



(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 I436422 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 01 日

(21) 申請案號：100138511

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 24 日

(51) Int. Cl. : **H01L21/3065(2006.01)**(71) 申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)
新竹市大學路 1001 號

(72) 發明人：李威儀 LEE, WEI I (TW)；葉彥顯 YEH, YEN HSIEN (TW)；吳尹豪 WU, YIN HAO (TW)；余諮宜 YU, TZU YI (TW)

(74) 代理人：黃孝惇

(56) 參考文獻：

US 2004/0089919A1

US 2007/0259504A1

審查人員：林士淵

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：8 共 0 頁

(54) 名稱

含氮化合物半導體層缺陷之處理方法

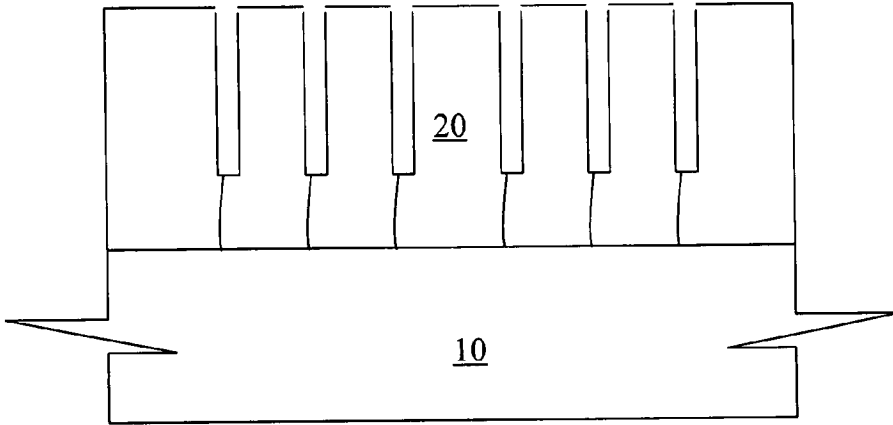
METHOD FOR TREATING THE DISLOCATION IN A GAN-CONTAINING SEMICONDUCTOR LAYER

(57) 摘要

本發明揭露一種含氮化合物半導體層缺陷之處理方法，包含以下的步驟：提供一基板；一含氮化合物半導體層形成於基板上，於含氮化合物半導體層具有貫穿式線缺陷；以及利用蝕刻氣體以執行蝕刻步驟以移除在含氮化合物半導體層之貫穿式線缺陷，使得含氮化合物半導體層無任何貫穿式線缺陷的產生，以提升元件之效能。

A method for treating the threading dislocation within a GaN-containing semiconductor layer is provided. The method includes a substrate is provided. A GaN-containing semiconductor layer with the threading dislocation is formed on the substrate. An etching process with an etching gas is performed to remove the threading dislocation in the GaN-containing semiconductor layer so as to increase the efficiency for the light emitting device.

10 . . . 基板
20 . . . 含氮化合物
半導體層



第 1C 圖

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：100138511

※申請日：100.10.24

※IPC分類：

H01L21/305 2006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

含氮化合物半導體層缺陷之處理方法 / Method For Treating the Dislocation in a GaN-containing Semiconductor Layer

二、中文發明摘要：

本發明揭露一種含氮化合物半導體層缺陷之處理方法，包含以下的步驟：提供一基板；一含氮化合物半導體層形成於基板上，於含氮化合物半導體層具有貫穿式線缺陷；以及利用蝕刻氣體以執行蝕刻步驟以移除在含氮化合物半導體層之貫穿式線缺陷，使得含氮化合物半導體層無任何貫穿式線缺陷的產生，以提升元件之效能。

三、英文發明摘要：

A method for treating the threading dislocation within a GaN-containing semiconductor layer is provided. The method includes a substrate is provided. A GaN-containing semiconductor layer with the threading dislocation is formed on the substrate. An etching process with an etching gas is performed to remove the threading dislocation in the GaN-containing semiconductor layer so as to increase the

efficiency for the light emitting device.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1C 圖

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10 基板

20 含氮化合物半導體層

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

efficiency for the light emitting device.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1C 圖

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10 基板

20 含氮化合物半導體層

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

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係揭露一種半導體元件的製造方法，更特別地是有關於一種移除在半導體元件中含氮化合物半導體層貫穿式線缺陷的處理方法。

