



(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 I602222 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：102130324

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 23 日

(51)Int. Cl. : H01L21/22 (2006.01)

H01L21/205 (2006.01)

(30)優先權：2012/08/24 美國

61/693,122

2013/02/28 美國

13/781,543

(71)申請人：希波特公司(美國) SIXPOINT MATERIALS, INC. (US)

美國

首爾半導體股份有限公司(南韓) SEOUL SEMICONDUCTOR CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：橋本忠朗 HASHIMOTO, TADAO (JP)；里特斯 艾德華 LETTS, EDWARD (US)；

霍夫 錫拉 HOFF, SIERRA (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201002880

CN 1426497A

US 2010/0001289A1

審查人員：黃鼎富

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：2 共 14 頁

(54)名稱

摻雜鉍之半絕緣第 III 族氮化物晶圓及其製造方法

A BISMUTH-DOPED SEMI-INSULATING GROUP III NITRIDE WAFER AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)摘要

本發明揭示一種摻雜鉍(Bi)之半絕緣 $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 晶圓($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$)。該半絕緣晶圓之電阻係數係 10^4ohm-cm 或更大。雖然很難獲得第 III 族氮化物之單晶錠，但氮熱法可生長位錯/晶界密度小於 10^5cm^{-2} 之第 III 族氮化物之高定向多或單晶錠。本發明亦揭示一種製造該半絕緣第 III 族氮化物塊晶及晶圓之方法。

The present invention discloses a semi-insulating wafer of $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) which is doped with bismuth (Bi). The semi-insulating wafer has the resistivity of 10^4ohm-cm or more. Although it is very difficult to obtain a single crystal ingot of group III nitride, the ammonothermal method can grow highly-oriented poly or single crystal ingot of group III nitride having the density of dislocations/grain boundaries less than 10^5cm^{-2} . The invention also disclose the method of fabricating the semi-insulating group III nitride bulk crystals and wafers.

指定代表圖：

符號簡單說明：
1 . . . 摻雜 Bi 之
GaN 塊晶

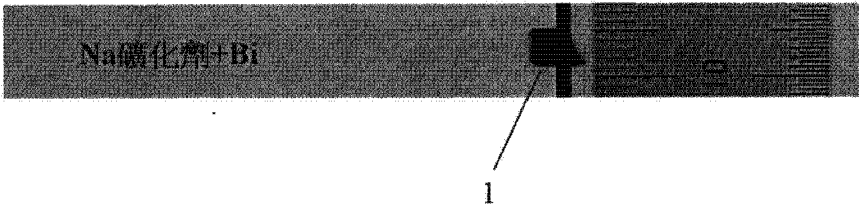


圖 2

發明摘要

※ 申請案號：102130324

※ 申請日：102. 8. 23

※ IPC 分類：H01L 21/22 (2006.01)

H01L 21/205 (2006.01)

【發明名稱】

摻雜鉍之半絕緣第III族氮化物晶圓及其製造方法

A BISMUTH-DOPED SEMI-INSULATING GROUP III NITRIDE
WAFER AND ITS PRODUCTION METHOD

【中文】

本發明揭示一種摻雜鉍(Bi)之半絕緣 $Ga_xAl_yIn_{1-x-y}N$ 晶圓($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$)。該半絕緣晶圓之電阻係數係 10^4 ohm-cm或更大。雖然很難獲得第III族氮化物之單晶錠，但氨熱法可生長位錯/晶界密度小於 10^5 cm^{-2} 之第III族氮化物之高定向多或單晶錠。本發明亦揭示一種製造該半絕緣第III族氮化物塊晶及晶圓之方法。

【英文】

The present invention discloses a semi-insulating wafer of $Ga_xAl_yIn_{1-x-y}N$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) which is doped with bismuth (Bi). The semi-insulating wafer has the resistivity of 10^4 ohm-cm or more. Although it is very difficult to obtain a single crystal ingot of group III nitride, the ammonothermal method can grow highly-oriented poly or single crystal ingot of group III nitride having the density of dislocations/grain boundaries less than 10^5 cm^{-2} . The invention also disclose the method of fabricating the semi-insulating group III nitride bulk crystals and wafers.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 2 ）圖

