

符號簡單說明：

1A . . . 藍寶石基板

3 . . . 粗面

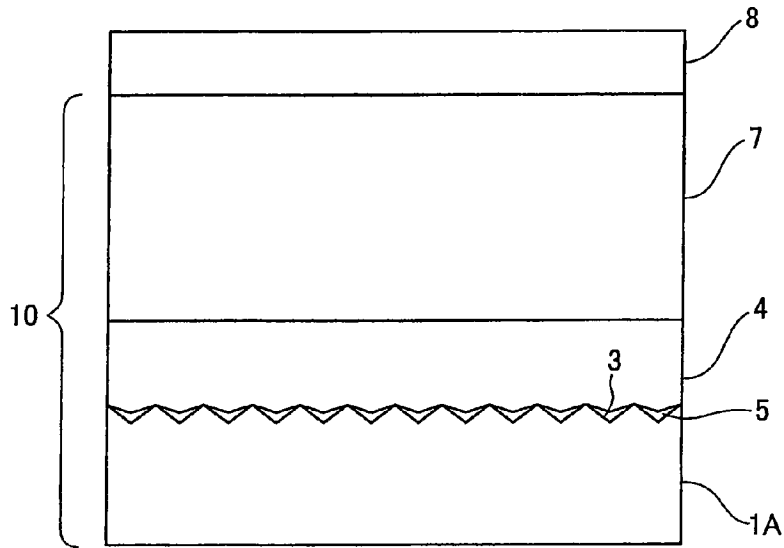
4 . . . 種晶膜

5 . . . 空隙

7 . . . 氮化鎵結晶層

8 . . . 功能層

10 . . . 複合基板



第3圖

發明摘要

※ 申請案號： 102126599

※ 申請日： 102/07/25

※IPC 分類：

C30B 29/38 (2006.01)

C30B 25/02 (2006.01)

H01L 21/86 (2006.01)

H01L 33/22 (2010.01)

H01L 21/205 (2006.01)

H01L 33/32 (2010.01)

H01L 33/50 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

複合基板、其製造方法、由13族元素氮化物所成功能層的製造方法及功能元件

【中文】

本發明之複合基板10，包括：藍寶石基板1A；設於藍寶石基板的表面由氮化鎵結晶所成之種晶膜4；及結晶成長於該種晶膜4上之厚度200 μ m以下的氮化鎵結晶層7。於藍寶石基板1A與種晶膜4之界面設有空隙3，該空隙比例為4.5~12.5%。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（3）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1A 藍寶石基板
- 3 粗面
- 4 種晶膜
- 5 空隙
- 7 氮化鎵結晶層
- 8 功能層
- 10 複合基板

【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】(中文/英文)

複合基板、其製造方法、由13族元素氮化物所成功能層的製造方法及功能元件

【技術領域】

【0001】本發明係關於具有氮化鎵結晶層之複合基板、其製法及利用此之發光元件。

【先前技術】

【0002】於專利文獻 1(Applied Physics Letters, 84, 4041)，於藍寶石基板上成長氮化鎵薄層之後，藉由 H₂ 退火將氮化鎵層及藍寶石基板表面蝕刻。藉由該蝕刻將藍寶石表面蝕刻，形成細微的凹凸。於該凹凸上再成長氮化鎵薄層，則可製作具有空隙之種晶基板。但是，專利文獻 1，並沒有揭示使用氮化鎵種晶基板之 Na 助熔劑法。

【0003】此外，專利文獻 2(日本特開 2000-327495)，揭示使用氮化鎵種晶基板之 Na 助熔劑法。在以 Na 助熔劑法之氮化鎵單晶成長，係藉由將氮化鎵薄層(或 AlN 薄層)沉積於基板，可控制發生核的位置，可使成長容易。但是，於專利文獻 2，並未記載由成長之氮化鎵層剝離 GaN 模板。

【0004】於專利文獻 3(日本特開 2004-247711)，係將形成空隙層之氮化鎵層形成，於其上以助熔劑法使氮化鎵層成長，於空隙附近將基板與氮化物結晶分離。

【0005】此外，於專利文獻 4(WO2009/011407)，藉由藍寶

石基板表面的蝕刻製作具有空隙層之氮化鎵種晶基板。接著，以助熔劑法成長氮化鎵結晶層之厚膜。於降溫時，藉由藍寶石與氮化鎵的熱膨脹係數差，於空隙使藍寶石基板與氮化鎵自然剝離，可得氮化鎵的自立基板。

【發明內容】

【0006】本發明者，如專利文獻 2(日本特開 2000-327495)所記載，研究藉由 Na 助熔劑法製作之低差排 GaN 模板，以 MOCVD 法，成膜可實現 LED 或功率器件功能之構造。所謂 GaN 模板基板，係於支持基板上設置種晶膜及氮化鎵結晶層(藉由助熔劑法形成之厚膜)而成之基板，而係用於在其上進一步形成功能層之模板者。

【0007】此時，以專利文獻 3(日本特開 2004-247711)、專利文獻 4(WO2009/011407)所記載的製法，由於係將藉由 Na 助熔劑法所形成的氮化鎵結晶層由基板自然剝離，故無法提供 GaN 模板基板，因此並沒有考慮作為製法。

【0008】具體而言，於表面平坦的藍寶石基板上，藉由 MOCVD 法等將氮化鎵結晶層成膜製作之種基板，進一步於其上藉由助熔劑法，以成長溫度 800°C ~900°C，以 10-200 μ m 的厚度成長氮化鎵結晶層，則可製作最表面為低差排密度之氮化鎵結晶層之 GaN 模板。

【0009】本發明者，嘗試使用該 GaN 模板，藉由 MOCVD 法製作 LED 構造。但是，於此時之高溫氣氛(1000°C 以上)，有 GaN 模板的氮化鎵結晶層發生破裂或裂紋的問題。

【0010】本發明之課題，係在於藍寶石基板、及於藍寶石

基板上結晶成長之氮化鎵結晶層之複合基板，於其上進一步形成 13 族元素氮化物層時，抑制氮化鎵結晶層之裂紋或破裂。

【0011】 本發明係一種複合基板，其係包括：藍寶石基板；種晶膜，其係由設於上述藍寶石基板表面之氮化鎵結晶所組成；及氮化鎵結晶層，其係於該種晶膜上結晶成長，厚度為 $200\mu\text{m}$ 以下，其特徵在於：

於藍寶石基板與種晶膜之界面設有空隙，該空隙比例為 $4.5\sim 12.5\%$ 。

【0012】 此外，本發明係關於一種複合基板之製造方法，其係製造包括藍寶石基板，及結晶成長於上述藍寶石基板上之厚度 $200\mu\text{m}$ 以下的氮化鎵結晶層之複合基板之方法，其特徵在於包括：

藉由氣相沉積法於藍寶石基板形成由氮化鎵所成之底層膜之底層膜形成步驟；

藉由將藍寶石基板及底層膜於氫的存在下加熱處理，去除底層膜，將藍寶石基板的表面粗化的蝕刻步驟；

接著，藉由氣相沉積法於藍寶石基板的表面，形成由氮化鎵結晶所組成之種晶膜之種晶膜形成步驟；及

藉由助熔劑法於種晶膜上培養氮化鎵結晶層之單晶培養步驟。

【0013】 此外，本發明係關於一種複合基板之製造方法，其係製造包括藍寶石基板及結晶成長於上述藍寶石基板上之厚度 $200\mu\text{m}$ 以下的氮化鎵結晶層之複合基板之方法，其特徵在於包括：