【先前技術】

目前使在發光元件中使用含氮化合物半導體是眾所皆知的技術，因為含氮化合物半導體可以發射出從紫外光到藍綠光範圍的短波長光線。這些發光元件例如發光二極體或是雷射二極體均可以視為未來的發光和顯示設備，或是做為下一世代 DVD 的光源。

然而，在含氮化合物半導體例如常用的氮化鎵 (GaN)，由於缺乏晶格匹配的基板，因此常成長於晶格不匹配的藍寶石基板 (sapphire substrate) 上。而氮化鎵與藍寶石之間的晶格不匹配，因此會有大量的貫穿式差排線缺陷 (threading dislocation) 存在於磊晶層中，進而降低了元件的效能。

故而為能夠降低含氮化合物半導體的缺陷及其生產效率，極需要開發新式之消除缺陷技術，且能夠降低相關研發的時間與元件製造成本。

【發明內容】

根據習知技術之缺點，本發明的主要目的是揭露一種處理方法，係用以消除含氮化合物半導體層表面含有大量

的缺陷(dislocation)，以改善元件效能降低的問題。

本發明的另一目的是提供一種利用氣體對含氮化合物半導體層進行表面處理，在特定的溫度、壓力等環境條件下，對含氮化合物半導體層內的缺陷加以蝕刻，在蝕刻後之含氮化合物半導體層形成一個低缺陷密度之含氮化合物半導體層，以提高整個半導體元件之性能。

根據以上所述之目的，本發明提供一種含氮化合物半導體層缺陷之處理方法，其包括：提供一基板；一含氮化合物半導體層形成在基板上，於含氮化合物半導體層具有貫穿式線缺陷；以及利用蝕刻氣體以執行蝕刻步驟以移除在含氮化合物半導體層之貫穿式線缺陷。

在本發明之一實施例中，前述之含氮化合物半導體層係以高溫爐管、有機金屬化學氣相沉積法(MOCVD, Metal-organic Chemical Vapor Deposition)、分子束磊晶(MBE, Molecular beam epitaxy)或氮化物氣相沉積法(HVPE, Hydride Vapor Phase Epitaxy)至少四者其中之一形成在一基板上。

在本發明之一實施例中，上述之基板可以是藍寶石、碳化矽、矽、鋁酸鋰(LiAlO_2)和氧化鋅之單晶基板。

在本發明之一實施例中，上述之含氮化合物半導體層為含氮化合物半導體磊晶層。

在本發明之一實施例中，上述之含氮化合物半導體層包含獨立式含氮化物半導體基板(free-standing GaN substrate)、氮化物半導體塊材(GaN bulk)或氮化物半導體單晶。

在本發明之一實施例中，上述之氮化物半導體單晶之結構包括：烏采(Wurtzite)、閃鋅(Zinc Blende)或岩鹽(rock salt)。

在本發明之一實施例中，上述之蝕刻氣體包括氮氣、鹵素氣體、鹵化氫氣體、鹵化物氣體四者至少其中之一。

在本發明之一實施例中，上述之蝕刻步驟之溫度範圍為 800°C 至 1200°C。

在本發明之一實施例中，上述之蝕刻步驟之壓力範圍為 10 托爾(torr)至 800 托爾(torr)。

在本發明之一實施例中，上述之在該蝕刻步驟時更包含通入一惰性氣體。

在本發明之一實施例中，上述之惰性氣體包括氮氣、氬氣及氫氣。

【實施方式】

本發明的一些實施例會詳細描述如下。然而，除了詳細描述外，本發明還可以廣泛地在其他的實施例施行，且本發明的範圍不受限定，其以之後的專利範圍為準。

含氮化合物半導體層較常成長在與其晶格不匹配的基板如藍寶石(sapphire)基板上，由於氮化鎵與藍寶石的晶格不匹配，因此有大量的貫穿式差排線缺陷(threading dislocation)存在於半導體層中，因此降低了元件的效能。為了改善含氮化合物半導體層的缺陷問題，本發明係提供一種含氮化合物半導體層缺陷的處理方法，首先請參

