



(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 I520206 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：098139303

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 19 日

(51)Int. Cl. : **H01L21/306 (2006.01)**

(30)優先權：2008/11/19 美國

61/116,068

(71)申請人：新加坡科技研究局 (新加坡) AGENCY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY AND RESEARCH (SG)

新加坡

(72)發明人：冉祈安 ZANG, KEYAN (CN)；滕京華 TENG, JINGHUA (SG)；蔡樹仁 CHUA, SOO JIN (MY)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

US 2004/0014297A1

WO 2008/096168A1

審查人員：黃泰淵

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：14 共 36 頁

(54)名稱

至少部分分離磊晶層的方法

METHOD OF AT LEAST PARTIALLY RELEASING AN EPITAXIAL LAYER

(57)摘要

一種從基材至少部分分離材料磊晶層的方法。該方法包括下述步驟：於該基材上形成一圖案化犧牲層，使得該基材為該犧牲層部分地暴露及部分地覆蓋；以奈米磊晶橫向過度生長於該圖案化犧牲層上生長該磊晶層，使得該磊晶層形成於包括該圖案化犧牲層及該材料之一中間層的上方；及選擇地蝕刻該圖案化犧牲層，使得該磊晶層從該基材至少部分地分離。

A method of at least partially releasing an epitaxial layer of a material from a substrate. The method comprises the steps of: forming a patterned sacrificial layer on the substrate such that the substrate is partially exposed and partially covered by the sacrificial layer; growing the epitaxial layer on the patterned sacrificial layer by nano-epitaxial lateral overgrowth such that the epitaxial layer is formed above an intermediate layer comprising the patterned sacrificial layer and said material; and selectively etching the patterned sacrificial layer such that the epitaxial layer is at least partially released from the substrate.

指定代表圖：

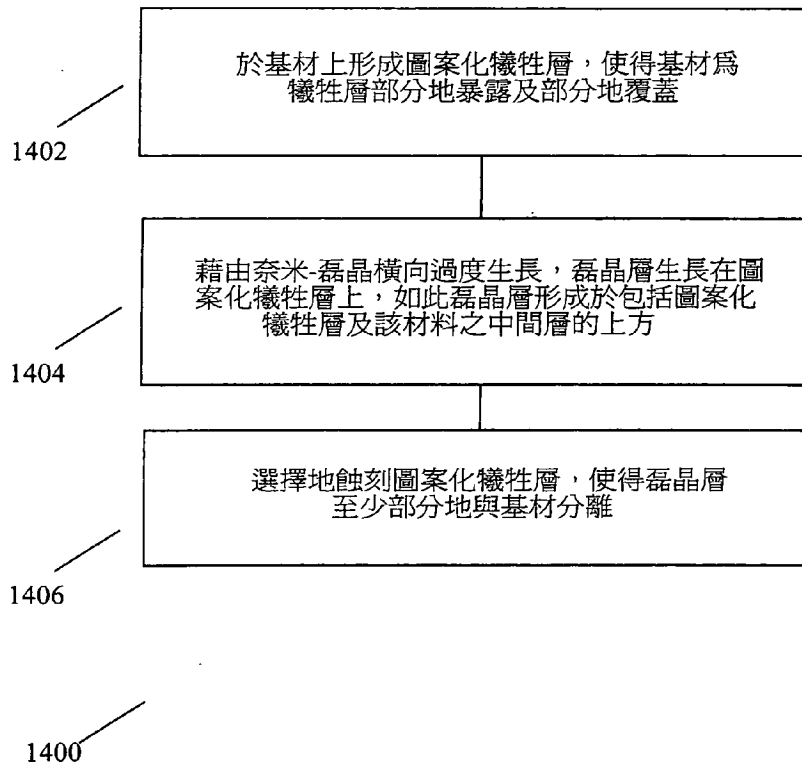
符號簡單說明：

1400 . . . 流程圖

1402 . . . 步驟

1404 . . . 步驟

1406 . . . 步驟



第 14 圖

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

#### 發明領域

本發明大致關於一種至少部分分離磊晶層的方法。

### 【先前技術】

#### 發明背景

掀離磊晶層係用於半導體工業或其他奈米技術相關工業的方法。例如，半導體材料可以呈現適用於潛力應用範疇之磊晶層材料的型式，該潛力應用包括紫外線至可見光光電子學(例如 LEDs 及雷射)與高溫電子學(例如電晶體)。在這些半導體材料之中，第 III-V 族氮化物半導體材料包括氮化鋁(AlN)、氮化鎵(GaN)及氮化銦(InN)與其等相關的三元及四元合金，諸如氮化鋁鎵(AlGaIn)及氮化銦鎵(InGaIn)。