於上述藍寶石基板上設由 13 族元素氮化物所組成之光吸收層之步驟；

接著，於上述光吸收層上，形成由氮化鎵結晶所組成之種晶膜之種晶膜形成步驟；

接著，藉由對上述光吸收層照射雷射光形成空隙之雷射光照射步驟；及

於上述種晶膜上，藉由助熔劑法培養上述氮化鎵結晶層之單晶培養步驟。

【0014】此外，本發明係關於一種由 13 族元素氮化物所組成之功能層之製造方法，其特徵在於：於上述複合基板之氮化鎵結晶層上，藉由氣相法成長由 13 族元素氮化物所組成之功能層。

【0015】此外，本發明係關於一種複合基板，其特徵在於：其係藉由上述方法而得。

【0016】此外，本發明係關於一種功能元件，其特徵在於包括：上述複合基板；及於氮化鎵結晶層上，藉由氣相法形成由 13 族元素氮化物所成功能層。

【0017】本發明者，於複合基板上進一步以氣相法形成功能層時，研究於氮化鎵層發生裂紋和破裂的原因。結果，考慮如下假設。

【0018】即，於助熔劑法，係以成長溫度 800°C ~ 900°C 成長氮化鎵結晶層之厚膜，藉由 MOCVD 法等的氣相法於複合基板上形成功能層時，因將溫度升高至 1000°C 以上而無法承受厚膜之氮化鎵結晶層與藍寶石基板之應力。

【0019】因此，本發明者，使用藍寶石基板之粗面化蝕刻或雷射加工，製作具有空隙層之 GaN 模板作為種晶基板。接著，以助熔劑法成長氮化鎵結晶層。然後，藉由控制種晶膜與藍寶石基板之界面之空隙比例，於降溫時，使氮化鎵結晶不會由藍寶石基板自然剝離地得到複合基板。然後，嘗試於該複合基板上藉由氣相法形成功能層的結果，發現可抑制上述的氮化鎵結晶層之裂紋或龜紋，而達至完成本發明。

【0020】在此，藉由使氮化鎵結晶層之厚度為 $200\mu\text{m}$ 以下，使基板與種晶膜界面之空隙比例為 12.5% 以下，可抑制氮化鎵結晶層由基板剝離。此外，藉由使空隙比例為 4.5% 以上，可抑制形成功能層時，藍寶石基板與氮化鎵結晶層因熱應力之裂紋與破裂。

【0021】再者，於專利文獻 4，於藍寶石基板表面蝕刻成細微的凹凸形狀，製作具有空隙層之氮化鎵種晶基板，於其上以 Na 助熔劑法成長氮化鎵結晶層之厚膜，但由於氮化鎵結晶層為厚膜而由藍寶石基板自然剝離，成為自立基板。因此，並無將包含寶石基板之複合基板用於作為模板的想法，並非可達本發明者。

【圖式簡單說明】

【0022】

第 1 圖(a)係示意表示於藍寶石基板 1 上形成底層膜 2 之狀態之剖面圖；第 1 圖(b)係示意表示將藍寶石基板 1A 的表面蝕刻之狀態之剖面圖。

第 2 圖(a)係示意表示於藍寶石基板 1 之粗面 3 上形成種晶

膜 4 之狀態之剖面圖；第 2 圖(b)係示意表示於種晶膜 4 上藉由助熔劑法形成氮化鎵結晶層 7 之狀態之剖面圖。

第 3 圖係示意表示於氮化鎵結晶層 7 上形成功能層 8 之狀態之剖面圖。

第 4 圖係示意表示於氮化鎵結晶層 7 上形成發光元件構造 13 之狀態之剖面圖。

第 5 圖係表示以條件 A 所得之藍寶石基板與種晶膜界面附近之微構造之掃描式電子顯微鏡照片。

第 6 圖係表示以條件 B 所得之藍寶石基板與種晶膜界面附近之微構造之掃描式電子顯微鏡照片。

第 7 圖係表示以條件 C 所得之藍寶石基板與種晶膜界面附近之微構造之掃描式電子顯微鏡照片。

第 8 圖係表示以條件 D 所得之藍寶石基板與種晶膜界面附近之微構造之掃描式電子顯微鏡照片。

第 9 圖係表示以條件 E 所得之藍寶石基板與種晶膜界面附近之微構造之掃描式電子顯微鏡照片。

第 10 圖係表示以條件 F 所得之藍寶石基板與種晶膜界面附近之微構造之掃描式電子顯微鏡照片。

【實施方式】

【0023】 以下，參照適宜圖面，詳細說明本發明。

【0024】 如第 1 圖(a)所示，於藍寶石基板 1 之表面 1a 形成由氮化鎵所成之底層膜 2。接著，藉由在氫的存在下將基板及底層膜加熱，如第 1 圖(b)所示，使底層膜 2 大致蝕刻消失，於基板 1A 的表面生成多數細微的凹孔，形成粗面 3。

【0025】 接著，如第 2 圖(a)所示，於基板 1A 之粗面 3 上形成由氮化鎵所成種晶膜 4。於該種晶膜 4 內，因粗面 3 的影響而抑制差排，可得結晶性良好的種晶。藉此，可提供種晶基板 6。

【0026】 接著，如第 2 圖(b)所示，於種晶膜 4 上藉由助熔劑法將氮化鎵結晶層 7 磊晶成長。此時，不使氮化鎵結晶層 7 由基板 1A 自然剝離。藉此，可得複合基板 10。該複合基板 10，由於氮化鎵結晶層之差排少，可作為用於上藉由氣相法形成功能層之模板。

【0027】 將該複合基板，使用氣相法，特別是有機金屬氣相沉積(MOCVD)法時，發現即使在高溫氣氛(例如超過 1000°C 的溫度)，氮化鎵層並不會發生裂紋與破裂紋。

【0028】 接著，如第 3 圖所示，於複合基板 10 形成功能層 8。在此，功能層可形成複數層。例如，於第 4 圖之例，係形成發光元件構造 13。藉此，由可得差排密度少的發光層，可提升發光元件 14 之內部量子效率。

【0029】 發光元件構造 13，例如包括：n 型半導體層；設於該 n 型半導體層上的發光區域；及設於該發光區域上之 p 型半導體層。第 4 圖之發光元件 14，係於氮化鎵結晶層 7 上，形成 n 型接觸層 8、n 型熔覆層 9、活性層 15、p 型熔覆層 11、p 型接觸層 12，構成發光元件構造 13。

【0030】 此外，在於其他的合適的實施形態，係於藍寶石基板上設置由 13 族元素氮化物所成光之吸收層，接著於光吸收層上形成由氮化鎵結晶所成種晶膜，接著藉由對光吸收層照

射雷射光形成空隙。接著，於種晶膜上藉由助熔劑法培養氮化鎵結晶層。

【0031】藉此方法，發現沿著藍寶石基板與種晶膜的界面形成空隙，藉由雷射加工的強度及位置控制，可製造控制空隙比例之複合基板。

【0032】(藍寶石基板)

