

發明專利說明書

200522187

(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：93123946

※申請日期：93.8.10、

※IPC 分類：

H01L 51/50K
B08B 3/08

一、發明名稱：(中文/英文)

氮化鎵系半導體基板與氮化鎵系半導體基板之製造方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商住友電氣工業股份有限公司
SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.

代表人：(中文/英文)

松本 正義
MATSUMOTO, MASAYOSHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪市中心區北濱四丁目5番33號
5-33, KITAHAMA 4-CHOME, CHUO-KU, OSAKA-SHI, OSAKA
541-0041, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 中山 雅博
NAKAYAMA, MASAHIRO
2. 松本 直樹
MATSUMOTO, NAOKI

國 籍：(中文/英文)

1. 2. 均日本 JAPAN

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. 日本；2003年10月27日；特願2003-365867

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】

本發明係關於一種氮化鎵(GaN)半導體基板，或係關於一種於GaN基板上使GaN、InGaN、AlGaN薄膜磊晶成長之磊晶基板之蝕刻方法與藉由該方法所蝕刻之GaN基板。

【先前技術】

藍色發光元件一般為藉由以下方式所獲得之藍色LED元件：於藍寶石基板上使n型、p型GaN、InGaN等之薄膜磊晶成長從而製作pn接合，切削至n型GaN薄膜為止，於n型GaN上安裝n電極且於p區域安裝p電極從而設為發光元件單位，藉由切割切為各個晶片作為LED晶片，安裝於電晶體管座並將p電極、n電極以金屬線連接於插腳，藉由頂蓋覆蓋。其已有實績並得以廣泛使用。

藍寶石基板亦已確立製造方法且價格便宜，於供給方面亦無不穩定且亦有實績。但是，因藍寶石難以劈開從而無法依賴於自然劈開而切割為晶片。故而有必要藉由切割實施機械性切斷。因藍寶石係堅硬牢固之材料，故而切割之良率不太好。因藍寶石係絕緣體，故而無需於基板底部安裝電極而有必要於GaN薄膜上部安裝n電極。有必要進行兩次引線焊接。又，因僅n電極部分面積存有餘量，故而會產生如小型化中存有限制的問題。

因此，作為InGaN系藍色發光元件之基板，期待有GaN單晶基板。GaN即使加熱亦無法產生熔液，故而無法自液相實施結晶成長。因此，可使用於製作GaN薄膜時所用之氣

相成長法。其係供給氣相原料至底層基板上製作GaN等薄膜之HVPE法、MOCVD法以及MOC法等。

想辦法改良氣相成長法並製作轉位較少且較厚之GaN膜，去除底層基板製作GaN自立膜。因若於底層基板中使用藍寶石，則去除藍寶石之處理較為困難，故而本專利申請人使用(111)GaAs基板。GaAs底層基板可以王水蝕刻去除。

如此可製造GaN單晶，但是還未開發有用以藉由研磨或蝕刻等製成鏡面晶圓的技術。因此，現在處於無需研磨或蝕刻而直接使薄膜成長之階段。即使所謂GaN晶圓亦可藉由氣相成長於異種晶基板上生成者亦僅為露出C面((0001)面)表面之C面結晶而已。

即使所謂C面亦有兩個(0001)面與(000-1)面。其係顯露Ga之面與顯露N之面。該兩個面於物理性化學性上性質完全不同。Ga面為化學性惰性且幾乎不受藥品作用影響。物理性上亦極為堅固從而使用研磨粒研磨較為困難。N面於物理性化學性上相對較弱，從而存在有可研磨且可蝕刻的藥品。

GaN之蝕刻較為困難故而無法簡單進行。考慮到安裝電極流動電流或照射紫外線的各種辦法。即使如此，大多認為可蝕刻之面係N面，Ga面之蝕刻或研磨係非常困難。

但是，對於製成鏡面晶圓，研磨係不可或缺的。研磨自身亦較困難，但想盡辦法研磨時，藉由研磨會產生加工變質層。其係研磨之研磨粒或定盤成分侵入至表面從而異物進入表面而造成結晶構造亦較為散亂的部分。

無論如何亦必須去除由於研磨所進入之加工變質層。為此必須進行蝕刻。但是，GaN之蝕刻技術還未發明。使用化學藥品幾乎無法蝕刻GaN。加工變質層有相當程度之厚度。因此濕式蝕刻無法去除加工變質層。

L. H. Peng et al., "Deep ultraviolet enhanced wet chemical etching of gallium nitride", Appl. Phys. Lett., vol. 72, No. 8 (1998)中揭示有於GaN結晶中安裝白金電極，浸泡於 H_3PO_4 溶液或 KOH 溶液中，照射發出波長為254 nm紫外光線的水銀燈光線，施加電壓進行發光激勵蝕刻。其可稱為電性化學光學性蝕刻方法。其因未進行追試，故而存有實際上GaN可否以該方法實施濕式蝕刻的疑問。

暫且不提如此之疑問，該方法必須於GaN結晶上形成電極，若蝕刻結束則必須去除金屬電極。若不完全去除，則存有因金屬而造成GaN結晶受污染之可能性。如此花費工夫加之有受污染之可能性，且品質方面亦存有問題。因必須進行電極形成·電極去除，故而對於工業性量產係不適合之方法。

D. A. Stocker et al., "Crystallographic wet chemical etching of GaN", Appl. Phys. Lett., vol. 73, No. 18 (1998)中揭示有將GaN結晶基板浸泡於將乙二醇作為溶劑之 H_3PO_4 或 KOH 溶液中並加熱至 $90^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ 從而進行蝕刻。該蝕刻中存在有較強之面方位依賴性。於(0001)面幾乎無法蝕刻。 $\{10-13\}$ 、 $\{10-1-2\}$ 、 $\{10-10\}$ 以及 $\{10-1-1\}$ 容易蝕刻。因藉由氣相成長所獲得之GaN結晶表面係(0001)，若未經蝕刻而存有凹凸，則此處會

被蝕刻，因此面反而會凹凸不平而無法獲得平滑面。於該文獻中未有區別，但稱為幾乎無法蝕刻之面者係Ga面而非N面。

J. A. Bardwell et al., "Ultraviolet Photoenhanced wet etching of GaN in $K_2S_2O_8$ solution", J. Appl. Phys., vol. 89, No. 7 (2001)與上述L. H. Peng et al.之文獻不同，提出有無需於GaN結晶上形成電極而於KOH中添加 $K_2S_2O_8$ 作為氧化劑並照射紫外線，從而將GaN結晶表面實施濕式(wet)蝕刻之情形。由於紫外線照射產生硫酸鹽游離基、氫氧游離基，該等作為強力氧化劑發揮作用並形成鎵氧化物 Ga_2O_3 。其後，提倡有所謂藉由KOH溶解該鎵氧化物 Ga_2O_3 之機理。但是，因使用低壓水銀燈之紫外線，故而洗淨機構成構件亦必需耐紫外線的鐵氟龍(註冊商標：聚四氟乙烯)或SUS。因此存有成本高的困難點。即，因水銀燈發出之紫外線生成構成物質之元素的游離基，故而腐蝕金屬或絕緣物、塑膠而破爛不堪。不能使用一般的洗淨機。因此其係不適合量產之方法。

日本專利特開2001-322899提出有藉由研磨晶圓進行乾式蝕刻、濕式洗淨之處理，製造無刮痕或傷痕的表面平坦性優良之氮化鎵系半導體基板的技術。但是，無關於基板表面之金屬污染的敘述。其係將基板平坦化為目標，而未將減少基板表面污染為目的，故而與本發明之目的不同。