考第 1A 圖。

如第 1A 圖所示，係先提供一基板 10，接著在基板 10 上形成一含氮化合物半導體層 20。其中，基板 10 可以是藍寶石 (sapphire)、碳化矽 (Silicon Carbide)、矽 (silicon) 鋁酸鋰 (LiAlO_2) 或氧化鋅之單晶基板。含氮化合物半導體層 20 可以是含氮化合物半導體磊晶層，其至少包含 n 型氮化鎵半導體層 (n-type GaN semiconductor layer)、n 型阻擋層 (n-type cladding layer)、主動層 (active layer)、p 型阻擋層 (p-type cladding layer) 以及 p 型接觸層 (p-type contact layer)。此外，含氮化合物半導體層 20 可以是獨立式氮化物半導體基板 (free-standing GaN substrate)、氮化物半導體塊材 (GaN bulk) 或氮化物半導體單晶。而氮化物半導體單晶之結構包括烏采 (Wurtzite)、閃鋅 (Zinc Blende) 或岩鹽 (rock salt)。

如第 1A 圖所示，以含氮化合物半導體磊晶層為例，含氮化合物半導體磊晶層 20 形成在基板 10 上的方法包含高溫爐管、有機金屬化學氣相沉積法 (MOCVD, Metal-organic Chemical Vapor Deposition)、分子束磊晶 (MBE, Molecular beam epitaxy) 或氮化物氣相沉積法 (HVPE, Hydride Vapor Phase Epitaxy) 四者其中之一。

接著，如第 1B 圖所示，為了要移除在氮化合物半導體磊晶層 20 內的缺陷 201，係將以有機金屬化學氣相沉積法所形成的氮化合物半導體磊晶層 20 放入氮化物氣相沉積法 (HVPE) 系統中升溫。當溫度範圍達到並維持在 800°C

至 1200°C 之間，其較佳的溫度為 1050°C，於反應器內通入蝕刻氣體及惰性氣體，並且使反應器(未在圖中表示)內的壓力範圍控制在 10 托耳(torr)至 800 托耳(torr)之間，較佳的操作壓力為 100 托耳，且操作時間持續 10 分鐘。當操作時間到達時，停止供應蝕刻氣體及惰性氣體並且讓反應器降溫。

前述之蝕刻氣體包括氫氣、鹵素族氣體、鹵化氫氣體、鹵化物氣體四者至少其中之一，在本實施例利用氫氣做為蝕刻氣體，其通入反應器的流量範圍為 0.3~3 slm。此外，鹵素族氣體包括氟、氯、溴或是碘；鹵化氫氣體包括氟化氫(HF)、氯化氫(HCl)、溴化氫(HBr)或是碘化氫(HI)；以及鹵化物氣體例如三氯化硼(BCl₃)。惰性氣體包括氮氣、氫氣或氬氣，其通入反應氣的流量範圍為 3~6 slm。而蝕刻後的結果如第 1C 圖所示。

再將經過蝕刻之後的氮化合物半導體磊晶層 20 浸泡於酸性混合液(未在圖中表示)，其浸泡時間範圍約為 15 分鐘至 30 分鐘，其酸性混合液為磷酸與硫酸在 1 比 3 之比例下所形成之混合液。

第 2 圖係為含氮化合物半導體磊晶層 20 浸泡於酸性混合液之後的電子顯微鏡(SEM)圖。酸性混合液蝕刻含氮化合物半導體磊晶層 20 表面的缺陷係為一種腐蝕坑密度(EPD, etch pit density)之技術，此種技術係會將含氮化合物半導體磊晶層 20 表面之缺陷(dislocation)蝕刻成形狀為 V-型(V-shape)之坑洞(Pit)。由第 2 圖中可以得到原來在含氮化合物半導體磊晶層表面缺陷的部份由尺寸較小

的坑洞經酸性混合液蝕刻之後變成較大的坑洞，而沒有坑洞的部份則不會被酸性混合液蝕刻。這也就表示蝕刻氣體是從有缺陷的部份開始，所以在含氮化合物半導體層 20 表面的缺陷都已經被蝕刻成柱狀的坑洞。另外要提的是，在含氮化合物半導體層 20 表面有些小洞雖然不是缺陷的坑洞但是在氣體蝕刻步驟中也會被蝕刻。

第 3 圖是經過蝕刻步驟之含氮化合物半導體磊晶層之電子顯微鏡(SEM)圖。同一位置經由陰極射線激發放光(或稱電子束激發)圖描(CL-mapping)可以得到第 4 圖。

在第 4 圖中，黑色不發光的的地方都可以對應到第 3 圖的坑洞，若有黑色的區域沒有對應到坑洞則代表有缺陷沒有被蝕刻。但是在第 4 圖中沒有找到這樣的區域，這顯示了經過蝕刻步驟之含氮化合物半導體層 20 表面所有的缺陷都在蝕刻步驟中被蝕刻移除了。