藍寶石係纖鋅礦構造，具有 c 面、a 面及 m 面。該等各結晶面係結晶學所定義者。底層膜、種晶膜、及藉由助熔劑法培養的氮化鎵結晶層的培養方向，可為 c 面之法線方向，此外，亦可分別係 a 面、m 面之法線方向。

【0033】為抑制氮化鎵結晶層發生龜裂、裂紋或破裂、反曲及由藍寶石基板剝離，氮化鎵結晶層的厚度以藍寶石基板的厚度以下為佳。由基板操作的觀點，具體而言，使藍寶石基板之厚度以 200~2000 μm 為佳，此外，以 300 μm 以上為佳。此外，藍寶石基板的厚度，亦可為 1000 μm 以下。

【0034】(底層膜)

底層膜的形成方法係氣相沉積法，可例示有機金屬化學氣相沉積(MOCVD：Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法、氫化物氣相沉積(HVPE)法、MBE 法、昇華法。

【0035】底層膜之厚度，並無特別限定，以可開始得到藍寶石基板表面之粗面化之蝕刻效果之 0.01 μm 以上為佳，以 0.1 μm 以上更佳，進一步以 0.5 μm 為佳。過厚，則不僅蝕刻耗費長時間而效率差，且蝕刻表面的凹凸會變得過大，於種晶膜形成時無法藉由橫向成長產生空隙，故以 3.0 μm 以下為佳，以

2.0 μm 以下更佳，進一步以 1.5 μm 以下為佳。

【0036】底層膜之形成溫度，以 1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上為佳，以 1050 $^{\circ}\text{C}$ 以上更佳。此外，底層膜之形成溫度以 1160 $^{\circ}\text{C}$ 以下為佳，以 1120 $^{\circ}\text{C}$ 以下更佳。

【0037】(藍寶石基板表面之粗面化)

藍寶石基板表面之粗面化，係以可蝕刻底層膜及基板表面之條件進行。具體而言，係使氫存在於氣氛中，進行加熱處理。於氣氛中，亦可含氫以外的氣體，亦可不含有。含有氫以外之氣體時，該氣體，以氮、氫、氦等為佳。

【0038】由本發明之觀點，藍寶石基板表面之粗面化蝕刻時之溫度，以底層膜之形成溫度以上為佳，此外，以 1260 $^{\circ}\text{C}$ 以下為佳。藉此，可適當地控制藍寶石基板與種晶膜的界面之空隙量，可生成差排少的氮化鎵結晶層的同時，可抑制氮化鎵結晶層由藍寶石基板剝離。由如此之觀點，藍寶石基板表面的粗面化蝕刻時之溫度與底層膜之形成溫度之差，雖可為 0 $^{\circ}\text{C}$ ，以 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上為佳。此外，藍寶石基板表面之粗面化蝕刻時之溫度，以 1100 $^{\circ}\text{C}$ 以上為佳。

【0039】(種晶膜)

種晶膜，可為一層，或於藍寶石基板側包含緩衝層。種晶膜之形成方法，可舉氣相沉積法作為良好的一例，可例示有機金屬化學氣相沉積(MOCVD：Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法、氫化物氣相沉積(HVPE)法、脈衝激發沉積(PXD)法、MBE 法、昇華法。以有機金屬化學氣相沉積法特別佳。

【0040】此外，於基板 1A 與種晶膜 4 之界面形成空隙 5。

但當空隙比例大，則由於容易在藉由助熔劑法培養氮化鎵結晶層時發生自然剝離，故藉由將空隙比例抑制在某種程度的小而抑制發生自然剝離。另一方面，空隙過少，則於形成功能層時因藍寶石基板與氮化鎵結晶層之熱應力而容易發生裂紋或破裂。因此，空隙比例，以 4.5~12.5% 為佳。

【0041】 (藉由助熔劑法培養氮化鎵結晶層)

根據本發明，採用具有細微的空隙層之種晶基板 6。惟，氮化鎵結晶層 7 與藍寶石基板 1A 的界面發生自然剝離，則無法使用於作為複合基板。在此，藉由使氮化鎵結晶層 7 之厚度為 200 μm 以下，使氮化鎵結晶層不容易由基板 A 發生自然剝離。由此觀點，氮化鎵結晶層 7 之厚度，以 100 μm 以下為佳，以 50 μm 以下更佳。

【0042】 此外，氮化鎵結晶層 7 之厚度，在由將種晶膜 4 的差排，在以助熔劑法培養氮化鎵時消滅，使其最表面的結晶性為良好者之觀點，以 15 μm 以上為佳，以 20 μm 以上更佳。

【0043】 敘述關於本案之單晶之定義。雖亦包含結晶的全體原子規則排列之教科書上的單晶，惟並非僅限定於此之意思，係一般工業上所流通之單晶的意思。即，結晶可含有某種程度的缺陷、內在有扭曲、包含雜質，為與多晶(陶瓷)區別，而將該等稱為單晶。

【0044】 在於本步驟，藉由助熔劑法培養氮化鎵結晶層。此時，助熔劑的種類，只要可生成氮化鎵結晶，並無特別限定。在於較佳的實施形態，使用包含鹼金屬及鹼土金屬之至少一方的助熔劑，以包含鈉金屬之助熔劑特別佳。

【0045】於助熔劑，混合鎵原料物質，使用之。鎵原料物質，可使用鎵單體金屬、鎵合金、鎵化合物，而鎵單體金屬由操作較佳。

【0046】在於助熔劑法之氮化鎵結晶之培養溫度或培養時之保持時間，並無特別限定，可按照助熔劑的組成適宜變更。於一例，使用含有鈉或鋰之助熔劑培養氮化鎵結晶時，培養溫度以 800~950℃ 為佳，以 850~900℃ 更佳。

【0047】於助熔劑法，於包含含有氮原子之氣體之氣氛下培養單晶。該氣體，以氮氣為佳，亦可為氨。氣氛的壓力，並無特別限定，由防止助熔劑蒸發的觀點，以 10 大氣壓以上為佳，以 30 大氣壓以上更佳。惟，壓力高則裝置浩大，故氣氛的全壓，以 2000 氣壓以下為佳，以 500 氣壓以下更佳。氣氛中含有氮原子之氣體以外的氣體，並無限定，以惰性氣體為佳，以氫、氮、氬特別佳。

【0048】(光吸收層)

光吸收層之形成方法，係氣相沉積法，可例示有機金屬化學氣相沉積(MOCVD：Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法、氫化物氣相沉積(HVPE)法、MBE 法、昇華法。

【0049】光吸收層之厚度，並無特別限定，由藉由雷射光促進空隙生成之觀點，以 15nm 以上為佳，以 30nm 以上更佳。此外，光吸收層過厚，則由於氮化鎵結晶容易剝離，故以 300nm 以下為佳，以 100nm 以下更佳。此外，光吸收層之材質，係後述之「功能層」之材質所列舉之 13 族元素氮化物。

【0050】以雷射光進行空隙生成時，種晶膜之厚度，並無

特別限定，為於空隙生成時不破壞種晶膜，種晶膜的厚度以 $0.3\mu\text{m}$ 以上為佳。此外，為使雷射光容易對焦，形成光吸收層及種晶膜之藍寶石基板之彎曲小為佳。由使彎曲小的觀點，照射雷射光時之種晶膜之厚度以 $2\mu\text{m}$ 以下為佳，以 $1\mu\text{m}$ 以下更佳。考慮因助熔劑法之回熔量，於空隙生成之後，再次以 MOCVD 法等將種晶膜追加沉積，增加種晶膜之沉積膜厚為佳。