日本專利特開2002-43270揭示有若藉由有機溶劑洗淨，則碳氫化合物附著於表面，故而將有機溶劑保持為低於其沸點之溫度。藉由進行鹼性洗淨、酸性洗淨以及紫外線臭

氧洗淨之處理，去除附著於基板表面之碳氫化合物。其僅將去除碳氫化合物(烴)放在心上。但是，本發明係將由於金屬所造成之污染作為問題並自表面去除金屬為目的。

日本專利特開2003-249426提出有研磨並平坦化SiC基板且藉由GCIB濺鍍法，將表面雜質設為 10^{11}cm^{-2} (原子/ cm^2)以下的方法。但是，說明書中，無關於殘留雜質元素種類的敘述，亦未揭示有雜質濃度之評估方法。

【發明內容】

自立GaN結晶基板可藉由氣相成長而製造，但藉由研磨、蝕刻等處理表面並製成裝置製作用之鏡面晶圓的技術還未確立。

於本發明中，為去除由於研磨GaN所產生之加工變質層，確立鹵素電漿實施乾式蝕刻。本發明者重新發現有藉由乾式蝕刻可切削GaN表面的方法。其係藉由氯電漿從而實施反應性離子蝕刻(RIE)的方法。關於該方法如後所述。

可知有由於研磨所產生之加工變質層係可藉由乾式蝕刻去除之情形。但是，可知有為實施乾式蝕刻，金屬微粒子或金屬氧化物、金屬矽化物等之微粒子附著於表面從而成為新污染源之情形。如後所述，其係Si、Mn、Fe、Cr、Ni等金屬。其無法藉由乾式蝕刻去除。

因此，本發明決定於乾式蝕刻後進行藉由藥品之濕式蝕刻。其目的並非係藉由一般蝕刻去除加工變質層，而是去除由於乾式蝕刻所重新產生之金屬殘留物。以前已說明過沒有可蝕刻GaN表面之藥品，但該情形時無需蝕刻GaN本

身，而是目的在於除掉附著於表面之金屬，因此其已足夠。

但是，不僅如此還存有問題。

本專利申請人所製造之Ga₂N未具有一樣的Ga面、一樣的N面。本專利申請人為減少轉位密度，採用有一種方法，其將條紋狀之缺陷集合區域有意生成於結晶中，藉由使轉位集中於此處之方法，從而使Ga₂N結晶成長的方法(暫且稱為條紋成長方法)。可知有該條紋缺陷集合區域係反轉Ga₂N結晶軸之單晶部分的情形。因此，產生條紋部分係結晶軸倒立而非條紋部分係結晶軸正立之所謂複雜的結晶。因此，本專利申請人所製造之Ga₂N嚴格意義上並非單晶。

但是，若去除條紋部分則係單晶，因不使用條紋部分亦可，故而對於裝置製作沒有妨礙。雖是如此，但本專利申請人所製作之Ga₂N成為非條紋面為Ga面而條紋面為N面，成為Ga面與N面交替形成的複雜情形。

於研磨中Ga面與N面不同，且於蝕刻中Ga面與N面亦不同。即使進行濕式蝕刻，若使用於Ga面與N面上蝕刻速度顯著不同之藥品，則表面會成為凹凸不平。此處決定將速度或效果於Ga面與N面上不同的性質稱為選擇性。即，於濕式蝕刻中不能使用具有選擇性的藥品。

研磨中存有游離研磨粒法，其係於上下定盤之間夾住晶圓，注入包含游離研磨粒的研磨液並且將上下定盤向相反方向旋轉從而切削晶圓者。研磨粒係金剛石、SiC、二氧化矽等，但因Ga₂N硬度較高，故而使用金剛石研磨粒。即使金剛石研磨粒亦無法簡單切削。研磨粒之大小越大則研磨

速度越快。因此，決定將研磨粒尺寸逐漸縮小進行幾次研磨。

例如，使用有於鑄鐵製之圓板上貼有研磨布之定盤之情形為一般性研磨法，但GaN之情形時，因於表面含有刮痕，故而無需使用游離研磨粒法而是使用固定研磨粒法較好。固定研磨粒法係於金屬等之基材中以成為固定高度之方式，埋入有金剛石等之研磨粒者。設為固定高度係為實現同樣的研磨速度且無刮痕等。具體為，較好的是使用於Cu(銅)定盤中埋入有金剛石研磨粒的定盤從而研磨GaN基板。

僅氣相成長之GaN結晶表面粗糙且亦有翹曲。研磨之目的在於將表面平滑化。消除翹曲亦係目的之一，可藉由花費工夫之研磨減輕翹曲。因所謂消除翹曲之研磨並非本發明之目的，故而此處不再詳細敘述。作為定盤基材，除銅以外亦可有鐵、Sn等。為便於埋入研磨粒，需要柔軟材料。

研磨本身並非本發明之目的。藉由研磨之處理可獲得平滑表面，但存有反而重新產生加工變質層之問題。加工變質層之生成係存在於任何晶圓中，即使Si晶圓或GaAs晶圓之情形時亦存有加工變質層之問題。其可藉由濕式蝕刻去除從而不會存有問題。

GaN之情形時無法實施濕式蝕刻。雖有可腐蝕去除N面之藥品，但無有效腐蝕去除Ga面之藥品。但是，不去除加工變質層則無法成為實用性GaN晶圓從而無法使用於裝置形成用。無論如何亦要追求去除加工變質層之方法。

本發明之第一目的係提供一種平滑的Ga_N晶圓，其去除由於研磨所產生之加工變質層且於其上可製造裝置。

若Ga_N晶圓表面殘留有金屬且由於金屬原子受到污染，則製作裝置時磊晶成長結晶不完全，從而亦存有引起電流洩漏或pn接合之不完全暗電流等之不良並發光效率變低的可能性。因此，本發明之第二目的係提供一種Ga_N晶圓，其可具有於表面幾乎無附著之殘留金屬之良好表面。

本發明之第三目的係提供一種Ga_N晶圓，其即使係Ga面與N面交替露出之複合性晶圓，亦可以藉由面方位之不同而不會顯出凹凸之方式而形成。

本發明之第四目的係提供一種有效的蝕刻方法，其用以去除由於研磨所產生之加工變質層。

本發明之第五目的係提供一種濕式蝕刻方法，其即使對於具有Ga面與N面交替之複合性表面的Ga_N晶圓，亦可藉由面方位不會產生凹凸。

本發明之第六目的係提供一種方法，其評估殘留於Ga_N基板表面之金屬種類或量。

【實施方式】

本發明係於Ga_N表面實施使用鹵素電漿之乾式蝕刻與使用氟化酸+過氧化氫、硫酸+過氧化氫、氯化氫+過氧化氫、硝酸以及氯化氫+臭氧等水溶液之濕式蝕刻，製造具有平滑面且金屬污染較少的Ga_N鏡面晶圓。其係指藉由乾式蝕刻從而去除由於研磨所產生之加工變質層，並藉由濕式蝕刻從而去除由於乾式蝕刻所附著之金屬污染。

為去除非金屬之微小廢物而使用強鹼，為去除有機物而使用有機溶劑。其係與Si晶圓等之情形相同。

本發明者發現GaN之Ga面幾乎無法以化學藥品腐蝕，但藉由使用有鹵素電漿之反應性離子蝕刻(RIE)可有效削減表面之情形。

將氯、氟、溴、氯化氫、氟化氫等之鹵素氣體或鹵化氫氣體導入RIE室，形成真空(10^{-3} ~ 10 Pa)，於電極之間施加交流電力(100 W~1 kW)，或導入微波(200 W~2 kW)生成鹵素電漿。可知其係包含鹵素離子與鹵素游離基、富於反應性的氣體且可將N面與Ga面都均等蝕刻之情形。