【本代表圖之符號簡單說明】：

1 摻雜Bi之GaN塊晶

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

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】

摻雜鉍之半絕緣第III族氮化物晶圓及其製造方法

A BISMUTH-DOPED SEMI-INSULATING GROUP III NITRIDE
WAFER AND ITS PRODUCTION METHOD

[相關申請案之交叉參考]

本申請案主張由Tadao Hashimoto、Edward Letts及Sierra Hoff於2012年8月24日申請之名為「BISMUTH-DOPED SEMI-INSULATING GROUP III NITRIDE WAFER AND ITS PRODUCTION METHOD」且代理案號係SIXPOI-013USPRV1之美國臨時專利申請案第61/693,122號之優先權，該申請案之全文係以引用方式併入本文中，就如同在下文中完全闡述一般。

本申請案係與以下美國專利申請案相關：

由Kenji Fujito、Tadao Hashimoto及Shuji Nakamura於2005年7月8日申請之名為「METHOD FOR GROWING GROUP III-NITRIDE CRYSTALS IN SUPERCRITICAL AMMONIA USING AN AUTOCLAVE」且代理案號係30794.0129-WO-01(2005-339-1)之PCT實用新型專利申請案第US2005/024239號；

由Tadao Hashimoto、Makoto Saito及Shuji Nakamura於2007年4月6日申請之名為「METHOD FOR GROWING LARGE SURFACE AREA GALLIUM NITRIDE CRYSTALS IN SUPERCRITICAL AMMONIA AND LARGE SURFACE AREA GALLIUM NITRIDE CRYSTALS」且代理案號係30794.179-US-U1(2006-204)之美國實用新型專利申請案第11/784,339號，該申請案根據35 U.S.C. Section 119(e)主張由Tadao

Hashimoto、Makoto Saito及Shuji Nakamura於2006年4月7日申請之名爲「METHOD FOR GROWING LARGE SURFACE AREA GALLIUM NITRIDE CRYSTALS IN SUPERCRITICAL AMMONIA AND LARGE SURFACE AREA GALLIUM NITRIDE CRYSTALS」且代理案號係30794.179-US-P1(2006-204)之美國臨時專利申請案第60/790,310號的權益；

由Tadao Hashimoto及Shuji Nakamura於2007年9月19日申請之名爲「GALLIUM NITRIDE BULK CRYSTALS AND THEIR GROWTH METHOD」且代理案號係30794.244-US-P1(2007-809-1)之美國實用新型專利申請案第60/973,662號；

由Tadao Hashimoto於2007年10月25日申請之名爲「METHOD FOR GROWING GROUP III-NITRIDE CRYSTALS IN A MIXTURE OF SUPERCRITICAL AMMONIA AND NITROGEN, AND GROUP III-NITRIDE CRYSTALS GROWN THEREBY」且代理案號係30794.253-US-U1(2007-774-2)之美國實用新型專利申請案第11/977,661號；

由Tadao Hashimoto、Edward Letts及Masanori Ikari於2008年2月25日申請之名爲「METHOD FOR PRODUCING GROUP III-NITRIDE WAFERS AND GROUP III-NITRIDE WAFERS」且代理案號係62158-30002.00之美國實用新型專利申請案第61/067,117號；

由Edward Letts、Tadao Hashimoto及Masanori Ikari於2008年6月4日申請之名爲「METHODS FOR PRODUCING IMPROVED CRYSTALLINITY GROUP III-NITRIDE CRYSTALS FROM INITIAL GROUP III-NITRIDE SEED BY AMMONOTHERMAL GROWTH」且代理案號係62158-30004.00之美國實用新型專利申請案第61/058,900號；

由Tadao Hashimoto、Edward Letts及Masanori Ikari於2008年6月4

日申請之名爲「HIGH-PRESSURE VESSEL FOR GROWING GROUP III NITRIDE CRYSTALS AND METHOD OF GROWING GROUP III NITRIDE CRYSTALS USING HIGH-PRESSURE VESSEL AND GROUP III NITRIDE CRYSTAL」且代理案號係62158-30005.00之美國實用新型專利申請案第61/058,910號；

