。每一個公開案以引用的方式併入本文。)

氮化鎵(GaN)及其結合鋁或銦之三或四價化合物(AlGaN、InGaN、AlInGaN)的用途已在可見光及紫外光光電裝置與

高功率電子裝置的製造中建立了地位。(參考文獻1-3。)這些裝置典型上藉由包括分子束取向生長作用(MBE)、金屬有機化學氣相沉積(MOCVD)或氫化物氣相生長作用(HVPE)之生長技術取向地生長、層層定位成基板。

GaN及其合金在六邊形纖鋅礦(würtzite)晶體結構中為最安定的，在這結構中晶體藉互相轉動 120° 之二(或三)個等效底平面軸(a-axes)敘述，所有軸皆垂直唯一的c-axis。圖1為一般六邊形纖鋅礦晶體結構100及與110、112、114、116這些軸相關的102、104、106、108平面之圖。

因鎵及氮原子位置在纖鋅礦晶體結構100中的結果，垂直c軸的任何原子平面將只含有一種形式的原子。當沿著c軸由一平面前進到另一平面時，每一平面將只含有一種形式的原子，不是Ga就是N。為了維持電中性，GaN晶體以一個只含有氮原子的c面(N面)及一個只含有鎵原子的c面(Ga面)結束。結果，GaN晶體沿著c軸極化。這些晶體的自發極化為重大資產且視晶體的結構及組成而定。

由於生長平面Ga面c平面比較容易，實際上所有GaN基裝置為平行極性之c軸生長。此生長方向的負面結果為每層材料將受因晶體自發極化使電子及電子洞分離在相反面之苦。此外在相鄰層間界面上之應變升高壓電極化，造成在量子異質結構中進一步之電荷分離。這類極化效應減少電子與電子洞交互作用的可能性，而這是發光光電裝置工作的必要條件。咸信GaN發光裝置的效率在除去本質上對c軸取向裝置之極化效應為可行時將提高。

一種去除 GaN 光電裝置中壓電極化效應之可行方法為在晶體的非極性平面上生長裝置。(見參考文獻 4-6。)這樣的平面含有相同數目的 Ga 及 N 原子且為電中性。此外，隨後的非極性層彼此為等效的，故整個晶體將不沿著生長方向極化。這樣在 GaN 中等效對稱非極化平面之族之一為 $\{11\bar{2}0\}$ 族，共同地稱為 a 平面。在電子裝置(像高電子移動性電晶體)或光電裝置(如可見光及紫外光雷射二極體與發光二極體)上、在 a 平面基板上生長可產生比在 c 平面 GaN 上生長之等效裝置明顯加強之裝置性能。

GaN 之大晶體不可得，故不可能簡單切割晶體以呈現供隨後裝置再成長之表面。所有 GaN 膜為最初異質取向(即在提供符合 GaN 之合理晶格之外來基板上)生長。在最近幾年中，一些研究群已發現可以利用 HVPE 作為異質取向生長沉積厚度足夠 ($>200 \mu\text{m}$) 之 c 平面 GaN 膜之方法以移除外來基板，產生之後可用於以 MBE 及 MOCVD 之均質取向生長之裝置再生長之不需支撐之 GaN 基板。(見參考文獻 7-8。)

HVPE 有成長速率大於 MOCVD 十的一至二次方之大小且比 MBE 大至十的三次方之優點，為使其對基板製造成為有吸引力技術的優點。

最近已證實藉由 HVPE 之 a 平面 GaN 之平面生長，如共同申請且共同受讓之國際申請案編號 PCT/US0/3/2/9/6，標題為「藉由氫化物汽相取向生長作用以進行平面、非極性 A 平面氮化鎵之生長」，其在 2003 年 7 月 15 日由 Benjamin A. Haskell、Paul T. Fini、Shigemasa Matsuda、Michael D.

Craven、Steven P. DenBaars、James S. Speck及Shuji Nakamura申請，律師事務所檔案號30794.94-WO-U1，此申請案主張共同申請專利且共同受讓之美國臨時專利申請案序號60/433,844，標題為「藉由氮化物汽相取向生長作用以進行平面、非極性A平面氮化鎵生長之技術」之優先權，其在2002年12月16日由Benjamin A. Haskell、Paul T. Fini、Shigemasa Matsuda、Michael D. Craven、Steven P. DenBaars、James S. Speck及Shuji Nakamura申請，律師事務所檔案號30794.94-US-P1，以及美國臨時專利申請案序號60/433,843，標題為「藉由氮化物汽相取向生長作用以進行減少位錯密度之非極性氮化鎵之生長」，其在2002年12月16日由Benjamin A. Haskell、Michael D. Craven、Paul T. Fini、Steven P. DenBaars、James S. Speck及Shuji Nakamura申請，律師事務所檔案號30794.93-US-P1。這些申請案以引用的方式併入本文。(見參考文獻9-10。)

儘管此工作代表能夠使非極性GaN裝置生長之技術，在直接生長之a-GaN膜中較高的缺陷密度比在完美基板上均質取向生長作用之得到者降低了隨後生長裝置的效率。對減少GaN膜中位錯密度以改良裝置之性能有增加的研究。

受到關注的廣泛缺陷之兩種主要形式為穿透位錯及堆疊錯誤。達到極性c平面GaN膜中減少位錯及堆疊錯誤密度之主要方法為使用種種橫向生長技術，包括橫向取向生長(LEO、ELO或ELOG)，選擇地區取向生長作用及潘德爾(PENDEO®)取向生長作用。這些方法的本質為藉由讓橫向

生長比垂直生長更有利而阻礙或阻止位錯在垂直膜表面之方向移動。這些位錯減少技術已藉由HVPE及MOCVD廣泛地發展用於c平面Ga₂N生長。(見參考文獻11-18。)

只有最近證實a平面膜之Ga₂N橫向生長技術。Craven等人成功地透過MOCVD在薄a平面Ga₂N模板層上使用介電罩進行LEO。(見參考文獻19。)

然而，a平面Ga₂N之HVPD基LEO先前尚未達成。如此，技藝界對生長高品質、低缺陷密度、非極性、a平面{11 $\bar{2}$ 0} Ga₂N膜之方法有需求。更明確地，技藝界對使用藉由HVPE之橫向生長作用生長這類Ga₂N膜之方法有需求。本發明滿足此需求。

【發明內容】

本發明揭示一種進行橫向取向生長作用生長平面、非極性、a平面Ga₂N膜之方法，其包括：(a)形成在基板上沉積罩之圖案，及(b)使用氫化物汽相取向生長作用進行離開基板之Ga₂N膜之橫向取向生長作用，其中Ga₂N膜只在具圖案之罩未覆蓋的部分上成核，Ga₂N膜垂直通過具圖案之罩中之開口生長，且之後Ga₂N在已形成圖案之罩上並跨越基板表面橫向廣佈。橫向取向生長作用減少Ga₂N膜中穿透位錯之密度。