實施例中利用使用有氯氣體之RIE，但即使其他鹵素、鹵化氫氣體亦可蝕刻GaN基板表面。加工變質層有時會達到相當厚度，以濕式蝕刻無法將其去除。但藉由乾式蝕刻，可去除相當厚度的加工變質層。

可解決加工變質層之問題，但因乾式蝕刻係於蝕刻室中散佈富於反應性之電漿而腐蝕基板者，故產生新的由金屬所造成之基板表面污染的問題。抗電漿室係不銹鋼製品，故隨著包含Fe、Ni、Cr、Al等金屬的電漿而切削壁面，抗電漿室成分之微粒包含於氣體中且下降附著於基板上。

又，因以電漿攻擊保持有基板之保持台表面，故而有時構成保持台之金屬附著於基板表面。該等元素引起新的金屬污染之問題。

若處於如此附著有金屬之狀態，則即使成為鏡面亦於其上磊晶成長之GaN、InGaN薄膜之晶格構造會散亂而結晶性

變差。因此，製作受光元件之情形時，暗電流增加且發光效率下降，雷射之情形時引起振盪臨限電流偏差的問題。為避免該問題則必須減少表面之殘留金屬。其靠乾式蝕刻是不可能的。必須使用濕式蝕刻。

亦有必要去除該等金屬以外之有機物污染。再者，亦存有起因於研磨劑等之 SiO_2 附著於基板表面之情形。因此，亦有必要去除氧化矽。

為除掉晶圓之有機物污染，可進行放入於有機溶劑中並施加超聲波之處理。作為有機溶劑，可使用例如異丙醇等。

眾所周知為除掉氧化矽(SiO_2)，氫氟酸(HF)較為合適。問題係除此以外的金屬(Fe、Cr、Ni、Mn...)。因附著於表面，故而以某厚度去除表面本身，則亦可去除該等金屬。

如上重複敘述，還未發現有可將GaN之Ga面單獨有效腐蝕之藥品。但是，去除僅附著於Ga面、N面之金屬與去除GaN本身之一部分的難度不同。金屬以單體、氧化物或矽化物之形態附著於表面，但可以現有藥品去除金屬。沖洗該等金屬的每個粒子，或溶解金屬後沖洗亦可。

因可除掉污染物，故而其亦可稱為「洗淨」。但是，如後所述因使用強力酸或強鹼實施洗淨，故而其還是稱為「濕式蝕刻」更為恰當。因此，以後決定將乾式蝕刻後之處理稱為濕式蝕刻，將構成其之各步驟稱為洗淨。

此處存有問題。本發明者所製造之C面GaN晶圓不是一般意義上之單晶。於底層基板上將成為 SiO_2 等之缺陷形成種晶的被覆形成為條紋狀(或點狀(島狀))從而實施GaN結晶

成長。種晶上產生缺陷集合區域並迅速地集中轉位，將轉位集結至狹小的缺陷集合區域內部。因此，其外部成為低轉位高品質單晶。

起初不十分瞭解缺陷集合區域係怎樣的結晶構造，但現在可知缺陷集合區域好像是反轉結晶軸之單晶之情形。因此，以本專利申請人之方法使C面結晶成長時，表面之大部分為(0001)Ga面，但種晶所在部分中心之缺陷集合區域為(000-1)N面。即，其並非單晶而是混存Ga面與N面之結晶。

因將其實施濕式蝕刻，故而不希望使用於Ga面與N面上侵蝕速度(蝕刻速度)存有較大差異的藥品。因為反而會在表面造成凹凸不平。將於Ga面與N面上蝕刻速度不同的性質稱為選擇性，如此敘述。若使用該用語，則不能使用選擇性較高之藥品。濕式蝕刻之目的並非在於侵蝕GaN結晶表面，而是溶解去除表面殘留金屬，故而即使缺乏腐蝕Ga面之能力亦不會有妨礙。如此，較好的是Ga面之蝕刻速度 S_{Ga} 與N面之蝕刻速度 S_N 儘量相近。理想化的是

$$S_{Ga}=S_N \quad (1)$$

其說明無選擇性之情形。即使兩邊為0亦無妨礙。因此，不如應該說較好的是不腐蝕N面。至今為止作為GaN濕式蝕刻材料之特性，其係與所期待者正好相反者。

作為至今為止之濕式蝕刻之特性，總之可較強腐蝕GaN一部分之情形係重要要件，故而可發現有較強腐蝕N面者，其係作為GaN用之蝕刻劑而受到推薦。但是，其大多係選擇性較強者，故而並非本發明中所需要者。具有選擇性係指

$$S_{Ga} \neq S_N \quad (2)$$

其差值越大則選擇性越強。關於各種酸或鹼，調查pH值、選擇性、GaN腐蝕性、氣味從而調查何種藥液較為合適。pH值係指限定進行該藥液試驗者之濃度範圍者，並非該藥液之特性。其亦可係莫耳濃度，但因莫耳濃度與pH值於各種藥品中僅存有一種關係，故此處決定選取共通性，藉由pH值表示濃度。

此處表示的是其pH值中之特性，故而pH值處於酸性側之酸或處於鹼性側之鹼，其腐蝕性更高，係同樣適合的材料。所謂選擇性係指如前所述之Ga面與N面之腐蝕速度無差值時可認為無選擇性，N面之腐蝕速度顯著快於Ga面時則認為選擇性較高(無相反之情形)。

腐蝕性於Ga面與N面中不同。但是，不同程度因於選擇性中有所敘述，故此處所謂腐蝕性係指Ga面之腐蝕性。氣味與腐蝕作用沒有關係，但若氣味較強則會惡化作業環境。因欲要量產晶圓，故而盡可能使用無氣味之藥品進行作業。因此，氣味亦成為重要因素。

表 1

藥液之pH值、選擇性、腐蝕性、氣味

藥液	pH值	選擇性	腐蝕性	氣味
KOH	10~12	強	無	無
NH ₄ OH	10~12	弱	弱	強
H ₂ O ₂	3~4	無	弱	無
H ₃ PO ₄	1	強	強	無
HF	1~3	無	弱	無
HNO ₃	1	無	強	無
H ₂ SO ₄	1	無	強	無
HCl	1	無	強	強

氫氧化鉀KOH因選擇性較強，故而作為本發明濕式蝕刻之藥劑係不合適的。可腐蝕N面，但不能腐蝕Ga面。氫氧化銨 NH_4OH 雖選擇性較弱，但無法腐蝕Ga。並且氣味亦較強故而不合適。過氧化氫水 H_2O_2 雖作為酸之作用較弱但具有氧化力。無選擇性。腐蝕性較弱。因無氣味故而滿足除腐蝕性以外之條件。因此，若其與具有腐蝕性之其他藥劑一起使用，則可成為合適的蝕刻劑。

磷酸 H_3PO_4 係於上述文獻中作為Ga₂N之新發現之蝕刻劑得以介紹者，但因選擇性較強故而不適於本發明之蝕刻劑。氟化氫HF無選擇性且腐蝕性較弱。無氣味。因此，若與其他具有腐蝕性之材料組合使用，則可成為本發明所要求之蝕刻劑。

硝酸 HNO_3 無選擇性。腐蝕性較強。無氣味。具備作為本發明蝕刻劑之條件。此處進行試驗的是 $\text{pH}=1$ 高濃度的 HNO_3 ，但亦可使用更高濃度 pH 值 ≤ 1 。硫酸 H_2SO_4 無選擇性。腐蝕性亦較強。無氣味。作為本發明蝕刻劑，具備較為適合的條件。

