

# 發明專利說明書



(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：9630085

※ 申請日期：96.8.15 ※IPC 分類：C30B 29/38 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) C30B 25/18 (2006.01)

於矽基板上形成三族氮化物半導體磊晶層的方法/Method for forming group-III nitride semiconductor epilayer on silicon substrate

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學/National Chiao Tung University

代表人：(中文/英文)

吳重雨/Wu, Chung-Yu

住居所或營業所地址：(中文/英文)

300 新竹市大學路 1001 號/1001 Ta Hsueh Road, Hsinchu, Taiwan 300,  
R. O. C.

國 籍：(中文/英文) 中華民國/R. O. C.

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 張俊彥/ Chang, Chun-Yen

2. 楊宗燻/ Yang, Tsung-Hsi

3. 張哲榮/ Chang, Jet-Chung

4. 辜瑞泰/ Ku, Jui-Tai

5. 沈詩國/ Shen, Shih-Guo

6. 陳怡誠/ Chen, Yi-Cheng

國 籍：(中文/英文)

1. 中華民國/R. O. C.      2. 中華民國/R. O. C.      3. 中華民國/R. O. C.

4. 中華民國/R. O. C.      5. 中華民國/R. O. C.      6. 中華民國/R. O. C.

#### 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：

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：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

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。

## 五、中文發明摘要：

本發明為一種於矽基板上形成三族氮化物半導體磊晶層的方法，首先以氫氟酸溶液去除矽基板氧化物，再以高溫去除氟離子及污染物，產生平坦及重構之矽表面。接著以低溫沉積鋁原子層於矽基板上。在適當條件下，利用低射頻功率、低溫梯度變化等單一步驟同時形成單晶氮化矽絕緣層及氮化鋁成核層。且在富含鎵的條件下，以高溫成長氮化鎵層。

## 六、英文發明摘要：

High quality GaN on Si (111) substrate is grown by using AlN/Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Si structure. The growth procedure of AlN/Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Si structure is described as follows. Firstly, one monolayer of Al is deposited on silicon substrate for forming AlN nucleation layer. Then, low growth rate of AlN nucleation layer is performed in the lower growth temperature with suitable III-V stoichiometric. In the meantime, Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> barrier layer is also accomplished during AlN nucleation layer growth process. And then, 2D growth of AlN layer in higher growth temperature is performed. Thereafter, the high temperature GaN epilayer or group-III semiconductor can be grown on the AlN/Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Si structure with high growth rate.

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第 1D 圖

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

101 矽基板

102 氮化矽層

103 氮化鋁層

104 氮化鎳層

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明為一種形成三族氮化物半導體的方法，特別是一種於矽基板上形成三族氮化物半導體磊晶層的方法。

### 【先前技術】

傳統上在藍寶石(Sapphire)或矽(Si)基板上成長三族氮化物發光二極體(LED)，或進行高電子遷移率電晶體(High Electron Mobility Transistor, HEMT)磊晶結構時，為降低通道層(Channel layer)或作用層(Active layer)中的缺陷密度，可在藍寶石或矽基板上成長大於 $1\mu\text{m}$ 的氮化鎵緩衝層。

由於矽的熱膨脹係數為 $2.59\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ，而氮化鎵的熱膨脹係數為 $5.59\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ，故而兩者的熱膨脹係數差異很大，導致所成長的氮化鎵厚度在超過 $1\mu\text{m}$ 時，容易發生裂痕(Crack)，因此無法得到無裂痕(Crack free)且具大面積之三族氮化物半導體磊晶層。

而在長成三族氮化物半導體材料所用的氮來源(N source)為氨(Ammonia)與氮氣( $\text{N}_2$ )。但矽容易與氨產生氮化矽絕緣層，進而阻止氮化鎵成長。當利用金屬有機氣相化學沉積法以成長氮化鎵磊晶層時則極為明顯。

此外，在矽基板上利用金屬有機氣相化學沉積法(MOCVD)以成長氮化鎵磊晶層時，則需克服回融腐蝕(Meltback Etching)現象。此現象是因為在高溫時，鎵與