另外為了更便於觀察，係將原來的第 3 圖與第 4 圖進行重疊，其重疊後的圖式為第 5 圖，且由第 5 圖可以得到與前述一樣的結果。

另外，第 6 圖是表示由穿透式電子顯微鏡(TEM, Transmission Electron Microscopy)掃描經過蝕刻步驟之氮化合物半導體磊晶層之 TEM 圖。且在第 6 圖中，氮化合物半導體磊晶層表面可以得到一條缺陷(如圖中紅色箭頭所指之處)，這條缺陷正位於蝕刻氣體所蝕刻的坑洞下方，而可以證明蝕刻氣體會對缺陷進行蝕刻的證據。

此外，在本發明所揭露之利用蝕刻氣體移除缺陷之處理方法也可以適用於獨立式氮化物半導體基板

(Free-standing GaN)或是含氮化合物半導體層，在相同條件下利用蝕刻氣體，同樣可以移除在獨立式氮化物半導體基板(Free-standing GaN)或是含氮化合物半導體層表面之缺陷，因此無缺陷之含氮化合物半導體磊晶層、獨立式氮化物半導體基板(Free-standing GaN)或是含氮化合物半導體層都可適用於光電或是電子元件中。

另外，在本發明之蝕刻氣體可以應用於處理多重量子井(Multiple Quantum Wells, MQWs)磊晶層之缺陷。當多重量子井磊晶層中之缺陷藉由蝕刻氣體移除之後，此多重量子井層磊晶層繼續製作成發光元件，其效能便可因為缺陷的消除而提升。

因此，由上述得知，在本發明之利用蝕刻氣體可以移除含氮化合物半導體層之缺陷，而提升元件之效能。而在發光元件的製作過程中，為了避免缺陷而造成元件的效能降低，可以在含氮化合物半導體多重量子井磊晶層形成後進行蝕刻步驟，將多重量子井磊晶層之缺陷移除。提升元件的效能。

【圖式簡單說明】

第 1A 圖係根據本發明所揭露之技術，於基板上形成具有缺陷之含氮化合物半導體磊晶層；

第 1B 圖係根據本發明所揭露之技術，藉由蝕刻步驟以移除含氮化合物半導體磊晶層之缺陷；

第 1C 圖係根據本發明所揭露之技術，經蝕刻之後形成含氮化合物半導體磊晶層；

第 2 圖係根據本發明所揭露之技術，表示經蝕刻之含氮化合物半導體磊晶層浸泡於酸性混合液之後的電子顯微鏡圖；

第 3 圖係根據本發明所揭露之技術，表示經過蝕刻步驟之含氮化合物半導體磊晶層之電子顯微鏡圖；

第 4 圖係根據本發明所揭露之技術，表示經過蝕刻步驟之含氮化合物半導體磊晶層經由陰極射線激發放光(或稱電子束激發)圖描(CL-mapping)之電子顯微鏡圖；

第 5 圖係根據本發明所揭露之技術，表示第 3 圖和第 4 圖進行重疊後之圖；以及

第 6 圖係根據本發明所揭露之技術，表示藉由穿透式電子顯微鏡(TEM, Transmission Electron Microscopy)掃描經過蝕刻步驟之氮化合物半導體磊晶層之 TEM 圖。

【主要元件符號說明】

10 基板

20 含氮化合物半導體層

201 缺陷

申請修正日期：2013 年 12 月 14 日

七、申請專利範圍：

102年12月23日修正頁(本)
對線

1. 一種含氮化合物半導體磊晶層之處理方法，係藉由蝕刻步驟以移去貫穿式差排線缺陷，包括：

提供一基板，其中該基板係由碳化矽、矽、鋁酸鋰 (LiAlO_2)、氧化鋅之單晶基板與獨立式氮化物半導體基板 (free-standing GaN substrate) 等群組中所選出；

於該基板上形成一含氮化合物半導體磊晶層，其中該含氮化合物半導體層具有一貫穿式線缺陷，係藉由一分子束磊晶 (MBE, Molecular beam epitaxy) 法所形成；

使用一蝕刻氣體以執行一蝕刻步驟以移除在該含氮化合物半導體層內之該貫穿式缺陷，其中該蝕刻氣體係由氮氣、鹵化氮氣體，與鹵化物氣體等群組中所選出，該蝕刻步驟之一溫度範圍係 800°C 至 1200°C ，該蝕刻步驟之一壓力範圍為 10 托耳至 800 托耳約 10 分鐘；以及