【0051】(雷射加工)

用於雷射加工之雷射種類，並無特別限定，以光吸收層之光吸收率高的波長為佳。作為如此之雷射之一例，以 KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、或 Nd:YAG 雷射之第 4 高諧波等的紫外雷射為佳。於光吸收層，由於氮化鎵結晶的分解而產生 N_2 氣體，為防止發生裂紋或破裂，以脈衝雷射之點照射為佳。雷射之照射徑以 $10\mu\text{m}$ 以下為佳，以 $3\mu\text{m}$ 以下更佳。

【0052】(功能層)

於如此所得之複合基板上，以氣相法形成功能層。

【0053】如此之功能層，可為單一層，亦可為複數層。此外，功能，可使用於高亮度，高演色性之白色 LED 或高速高密度光儲存用藍紫雷射光碟、混合汽車用的變頻器用的功率器件。

【0054】於複合基板上，以氣相法，較佳的是以有機金屬氣相沉積(MOCVD)法製作半導體發光二極體(LED)，則 LED 內部的差排密度與 GaN 模板同等。

【0055】功能層之成膜溫度，由結晶品質的觀點，以 950°C 以上為佳，以 1000°C 以上更佳。此外，抑制氮化鎵結晶層之

裂紋或破裂的觀點，功能層之成膜溫度以 1200°C 以下為佳，以 1150°C 以下更佳。

【0056】 功能層之材質以 13 族元素氮化物為佳。13 族元素係指 IUPAC 所制訂之週期表之第 13 族元素。13 族元素，具體係鎘、鋁、銦，鉈。此外，添加劑，可舉碳，或低熔點金屬(錫、鉍、銀、金)、高熔點金屬(鐵、錳、鈦、鉻等的過渡金屬)。低熔點金屬，有以防止鈉的氧化為目的而添加之情形，高熔點金屬有由放入坩鍋之容器或培養爐之加熱器混入之情形。

實施例

【0057】 (實驗 1)

(種晶基板製作)

將直徑 4 英吋 630 μ m 厚的單晶藍寶石 c 面基板 1 放入 MOCVD 爐(有機金屬氣相沉積爐)內，於氫氣氛中以 1150°C 加熱 10 分鐘，進行表面的清洗。接著，將基板溫度降低至 500°C，以 TMG(三甲基鎘)、氨作為原料，成長 30nm 厚的氮化鎘層。接著，將基板溫度升高至 1100°C，以 TMG 與氨作為原料，將氮化鎘層成長為 1 μ m 厚，形成底層膜 2。

【0058】 接著，停止供應 TMG 與氨，僅以氫氣體的氣氛使表面的氮化鎘層大致蒸發，露出藍寶石基板 1A。使基板溫度較氮化鎘層的成膜溫度更高溫。作為使氮化鎘所成底層膜由藍寶石基板表面蒸發時之條件，係將溫度改變 5 種，使用安裝在 MOCVD 爐之光學膜厚測定裝置預先調查氮化鎘層大致消失的時間(參照第 1 表之條件 A~E)。

【0059】 以第 1 表所示條件 A~E，藍寶石基板表面與氮化

鎵一起被蝕刻蒸發，確認生成微小的凹凸。於第 1 表之條件 F，係不進行該步驟，不作藍寶石基板表面之蝕刻，而進行如下步驟者。

【0060】將該基板，以 TMG 與氨作為原料，以氫氣體及氮氣體作為載流氣體，再度以 1100°C 的溫度於基板上成長由氮化鎵所成種晶膜，沉積 5 μ m 厚。

【0061】將以條件 A~F 所製作的種晶基板由 MOCVD 爐取出之後，將各個基板劈開，以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察藍寶石基板及其上之種晶膜之橫剖面 (第 5 圖~第 10 圖)。SEM 裝置使用日本電子製 JSM-5410。以倍率 3500 倍，實測橫剖面，測量對在視野內之界面之長度 38 μ m 之空隙之長度，將算出其比例之結果示於第 1 表。根據第 1 表，可知生成空隙的比例，根據蒸發時的加熱溫度與時間變化。再者，以陰極發光 (CL) 法，將出現於基板表面因發光較微弱而較周圍看起來較黑暗的點 (暗點) 作為差排計算，算出在於各個條件之種晶膜之差排密度。以 CL 法之測定係使用安裝陰極發光觀察偵測器之日立 HITEC S-3400N TypeII。將結果示於第 1 表。

【0062】第 1 表

	加熱溫度 (°C)	加熱時間 [秒]	SEM 像	空隙之比例 (%)	種晶膜之差排 密度[個/cm ²] (以 CL 法)
條件 A	1180	500	第 5 圖	12.9	2×10 ⁹
條件 B	1200	400	第 6 圖	12.5	2×10 ⁹
條件 C	1240	200	第 7 圖	8.2	2×10 ⁹
條件 D	1260	100	第 8 圖	4.5	2×10 ⁹
條件 E	1280	80	第 9 圖	4.3	4×10 ⁹
條件 F	無加熱	無加熱	第 10 圖	0.0	7×10 ⁹

【0063】 (助熔劑法)

將以 6 種條件製作之基板作為種晶基板，藉由 Na 助熔劑法培養氮化鎵結晶。用於成長之原料，係金屬鎵，金屬鈉及金屬鋰。於氧化鋁坩堝分別填充金屬鎵 30g、金屬鈉 44g、金屬鋰 30mg，以爐內溫度 900°C、壓力 5MPa 培養氮化鎵單結晶約 30 小時。由坩堝取出，結果於條件 B~F 之基板表面沉積厚度約 300 μm 之透明氮化鎵單晶。於條件 A，氮化鎵層消失，而藍寶石基板出現在表面。其理由，可認為係在以助熔劑法形成氮化鎵層的過程，氮化鎵層由藍寶石基板自然剝離者。

【0064】 (評估)

關於除了條件 A 之條件 B~F 之 5 種，以鑽石磨粒之研磨平坦化，得到氮化鎵層的厚度為 70 μm ，直徑 4 英吋的 c 面 GaN 樣板(複合基板)。以 CL 法計測該 GaN 樣板表面之氮化鎵層之差排密度，結果大致在 $10^6\sim 10^7$ 個/cm² 左右，而確認可較種晶基板進一步減低差排的效果。(將該基板稱為「低差排 GaN 樣板」)

【0065】 (以 MOCVD 法於低差排 GaN 樣板上之成膜)

【0066】 將條件 B~F 之 5 種低差排 GaN 樣板放入 MOCVD 爐內，於氫與氨的混合氣氛中升溫至 1100°C，在於該溫度，以 TMG、氨作為原料成長絕緣性 ud-GaN 層為 2 μm 的厚度之後，於原料氣體混入單矽烷，成長 n-GaN 層為 2 μm 的厚度。之後，停止原料，將基板溫度降至室溫之後，取出基板。