【實施方式】

在下面之較佳具體實施例敘述中，提及的附圖為其一部分且藉由描述本發明可實施的特定具體實施例之方式顯示。應了解可利用其他具體實施例且可做結構之改變而不偏

離本發明的範圍。

總論

本發明使用 LEO 減少在 HVPE 生長非極性、a 平面 GaN 膜中穿透位錯之密度。藉由利用減少生長壓力及含一部分氫之輸送氣體，可得到直接離開外來基板之非極性 GaN 膜之橫向生長。透過種種方法中之一種將具圖案之罩應用至基板上。之後將基板負載於 HVPE 反應器中且 a-GaN 膜只由暴露基板材料之區域生長及在罩上並跨過基板表面橫向地廣佈。

本發明與直接在均一基板上生長之非極性 GaN 膜相較讓缺陷明顯減少及改進膜品質。這類減少缺陷密度之非極性 GaN 膜將提供藉由此技術隨後在生長模板膜上生長之電子、光電及電化學裝置中之改進。此外，本文之橫向生長膜尚提供可去結合形成不需支撐基板之厚的非極性 GaN 膜中減少位錯密度之極佳方法。

減少位錯之本發明較佳具體實施例包括：

1. 使用具圖案之基板，如具含有允許進入底下藍寶石基板之縫隙或條狀物的二氧化矽 (SiO_2) 罩之 r 平面藍寶石 (Al_2O_3) 基板。
2. 在產生藍寶石基板上之平面非極性 GaN 膜之條件下生長非極性 GaN 膜。

方法之步驟

圖 2 為根據本發明較佳具體實施例進行平面、非極性、a 平面 GaN 膜之橫向取向生長作用之方法的流程圖。這些步驟包括形成沉積在基板上之罩的圖案(下面之區塊 200-208)

及使用氫化物汽相取向生長作用進行離開基板之Ga₂N膜之橫向取向生長(下面之區塊210-224)。其中Ga₂N膜只在未被具圖案之罩覆蓋的基板之部分上成核，Ga₂N膜通過具圖案之罩的開口垂直生長，且之後Ga₂N膜在具圖案之罩上及跨越基板表面橫向廣佈。

區塊200代表在430 μm厚之拋光r平面(1 $\bar{1}$ 02)藍寶石基板上沉積1300 Å厚之SiO₂膜之步驟，其中SiO₂膜提供介電罩之基礎。雖然在較佳具體實施例中具圖案之罩為介電的且基板為r平面藍寶石基板，同樣可使用其他材料。如以金屬材料作具圖案之罩或以碳化矽(SiC)作基板。

區塊202代表在SiO₂膜上沉積光阻層並使用傳統光蝕刻加工步驟形成沉積光阻層之圖案之步驟。在一具體實施例中，圖案包括以5 μm寬開口分離之35 μm寬之條狀物。

區塊204代表將基板浸泡在緩衝氫氟(HF)酸中兩分鐘蝕刻具圖案之光阻層暴露之SiO₂膜任何部分之步驟。

區塊206代表使用丙酮移除光阻層之留下部分之步驟。

區塊208代表使用丙酮、異丙醇及去離子水清潔基板之步驟。

在乾燥之後，以包括具有以5 μm寬開口分離之35 μm寬之條狀物的圖案之SiO₂膜的具圖案罩覆蓋基板。

之後之區塊代表使用HVPE進行離開基板之Ga₂N膜之橫向取向生長作用之步驟，其中Ga₂N膜只在未被具圖案之罩覆蓋的基板之部分上成核，Ga₂N膜垂直通過具圖案之罩中之開口生長，且之後Ga₂N在已形成圖案之罩上並跨越基板

表面橫向廣佈，最後覆蓋鄰近之條狀物。橫向取向成長作用利用約大氣壓力(760托)之降低生長壓力及含一部分氫之輸送氣體。

這些步驟及生長參數更詳細地敘述在共同申請且共同受讓之國際申請案編號PCT/US03/2/9/6，標題為「藉由氫化物汽相取向生長作用以進行平面、非極性A平面氮化鎵之生長」，其在2003年7月15日由Benjamin A. Haskell、Paul T. Fini、Shigemasa Matsuda、Michael D. Craven、Steven P. DenBaars、James S. Speck及Shuji Nakamura申請，律師事務所檔案號30794.94-WO-U1，此申請案主張共同申請專利且共同受讓之美國臨時專利申請案序號60/433,844，標題為「藉由氫化物汽相取向生長作用以進行平面、非極性A平面氮化鎵生長之技術」之優先權，其在2002年12月16日由Benjamin A. Haskell、Paul T. Fini、Shigemasa Matsuda、Michael D. Craven、Steven P. DenBaars、James S. Speck及Shuji Nakamura申請，律師事務所檔案號30794.94-US-P1，以及美國臨時專利申請案序號60/433,843，標題為「藉由氫化物汽相取向生長作用以進行減少位錯密度之非極性氮化鎵之生長」，其在2002年12月16日由Benjamin A. Haskell、Michael D. Craven、Paul T. Fini、Steven P. DenBaars、James S. Speck及Shuji Nakamura申請，律師事務所檔案號30794.93-US-P1。這些申請案以引用的方式併入本文。亦見參考文獻9-10。

區塊210代表將基板負載到反應器之步驟。

區塊 212 代表清空反應器並以純氮 (N_2) 氣體再充滿反應器以降低氧水平之步驟。常重複此步驟已進一步降低反應器中殘留之氧水平。

區塊 214 代表在 H_2 及 N_2 之混合物流經系統中所有通道下加熱反應器至約 $1040^\circ C$ 之生長溫度之步驟。

區塊 216 代表一旦反應器達到生長溫度時氮化藍寶石基板之步驟，其中氮化步驟包括添加無水氨 (NH_3) 至反應器中之氣體流以氮化藍寶石基板表面。

區塊 218 代表減少反應器壓力至適當沉積壓力之步驟。在一較佳具體實施例中，適當沉積壓力低於大氣壓力 (760 托) 且一般小於 300 托。更明確地，適當沉積壓力可限制在 5-100 托之範圍內且可設定在 76 托。

區塊 220 代表起始氣態氯化氫 (HCl) 流至鎵 (Ga) 源以開始直接在藍寶石基板上 a 平面 GaN 膜之生長而不使用任何低溫緩衝或成核層之步驟。傳統金屬源 HVPE 包括鹵素化合物在該處之反應，如 (但不限於) 氣態 HCl 與金屬 Ga 在超過 $700^\circ C$ 之溫度下形成單氯化鎵 ($GaCl$)。

區塊 222 代表藉由在反應器中至少一部分在一或多種氣流中之氫 (H_2) 之輸送氣體將 $GaCl$ 輸送至基板之步驟。在一具體實施例中，輸送氣體可主要為氫，儘管其他具體實施例中輸送氣體包括氫及氮之混合物、氫、氮或其他惰性氣體。在輸送至基板中、基板上或排出氣體中， $GaCl$ 與 NH_3 反應形成 GaN 膜。在基板上發生之反應有潛力進行基板上之 GaN 膜，藉以進行晶體生長。此方法之典型 V/III 比例為