矽易形成合金，且產生極快的腐蝕反應，將矽基板及所成長的結晶層摧毀，最後產生粗糙表面及在矽基板上產生深洞。而利用氮化鋁 (AlN) 當緩衝層，則可以得到較佳的結果。但使用金屬有機氣相化學沉積法的成長溫度高，因此在磊晶層及矽基板介面之間，會產生非常嚴重的內部擴散現象，形成非刻意的高摻雜濃度，以及非刻意摻雜所產生的缺陷影響，皆都會嚴重影響磊晶層的品質。

因此傳統上曾利用分子線磊晶 (Molecular beam epitaxy, MBE) 活性氮氣電漿，於高溫矽基板上形成單晶氮化矽擴散阻障層 (Barrier layer) 以抑制內部鋁、矽擴散現象。此技術係利用高能 (450W) 活性氮氣電漿直接轟擊矽基板以形成單晶的氮化矽，但易造成表面缺陷，產生高缺陷密度的氮化鎵磊晶層。而後續氮化鋁的形成則是利用高溫回火使鋁的預原子層與下層氮化矽反應所產生，因此氮化矽結構改變，而其擴散阻障功能會下降。此外，因高溫所產生的雜質也會影響其後的磊晶品質。而此技術的另一缺點為成長氮化鎵磊晶層的速率每小時只有 0.08 微米 ( $\mu\text{m}$ )，而不利於塊材的氮化鎵成長。

經檢索中華民國專利編號 I272730 「在矽底材成長三族氮化物半導體異質磊晶結構的方法」，其中提出利用 MBE 高能 (450W) 活性氮氣電漿於高溫矽基板上形成單晶的  $\beta$  型氮化矽擴散阻障層 ( $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  Barrier layer) 以抑制內部的鋁、矽擴散現象。此乃因利用高能活性氮氣電漿直接轟擊矽基板表面易損傷矽基板產生缺陷，造成高缺陷密度的氮

化鎵磊晶層。但此技術的另一困難點為：在厚度 1.5 奈米 (nm) 的  $\beta$  型氮化矽 ( $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 上沉積鋁預沉積原子層，然後施以高溫回火得到氮化鋁，在鋁與  $\beta$  型氮化矽 ( $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 高溫反應所形成氮化鋁的同時，也會改變  $\beta$  型氮化矽的結構，使得擴散阻障層功能降低。且長時間的高溫回火步驟會使腔體中的雜質擴散，破壞超高真空的環境，影響磊晶品質。故利用此技術成長氮化鎵磊晶層時，其成長速率每小時只有 0.08 微米 ( $\mu\text{m}$ )，不利於氮化鎵塊材的成長。

此外，Cong, *et al* 在文獻 *Journal of Crystal Growth* 276 (2005) 381-388 中提出利用金屬有機氣相化學沉積法於  $1080^\circ\text{C}$  時成長厚度為 30 微米的氮化鋁緩衝層，因鋁和矽的共熔 (Eutectic) 溫度為  $577^\circ\text{C}$ ，而氮化鎵成長溫度為  $1030^\circ\text{C}$ ，因此在氮化鋁/矽、氮化鎵/氮化鋁介面，因內部的擴散現象，造成高濃度摻雜，從而影響磊晶品質。

而如美國專利第 7,001,457 號「Crystal growth method, crystal growth apparatus, group-III nitride crystal and group-III nitride semiconductor device」專利中雖提出三族氮化物晶體的相關成長方法與形成三族氮化物晶體的元件，但並未於矽基半導體基板上施作，亦未提出任何控制或是提高三族氮化物晶體品質的方法。

### 【發明內容】

本發明可降低在矽基板上成長氮化鎵時，因晶格不匹配所導致產生的大量缺陷密度，進而解決因氮化矽絕緣層

形成於矽基板表面而降低氮化鎵成長率的問題。

本發明之於矽基板上形成三族氮化物半導體磊晶層的較佳方法，其步驟包括了：

首先提供一矽基板。接著同時形成擴散阻障層以及成核層於該矽基板上。繼續長成成核層以形成金屬氮化層。最後，形成三族氮化物層於金屬氮化物層表面上，以成為三族氮化物半導體磊晶層。