氯化氫HCl無選擇性亦具有腐蝕性，雖然較好，但因蒸氣上升且有氣味故而不能認為是最合適的。因會腐蝕SUS，故而亦會給機器帶來壞影響。但是，若從性能來看，其係可使用的蝕刻劑。

因濕式蝕刻之目的並非在於腐蝕Ga₂N，而是去除由於乾式蝕刻所附著之金屬(Fe、Cr、Mn、Zn、Ni、...)等，故而與腐蝕Ga₂N之腐蝕性相比，更期待有離子化金屬且溶解於

水溶液中的作用。即使所謂金屬，亦有很多種，故而對於藥品之耐性亦是各不相同。

預先無法預測附著金屬且有幾種金屬附著於晶圓表面，故而對於各個金屬說這說那都沒有多大意義。就通常金屬之溶解去除能力加以說明。其係可藉由氧化還原電位較高之處理實施評估。當然，若氧化還原電位較高，則將Ga作為Ga₂O₃去除的能力亦較大，故而去Ga之能力亦較強。

因此，測定各種藥液之氧化還原電位。因氧化還原電位會根據濃度產生變化，故而標記濃度。一定濃度中之氧化還原電位。將氧化還原電位之測定結果示於表2。

表 2

藥液之氧化還原電位

(V vs NHE(normal hydrogen electrode：標準氫電極))

藥液	電位(V)
DHF(0.5%)	0.83
HCl(10%)	0.90
H ₂ SO ₄ (10%)	0.92
O ₃ (10 ppm)/H ₂ O	1.22
DHF(0.5%)/H ₂ O ₂ (10%)	1.67
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ (4:1)120℃	1.85

DHF較常用於溶解玻璃，但因氧化還原電位為0.83 V較低，故而無法去除金屬粒子等。亦無法去除Zn或Cu。於10% HCl或H₂SO₄之液體中，仍然無法去除金屬。該等酸之單體中氧化力不足。因10 ppm臭氧O₃為1.22 V，故而氧化力較強，可將Ga作為Ga₂O₃，但無法去除Fe、Zn、Cu等。氟化

酸單獨使用時沒有太大效果，但與過氧化氫組合之 $\text{DHF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 係 1.67 V 氧化還原電位，亦可去除 Zn、Fe、Ni、Cu 等。於硫酸中以 4:1 之比例混合過氧化氫且加溫至 120°C 者，其氧化力亦較強係 1.85 V。

為溶解去除金屬、金屬氧化物以及金屬矽化物，有必要氧化還原電位為 1.2 V 以上。較好的是 1.5 V 以上者。表 2 者係一定濃度中之氧化還原電位，若增加濃度則電位亦會增大，若減少濃度則氧化還原電位亦會減少。可藉由濃度加減電位。因此，所謂氧化還原電位為 1.2 V 以上或 1.5 V 以上之情形係指規定藥劑、甚至其藥劑濃度者。

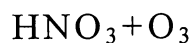
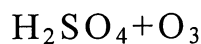
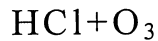
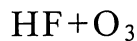
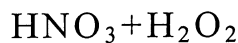
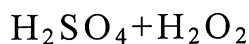
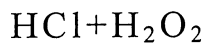
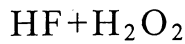
自表 1 可知：氟化酸 HF 無選擇性，但因腐蝕性較弱故而與過氧化氫 H_2O_2 組合者可增強腐蝕性。自表 2 可瞭解 $\text{DHF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 之組合係氧化還原電位亦較高之情形。因此， $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 係可期待之組合。

自表 1 可瞭解，硫酸 H_2SO_4 無選擇性且腐蝕性亦較強故而較好，但自表 2 可瞭解，因氧化還原電位較低故而去除金屬的能力稍微不足。若組合硫酸 H_2SO_4 與 H_2O_2 則可增強氧化力，故而成為於選擇性、Ga 腐蝕性、去除金屬性方面係有效者。

自表 1 可瞭解，硝酸 HNO_3 無選擇性且 Ga 腐蝕性亦較高故而較為合適。亦可單獨利用。進而添加有過氧化氫 H_2O_2 的 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 亦較為有用。

作為強酸之 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 中添加有臭氧 O_3 者亦較為有效。因為無選擇性且腐蝕性較大且氧化還原電位較高。

但是，因臭氧本來係氣體，故而存有無法充分溶解於水溶液中，即使溶解亦會散逸因而較難操作的缺點。因此，作為濕式蝕刻之藥劑較為有用者係



HNO_3 等。

該等係用以去除附著於表面之金屬份者。因此，選擇無選擇性(N面Ga面之)且腐蝕性較大，氧化還原電位較高者。

但是，非金屬且如各種廢物者亦可能附著於表面。其無法簡單以酸去除。因此，為去除廢物從而鹼成為必需品。其係氫氧化鉀KOH或氫氧化銨 NH_4OH 等。KOH具有選擇性，若於過於活性狀態下使用，則於Ga面與N面上顯出凹凸，故而應該選擇以下條件：降低溶液溫度且縮短時間，去除附著廢物，但不腐蝕Ga面。為去除非金屬之微粒子廢物，亦可使用 NH_4OH 。其因選擇性較弱且腐蝕性亦較弱故而較好，但因有氣味故而有必要想辦法避免洩漏。

為去除有機物可使用有機溶劑(例如異丙醇)，其與Si晶圓等之情形相同。

如後所述，有必要表面之微粒密度為 10×10^{11} 原子/cm²以下。進而更好的是 5×10^{11} 原子/cm²以下。

為達到如此之位準，有必要於上述藥劑之組合中使用氧化還原電位為1.2 V以上者。更好的是1.5 V以上。

GaN自立單晶晶圓可藉由氣相成長法最終獲得透明晶圓。現階段之狀況如下：於晶圓面上未實施任何加工，於其上可藉由MOCVD法、MBE法等，使GaN、InGaN、Al GaN等之薄膜磊晶成長。研磨、蝕刻、拋光等技術還未齊備。本發明係關於一種蝕刻者。由於前階段之研磨而造成重新產生加工變質層，為去除該加工變質層故而蝕刻係必要的。GaN之Ga面係於化學性上較為堅固，故而藉由化學藥品幾乎無法腐蝕。

因此，本發明係藉由使用有鹵素電漿之乾式蝕刻(RIE法)，去除GaN晶圓表面的加工變質層。若進行乾式蝕刻，則金屬粒子、金屬氧化物以及金屬矽化物重新附著於表面。因本專利申請人所製作之GaN成為所謂N面與Ga面交錯之複雜構造，故而於Ga面與N面上腐蝕速度不同(有選擇性)者係不適合的。

因此，使用無選擇性並且可去除金屬者，且氧化還原電位較高的藥劑。若如此則亦可乾淨地去除金屬微粒子。若如此則亦可獲得表面平滑平坦且無加工變質層及表面清淨的GaN晶圓。

根據該發明所製造之GaN單晶晶圓作為藍色發光元件之基板係極為有用的。將InGaN、GaN薄膜疊層於藍寶石基板

上的藍色LED、藍色LD已投入市場且廣為利用。藍寶石基板價格便宜且有實績，供給亦較為穩定。但是，藍寶石因難以劈開，故而無法藉由自然劈開將晶片分割。因藉由切割切開，故而費時費力且良率較低。

半導體雷射(LD)之情形時，必須藉由研磨將共振器部分成為平滑鏡面。若係GaN基板則可劈開，其容易實施晶片分離且可簡單形成LD之共振器鏡面。並且因藍寶石與InGaN、GaN之晶格常數不同，故而內部應力仍然較大且缺陷密度變大。LD之情形時，因流出高密度電流，故而存有缺陷擴大造成劣化的可能性。