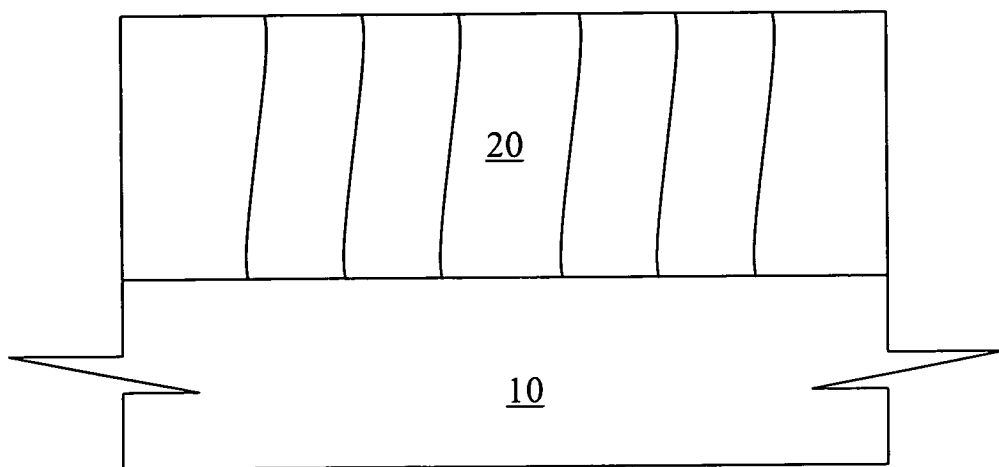
浸泡該含氮化合物半導體磊晶層於一酸性混合液，一浸泡時間範圍約為 15 分鐘至 30 分鐘，其中該酸性混合液為磷酸與硫酸在 1 比 3 之比例下所形成之混合液，其中該含氮化合物半導體層係由貫穿式氮化物半導體塊材 (GaN bulk)、n-型摻雜之含氮化合物半導體層、p-型摻雜之含氮化合物半導體層、含氮化合物半導體量子井層、含氮化合物半導體多重量子井層與氮化物半導體單晶等群組中所選出。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之處理方法，其中該單晶氮

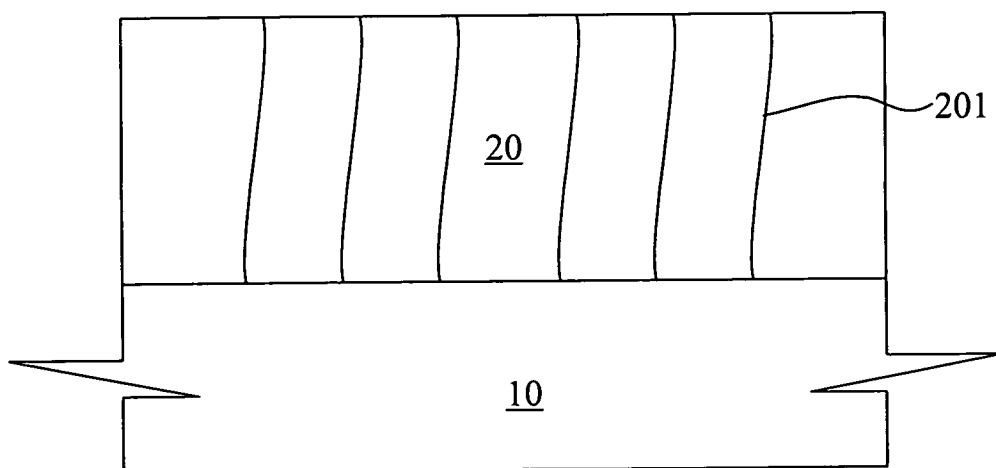
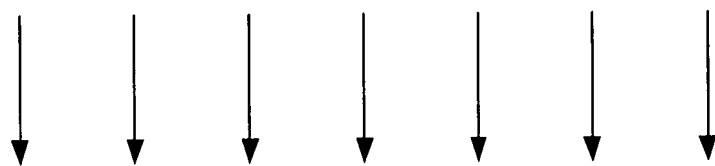
化物之結構係由閃鋅(Zinc Blende)與岩鹽(rock salt)等群組中所選出。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之處理方法，其中在該蝕刻步驟時更包含通入一惰性氣體，其中該惰性氣體係由氮氣、與氫氣等群組中所選出。