【0067】 於條件 B~F，氮化鎵結晶層並不會由藍寶石基板剝離。關於條件 B、C、D 得到平坦的表面。另一方面，關於

條件 E、F，氮化鎵層表面發生龜裂。

【0068】為對成膜於各個低差排 GaN 樣板上的 n-GaN 層之電氣特性試驗進行霍爾效應測定。以將條件 B~F 之 5 種條件製作之各樣品切出 6mm 四方，於其四角蒸鍍 1mm 四方的 Ti/Al 電極，於氮氣體中以 600°C 退火 1 分鐘，之後降至室溫取出之步驟，製作測定用樣品。確認 Ti/Al 電極與 n-GaN 層取得歐姆特性之後，使用 van der Pauw 法作為霍爾測定之方法進行測定。結果，關於條件 E、F，因發生龜裂而於電極間產生異向性，測定結果不良。

【0069】關於條件 B、C、D，於電極間並無異向性而測定結果良好，各條件均得到載子濃度 $N=1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、遷移率 $\mu=700 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。由以上可知，空隙的比例在 4.5%-12.5% 可防止氮化鎵層的龜裂或藍寶石基板的破裂。

【0070】以 CL 法測量於低差排 GaN 樣板上成膜的 n-GaN 層表面的差排密度，結果大致為 $10^6 \sim 10^7$ 個/ cm^2 左右而與低差排 GaN 樣板為同等的差排密度。

【0071】(實驗 2)

(種晶基板製作)

將直徑 4 英吋 630 μm 厚的單晶藍寶石 c 面基板 1 放入 MOCVD 爐(有機金屬氣相沉積爐)內，於氫氣氛中以 1200°C 加熱 10 分鐘，進行表面的清洗。接著，將基板溫度降低至 500°C，以 TMG(三甲基鎵)、氨作為原料，成長 30nm 厚的氮化鎵層。接著，將基板溫度升高至 1100°C，以 TMG 與氨作為原料，將氮化鎵層成長為 2 μm 厚，形成底層膜 2。

【0072】接著，停止 TMG 與氨之供給，僅以氫氣的氣氛使表面的氮化鎵層大致蒸發，使藍寶石基板 1A 露出。使氮化鎵所成之底層膜 2 由藍寶石基板表面蒸發時之條件，將溫度改變 5 種，使用安裝於 MOCVD 爐之光學膜厚測定裝置預先調查氮化鎵層大致消失之時間(參照，第 2 表之條件 G~K)。

【0073】以第 2 表所示條件 G~K，藍寶石基板表面與氮化鎵一起被蝕刻蒸發，確認生成微小的凹凸。

【0074】將該基板，以 TMG 與氨作為原料，以氫氣及氮氣作為載流氣體，以 1100℃ 的溫度，於基板上成長氮化鎵所成之種結晶膜，沉積厚度 5 μ m。

【0075】將以條件 G~K 製作之種晶基板，由 MOCVD 爐取之後，將各個基板劈開，以與實驗 1 同樣地以掃描電子顯微鏡 (SEM) 觀察藍寶石基板及其上之種結晶膜之橫剖面，測量空隙之長度，將算出之生成空隙之比例的結果示於第 2 表。根據表 2，可知生成空隙之比例係根據蒸發時之加熱溫度與時間變化。此外，藉由 CL 法算出種晶膜差排密度。將結果示於第 2 表。

【0076】第 2 表

	加熱溫度 (°C)	加熱時間 [秒]	空隙之比例 (%)	種晶膜之差排密度 [個/cm ²] (以 CL 法)
條件 G	1080	3600	12.7	3×10 ⁸
條件 H	1100	2400	11.8	4×10 ⁸
條件 I	1180	1100	10.2	7×10 ⁸
條件 J	1260	210	4.7	2×10 ⁹
條件 K	1275	180	4.4	3×10 ⁹

【0077】 (助熔劑法)

【0078】 將以 5 種條件製作之基板作為種晶基板，藉由 Na 助熔劑法培養氮化鎵結晶。用於成長之原料，係金屬鎵，金屬鈉及金屬鋰。於氧化鋁坩堝分別填充金屬鎵 30g、金屬鈉 44g、金屬鋰 30mg，以爐內溫度 900°C·壓力 5MPa 培養氮化鎵單結晶約 30 小時。由坩堝取出，結果於條件 G~K 之基板表面沉積厚度約 300 μ m 之透明氮化鎵單晶。於條件 G，氮化鎵層消失，而藍寶石基板出現在表面。其理由，可認為係在以助熔劑法形成氮化鎵層的過程，氮化鎵層由藍寶石基板自然剝離者。

【0079】 (評估)

關於除了條件 G 之條件 H~K 之 4 種，以鑽石磨粒之研磨平坦化，得到氮化鎵層的厚度為 70 μ m，直徑 4 英吋的 c 面 GaN 樣板(複合基板)。以 CL 法計測該 GaN 樣板表面之氮化鎵層之差排密度，結果大致在 10⁶~10⁷ 個/cm² 左右，而確認可較種晶基板進一步減低差排的效果。(將該基板稱為「低差排 GaN 樣板」)

【0080】 (以 MOCVD 法於低差排 GaN 樣板上之成膜)

【0081】 將條件 H~K 之 4 種低差排 GaN 樣板放入 MOCVD 爐內，於氫與氨的混合氣氛中升溫至 1100°C，在於該溫度，以 TMG、氨作為原料成長絕緣性 ud-GaN 層為 2 μ m 的厚度之後，於原料氣體混入單矽烷，成長 n-GaN 層為 2 μ m 的厚度。之後，停止原料，將基板溫度降至室溫之後，取出基板。

【0082】 於條件 H~K，氮化鎵結晶層並不會由藍寶石基板剝離。關於條件 H、I、J，得到平坦的表面。另一方面，關於

條件 K，氮化鎵層表面發生龜裂。

【0083】作為對成膜於各個低差排 GaN 樣板上的 n-GaN 層之電氣特性試驗進行霍爾效應測定。以將條件 H~K 之 4 種條件製作之各樣品切出 6mm 四方，於其四角蒸鍍 1mm 四方的 Ti/Al 電極，於氮氣體中以 600°C 退火 1 分鐘，之後降至室溫取出之步驟，製作測定用樣品。確認 Ti/Al 電極與 n-GaN 層取得歐姆特性之後，使用 van der Pauw 法作為霍爾測定之方法進行測定。結果，關於條件 K，因發生龜裂而於電極間產生異向性，測定結果不良。

【0084】關於條件 H、I、J，並無電極間之異向性而測定結果良好，各條件均得到載子濃度 $N=1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、遷移率 $\mu=700 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。由以上可知，空隙的比例與實施事例 1 同樣，在 4.5%~12.5% 則可防止氮化鎵層的龜裂或藍寶石基板的破裂。

【0085】CL 法測量於低差排 GaN 樣板上成膜的 n-GaN 層表面的差排密度，結果大致為 $10^6 \sim 10^7$ 個/ cm^2 左右而與低差排 GaN 樣板為同等的差排密度。

【0086】(實驗 3)

(種結晶基板製作)