本發明之於矽基板上形成三族氮化物半導體磊晶層的另一較佳方法，其步驟包括了：

首先提供一矽基板。接著同時形成擴散阻障層以及成核層於該矽基板上。繼續長成成核層以形成第一金屬氮化層。然後形成第一三族氮化物層於第一金屬氮化物層表面上。跟著形成第二金屬氮化物層於第一三族氮化物層表面上。再形成第二三族氮化物層於第二金屬氮化物層表面上。接著形成第三金屬氮化物層於該第二三族氮化物層表面上。最後形成第三三族氮化物層於第三金屬氮化物層表面上，藉以成為三族氮化物半導體磊晶層。

本發明以百分之十（10%）濃度的氫氟酸溶液去除矽基板氧化物，以超高真空熱處理進一步去除氟離子及污染物，產生平坦及重構之矽表面。

本發明以低溫沉積鋁原子層於矽基板上；且在適當條件下，以低射頻功率、低溫梯度變化單一步驟而形成單晶氮化矽絕緣層以及氮化鋁成核層。

本發明在富含鎵(Ga-rich)的條件下，以每小時長成



0.5 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 之厚度，且以高溫成長氮化鎵緩衝層。

本發明在適當比例的濃度條件下，利用低射頻(RF)功率、低溫梯度變化成長單晶氮化鋁成核層。由於低低射頻功率及低溫梯度的變化，因此在鋁原子層下方會先形成單晶氮化矽絕緣層，同時鋁原子層與活性氮氣電漿反應形成氮化鋁成核層。當到達氮化鋁成長溫度時，氮化鋁成長速率變快。而低溫氮化鋁層有利於降低線缺陷密度，且成長適當厚度的氮化鋁有利鎵表面終結氮化鎵磊晶層的成長。

### 【實施方式】

本發明的主要目的在於利用成長溫度梯度變化的一個步驟，以形成氮化矽擴散阻障層及氮化鋁成核層於矽基板上，解決三族氮化物半導體在矽基板上低成長速率及高缺陷密度的問題。

依據上述目的，本發明除提供一低溫氮化鋁成核層結構以解決三族氮化物半導體在矽基板上低成長速率及高缺陷密度的問題外，在氮化鋁形成同時形成氮化矽擴散阻障層於矽基板上，降低非刻意高濃度摻雜。

本發明之於矽基板上形成三族氮化物半導體磊晶層的方法第一實施例如第 1A 圖至第 1D 圖所示，詳細步驟如下圖：

如第 1A 圖所示，首先提供矽基板 101 之(111)晶向表面，須事先處理矽基板 101，包括先利用氫氟酸移除其表面氧化物，且使其表面受氟離子覆蓋短時間不形成氧化

物，再藉高溫去除氟離子移除污染物。

接著如第 1B 圖所示，進行以單一步驟形成擴散阻障層及低溫成核層於矽基板 101 上；主要乃利用成長溫度的梯度變化，同時於矽基板 101 上形成氮化矽 ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ) 擴散阻障層以及低溫氮化鋁 ( $\text{AlN}$ ) 的成核層。首先，控制溫度約在  $500^\circ\text{C}$ ，以進行沉積鋁原子層 ( $\text{AlN}$  nucleation layer) 103A 於矽基板 101 表面上，其目的為減少當活性氮氣電漿轟擊矽基板 101 後所產生之缺陷。當在低成長溫度時，此時溫度約為  $600^\circ\text{C}$ ，通入適當五三比例的活性氮氣電漿及鋁源，此時活性氮氣電漿會氮化位於前述所沉積鋁原子層 103A 下方的矽基板層 101，從而反應形成氮化矽層 102，而如第 1C 圖所示。

如第 1C 圖所示，起初鋁原子層 (成核層) 103A 成長速率會非常慢，但同時活性氮氣電漿也會與鋁原子層形成氮化鋁 ( $\text{AlN}$ ) 層 103。經反射式高能量電子繞射儀 (RHEED) 分析結果顯示其圖案為點狀。當到達氮化鋁成長溫度時，鋁原子層 103A 成長速率會變快，開始趨向二維成長，經反射式高能量電子繞射儀分析結果顯示其圖案變成線條狀。隨後，約於溫度  $550^\circ\text{C}$  至  $650^\circ\text{C}$  間，較佳溫度  $600^\circ\text{C}$ ，以成長以形成適當厚度的低溫氮化鋁層 103。