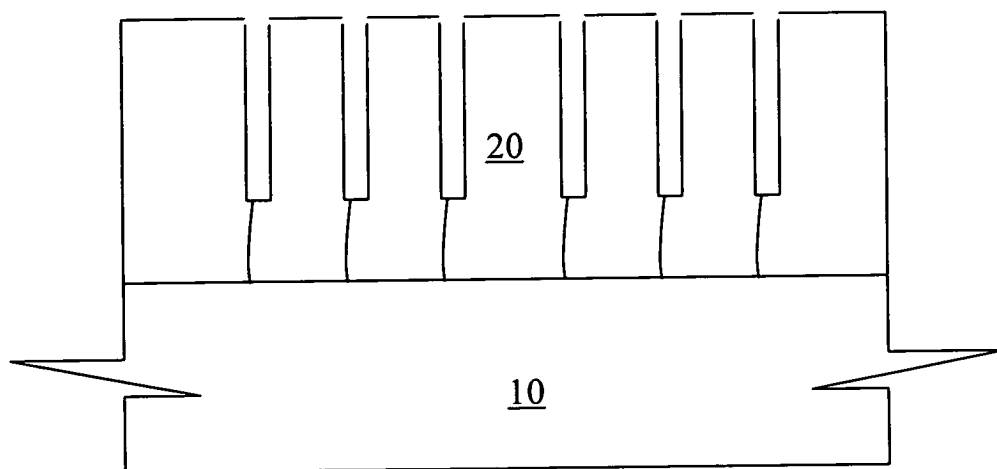
八、圖式：



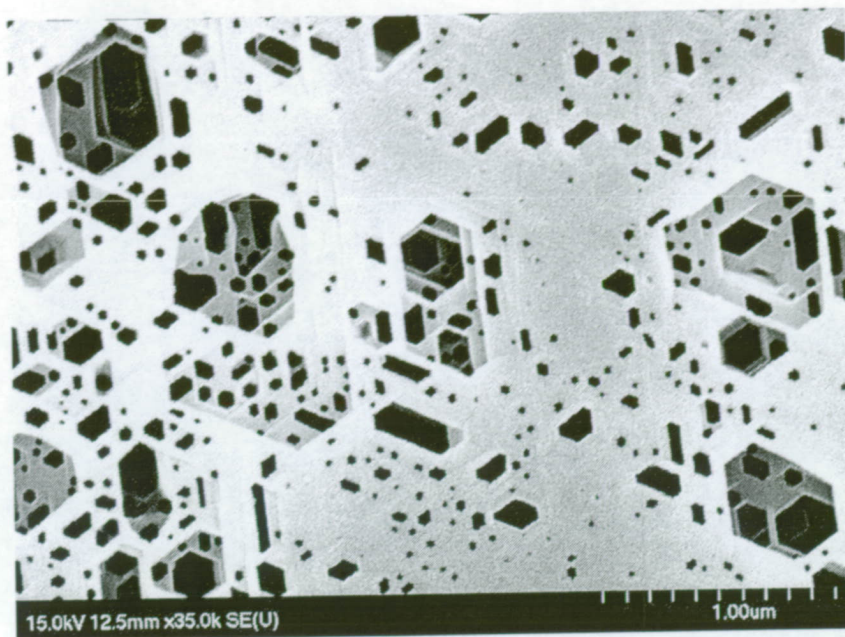
第 1A 圖



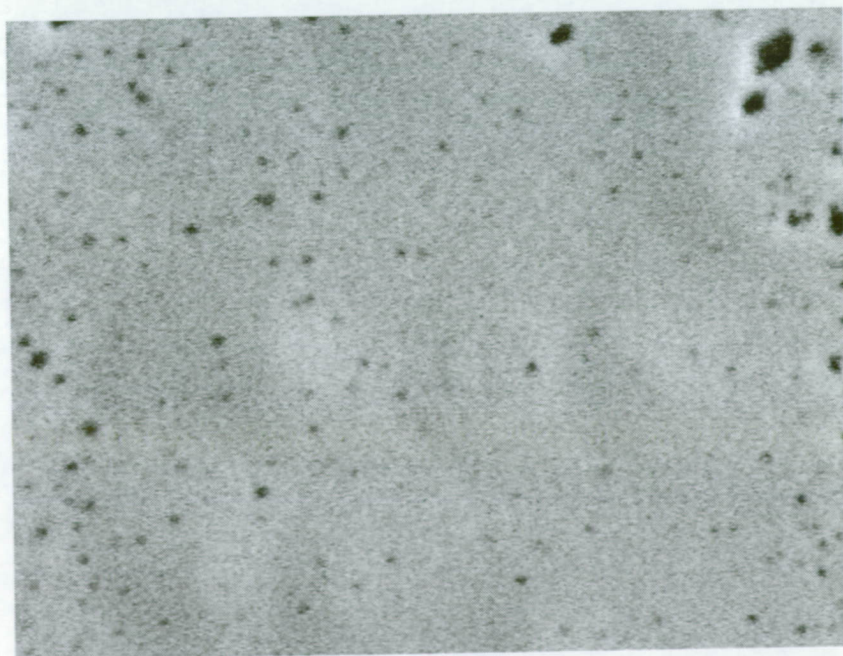
第 1B 圖