將直徑 4 英吋 630 μm 厚的單晶藍寶石 c 面基板 1 放入 MOCVD 爐(有機金屬氣相成長爐)內，於氫氣氛中以 1150°C 加熱 10 分鐘，進行表面清洗。接著，將基板溫度降至 500°C，以 TMG(三甲基鎵)、氨作為原料，成長 30nm 的厚的氮化鎵層作為光吸收層。接著，將基板溫度升高至 1100，成長 1 μm 厚的氮化鎵層，形成種晶膜，由 MOCVD 爐取出。以同樣的方法製

作，6片種晶基板。測定形成該種晶膜之藍寶石基板的彎曲，結果使種晶膜為上時係凸形狀，反曲量均為 $15\mu\text{m}$ 以下。

【0087】對形成所得種晶膜之藍寶石基板，將 KrF 準分子雷射光由藍寶石基板側以脈衝狀照射，使光吸收層吸收雷射光而將氮化鎵分解，發生徑 $1\mu\text{m}$ 的空隙。將雷射光以6次對稱，以一定間隔照射，嘗試製作於光吸收層形成空隙之種晶基板。空隙之間隔，以第3表之條件A'~F'之6條件，製作附有空隙之種晶基板。此外，於種晶膜的表面並沒有發生凹凸或粗糙等。

【0088】分別將以條件A'~F'製作之附有種晶膜之藍寶石基板，再放入MOCVD爐，流放氮氣將基板溫度升高至 1100°C 之後，停止氮氣，邊流放氫氣，以TMG(三甲基鎵)、氨作為原料，成長氮化鎵結晶層至 $5\mu\text{m}$ 的厚度製作種晶基板，由MOCVD爐取出。以CL法測定計測該種晶膜表面的差排密度，均為 7×10^9 個/ cm^2 左右。

【0089】於所得之各個基板上，藉由與實施例1同樣的方法，藉由助熔劑法沉積氮化鎵單晶，於條件B'~F'之基板表面沉積厚度約 $300\mu\text{m}$ 之透明氮化鎵單晶。於條件A'，氮化鎵層消失，而藍寶石基板出現在表面。其理由，可認為係在助熔劑法形成氮化鎵層的過程，氮化鎵層由藍寶石基板自然剝離者。

【0090】關於除了條件A'之條件B'~F'之5種，以鑽石磨粒之研磨平坦化，得到氮化鎵層的厚度為 $70\mu\text{m}$ 、直徑4英吋的c面Ga₂N樣板(複合基板)。將該Ga₂N樣板的差排密度以CL法計測，結果大致為 $10^6\sim 10^7$ 個/ cm^2 左右，而確認可較種晶基板進

一步減低差排的效果。(將該基板稱為「低差排 GaN 樣板」)

【0091】將條件 B'~F'之 5 種低差排 GaN 樣板放入 MOCVD 爐內，於氫與氨之混合氣氛中升溫至 1100℃，於該溫度，以 TMG、氨作為原料將絕緣性的 ud-GaN 層成長為 2μm 的厚度之後，於原料氣體混入單矽烷，將 n-GaN 層成長為 2μm 的厚度。之後，停止原料，將基板溫度降至室溫之後，取出基板。

【0092】條件 B'~F'，氮化鎵結晶層並沒有由藍寶石基板剝離。關於條件 B'、C'、D'、E'，得到平坦的表面。另一方面，關於條件 F，於氮化鎵層表面發生龜裂。

【0093】關於條件 B'、C'、D'、E'形成均勻的層，各條件均得到載子濃度 $N=1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、遷移率 $\mu=650 \text{cm}^2/\text{vs}$ 。由以上，可知空隙的比例在 4.5%~12.5%，則可防止氮化鎵層的龜裂或藍寶石基板的破裂之比例。

【0094】將該氮化鎵單晶基板表面的差排密度以 CL 法測量，結果大致為 $10^6 \sim 10^7$ 個/cm² 左右，而係與低差排 GaN 樣板同等的差排密度。

【0095】第 3 表

	空隙徑 [μm]	間隔 [μm]	空隙之比例 (%)	種晶膜之差排密度 [個/cm ²] (以 CL 法)
條件 A'	1	7	14.3	7×10^9
條件 B'	1	8	12.5	7×10^9
條件 C'	1	10	8.2	7×10^9
條件 D'	1	20	5.0	7×10^9
條件 E'	1	22	4.5	7×10^9
條件 F'	1	25	4.0	7×10^9

【0096】(實驗 4)首先，以與實驗 1 之條件 C 同樣地，製

作種晶基板。於該種晶基板上，以與實驗 1 同樣地，藉由 Na 助熔劑法培養氮化鎵結晶。將透明的氮化鎵單晶以約 300 μm 的厚度沉積。

【0097】接著，以藉由鑽石磨粒研磨，將透明的氮化鎵單晶表面平坦化。惟將氮化鎵層的厚度如第 4 表所示作各種變更，得到各複合基板。

【0098】在於各複合基板上，以與實驗 1 同樣地，將 n-GaN 層成長 2 μm 的厚度。之後，停止原料，將基板溫度降至室溫之後，取出基板。

【0099】關於所得各基板，計測有無龜裂、載子濃度、遷移率、n-GaN 層表面之差排密度。將結果示於第 4 表。

【0100】第 4 表

條件	氮化鎵層的厚度 (μm)	表面的龜裂	載子濃度 $\text{N}(\text{cm}^{-3})$	遷移率 $\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	n-GaN 層表面之 差排密度 (個/ cm^2)
C	70	無	1×10^{17}	700	2×10^6
P	200	無	1×10^{17}	750	1×10^6
Q	50	無	1×10^{17}	680	4×10^6
R	20	無	1×10^{17}	630	8×10^6
S	250	有	無法測定	無法測定	無法測定

【0101】 (用途)

本發明可使用於要求高品質之技術領域，例如被稱為後日光燈之高演色性白色 LED 或高速高密度光儲存用藍紫色光碟、混合汽車用的變頻器之功率器件等。

【0102】說明了本發明之特定之實施形態，惟本發明並非限定於該等特定之實施形態，可由不脫離申請專利範圍之範

圍，進行各種變更或改變實施。

【符號說明】

【0103】

- 1、1A 藍寶石基板
- 2 底層
- 3 粗面
- 4 種晶膜
- 5 空隙
- 6 種晶基板
- 7 氮化鎵結晶層
- 8 功能層
- 9 n 型熔覆層
- 10 複合基板
- 11 p 型熔覆層
- 12 p 型接觸層
- 13 發光元件構造
- 14 發光元件
- 15 活性層

申請專利範圍

1. 一種複合基板，包括：藍寶石基板；種晶膜，其係由設於上述藍寶石基板表面之氮化鎵結晶所組成；及氮化鎵結晶層，其係於該種晶膜上結晶成長，厚度為 $200\mu\text{m}$ 以下，其特徵在於：
於上述藍寶石基板與上述種晶膜之界面設有空隙，該空隙比例為 4.5~12.5%。
2. 一種功能元件，其特徵在於包括：申請專利範圍第 1 項之複合基板；及功能層，其係於上述氮化鎵結晶層上藉由氣相法形成之 13 族元素氮化物所成。
3. 根據申請專利範圍第 2 項之功能元件，其中上述功能層具有發光功能。
4. 一種複合基板之製造方法，製造包括藍寶石基板，及結晶成長於上述藍寶石基板上之厚度 $200\mu\text{m}$ 以下的氮化鎵結晶層之複合基板，其特徵在於包括：
藉由氣相沉積法於上述藍寶石基板形成由氮化鎵所成之底層膜之底層膜形成步驟；
藉由將上述藍寶石基板及上述底層膜於氫的存在下加熱處理，去除上述底層膜，將上述藍寶石基板的表面粗化的蝕刻步驟；
接著，藉由氣相沉積法於上述藍寶石基板的表面，形成由氮化鎵結晶所組成之種晶膜之種晶膜形成步驟；及
藉由助熔劑法於上述種晶膜上培養上述氮化鎵結晶層之結