1-50。注意NH₃/HCl比例不需要等於V/III比例，因Ga源之補充HCl注入順向氣流或HCl與Ga源之不完全反應之故。

區塊224代表在經歷所需成長時間後中斷氣態HCl流、降低反應器之溫度至室溫及將反應器壓力回復至大氣壓力之步驟。系統壓力在此冷卻相時可為大氣壓或降低的壓力。中斷步驟尚包括氣體流中之NH₃以防止在降低反應器溫度時Ga₂N膜分解。

上面方法步驟進行離開基板之平面、非極性、a平面氮化鎵(GaN)膜之橫向取向生長作用較佳。此外，上面方法步驟用於製造不需支撐之a平面GaN膜或基板。使用此法製造之裝置包括雷射二極體，發光二極體及電晶體。

試驗結果

在發明人之試驗中，使用種種介電罩圖案以產生8-125 μm厚、完全結合之非極性GaN膜。生長區域中奈米規格之小孔密度小於 $3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ，相較之下在直接生長之a平面GaN中為 $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。陰極發光(CL)揭露了成長材料比翼材料再發光密度上增加四倍。X線振動曲線(rocking curve)指示膜在測量之敏感度內沒有翼傾斜。但是非LEO之a平面GaN展現分別為 10^5 cm^{-1} 及 10^9 cm^{-2} 之基礎平面堆疊錯誤及穿透位錯密度，LEO材料基本上沒又延伸缺陷。在翼區域中之基礎平面堆疊錯誤及穿透位錯密度分別低於取樣限制 $\sim 3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 及 $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 。

圖3為使用上述方法生長之a平面GaN條狀物之剖面掃描式電子顯微鏡(SEM)影像。此條狀物透過SiO₂罩中5 μm寬之

開口生長且在SiO₂罩上橫向廣佈成約30 μm寬。若此生長持續足夠之時間，條狀物將與相鄰的條狀物集結形成連續的a平面Ga₂N表面。結合之膜在生長區域內將有較低之位錯及堆疊錯誤密度，因為藉由罩或透過由垂直轉變成橫向生長彎曲之位錯阻礙位錯移動。(注意條狀物之切割邊緣為分裂加工品。)

LEO方法之罩利用傳統光蝕刻加工並濕蝕刻成~1300 Å厚之增強電漿化學氣相沉積SiO₂層製備。研究種種之罩設計，包括圓形縫隙之排列、沿[0001]_{GaN}方向取向之平行條狀物、沿[1 $\bar{1}$ 00]_{GaN}方向取向之平行條狀物、沿[1 $\bar{1}$ 02]_{GaN}方向取向之平行條狀物及以「馬車輪」圖案排列之非平行條狀物。LEO生長方法在傳統三區水平指引流動之HVPE系統中進行。(見參考文獻9。)典型之垂直生長速率範圍在~1040 °C之基板溫度下為每小時16至50 μm。種種罩形狀產生結合之膜，特別是使用由[1 $\bar{1}$ 00]取向條狀物之重複排列讓全部50 mm直徑之a平面Ga₂N晶圓結合。

圖4(a)提供用於表示下面討論之樣品之[1 $\bar{1}$ 00]條狀物幾何形狀。中斷之生長顯示(0001)Ga面之翼大約比(000 $\bar{1}$)N平面之翼快六倍。這比例指出在HVPE生長中測得之(000 $\bar{1}$)翼之相對生長速率比Ga₂N之MOCVD大，其中Ga對N平面生長之比例為~10。(見參考文獻19。)在{0001}間橫向生長速率中差異大之優點為結合之前面向開口區域之N平面側補償，產生未被有缺陷之結合前面中斷之寬廣翼區域。

圖4(b)顯示以[1 $\bar{1}$ 00]取向條狀物形成之20 μm厚之結合

LEO膜之諾馬司基(Nomarski™)光對比顯微鏡相片。在影像之上半部分之模糊「魚鱗」狀特徵證實膜之表面位在焦點上，儘管與SiO₂之折射率對比允許觀察焦點外之罩圖案。

操作原子力顯微鏡(AFM)以比較a平面LEO膜之開口及翼區域中表面之型態學。圖4(c)顯示二結合條狀物之10×10 μm AFM表面。開口區域呈現如有小孔材料之較暗帶，結合之前端大約在開口之左方1 μm。在影像左側明顯之Ga面之翼有卓越之表面品質，展現小於3×10⁶cm⁻²之小孔密度，相較之下在開口區域內為~10⁹cm⁻²。翼區域之均方根(RMS)粗糙度小於0.9 nm，相較之下在開口區域中為1.3 nm。

圖5(a)及(b)為具[1 $\bar{1}$ 00]_{GaN}取向SiO₂條狀物之週期排列之圖案的LEO晶圓剖面SEM影像。圖5(a)中傾斜之剖面證實橫向生長及其之前之結合中[1 $\bar{1}$ 00]取向條狀物為普遍之尖銳垂直{0001}側壁。圖5(b)顯示四個結合Ga₂O₃條狀物之剖面圖。由於電荷效應只有在膜模板界面上對比變化讓開口及翼區域可以分辨。圖5(c)為結合膜之平面SEM影像，同樣為沿Ga₂O₃ [1 $\bar{1}$ 00]方向取向之SiO₂條狀罩。表面為平坦的且幾乎沒有特徵，除了一些模糊之不規則隆起之外。這些隆起顯示在圖5(d)中相符之CL影像中因散射之故為暗線。圖5(d)為圖5(c)影像中表面在365 nm之Ga₂O₃頻帶邊下之CL影像，灰色之較亮陰影顯示較大之發光強度。CL影像中之開口部分為陰暗垂直帶是明顯的。因為結合之前面接近開口，大而比較沒有缺陷之區域藉由使用[1 $\bar{1}$ 00]條狀物產生，提供製造裝置之廣大表面。沿<0001>方向取向之窄而暗之條狀物未出現

相符之表面特徵。此減少發光之原因為進行研究中之重點，雖然初步之穿透式電子顯微鏡(TEM)結果顯示在三稜鏡之 $\{1\bar{1}00\}$ 平面上堆疊錯誤團可成為這些暗線的原因。

a平面LEO膜之結構品質之特徵在x線繞射(XRD)及TEM。垂直LEO條狀物方向取得之 $11\bar{2}0$ GaN反射之X線振動曲線為單峰的，顯示在結合膜中缺乏可測得之傾斜。與直接在r平面藍寶石上生長之平面a平面GaN膜相較在LEO膜中觀察到軸上或非軸上反射之窄化。(見參考文獻19。)在 $11\bar{2}0$ 及 $10\bar{1}0$ 反射之典型半波高寬(FWHM)分別為750及1250角秒(arcsec)。