由Tadao Hashimoto、Masanori Ikari及Edward Letts於2008年6月12日申請之名爲「METHOD FOR TESTING III-NITRIDE WAFERS AND III-NITRIDE WAFERS WITH TEST DATA」且代理案號係62158-30006.00之美國實用新型專利申請案第61/131,917號；

該等申請案之全文係以引用方式併入本文中，就如同在下文中完全闡述一般。

【技術領域】

本發明係關於一種用於各種裝置(包括電子裝置，例如電晶體)之半導體晶圓。更特定言之，本發明係關於一種由第III族氮化物組成的複合半導體晶圓。

【先前技術】

(注意：本專利申請案參考如藉由括號內之數字(例如[x])所指示之若干公開案及專利案。此等公開案及專利案之列表可見於標題爲「參考文獻」之部分中。)

氮化鎵(GaN)及其相關第III族氮化物合金係各種電子裝置(例如微波功率電晶體及日盲式光探測器)的重要材料。然而，大多數此等裝置係磊晶生長於異質基板(或晶圓)(例如藍寶石及碳化矽)上，因爲GaN晶圓與此等異質磊晶基板相比極爲昂貴。第III族氮化物的異質磊晶生長導致高度缺陷或甚至破裂的薄膜，從而阻礙獲得高端電子裝置(例如高功率微波電晶體)。

爲解決所有因異質磊晶而引起的基本問題，必須使用自塊狀第

III族氮化物晶錠切割的第III族氮化物晶圓。對於大多數裝置而言，Ga_{0.49}In_{0.51}N晶圓係有利，因為其相對容易控制該晶圓的傳導性且Ga_{0.49}In_{0.51}N晶圓將提供與裝置層之最小晶格/熱失配。然而，由於高熔點及在高溫下的高氮蒸氣壓，因此難以生長Ga_{0.49}In_{0.51}N晶錠。目前，大多數市售Ga_{0.49}In_{0.51}N晶圓係由稱為氮化物氣相磊晶法(HVPE)之方法製得。HVPE係氣相法，其難以將位錯密度減小至小於 10^5 cm^{-2} 。

為獲得位錯及/或晶界密度小於 10^5 cm^{-2} 之高品質Ga_{0.49}In_{0.51}N晶圓，已開發稱為氮熱生長之新穎方法[1-6]。最近，可藉由氮熱生長獲得位錯及/或晶界密度小於 10^5 cm^{-2} 之高品質Ga_{0.49}In_{0.51}N晶圓。然而，藉由該氮熱法生長獲得的Ga_{0.49}In_{0.51}N晶錠通常顯示n型傳導性，此係不利於高電子遷移率電晶體(HEMT)。由於高頻率操作，傳導基板導致該基板中之高電容損失。為提高電晶體的性能，對半絕緣晶圓存在極大需求。

【發明內容】

本發明揭示一種摻雜鉍(Bi)之半絕緣 $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 晶圓($0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq x+y \leq 1$)。該半絕緣晶圓之電阻係數係 10^4 ohm-cm 或更大。雖然很難獲得第III族氮化物之單晶錠，但氮熱法可生長位錯/晶界密度小於 10^5 cm^{-2} 之第III族氮化物之高定向多晶錠。