晶培養步驟；其中

於上述藍寶石基板與上述種晶膜之界面設有空隙，該空隙比例為 4.5~12.5%。

5. 根據申請專利範圍第 4 項之複合基板之製造方法，其中上述蝕刻步驟，係於上述底層膜之形成溫度以上， 1260°C 以下的溫度實施。
6. 一種功能層之製造方法，其特徵在於：於根據申請專利範圍第 4 或 5 項之複合基板之製造方法所得之複合基板之上述氮化鎵結晶層上，藉由氣相法形成由 13 族元素氮化物所成功能層。
7. 根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中上述功能層具有發光功能。
8. 一種複合基板，其特徵在於：藉由申請專利範圍第 4 或 5 項之複合基板之製造方法所得。
9. 一種功能元件，其特徵在於包括：申請專利範圍第 8 項之複合基板；及由 13 族元素氮化物所成的功能層，其係於上述氮化鎵結晶層上，藉由氣相法形成。
10. 根據申請專利範圍第 9 項之功能元件，其中上述功能層具有發光功能。
11. 一種複合基板之製造方法，製造包括藍寶石基板及結晶成長於上述藍寶石基板上之厚度 $200\mu\text{m}$ 以下的氮化鎵結晶層之複合基板，
其特徵在於包括：
於上述藍寶石基板上設由 13 族元素氮化物所組成之光吸收

層之步驟；

接著，於上述光吸收層上，形成由氮化鎵結晶所組成之種晶膜之種晶膜形成步驟；

接著，藉由對上述光吸收層照射雷射光形成空隙之空隙形成步驟；及

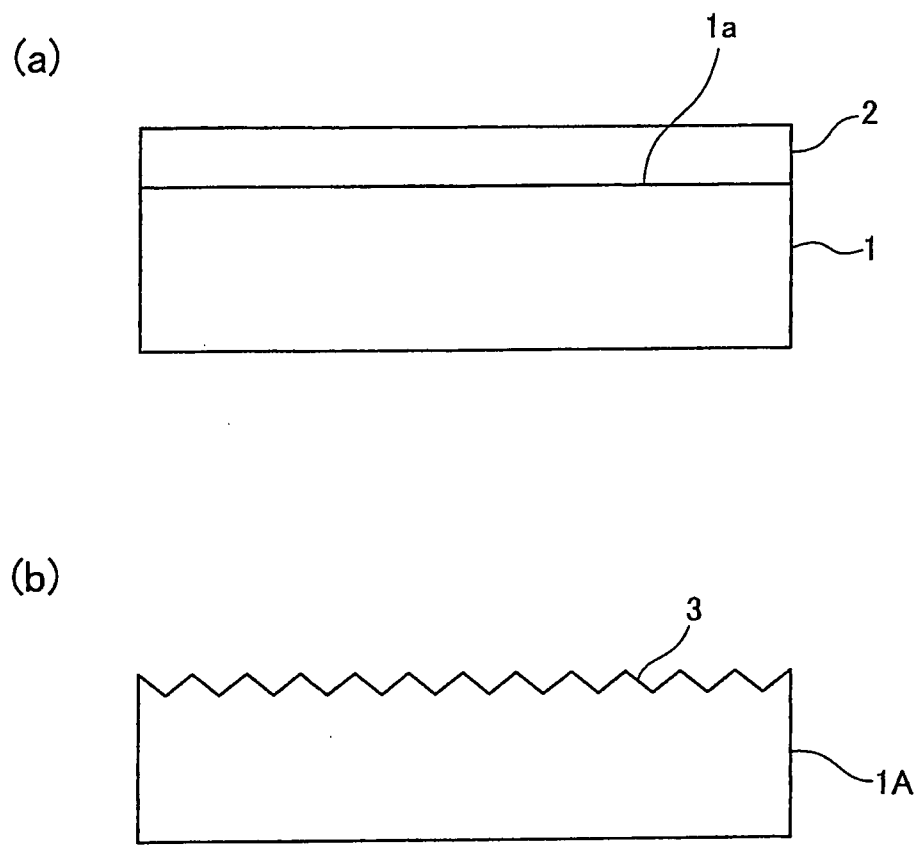
於上述種晶膜上，藉由助熔劑法培養上述氮化鎵結晶層之結晶培養步驟；其中

於上述藍寶石基板與上述種晶膜之界面設有空隙，該空隙比例為 4.5~12.5%。

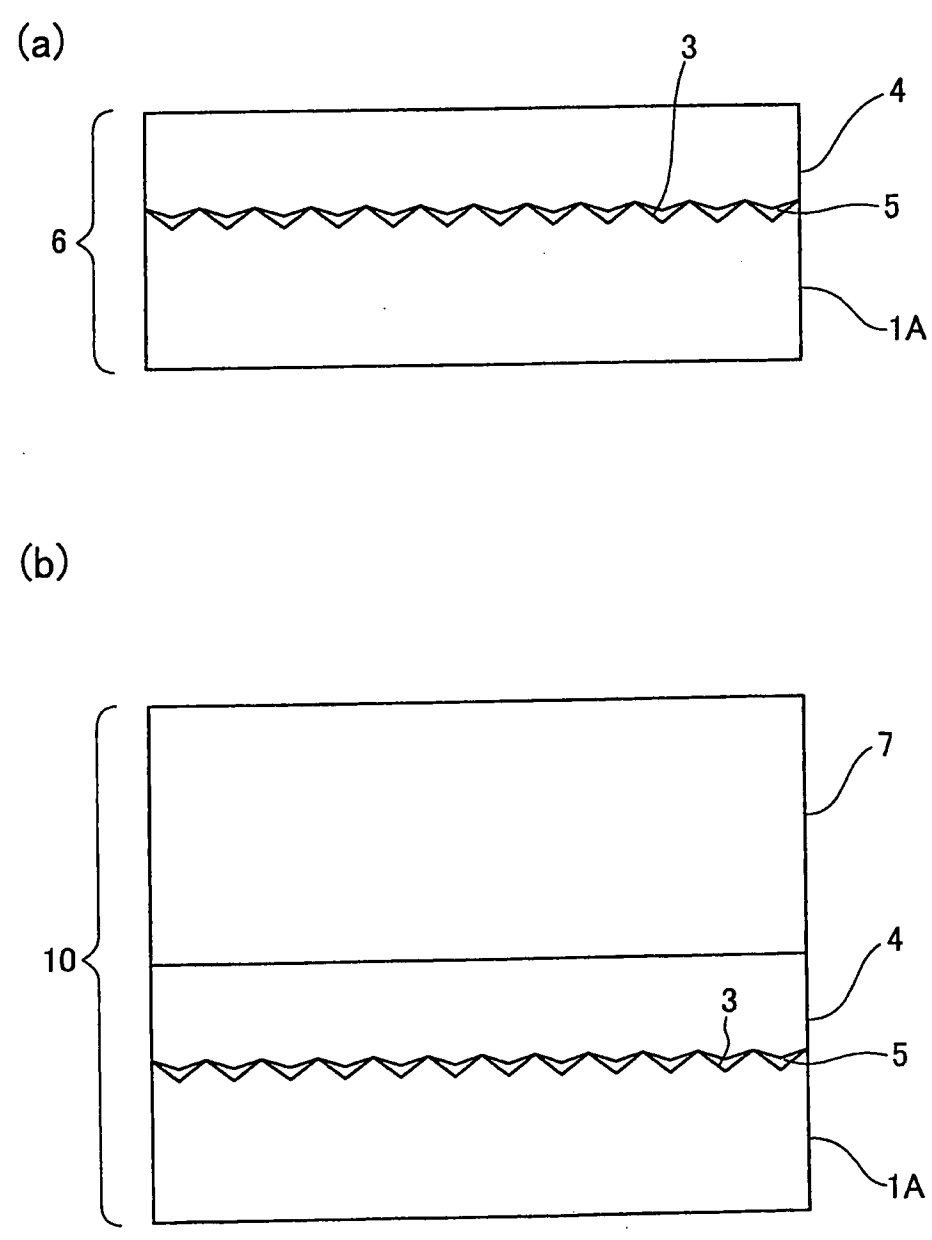
12. 根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中上述雷射光使用使用脈衝雷射。
13. 根據申請專利範圍第 11 或 12 項之方法，其中上述光吸收層，係由氮化鎵結晶所成。
14. 一種由 13 族元素氮化物所組成之功能層之製造方法，其特徵在於：於申請專利範圍第 11 至 13 項中任一項之方法所得之複合基板之上述氮化鎵結晶層上，藉由氣相法成長形成由 13 族元素氮化物所成功能層。
15. 根據申請專利範圍第 14 項之方法，其中上述功能層具有發光功能。
16. 一種複合基板，其特徵在於：藉由申請專利範圍第 11 至 13 項中任一項之方法而得。
17. 一種功能元件，其特徵在於包括：申請專利範圍第 16 項之複合基板；及於氮化鎵結晶層上，藉由氣相法形成由 13 族元素氮化物所成功能層。