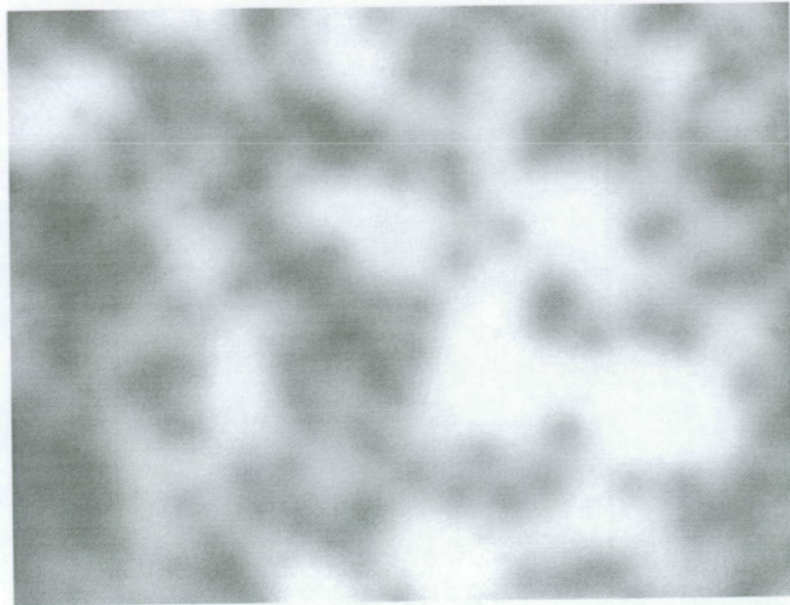
第 1C 圖



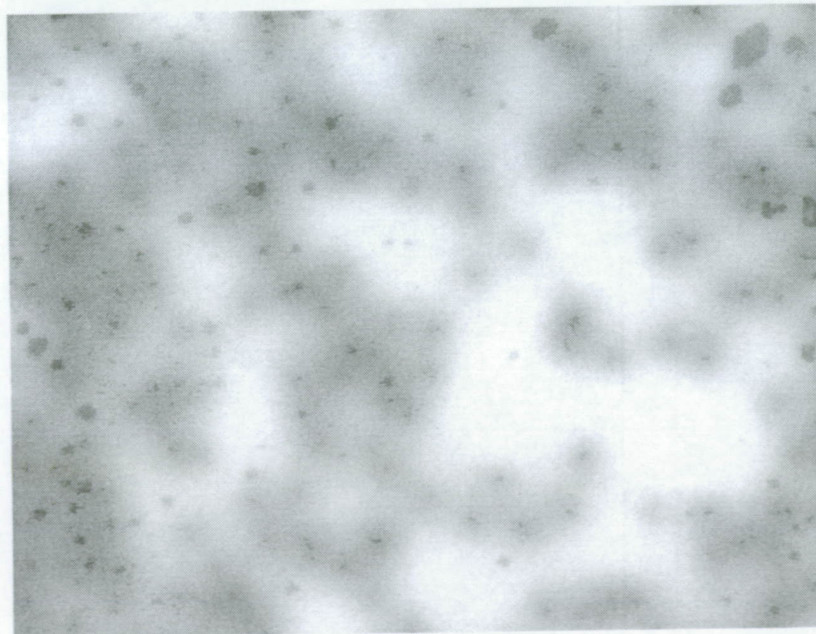
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