圖6(a)、(b)及(c)分別顯示分別以 $1\bar{1}00$ 及 $01\bar{1}0$ 之g向量成像之LEO膜之平面及剖面TEM影像。與由AFM及CL之觀察一致，開口區域展現高穿透位錯($\sim 9 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$)及基礎平面堆疊錯誤($\sim 4 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$)密度。相對照之下，Ga面之翼區域基本上沒有位錯及堆疊錯誤，分別低於 $\sim 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 及 $\sim 3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 之影像取樣限制。N平面之翼區域亦沒有穿透位錯，雖然基礎平面堆疊錯誤及蕭克萊(Shockley)部分位錯結束普遍的留下錯誤。

上述之結果證實藉由具HVPE之LEO容易地得到在a平面GaN中形態及結構缺陷之實質減少。生長GaN中穿透位錯密度之減少藉由比非LEO平面之a平面GaN在表面型態學及發光中之明顯改良達到。將LEO結合藉HVPE可達到之較高成長速率預示對高品質非極性氮化鎵基板之良好預兆。

參考文獻

下列參考文獻以引用的方式併入本文。

1. T. Nishida及N. Kobayashi, Phys. Stat. Sol. (a), 188 (1), 113 (2001)。
2. S. Nakamura、G. Fasol及S. J. Pearton, The Blue Laser Diode, New York: Springer, 2000。
3. L. F. Eastman及U.K. Mishra, IEEE Spectrum, 39 (5), 28 (2002)。
4. P. Waltereit、O. Brandt、A. Trampert、H. T. Grahn、J. Menniger、M. Ramsteiner、M. Reiche及K. H. Ploog, Nature (London), 406, 865, (2000)。
5. M. D. Craven、P. Waltereit、F. Wu、J.S. Speck及S. P. DenBaars, Jpn. J. Appl. Phys., 42 (3A) L235 (2003)。
6. H. M. Ng, Appl. Phys. Lett., 80 (23) 4369 (2002)。
7. K. Motoki、T. Okahisa、N. Matsumoto、M. Matsushima、H. Kimura、H. Kasai、K. Takemoto、K. Uematsu、T. Hirano、M. Nakayama、S. Nakahata、M. Ueno、D. Hara、Y. Kumagai、A. Koukitu及H. Seki, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 40 (2B), L140 (2001)。
8. T. Paskova、P. P. Paskov、V. Darakchieva、S. Tungasmita、J. Birch及B. Monemar, Phys. Stat. Sol. (a) 183 (1) 197 (2001)。
9. B. A. Haskell、F. Wu、M. D. Craven、S. Matsuda、P. T. Fini、S. P. Denbaars、J.S. Speck及S. Nakamura, 已投稿。
10. F. Wu、M.D. Craven、S. H. Lim及J. S. Speck, 已投稿。

11. T. S. Zheleva、N. Ok-Hyun、M.D. Bremser及 R.F. Davis，*Appl. Phys. Lett.* 71 (17), 2472 (1997)。
12. N. Ok-Hyun、M.D. Bremser、T. S. Zheleva及 R.F. Davis，*Appl. Phys. Lett.* 71 (18), 2638 (1997)。
13. H. Marchand、J. P. Ibbetson、P. T. Fini、P. Kozodoy、S. Keller、S. DenBaars、J. S. Speck及 U. K. Mishra，*MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 3, 3 (1998)。
14. H. Marchand、X. Y. Wu、J. P. Ibbetson、P. T. Fini、P. Kozodoy、S. Keller、J. S. Speck、S. P. DenBaars及 U. K. Mishra，*Appl. Phys. Lett.* 73 (6) 747 (1998)。
15. A. Sakai、H. Sunakawa、A. Kimura及 A. Usui，*Appl. Phys. Lett.*, 76 (4) 442 (2000)。
16. O. Parillaud、V. Wagner、H. Bühlmann及 M. Ilegems，*MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 3, 40 (1998)。
17. G. Nataf、B. Beaumont、A. Bouille、S. Haffouz、M. Vaile及 P. Gibart，*J. Cryst. Growth*, 192, 73, (1998)。
18. H. Tsuchiya、K. Sunaba、T. Suemasu及 F. Hasegawa，*J. Cryst. Growth*, 189/90, 395 (1998)。
19. M. D. Craven、S. H. Lim、F. Wu、J. S. Speck及 S.P. DenBaars，*Appl. Phys. Lett.*, 81 (7) 1201 (2002)。

結論

這結束本發明較佳具體實施例之敘述。下面敘述完成本發明之其他具體實施例。

較佳具體實施例敘述直接單一步驟橫向生長方法，其中 a

平面 GaN 直接離開具圖案之藍寶石基板生長。其他適當之基板材料(包括但不限於 a 平面碳化矽)可用於實施本發明。

橫向生長方法之基板亦可由塗佈 GaN、AlN、AlGaIn 或其他薄膜之「模板」層之適當基板組成。隨後再成長之這類模板之使用已建立為實施本發明之可見到之技術。

藉由種種生長技術在低溫或在或高於生長溫度沉積之成核層亦可用作隨後藉由使用此技術之 HVPE 之橫向生長。

較佳具體實施例利用主要含氮之輸送氣體。儘管氮之一部分必須存在生長表面上，其他氣體可存在輸送氣體中，這包括(但不限於)氮、氫或氦。

此外，可使用種種罩材料、罩沉積技術及形成圖案之方法實施本發明而不明顯改變本發明之結果。事實上，介電材料(如二氧化矽及氮化矽)及金屬材料(如鈦)可利用作為實施本發明之罩。

另一可選擇之方法為以蝕刻圖案至基板材料中而不是藉由例如反應性離子蝕刻在基板上沉積具圖案之罩。在這樣之方法中，應選擇基板中溝槽之深度及寬度以及系統壓力及特定之氮分壓使膜在 GaN 由溝槽底部生長到達溝槽頂端之前由未蝕刻之高原橫向生長結合。此一稱為懸臂取向生長作用之技術已在極性 c 平面 GaN 生長中證實，且應與本發明一致。

在此敘述之罩圖案之幾何形狀明顯地影響橫向生長膜之行為。除了縫隙之種種大小、形狀及間隔之外，已使用含具有相對基板之各種取向條狀物之罩。儘管由每一種形狀開口

之生長行為不同，已顯示罩之幾何基本上不改變本發明之實施。如此，包含一些 GaN 成核較佳之區域之任何罩及一些 GaN 成核不易之區域為可接受的，不論幾何形狀為何。