最後，如第 1D 圖所示，此時溫度約為  $740^\circ\text{C}$ ，每小時長成  $0.5$  微米 ( $\mu\text{m}$ ) 之厚度，形成氮化鎵層 104 成長於氮化鋁層 103 表面上，以成為半導體結構。

本發明之於矽基板上形成三族氮化物半導體磊晶層的

方法的第二實施例如第 2A 圖至第 2D 圖所示，詳細步驟如下圖：

如第 2A 圖所示，重複前述第 1A 圖至第 1D 圖之步驟，使得結構具有矽基板 201，氮化矽層 202 於矽基板 201 上，低溫氮化鋁層（第 1 氮化鋁層）203 於氮化矽層 202 上，且氮化鎵層 204 於氮化鋁層 203 上之半導體結構；接著，約於溫度 740°C 至 800°C 間，較佳溫度 780°C，以形成高溫氮化鋁層（第 2 氮化鋁層）205 於氮化鎵層（第 1 氮化鎵層）204 表面上。

繼續如第 2B 圖所示，約於溫度 740°C，每小時長成 0.5 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 之厚度，形成氮化鎵層（第 2 氮化鎵層）206 於氮化鋁層 205 表面上。

跟著如第 2C 圖所示，約於溫度 740°C 至 800°C 間，較佳溫度 780°C，以形成高溫氮化鋁層（第 3 氮化鋁層）207 於氮化鎵層 206 表面上。

最後如第 2D 圖所示，約於溫度 740°C，每小時長成 0.5 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 之厚度，形成氮化鎵層（第 3 氮化鎵層）208 於氮化鋁層 207 表面上。

本發明於上述結構中插入數層氮化鋁層成為氮化鋁介面層 (AlN interlayer)，藉由介面應力將線缺陷侷限於介面，讓其無法繼續往外傳遞，達到降低上層三族氮化物磊晶層缺陷密度之目的。

第 3 圖為氮化鋁介面層樣品的 X 光繞射分析圖。由分析圖可看出本發明所成長的單晶氮化矽於矽基板與氮化鋁

層之間，而氮化鎵的磊晶品質相當好，由雙晶軸 X 光繞射分析其晶面(002)半高寬約 1200 arcsec。

第 4 圖為氮化鋁介面層樣品的 13K 光激螢光分析圖。由光譜圖可知其中性施子束縛激子半高寬為 20meV，根據蝕刻方式，其缺陷密度約  $1 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ ，跟長在藍寶石基板上之結果相近。

本發明之特點在於矽基板可在百分之十(10%)濃度的氫氟酸(HF)中去除氧化物，以氟離子保護矽基板不受氧化。且本發明在超高真空環境中，以高溫進一步去除氟離子及污染物。

本發明在矽基板上低溫成長鋁(Al)原子層，用於降低活性氮氣電漿轟擊破壞矽基板表面，提供氮化鋁形成及抑制矽與鋁共熔現象。

以上所述僅為本發明之較佳實施例而已，並非用以限定本發明之申請專利範圍；凡其它未脫離本發明所揭示之精神下所完成之等效改變或修飾，均應包含在下述之申請專利範圍內。

#### 【圖式簡單說明】

第 1A 圖至第 1D 圖所示為本發明之第一實施例。

第 2A 圖至第 2D 圖所示為本發明之第二實施例。

第 3 圖所示為氮化鋁介面層樣品的 X 光繞射分析圖。

第 4 圖所示為氮化鋁介面層樣品的 13K 光激螢光分析圖。

【主要元件符號說明】

- 101 矽基板
- 102 氮化矽層
- 103A 鋁原子層
- 103 氮化鋁層
- 104 氮化鎳層
- 201 矽基板
- 202 氮化矽層
- 203 氮化鋁層
- 204 氮化鎳層
- 205 氮化鋁層
- 206 氮化鎳層
- 207 氮化鋁層
- 208 氮化鎳層