如此，GaN基板具有超過藍寶石基板的優勢。因GaN基板還未進行到可實用化之地步，故而雖成本較高但隨著技術進步且喚起需要則成本亦會下降。

(實施例)

本發明之目的在於：為將GaN基板作為用以製作裝置的起始晶圓，去除由於研磨所產生之加工變質層從而平坦化表面。去除加工變質層與平坦化可藉由乾式蝕刻進行。但是，金屬粒子等由於乾式蝕刻重新附著於表面，故而僅實施乾式蝕刻是不夠的。其後，為去除金屬微粒子污染從而進行濕式蝕刻。即使係所謂濕式蝕刻，亦必須是可除掉金屬者。使用各種蝕刻液進行濕式蝕刻。以下表示濕式蝕刻步驟不同之五種實驗例。

[實驗例1(濕式蝕刻僅係有機溶劑洗淨)]

組合乾式蝕刻與濕式洗淨從而處理GaN基板。作為被處

理物之 GaN 基板係直徑 50 mmφ、400 μm 厚度者。

A. 乾式蝕刻

蝕刻室包含蝕刻氣體導入口、氣體排出口，其構造為使用真空排氣裝置可進入真空，對向設置有上部電極與下部電極，高頻電力可自天線導入至室內。於預先減壓至 10^{-4} Pa 以下之蝕刻室內負載 GaN 基板。於蝕刻室內導入氯 (Cl_2) 氣體作為蝕刻氣體，將室內壓力控制為 0.2 Pa。於上部電極、下部電極中分別施加高頻電力從而使電漿產生。根據表 3 之條件，進行去除由於氯電漿所造成之基板損害的處理。

表 3

實驗例 1 之乾式蝕刻條件

天線輸出	800 W
偏壓輸出	500 W
蝕刻氣體	氯
蝕刻壓力	0.2 Pa
蝕刻時間	150 秒

B. 濕式洗淨(僅有機洗淨)

B1. 有機洗淨：於加溫至 50°C 之水浴槽中放入添加有異丙醇之石英燒杯，將 GaN 基板浸泡於異丙醇內進行 5 分鐘洗淨。將相同之 5 分鐘洗淨再重複一次 (5 分鐘 $\times$ 2)。其後，取出 GaN 基板，於異丙醇蒸氣槽 (82°C) 中使其乾燥。

[實驗例 2(濕式蝕刻係有機溶劑洗淨+鹼性洗淨)]

組合乾式蝕刻與濕式洗淨從而處理 GaN 基板 (50 mmφ、400 μm 厚度)。濕式洗淨係藉由有機溶劑之洗淨與藉由鹼之洗淨。即，於實驗例 1 中追加有鹼性洗淨。但是，因無法以

鹼性洗淨直接完成，故而最後再次進行有機洗淨。

A. 乾式蝕刻

乾式蝕刻之條件與實驗例1(表3)相同。

於預先減壓至 10^{-4} Pa以下之蝕刻室內收納GaN基板並導入氯(Cl_2)氣體作為蝕刻氣體，將室內壓力設為0.2 Pa，於上部電極、下部電極中分別施加高頻電力使電漿產生從而乾式蝕刻GaN基板表面。

B. 濕式洗淨(有機洗淨與鹼性洗淨)

B1. 有機洗淨：於加溫至 50°C 之水浴槽中放入添加有異丙醇之石英燒杯，將GaN基板浸泡於異丙醇中進行5分鐘洗淨。將相同之5分鐘洗淨再重複一次(5分鐘 $\times 2$)。其後，取出GaN基板，於異丙醇蒸氣槽(82°C)中使其乾燥。

B2. 鹼性洗淨：於加溫至 45°C 且調整為 $\text{pH}=11\sim 12$ 之KOH水溶液中浸泡GaN結晶基板。間接照射頻率為990 kHz之超聲波。循環過濾洗淨液後進行3分鐘洗淨。將該GaN基板以超純水溢流沖洗。

超聲波洗淨係於洗淨液中供給超聲波振盪引起空蝕從而剝離附著於表面之粒子者。最初使用有1 kHz等之低頻，但逐漸開始使用頻率較高者。一般認為頻率較高者可除掉微細廢物。此處，使用有大致1 MHz高振盪之超聲波振盪。其係因為作為對象之金屬粒子大多係微細者。

B3. 有機洗淨：與最初之有機洗淨相同。於 50°C 之水浴槽中放入添加有異丙醇之燒杯，將GaN基板放入洗淨液中進行兩次5分鐘洗淨。其後，取出GaN基板，於異丙醇蒸氣

槽中以82℃使其乾燥。

[實驗例3(濕式蝕刻係有機溶劑洗淨+酸性洗淨+鹼性洗淨)]

組合乾式蝕刻與濕式洗淨從而處理GaN基板(50 mmφ、400 μm厚度)。濕式洗淨係組合有機洗淨與酸性洗淨、鹼性洗淨者。即，於實驗例2中追加有酸(HF)性洗淨。但是，因無法以鹼性洗淨直接完成，故而最後再次進行有機洗淨。

A. 乾式蝕刻

乾式蝕刻之條件與實驗例1(表3)相同。

於預先減壓至 10^{-4} Pa以下之蝕刻室內收納GaN基板並導入氯(Cl_2)氣體作為蝕刻氣體，將室內壓力設為0.2 Pa，於上部電極、下部電極中分別施加高頻電力使電漿產生從而乾式蝕刻GaN基板表面。

B. 濕式洗淨(有機洗淨、酸性洗淨與鹼性洗淨)

濕式洗淨係於實驗例2中追加有酸性洗淨(氟化酸HF)者。有機洗淨、鹼性洗淨的條件係與實驗例2相同者。

B1. 有機洗淨：於加溫至50℃之水浴槽中放入添加有異丙醇之石英燒杯，將GaN基板浸泡於異丙醇中進行5分鐘洗淨。將相同之5分鐘洗淨再重複一次(5分鐘×2)。其後，取出GaN基板，於異丙醇蒸氣槽(82℃)中使其乾燥。

B2. 酸性洗淨：將GaN基板於放入鐵氟龍(註冊商標：聚四氟乙烯)容器中之常溫下pH=2~3之DHF水溶液中浸泡5分鐘。將相同洗淨重複兩次(5分鐘×2次)。其後，以超純水實施溢流沖洗。

B3. 鹼性洗淨：於加溫至45℃且調整為pH=11~12之KOH

水溶液中浸泡 GaN 結晶基板。間接照射頻率為 990 kHz 之超聲波。循環過濾洗淨液後進行 3 分鐘洗淨。將該 GaN 基板以超純水實施溢流沖洗。

B4. 有機洗淨：與最初之有機洗淨相同。於 50℃ 水浴槽中放入添加有異丙醇之燒杯，將 GaN 基板放入洗淨液後進行兩次 5 分鐘洗淨。其後，取出 GaN 基板，於異丙醇蒸氣槽中以 82℃ 使其乾燥。

[實驗例 4(濕式蝕刻係有機溶劑洗淨+酸性洗淨+鹼性洗淨)]

組合乾式蝕刻與濕式洗淨從而處理 GaN 基板 (50 mmφ、400 μm 厚度)。濕式洗淨係組合有有機洗淨與酸性洗淨、鹼性洗淨者。係於酸種類與實驗例 3 稍微不同之氟化酸 (HF) 中添加過氧化氫水 (H₂O₂) 者。添加 H₂O₂ 係為進一步提高氧化性。其後，以氫氧化銨水溶液 (NH₄OH) 進行鹼性洗淨。因無法以鹼性洗淨直接完成，故而最後再次進行有機洗淨。與實驗例 3 不同點係酸性洗淨液為 HF+H₂O₂ 方面，與鹼性洗淨液不是 KOH 而是 NH₄OH 方面。