反應器幾何及設計可影響本發明之實施，如進一步討論於共同申請且共同受讓之國際申請案編號 PCT/US03/2/9/6，標題為「藉由氫化物汽相取向生長作用以進行平面、非極性 A 平面氮化鎵之生長」，其在 2003 年 7 月 15 日由 Benjamin A. Haskell、Paul T. Fini、Shigemasa Matsuda、Michael D. Craven、Steven P. DenBaars、James S. Speck 及 Shuji Nakamura 申請，律師事務所檔案號 30794.94-WO-U1，此申請案主張共同申請專利且共同受讓之美國臨時專利申請案序號 60/433,844，標題為「藉由氫化物汽相取向生長作用以進行平面、非極性 A 平面氮化鎵生長之技術」之優先權，其在 2002 年 12 月 16 日由 Benjamin A. Haskell、Paul T. Fini、Shigemasa Matsuda、Michael D. Craven、Steven P. DenBaars、James S. Speck 及 Shuji Nakamura 申請，律師事務所檔案號 30794.94-US-P1，以及美國臨時專利申請案序號 60/433,843，標題為「藉由氫化物汽相取向生長作用以進行減少位錯密度之非極性氮化鎵之生長」，其在 2002 年 12 月 16 日由 Benjamin A. Haskell、Michael D. Craven、Paul T. Fini、Steven P. DenBaars、James S. Speck 及 Shuji Nakamura 申請，律師事務所檔案號 30794.93-US-P1，這些申請案以引用的方式併入本文。然而，應注意成功之非極性 GaN 橫向生長作用所需之生長參數可隨反應器改變。這樣之變化基

本上不改變一般本發明之實施。

此外，儘管通常持續橫向生長作用至膜結合之點為適當的，結合不是本發明所需的。事實上，可預見在一些應用中未結合之橫向生長非極性Ga₂N條狀物或柱狀物為非常適合的。然而，本發明應用在結合及未結合橫向生長非極性Ga₂N膜。

最後，本文之方法可調整配合多重晶圓生長。更明確地，本發明可透過同時在多重晶圓上生長膜實施。

總而言之，本發明敘述在藉由HVPE生長之非極性Ga₂N中減少缺陷，藉以明顯地改良膜品質且允許隨後非極性裝置之製造的增強Ga₂N基板層之製造。

上面敘述之一或多個本發明以描述或敘述之目的呈現。不認為其為徹底的或將本發明限制在所揭示的精確形式中。許多修正及改變一上面之教示為可行的。本發明之範圍不受此詳細敘述之限制，但由後面之申請專利範圍所界定。

【圖式簡單說明】

參照圖示，其中相同之參考編號代表相符部分：

圖1為一般六邊型纖鋅礦(würtzite)晶體結構及與標明之軸相關平面之圖形；

圖2為描述進行根據本發明較佳具體實施例之平面、非極性、a平面氮化鎵(GaN)膜之橫向取向生長作用之方法的流程圖；

圖3為a平面Ga₂N條狀物之剖面掃描式電子顯微鏡(SEM)影像；

圖 4(a) 為表示 $[1\bar{1}00]$ 條狀物幾何之圖；

圖 4(b) 為以 $[1\bar{1}00]$ 取向條狀物形成之 $20\ \mu\text{m}$ 厚結合 LEO 膜之光學對比顯微鏡相片；

圖 4(c) 為二結合條狀物之 $10\times 10\ \mu\text{m}$ 原子力顯微照相表面。

圖 5(a) 及 (b) 為具 $[1\bar{1}00]_{\text{GaN}}$ 取向 SiO_2 條狀物之週期排列之圖案的剖面 SEM 影像；

圖 5(c) 為結合膜之平面 SEM 影像；

圖 5(d) 為結合膜之陰極射線發光 (CL) 影像；及

圖 6(a)、(b) 及 (c) 顯示以 $1\bar{1}00$ 及 $01\bar{1}0$ 之 g 向量成像之 LEO 膜之平面及剖面 TEM 影像。

【圖式代表符號說明】

- 200 在藍寶石基板上沉積 SiO_2
- 202 形成光阻層之圖案
- 204 蝕刻暴露之 SiO_2
- 206 移除光阻
- 208 清潔晶圓
- 210 將基板負載至反應器中
- 212 清空並再充滿反應器
- 214 加熱反應器
- 216 加無水氫
- 218 降低反應器壓力
- 220 開始 HCl 流至 Ga 源
- 222 使用包括 H_2 之輸送氣體輸送 GaCl
- 224 中斷氣流並冷卻基板

伍、中文發明摘要：

藉由氮化物之汽相取向生長作用(HVPE)以進行非極性a平面氮化鎵(GaN)膜之橫向取向生長(LEO)以產生明顯減少之缺陷密度。

陸、英文發明摘要：

Lateral epitaxial overgrowth (LEO) of non-polar a-plane gallium nitride (GaN) films by hydride vapor phase epitaxy (HVPE) results in significantly reduced defect density.

拾、申請專利範圍：

1. 一種進行平面、非極性、a平面氮化鎵(GaN)膜之橫向取向生長作用之方法，其包括：
 - (a) 形成沉積在基板上之罩之圖案；及
 - (b) 使用氮化物汽相生長作用於離開基板進行GaN膜之橫向取向生長作用，其中該GaN膜只在未被該具圖案之罩覆蓋之基板之部分上成核，該GaN膜透過該具圖案之罩之開口垂直成長且之後該GaN膜在具圖案之罩上及跨越基板表面橫向廣佈。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該橫向取向生長作用利用約大氣壓力(760托)或更低之生長壓力及含一部分氮之輸送氣體。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該生長壓力小於300托。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該生長壓力之範圍為5至100托。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該輸送氣體主要為氮。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該輸送氣體為氮及氮之混合物、氮或氮。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該橫向取向生長作用減少該GaN膜中穿透位錯之密度。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該基板包括藍寶石。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該具圖案之罩由金屬材料構成。

10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該具圖案之罩由介電材料構成。
11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該具圖案之罩為含縫隙或允許進入該罩下之基板之二氧化矽(SiO_2)罩。
12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該形成圖案之步驟包括：
 - 在基板上沉積二氧化矽(SiO_2)膜；
 - 在該二氧化矽膜上形成光阻之圖案；
 - 蝕刻具圖案之光阻層暴露之二氧化矽膜之任何部分；
 - 移除留下之光阻；及
 - 清潔該基板。
13. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該基板以GaN、氮化鋁(AlN)、氮化鎵鋁(AlGaIn)或其他薄膜之模板層塗佈。
14. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該基板為不需支撐之a平面GaN、a平面氮化鋁(AlN)或a平面氮化鎵鋁(AlGaIn)晶圓。
15. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該基板以在低溫或該生長溫度下沉積之成核層塗佈。
16. 一種不需支撐之a平面GaN膜或基板，其係使用如申請專利範圍第1項之方法製造。
17. 一種裝置，其係使用如申請專利範圍第1項之方法製造。
18. 如申請專利範圍第17項之裝置，其中該裝置為雷射二極體、發光二極體或電晶體。
19. 一種離開基板之平面、非極性、a平面氮化鎵(GaN)膜之

橫向取向生長作用，其中該橫向取向生長作用使用一種包括下面步驟之方法進行：

- (a) 形成沉積在基板上之罩之圖案；及
- (b) 使用氫化物汽相生長作用於離開基板進行 GaN 膜之橫向取向生長作用，其中該 GaN 膜只在未被該具圖案之罩覆蓋之基板之部分上成核，該 GaN 膜透過該具圖案之罩之開口垂直成長且之後該 GaN 膜在具圖案之罩上及跨基板表面橫向廣佈。