101年2月7日修正替換頁

## 十、申請專利範圍：

1. 一種於矽基板上形成三族氮化物半導體磊晶層的方法，至少包含：

提供一矽基板；

同時通入一活性氮氣電漿及一鋁源沉積一鋁原子層於該矽基板上，以形成一氮化矽層於該矽基板上以及形成該鋁原子層於該氮化矽層上；

繼續通入該活性氮氣電漿以成長該鋁原子層形成一第一氮化鋁層；

形成一第一氮化鎳層於該第一氮化鋁層表面上；

形成一第二氮化鋁層於該第一氮化鎳層表面上；

形成一第二氮化鎳層於該第二氮化鋁層表面上；

形成一第三氮化鋁層於該第二氮化鎳層表面上；

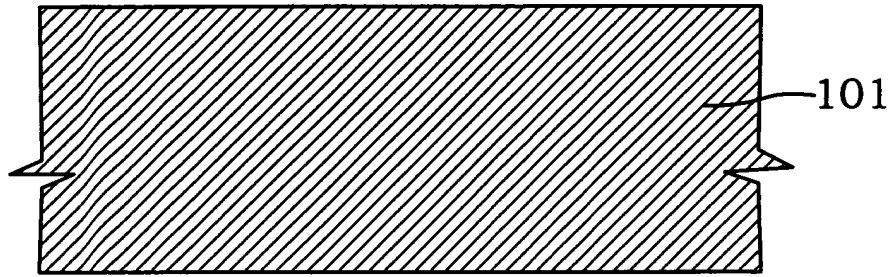
以及

形成一第三氮化鎳層於該第三氮化鋁層表面上以成為該三族氮化物半導體磊晶層。

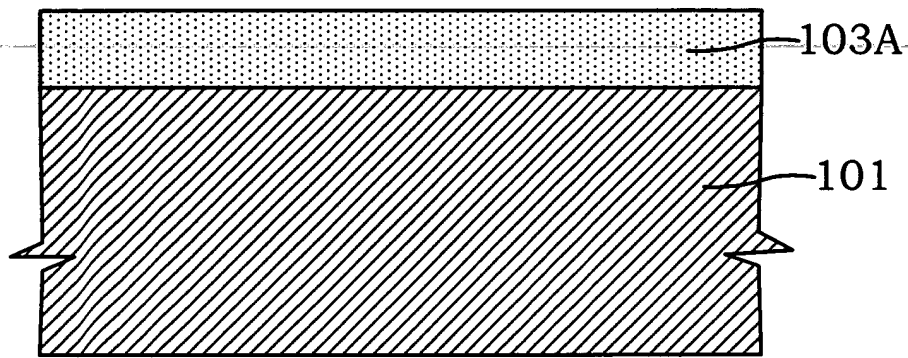
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中形成該鋁原子層於該氮化矽層上的溫度約於 550°C 至 650°C 間。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中形成該第一氮化鋁、該第二氮化鋁與該第三氮化鋁層的溫度約於 740°C 至 800°C 間。