A. 乾式蝕刻

乾式蝕刻之條件與實驗例 1(表 3) 相同。

於預先減壓至 10⁻⁴ Pa 以下之蝕刻室內收納 GaN 基板並導入氯 (Cl₂) 氣體作為蝕刻氣體，將室內壓力設為 0.2 Pa，於上部電極、下部電極中分別施加高頻電力使電漿產生從而乾式蝕刻 GaN 基板表面。

B. 濕式洗淨(有機洗淨、酸性洗淨與鹼性洗淨)

濕式洗淨係於實驗例 3 之酸性洗淨中追加有過氧化氫

(H_2O_2)者。有機洗淨之條件係與實驗例1、2、3相同者。

B1. 有機洗淨：於加溫至 50°C 之水浴槽中放入添加有異丙醇之石英燒杯，將Ga N 基板浸泡於異丙醇中進行5分鐘洗淨。將相同之5分鐘洗淨再重複一次(5分鐘 $\times$ 2)。其後，取出Ga N 基板，於異丙醇蒸氣槽(82°C)中使其乾燥。

B2. 酸性洗淨：將Ga N 基板於放入鐵氟龍(註冊商標：聚四氟乙烯)容器中之常溫下 $\text{pH}=2\sim 3$ 之1% $\text{HF}+7\%\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液中浸泡5分鐘。將相同洗淨重複兩次(5分鐘 $\times$ 2次)。其後，以超純水實施溢流沖洗。

B3. 鹼性洗淨：於加溫至 45°C 且調整為 $\text{pH}=11\sim 12$ 之 NH_4OH 水溶液中浸泡Ga N 結晶基板。間接照射頻率為990 kHz之超聲波。循環過濾洗淨液後進行3分鐘洗淨。將該Ga N 基板以超純水實施溢流沖洗。

B4. 有機洗淨：與最初之有機洗淨相同。於 50°C 水浴槽中放入添加有異丙醇之燒杯，將Ga N 基板放入洗淨液後進行兩次5分鐘洗淨。其後，取出Ga N 基板，於異丙醇蒸氣槽中以 82°C 使其乾燥。

[實驗例5(濕式蝕刻係有機溶劑洗淨+兩個階段酸性洗淨+鹼性洗淨)]

組合乾式蝕刻與濕式洗淨從而處理Ga N 基板(50 mm ϕ 、400 μm 厚度)。濕式洗淨係組合有有機洗淨與兩階段酸性洗淨、鹼性洗淨者。作為酸性洗淨，添加於藉由 $\text{HF}+\text{H}_2\text{O}_2$ 所實施之酸性洗淨中，並追加有藉由硫酸(H_2SO_4)所實施之酸性洗淨。硫酸洗淨之追加係與實驗例4不同。追加硫酸洗淨

係因為預料到藉由使用氧化力較強之酸可進一步乾淨地去除金屬附著物。

其後，以氫氧化銨水溶液(NH_4OH)進行鹼性洗淨。因無法以鹼性洗淨直接完成，故而最後再次進行有機洗淨。

A. 乾式蝕刻

乾式蝕刻之條件與實驗例1(表3)相同。

於預先減壓至 10^{-4} Pa以下之蝕刻室內收納GaN基板並導入氯(Cl_2)氣體作為蝕刻氣體，將室內壓力設為0.2 Pa，於上部電極、下部電極中分別施加高頻電力使電漿產生從而乾式蝕刻GaN基板表面。

B. 濕式洗淨(有機洗淨、兩階段酸性洗淨與鹼性洗淨)

濕式洗淨係於實驗例4中追加有藉由硫酸所進行之酸性洗淨(H_2SO_4)者。有機洗淨、鹼性洗淨之條件係與實驗例4相同者。

B1. 有機洗淨：於加溫至 50°C 之水浴槽中放入添加有異丙醇之石英燒杯，將GaN基板浸泡於異丙醇中進行5分鐘洗淨。將相同之5分鐘洗淨再重複一次(5分鐘 $\times$ 2)。其後，取出GaN基板，於異丙醇蒸氣槽(82°C)中使其乾燥。

B2. 第一階段酸性洗淨：將GaN基板於放入鐵氟龍(註冊商標：聚四氟乙烯)容器中之常溫下 $\text{pH}=2\sim3$ 之1% $\text{HF}+7\%$ H_2O_2 水溶液中浸泡5分鐘。將相同洗淨重複兩次(5分鐘 $\times$ 2次)。其後，以超純水實施溢流沖洗。

B3. 第二階段酸性洗淨...將硫酸 H_2SO_4 ：過氧化氫水 $\text{H}_2\text{O}_2=4:1$ (體積比)之水溶液($\text{pH}=2\sim3$)加溫至 90°C 實施循環

過濾並且將 GaN 基板浸泡 30 分鐘。

B3. 鹼性洗淨：於加溫至 45℃ 且調整為 pH=11~12 之 NH_4OH 水溶液中浸泡 GaN 結晶基板。間接照射頻率為 990 kHz 之超聲波。循環過濾洗淨液後進行 3 分鐘洗淨。將該 GaN 基板以超純水實施溢流沖洗。

B4. 有機洗淨：於 50℃ 水浴槽中放入添加有異丙醇之燒杯，將 GaN 基板放入洗淨液後進行兩次 5 分鐘洗淨。其後，取出 GaN 基板，於異丙醇蒸氣槽中以 82℃ 使其乾燥。

表 4

實驗例1	實驗例2	實驗例3	實驗例4	實驗例5
乾式蝕刻	乾式蝕刻	乾式蝕刻	乾式蝕刻	乾式蝕刻
有機洗淨	有機洗淨	有機洗淨	有機洗淨	有機洗淨
	KOH洗淨	DHF洗淨	HF+H ₂ O ₂	HF+H ₂ O ₂
	有機洗淨	KOH洗淨	NH ₄ OH	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂
		有機洗淨	有機洗淨	NH ₄ OH
				有機洗淨

[蝕刻·洗淨方法之評估]

關於條件不同之上述實驗例，評估晶圓表面之殘留金屬及微粒數。為測定附著於晶圓表面之金屬種類、量從而使用全反射螢光 X 線分析法 (TXRF)。其係一種方法，該方法若於試料表面上以與表面形成微小傾斜角之方式照射白色 X 線 (包含各種連續波長之 X 線) 時則進行全反射，此時分析向上方發出之螢光 X 線從而求得存在於表面之原子種類與其量。

相對於表面之傾斜角為 5 毫弧度 (0.28 度) 以下 (即，入射角為 89.78 度以上) 之 X 線未照射至試料反而得以全反射。因 X

線包含各種波長者且X線與表面雜質之間相互作用從而出現內殼電子，故而藉由用以埋入其之電子遷移發射螢光X線。照射光線從而藉此發射出能量較低之光線，故而稱為螢光。其因係雜質之特性X線集合，故而若將螢光X線以波長劃分求得其量則可得知原子種類與量。因於試料表面大致平行地入射，故而來自試料母體原子之螢光X線係自至少形成存在於表面之雜質粒子的原子發射特性X線。因此產生全反射。因為若X線將原子之內殼電子激勵敲出則外殼電子落至其軌道，故而所謂特性X線即係此時所發射之X線。特性X線理所當然長於原先X線之波長，但已知其能量係兩個電子軌道能量之差，其係每個原子所固有者。預先求得特性X線之光譜。若可重合各種金屬特性X線光譜，供給測定有其和之螢光X線光譜，則其得出表面殘留金屬之種類與濃度。