拾壹、圖式：

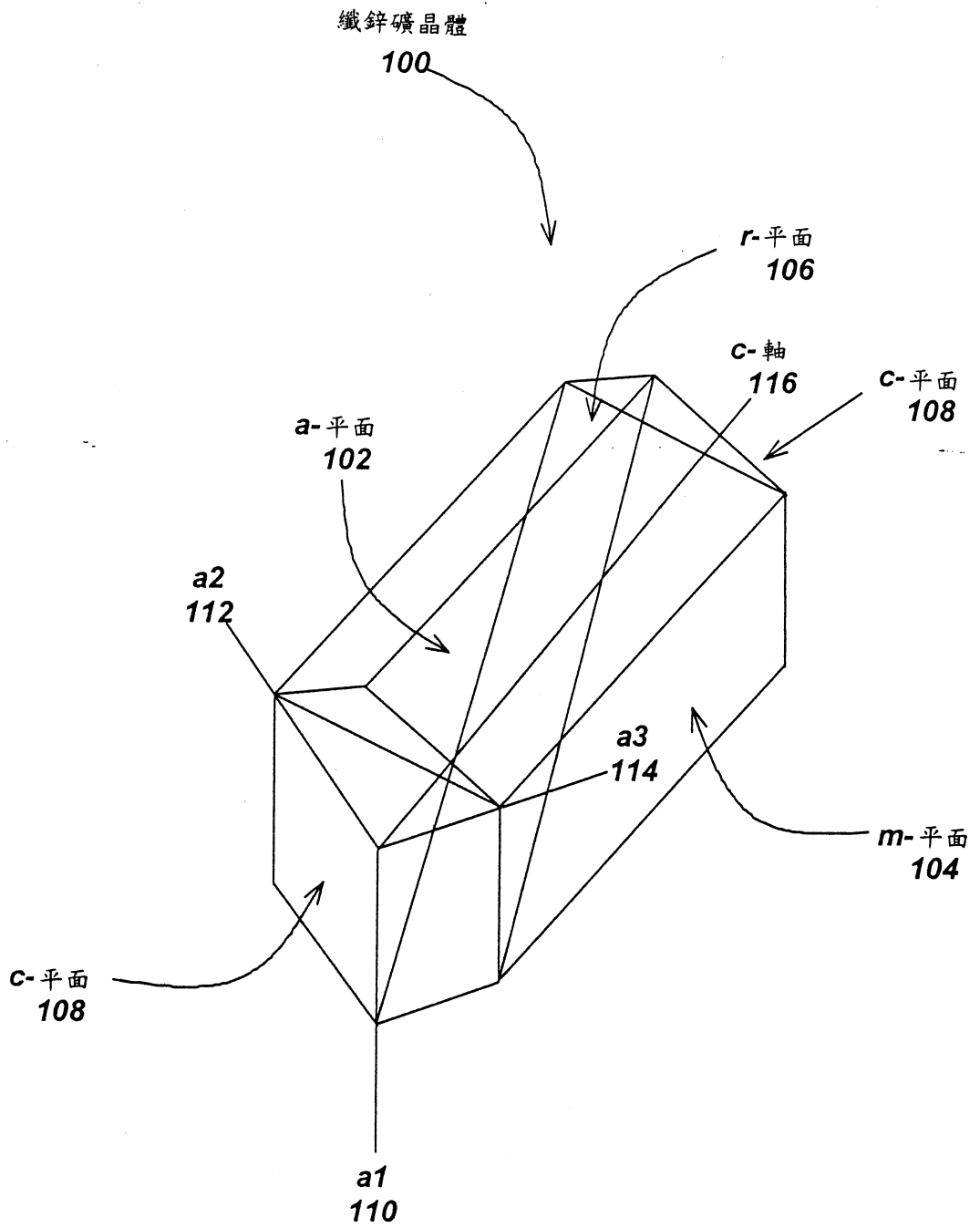


圖 1

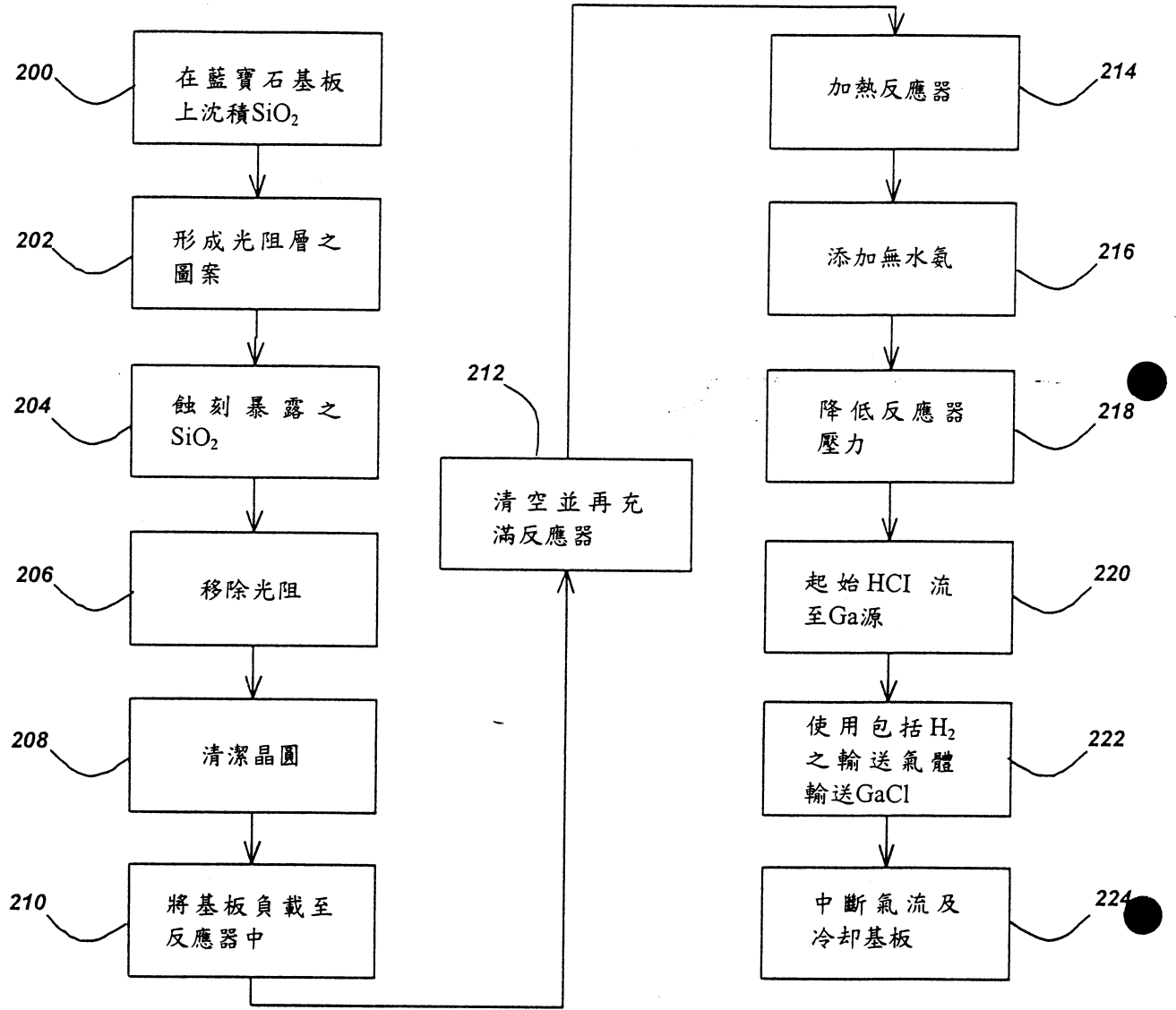


圖 2

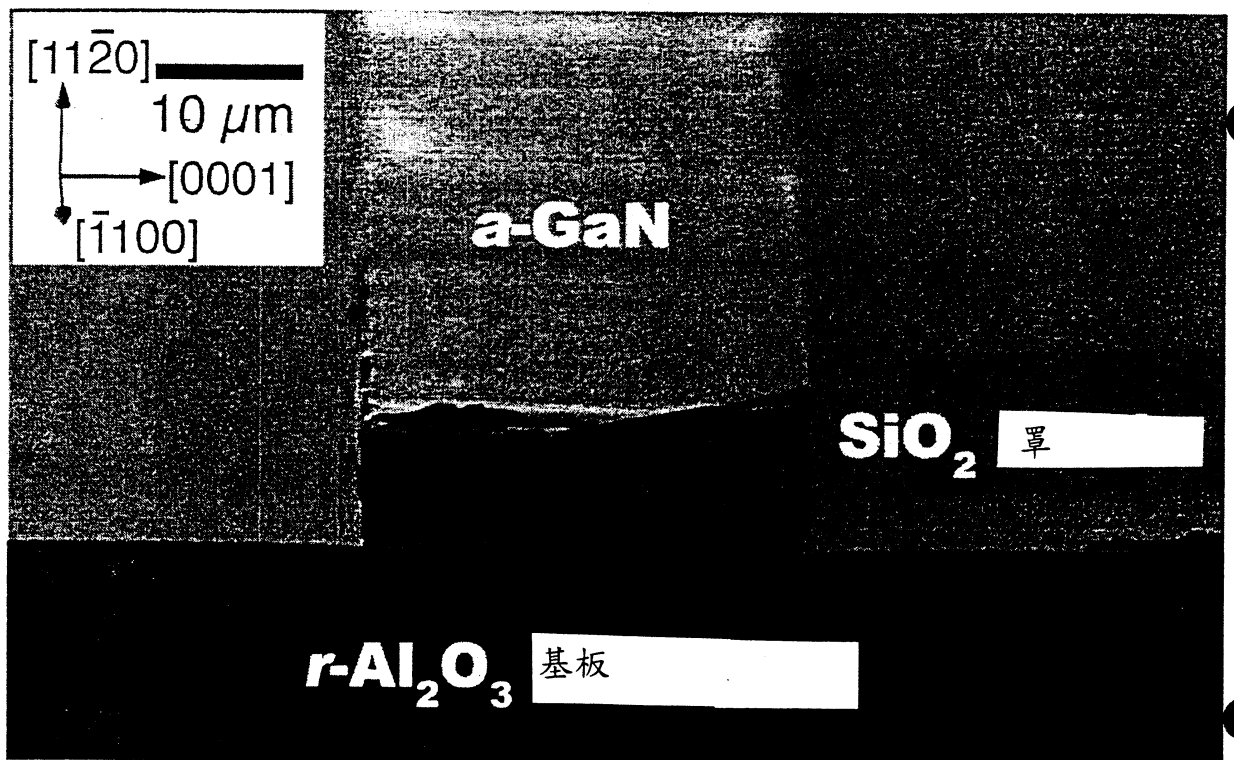