【圖式簡單說明】

現在參照圖式，其中相同的參考數字在全文中代表相應的部件：

圖1係製造摻雜Bi之半絕緣第III族氮化物晶圓之典型製程流程。

圖2係摻雜Bi之Ga_{0.49}In_{0.51}N塊晶之照片。

在該圖中，各數字代表如下：

1. 摻雜Bi之Ga_{0.49}In_{0.51}N塊晶

【實施方式】

概述

本發明之半絕緣基板提供適用於製造基於GaN之高頻率電晶體(例如高電子遷移率電晶體(HEMT))的性質。由於缺少第III族氮化物之單晶基板，因此已在所謂的異質磊晶基板(例如藍寶石、矽及碳化矽)上製造基於GaN之高頻率電晶體。由於該等異質磊晶基板之化學及物理性質與第III族氮化物不同，因此該裝置包含在該異質磊晶基板與裝置層之間的界面處產生的高密度位錯($10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)。該等位錯使裝置的性能及可靠性劣化，因此已開發由單晶第III族氮化物(例如GaN及AlN)組成之基板。目前，大多數市售GaN基板係利用氫化物氣相磊晶法(HVPE)製得，該方法難以將位錯密度減小至低於 10^5 cm^{-2} 。雖然HVPE-GaN基板之位錯密度比異質磊晶基板上的GaN薄膜低幾個數量級，但該位錯密度仍比電子學中之典型矽裝置高幾個數量級。為實現更高裝置性性能，需要低位錯密度。為獲得低於 10^5 cm^{-2} 的位錯密度，迄今為止已開發使用超臨界氨之氨熱生長法。目前，該氨熱法可製造位錯密度小於 10^5 cm^{-2} 的GaN晶圓。然而，該氨熱生長通常產生具有高含量電子之晶體，因此基板係n型或n+型。為將低缺陷氨熱晶圓用於電晶體應用，需要提高電阻係數。

本發明之技術描述

預期本發明之半絕緣基板係藉由氨熱生長使低位錯第III族基板之效益最大化。為獲得基於GaN的半絕緣基板，已提出摻雜過渡金屬[7]。然而，所揭示之方法係集中於HVPE上，且不適用於位錯密度低於 10^5 cm^{-2} 之高品質塊晶。為獲得低位錯第III族氮化物塊晶，必須使用塊體生長方法(例如氨熱法)。然而，過渡金屬的摻雜效率在氨熱生長中係低效。因此，吾人尋求一種可與氨熱法相容且將實現第III族氮化物基板的半絕緣特性的新穎摻雜劑。在吾人的研究中，發現Bi適於摻雜於氨熱生長中。

用於製備摻雜Bi之半絕緣第III族氮化物晶圓的典型製程流程呈

現於圖1。藉由使用氨熱法或其他塊體生長法(例如助熔劑法、高壓溶液生長)，生長摻雜Bi之第III族氮化物塊晶。該摻雜Bi之第III族氮化物塊晶應大至足以切割成晶圓。另外，該摻雜Bi之第III族氮化物塊晶應係位錯及/或晶界密度小於 10^5 cm^{-2} 之高定向多或單晶。藉由多線鋸將該摻雜Bi之第III族氮化物塊晶切割成晶圓，且然後藉由磨削、研磨及拋光加工該等晶圓。藉由使用塊體生長法(如氨熱法)，可達成小於 10^5 cm^{-2} 之位錯密度。在商業用途中，直徑大於1"且厚度大於200微米的基板係有利。將上方形成裝置層或結構之表面拋光至原子級。該拋光方法通常係由以金剛石工具磨削、以金剛石漿液研磨及以膠態矽石拋光所組成。最終晶圓可視需要具有保護層以使加工表面免受化學、物理及/或機械損傷。

實例1

使用多晶Ga₂N作為營養物、超臨界氨作為溶劑、鈉(相對於氨為4.5莫耳%)作為礦化劑及元素Bi(相對於營養物為6%)作為摻雜劑，藉由氨熱法生長Ga₂N塊晶。將元素Bi與礦化劑放置在一起。生長溫度係500至600°C且生長時間達到4天。於c-平面Ga₂N晶種上生長大於200微米厚的Ga₂N(圖2)。晶體尺寸係約10 mm²。藉由X射線繞射法對晶體品質進行特徵分析。002繞射的半高全寬(FWHM)係231 arcsec，且201繞射的FWHM係485 arcsec。雖然未測量其他平面(例如011、110、013、020、112、004、022、121、006)的繞射，但預期具有相似的FWHM數值。即使摻雜Bi，晶體品質亦未顯著退化。藉由雙探針法測量Ga₂N晶體之電阻係數。該等探針之間隔距離係2.5 mm，且外加電壓係10 V。電路中之電流係低於安培計之檢測極限(10微安)。由此實驗，吾人估算出電阻係數為10⁴ ohm-cm或更高。如圖2所示，晶體顏色係深棕色或黑色。顯然地，在可見光波長範圍內之光學吸收係數係高於10 cm⁻¹。雖然未測量此特定晶體的位錯密度，但根據X射線FWHM，吾