18. 根據申請專利範圍第 17 項之方法，其中上述功能層具有發光功能。

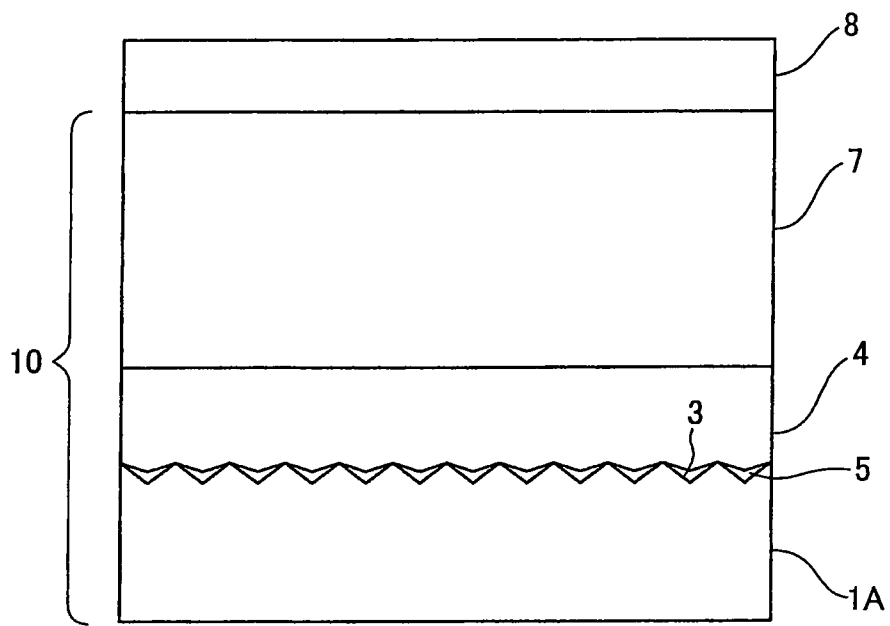
圖式



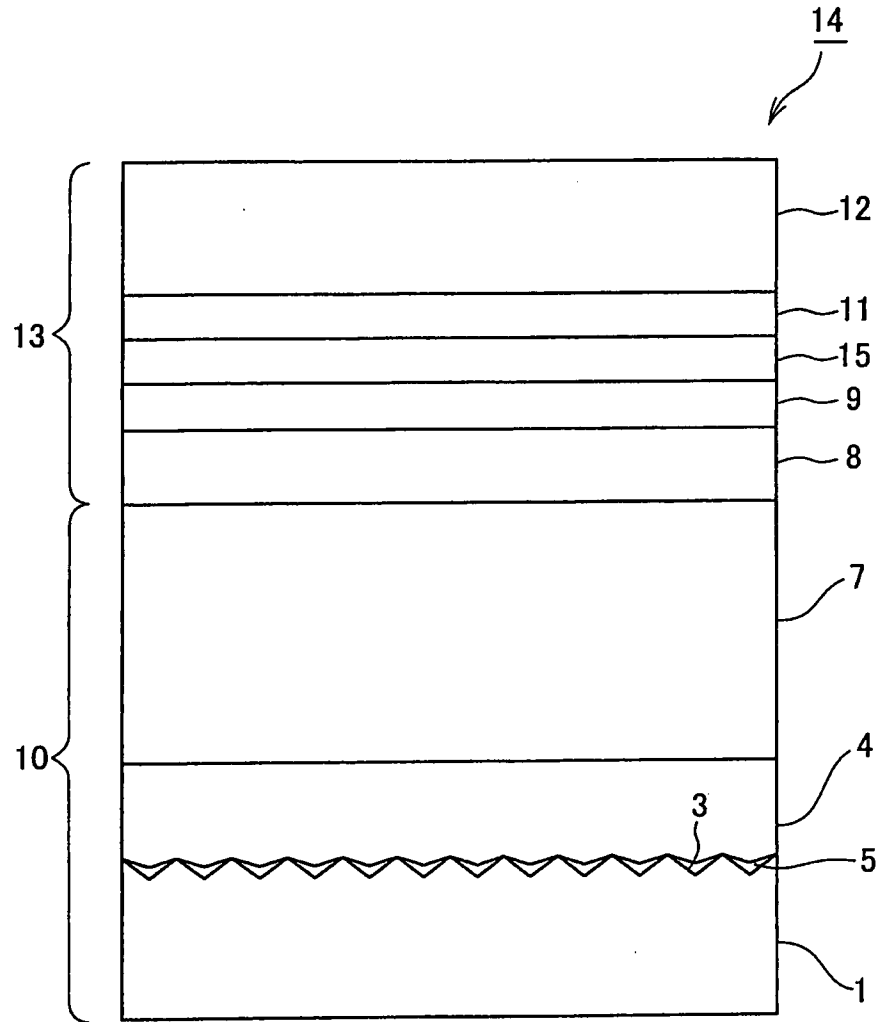
第1圖



第2圖



第3圖



第4圖