因於表面進行全反射，故而可較好地遮蔽來自母體之信號。可獲得僅存在於表面之原子的資訊。又，亦存有稱為非破壞檢查之優點。存在於表面之原子即使較為微量亦可檢測出來。

此處，利用使用有鎢管球之X線源(波長=0.1 nm~1 nm)以傾斜角 0.05° 照射至試料表面。存在於表面之金屬量可藉由TXRF獲悉，此外藉由顯微鏡觀察從而計數附著於表面之微粒。微粒數以每 1 cm^2 之數量表示。微粒係固定大小以上之粒子數且包含該等金屬，但亦存在有金屬以外之微粒。對於裝置製作用之晶圓，殘留金屬較少並且微粒數較少之情

形亦較為重要。

表5係表示TXRF測定結果。存在於表面之金屬係Si、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn以及Al。

表 5

乾式蝕刻、濕式蝕刻後之Ga₂N基板表面上之金屬量

(10^{10} 原子/cm²)與微粒數(個/cm²)

	實驗例1	實驗例2	實驗例3	實驗例4	實驗例5
Si	2275.0	2174.0	174.0	58.0	
Cr	3.7	1.5		0.8	1.3
Mn	0.6	1.2	0.5		0.4
Fe	154.0	47.5	6.7	6.5	3.2
Ni	67.9	22.5	1.1	0.3	2.1
Cu	47.9	11.0	5.6	9.8	5.1
Zn	9.6	21.2	30.2	3.7	2.7
Al	267.0				
微粒數	1225.0	103.0	85.0	21.0	24.0

其係指於乾式蝕刻後之晶圓表面殘留有雜質金屬，僅藉由乾式蝕刻處理無法獲得乾淨表面之情形。

對於Fe、Cr、Ni如何進入之問題，其係因為乾式蝕刻室由不銹鋼構成，由於乾式蝕刻造成室壁脫落。成為金屬粉體四處飛散。其一部分之Fe、Cr、Ni亦可能係附著於Ga₂N基板之表面者。因蝕刻室之一部分中使用有鋁，故而鋁藉由氯實施乾式蝕刻後，其一部分污染晶圓表面。因此，Fe、Cr、Ni以及Al係來自室壁之原子。

可認為銅(Cu)並非來自室內而是研磨時進入者。使用於銅定盤中埋入有金剛石粒子者，研磨Ga₂N晶圓。可推測此時銅原子接觸至表面故而銅原子附著於晶圓表面上。鋅Zn如何附著於Ga₂N基板表面，其原因還未明瞭。

實驗例1~5之處理後，如表5所示，金屬元素存在於表面上，但因起始GaN基板並非相同者，故而不一定認為殘留元素量越少則藉由濕式蝕刻去除金屬之效果越大，以上情形自表5之結果可大體瞭解。

實驗例1係乾式蝕刻與濕式蝕刻之組合，但作為濕式蝕刻係僅進行藉由異丙醇之有機洗淨者。其中Si亦含有 2×10^{13} 原子/cm²，鐵亦含有 1×10^{12} 原子/cm²。鋁亦含有 2×10^{12} 原子/cm²左右。微粒數亦係1000個/cm²，數量相當多。

實驗例2作為濕式蝕刻使用有異丙醇與強鹼即氫氧化鉀KOH水溶液。KOH濃度由所謂pH=11~12之數值決定。藉此，亦可係更高濃度(pH值較大)。藉此，微粒數為約100個/cm²，減少至實驗例1之1/10。可瞭解鹼對於減少微粒者係有效之情形。進而，鋁可減少至無法檢測之程度(檢測界限以下)。可瞭解KOH洗淨對於去除鋁者係極為有效之情形。

又，鐵或Ni或Cu亦可藉由鹼性洗淨得以減少。鐵、Ni係自室壁濺出附著，蝕刻室之主要成分為鐵、Ni且表面附著量較多，故而減少鐵、Ni之附著較為重要。但是，Si為 2×10^{13} 原子/cm²左右，與實驗例1大致相同，故而以KOH洗淨無法簡單減少。有必要進一步減少Si、Fe、Ni。該等結果表示僅藉由有機溶劑與強鹼KOH所實施之洗淨是不夠的。

實驗例3係作為濕式蝕刻，進而追加有氟化酸(DHF)洗淨者。氟化酸濃度由所謂pH=2~3之數值規定。其係相當高之酸濃度。藉此，Si殘留濃度大幅度減少。因減少至實驗例1、2之約1/10故而效果顯著。Ni、Fe亦大幅度減少。鋁為檢測

界限以下。微粒亦會減少，但不會與實驗例2相比更加顯著減少。Cr減少至檢測界限以下。Mn於實驗例1、2、3中不太變化，本來就係微量則亦無妨礙。Zn以實驗例1、2、3之順序逐漸增加，但其係鹼或酸時均沒有太大效果。

實驗例4係作為濕式蝕刻，於氟化酸HF中追加過氧化氫 H_2O_2 以提高氧化力者。進而，代替KOH使用有 NH_4OH 作為鹼。其對於去除Si，具有更好的效果。與實驗例3相比較，Si減少至約1/3。若包含Si且金屬元素殘留量為 100×10^{10} 原子(at)/ cm^2 以下，則可充分清潔，作為裝置用基板係有用的。可瞭解Zn與實驗例2、3相比亦得以減少故而較為有效之情形。鋁為檢測界限以下。微粒數與實驗例2、3相比亦得以減少。

實驗例5除氟化酸與過氧化氫(H_2O_2)以外，亦進行有藉由硫酸(H_2SO_4)+ H_2O_2 所實施之洗淨。可推測硫酸本身就是氧化力較強之酸，但可以過氧化氫增強氧化力，故而對於去除金屬成分尤其有用。藉此，Si減少至檢測界限以下。係所謂稍微減少Fe、Cu、Zn等之程度。因並非相同之起始試料，故而無法以直接比較數字之方式立即判斷洗淨之效果。
[光致發光之測定]

對於用以製作發光元件裝置之GaN基板特性，應藉由以下步驟實施：於其上疊層InGaN、GaN等之磊晶層且製作pn接合，安裝電極且製作LD、LED從而調查其發光特性。但是，其必需裝置製造設備，因本發明者未具有如此之設備故而無法簡單實施。

因此，於GaN基板上疊層不摻雜GaN層 $2\text{ }\mu\text{m}$ ，進而疊層 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 之InGaN，調查InGaN層之光致發光(Photoluminescence)。

將產生 325 nm 紫外線之He-Cd雷射光線照射至試料，將自試料發出之光線(光致發光)強度藉由光電倍增管(Photomultiplier)檢測。無需分光從而測定光量之全體。因照射具有大於帶隙之能量的 325 nm 紫外線，故而InGaN價電子帶之電子激勵至傳導帶，其於返回至傳導帶時發出光線。其為光致發光，即使未形成pn接合亦可製作電子正孔對從而發光，因此可使用於調查薄膜性質特性之情形等中。

若InGaN薄膜為低缺陷密度且良好之結晶，則因雜質位準較少且非發光遷移亦較少，故而光致發光強度變強。形成於其上之InGaN為低缺陷密度高品質結晶之情形係指作為其底層之GaN基板表面平滑且無金屬污染因而良好之情形，其係指基板自身有用。當然，根據金屬種類，對於磊晶成長層所造成之影響應有差別，但對其還未明確。僅調查金屬污染量與光致發光，求得其關係。