人估計位錯密度為約 10^5 cm^{-2} 或更小。

優點及改良

本發明提供位錯密度低於 10^5 cm^{-2} 之半絕緣第III族氮化物晶圓。Bi係藉由氨熱生長法生長半絕緣第III族氮化物塊晶的有效摻雜劑。即使大量摻雜Bi，晶體品質也不會顯著退化。預期由切割該摻雜Bi之第III族氮化物塊晶所製造的晶圓係適用於電子裝置(例如HEMT)。

可能的改變

雖然較佳實施例已描述GaN基板，但該基板可為各種組成之第III族氮化物合金，例如AlN、AlGaN、InN、InGaN或GaAlInN。

雖然較佳實施例已描述氨熱生長法作為塊體生長法，但亦可使用其他生長方法，例如高壓溶液生長法、助熔劑生長法、氮化物氣相磊晶法、物理氣相傳輸法或昇華生長法。

雖然較佳實施例已描述c-平面GaN，但亦可使用其他定向，例如a-面、m-面及各種半極性面。另外，該表面可自此等定向稍微誤切(偏離切割)。

雖然較佳實施例已描述金屬Bi作為摻雜劑，但可使用摻雜Bi之第III族氮化物(例如摻雜Bi之多晶GaN、摻雜Bi之非晶型GaN、摻雜鉍之單晶GaN)以更好地控制摻雜濃度。

雖然上文已論述摻雜Bi之第III族氮化物晶體，但其他元素(例如硫、硒、銻、錫或鉛或其任何組合)可作為代替用於半絕緣第III族氮化物晶體之鉍或與其組合的摻雜劑。

參考文獻

以下參考文獻係以引用的方式併入本文中：

[1] R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L. Sierzputowski, Y. Kanbara, 美國專利案第6,656,615號。

[2] R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L. Sierzputowski,

Y. Kanbara, 美國專利案第7,132,730號。

[3] R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L. Sierzputowski, Y. Kanbara, 美國專利案第7,160,388號。

[4] K. Fujito, T. Hashimoto, S. Nakamura, 國際專利申請案號 PCT/US2005/024239、WO07008198。

[5] T. Hashimoto, M. Saito, S. Nakamura, 國際專利申請案號 PCT/US2007/008743、WO07117689。另外參見US20070234946、2007年4月6日申請之美國申請案第11/784,339號。