圖 3

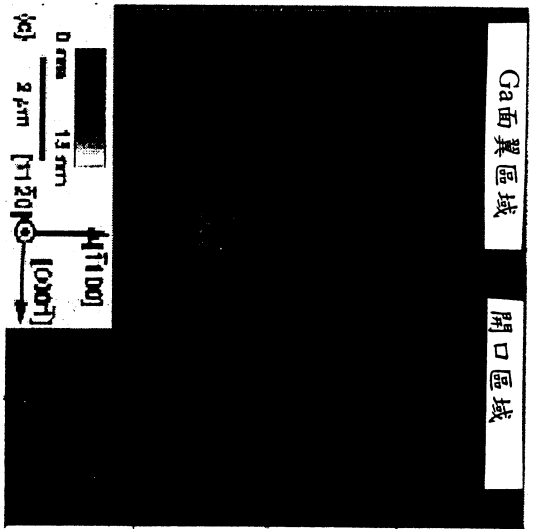
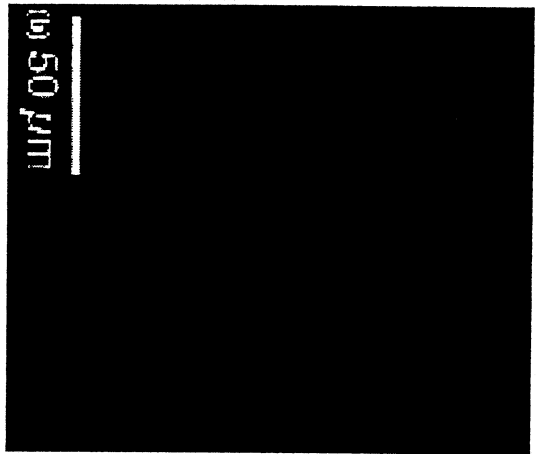
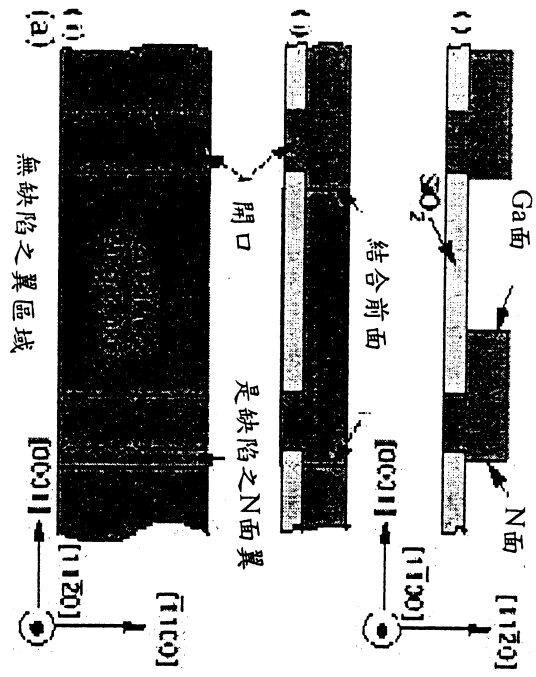