因此，可藉由薄膜之光致發光從而評估基板表面品質。雖具有間接性，但可使用於基板表面品質之評估。其係與於基板上製作具有pn接合之LED、LD者有所不同，但作為基板之簡單評估係較為有用且可簡單實行者，故而於此處可使用。

表6與圖中表示其結果。圖之橫軸係GaN基板上之金屬原子密度($\times 10^{10}$ 原子/ cm^2)。縱軸係光致發光輸出時之任意刻度。若光致發光為3000以上，則其可作為發光元件基板利

用。其單位係 100×10^{10} 原子/cm²(= 10^{12} 原子/cm²)。其係臨界之污染金屬密度。本發明以 10^{12} 原子/cm²以下($\leq 10^{12}$ 原子/cm²)之金屬污染密度提供基板。

更加好的是光致發光為成為4000以上時 50×10^{10} 原子/cm²以下。

表 6

各實驗例之光致發光輸出

	光致發光輸出(任意單位)
實驗例1	1250
實驗例2	1420
實驗例3	2350
實驗例4	3330
實驗例5	5800

試將其與上述實驗例之金屬殘留密度相比較。添加有表面中之全金屬密度(Si、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn以及Al)者如下所述。

$$\text{實驗例 1} = 2825 \times 10^{10} \text{ 原子/cm}^2$$

$$\text{實驗例 2} = 2279 \times 10^{10} \text{ 原子/cm}^2$$

$$\text{實驗例 3} = 218 \times 10^{10} \text{ 原子/cm}^2$$

$$\text{實驗例 4} = 79 \times 10^{10} \text{ 原子/cm}^2$$

$$\text{實驗例 5} = 15 \times 10^{10} \text{ 原子/cm}^2$$

故而若金屬原子數為 100×10^{10} 原子/cm²以下，則實驗例4、5較適合。實驗例4使用HF+H₂O₂，實驗例5使用HF+H₂O₂與H₂SO₄+H₂O₂。

如上所述，其係藉由無選擇性、有腐蝕性、氧化還原電位為1.2 V以上之條件所選擇者，其優於較好去除殘留金屬

且將晶圓表面洗淨之作用。

[產業上之可利用性]

根據本發明，去除由於GaN研磨所產生之加工變質層，可獲得表面平坦平滑之晶圓，又，可提供一種GaN晶圓，其具有幾乎沒有附著於表面之殘留金屬的良好表面。使用本發明之晶圓所製作之發光元件具有較高發光效率。

【圖式簡單說明】

圖係表示測定GaN基板表面上之殘留金屬原子密度($\times 10^{10}$ 原子/cm²)與光致發光之結果的曲線圖，該光致發光係於其基板上使2 μ m厚度之Ga_{0.99}N_{0.01}層與0.2 μ m厚度之In_{0.15}Ga_{0.85}N層磊晶成長，照射HeCd雷射之325 nm雷射光束從而自InGa_{0.85}N_{0.15}層產生者。橫軸係金屬原子密度，縱軸係光致發光強度(任意刻度)。較好的是刻度2.0以上之光致發光。其相當於金屬原子密度為 100×10^{10} 原子/cm²。

五、中文發明摘要：

若研磨氮化物半導體單晶晶圓，則會產生加工變質層。需要供去除加工變質層之蝕刻。但是，氮化物半導體在化學上為惰性，因而沒有適當的蝕刻劑。雖然提出將氫氧化鉀或磷酸作為Ga₂N之蝕刻劑，但腐蝕Ga面之能力較弱。

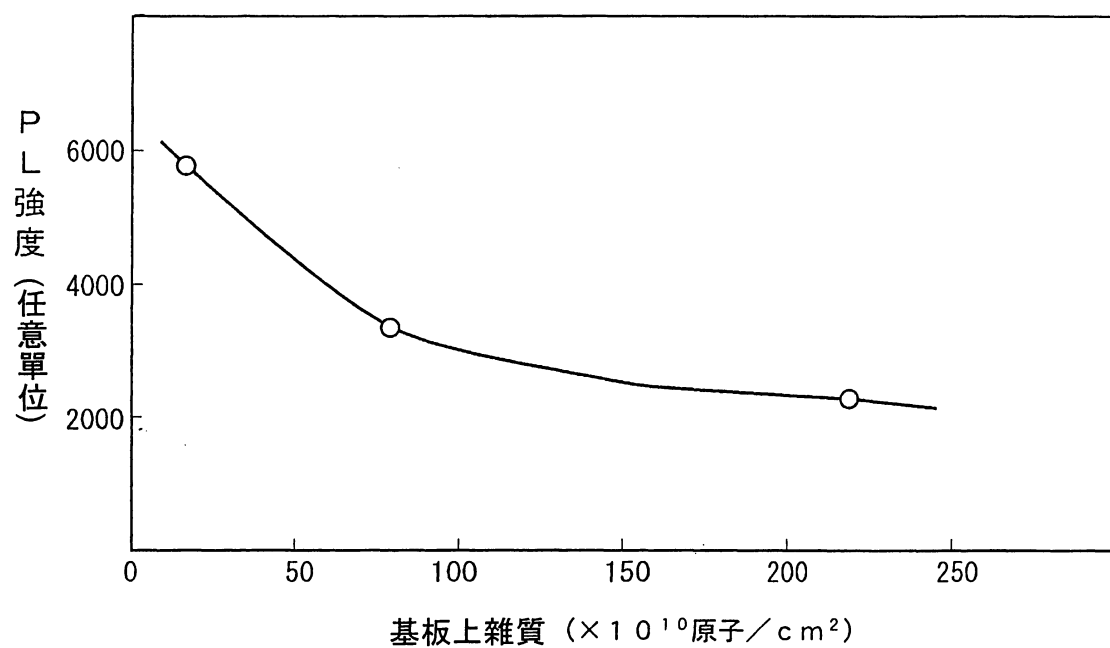
為去除加工變質層，進行使用鹵素電漿之乾式蝕刻。以鹵素電漿可亦削取Ga面。但是，藉由乾式蝕刻會重新產生由金屬粒子所造成之表面污染問題。因此將無選擇性而有腐蝕性且氧化還原電位為1.2 V以上之HF+H₂O₂、H₂SO₄+H₂O₂、HCl+H₂O₂、HNO₃等作為蝕刻劑進行濕式蝕刻。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種氮化鎵系半導體基板，其特徵在於：基板表面之金屬污染為 10×10^{11} 原子/cm²以下。
2. 一種氮化鎵系半導體基板，其特徵在於：基板表面之金屬污染為 5×10^{11} 原子/cm²以下。
3. 一種氮化鎵系半導體基板之製造方法，其特徵在於：為去除由研磨所產生之加工變質層，實施使用鹵素電漿之乾式蝕刻，進行利用就Ga面與N面無選擇性而有腐蝕性、氧化還原電位為1.2 V以上之蝕刻劑所實施的濕式蝕刻，去除由乾式蝕刻所產生之污染金屬。
4. 一種氮化鎵系半導體基板之製造方法，其特徵在於：藉由HF+H₂O₂、HCl+H₂O₂、H₂SO₄+H₂O₂、HNO₃+H₂O₂、HF+O₃、HCl+O₃、H₂SO₄+O₃、HNO₃、HNO₃+O₃中之任一種且氧化還原電位為1.2 V以上之蝕刻劑實施濕式蝕刻。
5. 如請求項3或4之氮化鎵系半導體基板之製造方法，其中於濕式蝕刻之前或之後，實施用以除掉由有機溶劑所產生之有機物的洗淨與用以除掉非金屬污染物的鹼劑洗淨。

十一、圖式：



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)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)