[6] D' Eyelyn, 美國專利案第7,078,731號。

[7] Vaudo等人, 美國專利案第7,170,095號。

上述參考文獻各係以全文引用的方式併入本文中，就如同在文中完全闡述一般，且特定言之係關於所描述之使用氨熱法及使用此等氮化鎵基板之製造方法。

【符號說明】

1 摻雜Bi之Ga₂N塊晶

申請專利範圍

1. 一種包含 $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) 之半絕緣晶圓，其表面積大於 10 mm^2 且厚度大於 200 微米，其中該 $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 係經銻摻雜，且其中該晶圓係藉由切割在超臨界氨中生長之 $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) 塊狀晶錠所製得。
2. 如請求項 1 之半絕緣晶圓，其中該晶圓之電阻係數大於 10^4 ohm-cm 。
3. 如請求項 1 之半絕緣晶圓，其中該晶圓包含具有線缺陷及晶界密度小於 10^5 cm^{-2} 之高定向多或單晶 $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$)。
4. 如請求項 1 之半絕緣晶圓，其中該晶圓係 GaN 。
5. 如請求項 1 之半絕緣晶圓，其中該摻雜銻之 $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 之電阻係數為大於約 10^4 ohm-cm 。
6. 如請求項 1 之半絕緣晶圓，其中該摻雜銻之 $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 之位錯及/或晶界密度為小於 10^5 cm^{-2} 。
7. 如請求項 1 之半絕緣晶圓，其中該摻雜銻之 $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 係位於第 III 族氮化物基板上之層。
8. 如請求項 1 之半絕緣晶圓，其中該晶圓係整體包含摻雜銻之 $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 。
9. 一種電子、光學或光電子裝置，其係在如請求項 1 至 8 中任一項之晶圓上形成。
10. 一種生長表面積大於 10 mm^2 且厚度大於 200 微米的摻雜銻之第 III 族氮化物塊晶之方法，其包括：
 - (a) 將含第 III 族元素之營養物置於高壓反應器中；
 - (b) 將礦化劑置於該高壓反應器中；

- (c)將至少一個晶種置於該高壓反應器中；
 - (d)將含銻摻雜劑置於該高壓反應器中；
 - (e)將氨置於該高壓反應器中；
 - (f)密封該高壓反應器；
 - (g)對該氨提供足夠熱以形成超臨界態氨；及
 - (h)使第III族氮化物在該晶種上結晶。
11. 如請求項10之方法，其中該含銻摻雜劑係選自金屬銻及摻雜銻之第III族氮化物。
 12. 如請求項10之方法，其中於該晶種上結晶的該第III族氮化物係GaN。
 13. 如請求項10之方法，其中該晶種係GaN。
 14. 如請求項10之方法，其中該礦化劑包含鹼金屬。
 15. 如請求項10之方法，其中該礦化劑包含鈉。
 16. 如請求項10之方法，其中存在足夠量的該含銻摻雜劑，以使該結晶型第III族氮化物半絕緣。
 17. 一種製造摻雜銻之第III族氮化物半絕緣晶圓的方法，其包括生長如請求項10至16中任一項所闡述之摻雜銻之第III族氮化物塊晶及切割該塊晶以形成該晶圓。
 18. 如請求項17之方法，其另外包括拋光該晶圓之欲用於製造裝置之表面。

圖式

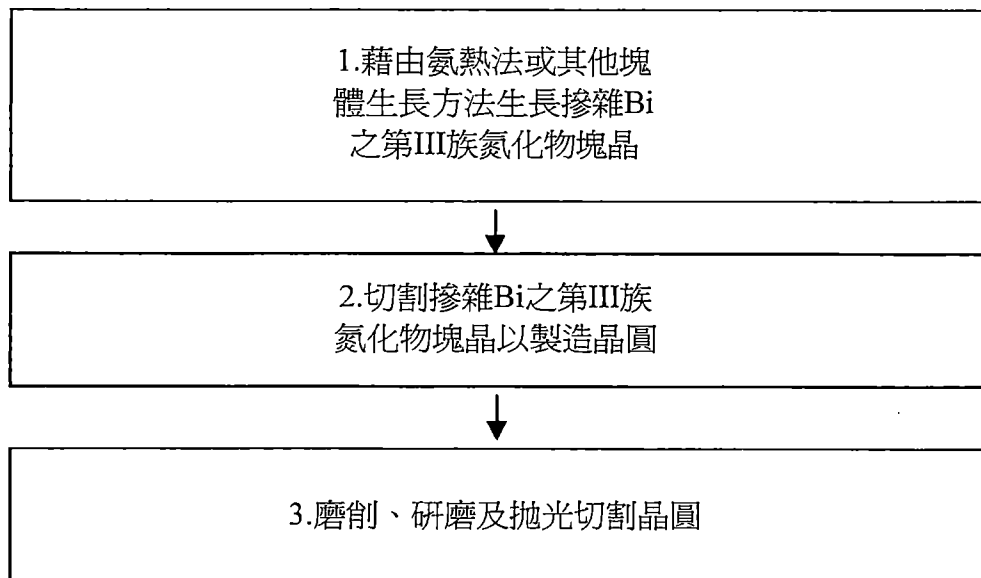


圖 1



圖 2