圖 4

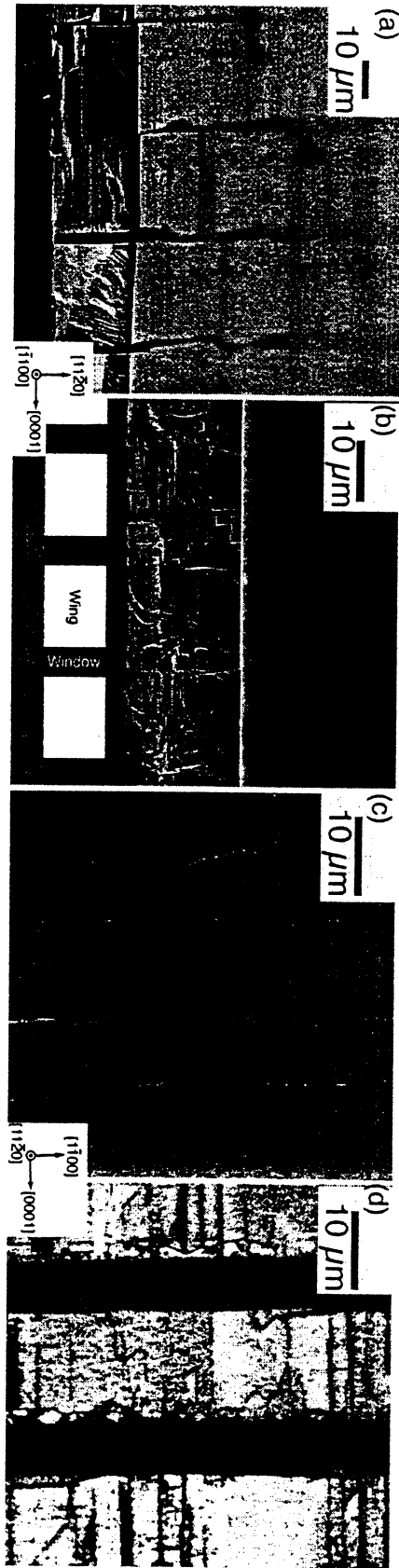


圖 5

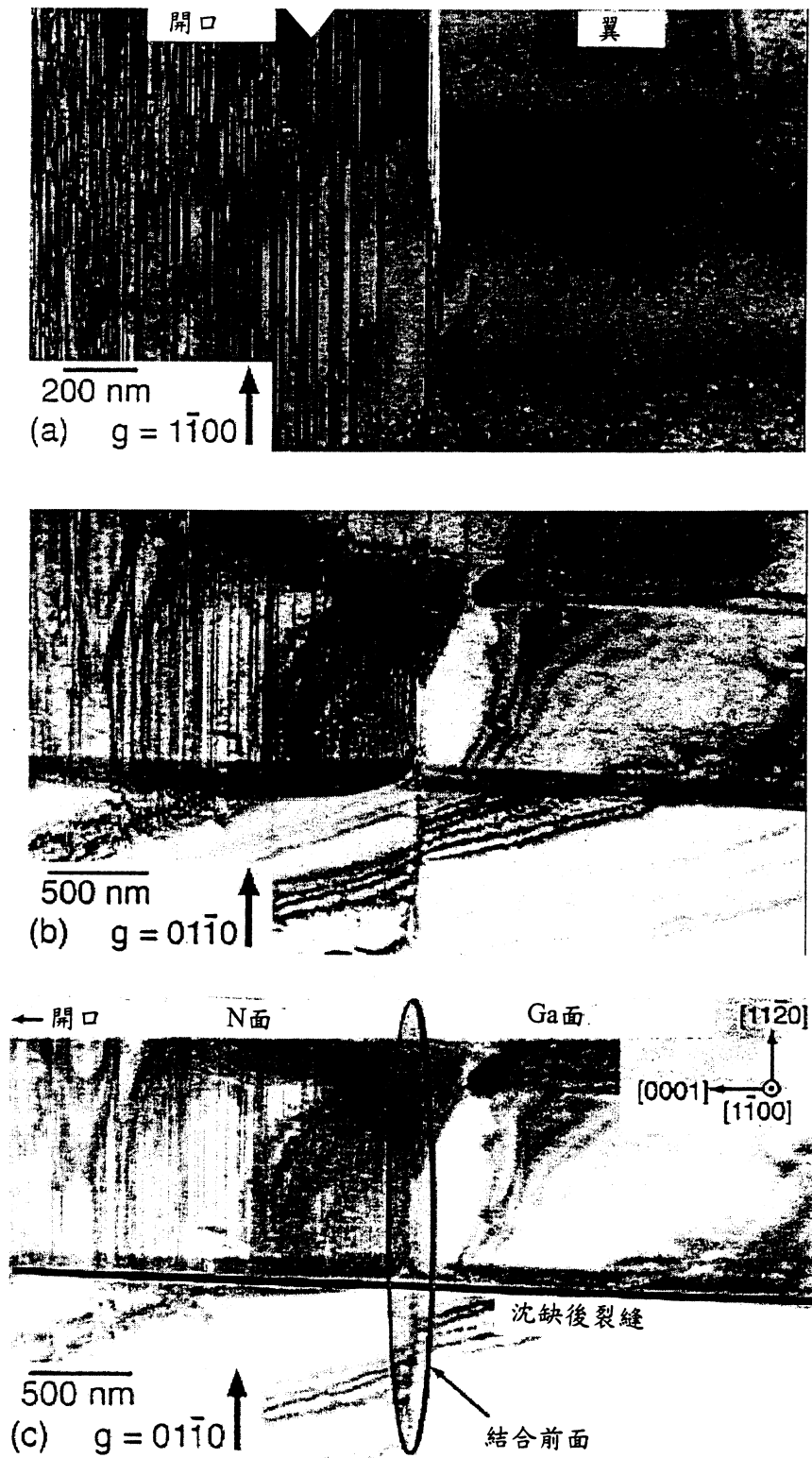


圖 6

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- | | |
|-----|---|
| 200 | 在藍寶石基板上沉積 SiO_2 |
| 202 | 形成光阻層之圖案 |
| 204 | 蝕刻暴露之 SiO_2 |
| 206 | 移除光阻 |
| 208 | 清潔晶圓 |
| 210 | 將基板負載至反應器中 |
| 212 | 清空並再充滿反應器 |
| 214 | 加熱反應器 |
| 216 | 加無水氫 |
| 218 | 降低反應器壓力 |
| 220 | 開始 HCl 流至 Ga 源 |
| 222 | 使用包括 H_2 之輸送氣體輸送 GaCl |
| 224 | 中斷氣流並冷卻基板 |

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)