十一、圖式：

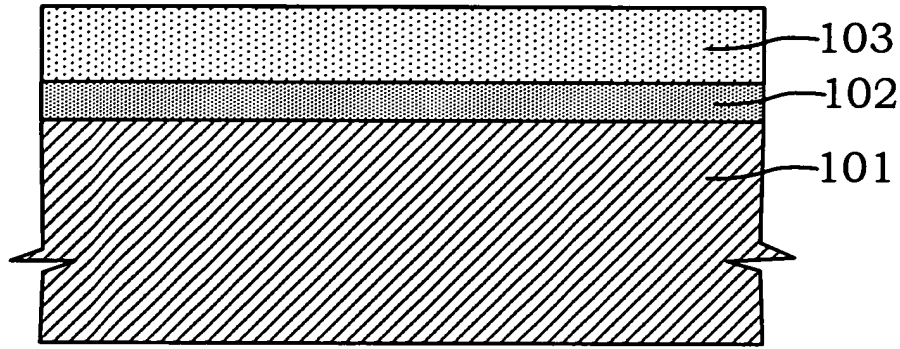
10年2月7日修正替換頁



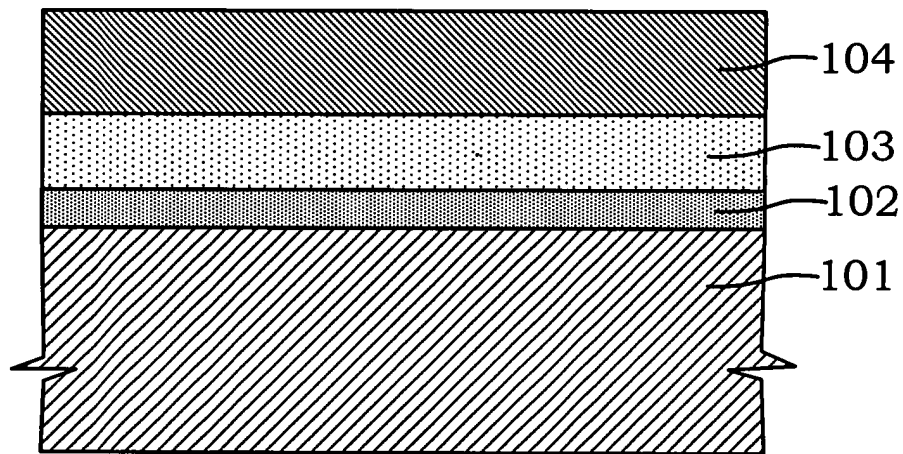
第 1A 圖



第 1B 圖



第 1C 圖

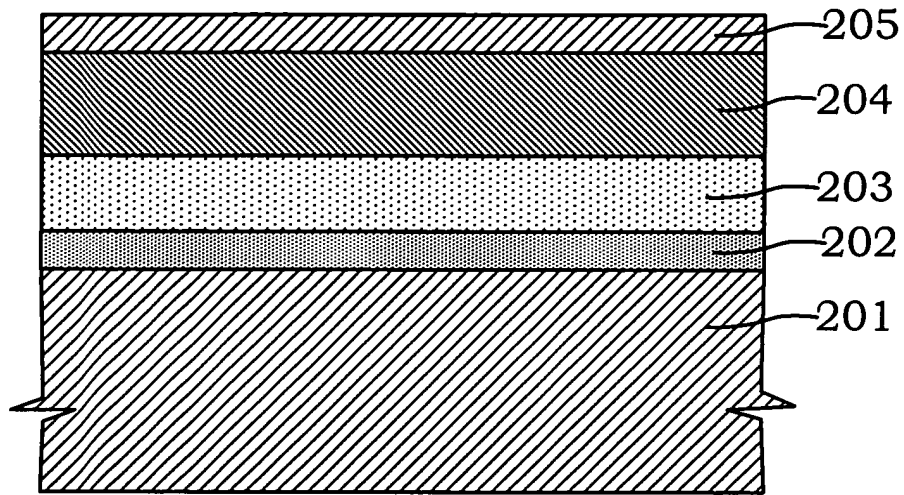


第 1D 圖

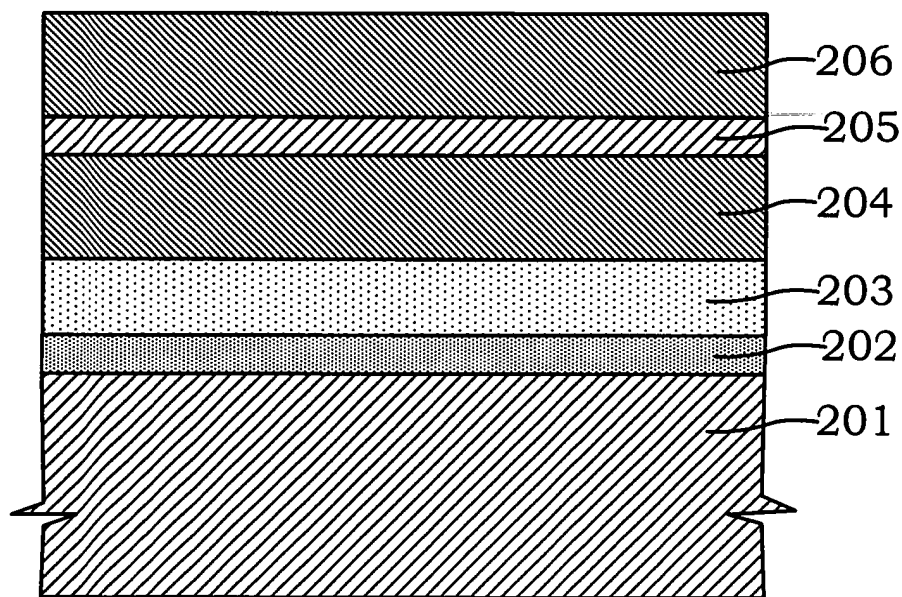


10年7月7日修正替換頁

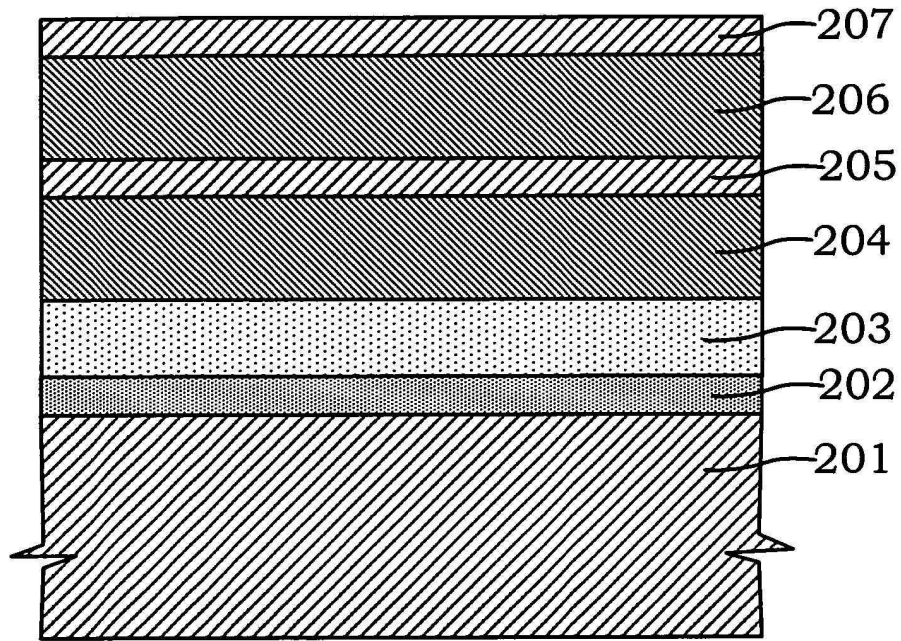
申請補充、修正之日期：民國 101 年 2 月 7 日



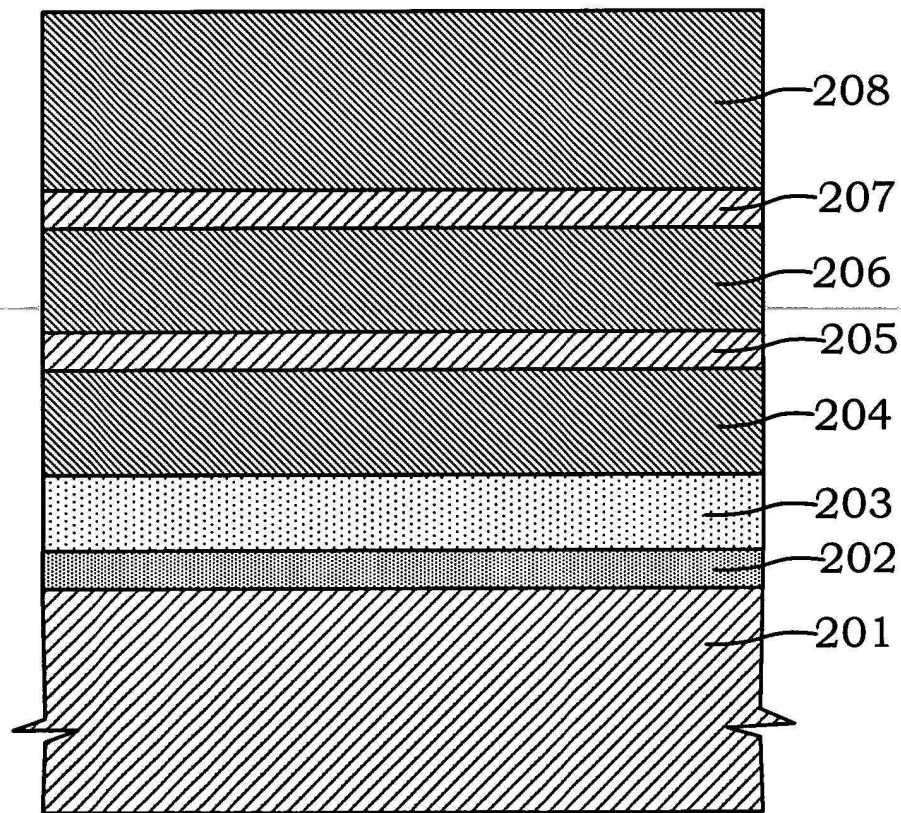
第 2A 圖



第 2B 圖

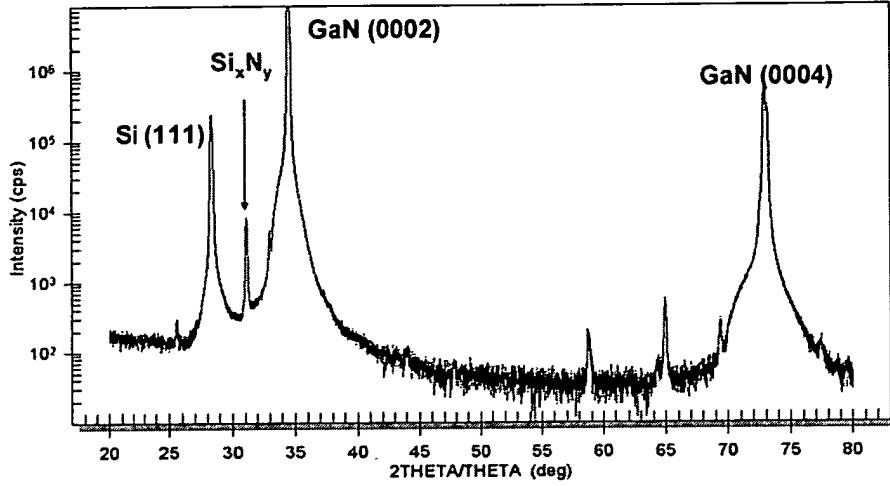


第 2C 圖

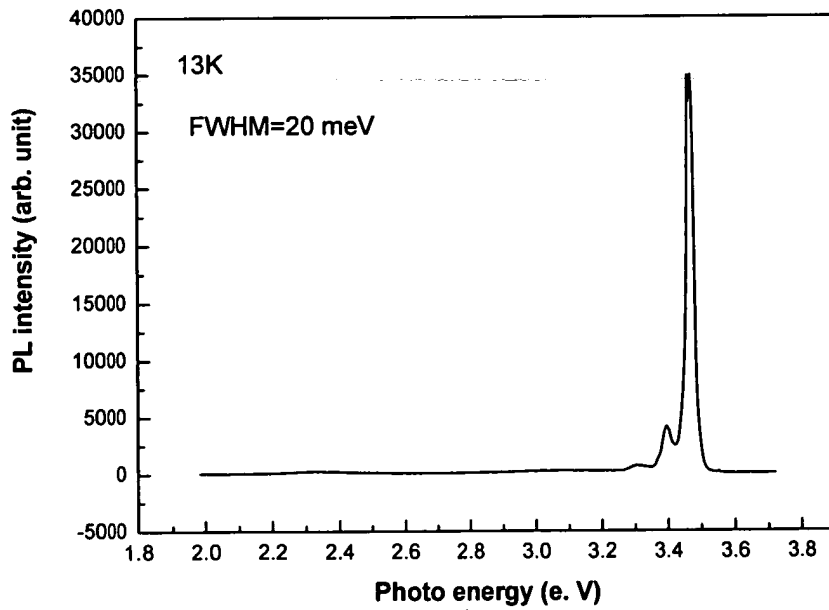


第 2D 圖

101/5-7 研



第 3 圖



第 4 圖