在第 III-V 族氮化物為主的材料中，GaN 為一種具有寬(3.4 eV)頻帶間隙之纖鋅礦結晶結構的直接頻帶間隙半導體材料，GaN 現在被認為是應用於光電子學(例如從 UV 至藍綠光及用於固態照明之白光的 LEDs，雷射二極體)及高功率及高頻率電子裝置(例如高電子移動性電晶體(HEMT))的最卓越半導體。它對於離子化輻射的敏感度很低，使得它成為用於衛星之太陽能電池陣列的合適材料。更且，因為 GaN 電晶體可在高溫及高電壓下操作，在微波頻率下它們創造理想的功率擴大器。

GaN 具有機械堅硬及化學鈍性的優點。然而，由於在合成 III-V 氮化物之生長溫度的高融點及高氮(N<sub>2</sub>)平衡蒸氣

壓，所以在高溫、高壓狀況下產生用於均質磊晶術的大量單一結晶係非常昂貴的而且現在它僅限於 2 吋晶圓。結晶型 GaN 通常磊晶地生長在相異材料的基材上。矽(Si)、碳化矽(SiC)及藍寶石為最通常使用的基材，GaN 薄膜經由諸如，但不限於，金屬-有機化學蒸氣沉積(MOCVD)，分子束磊晶術(MBE)或氫化物蒸氣相磊晶術(HVPE)方法沉積。儘管應用廣泛，但是藍寶石的物理特性，諸如電氣絕緣與相當不良的導熱性，使得它對裝置製造而言係不合適的。此外，雖然這些基材被用於商業產品，但是依然有降低生長在它們上之磊晶膜品質的問題。典型上，由於晶格及熱配置不當之故，磊晶膜呈現大約  $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$  的結晶型缺陷程度。此種高度的結晶型缺陷對於裝置表現而言是個障礙。例如，它會導致低的內部光發射效率及短的壽命。

況且，除了磊晶膜品質外，從裝置表現觀點而言，大量的基材性質離最佳化甚遠。它們由於不良的導熱及導電性，因而抑制裝置的表現。這些基材的不良導熱性阻止 GaN-為主之高電流裝置(諸如雷射二極體及高功率電晶體)產生之熱量的有效散失，因而最終抑制裝置的表現。這些外部基材，尤其是藍寶石的不良導電性使接觸及封裝計畫變得複雜，導致廣泛散佈的電阻不利益，以及使得裝置的操作需要較高的電壓。

使 GaN 磊晶膜結構從藍寶石基材移除的技術牽涉利用雷射來掀離磊晶地生長於藍寶石基材上的 GaN 薄膜。雷射束穿過基材的背側照射到磊晶膜，其局部加熱接近基材界

面的磊晶膜並分解磊晶膜成為其組成份(Ga 金屬及氮氣)。照射之後，藉著加熱至高於 Ga 金屬熔點攝氏 30 度以上可以將磊晶膜及基材分離。因為 GaN 及藍寶石在可見波長下呈透明狀，所以在 UV 波長範圍內的強力光束是必須的，其僅能藉由昂貴的高功率雷射，諸如激生分子雷射產生。受限的雷射束點尺寸表示該束必須掃描橫過相當大的施用區域，這在加熱及橫過晶圓熱膨脹時會產生暫時性的空間不一致性，因而於雷射掀離期間破裂磊晶膜。此外，相當昂貴的雷射設備與低生產效率之雷射設備的短壽命使得這個技術不適用於大量生產。然而，有報導說高能雷射處理也可造成表面粗糙以及鋁及氧相互擴散進入 GaN 中，而且通常需要後拋光以達成想要的表面粗糙度及薄膜厚度。更且，加工過程中的高能雷射增加了產品的費用。

第二種從藍寶石基材移除 GaN 磊晶膜結構的方法為磊晶掀離技術，其牽涉使用設於磊晶膜層及基材之間的犧牲層。典型的犧牲層由與殘留層化學上區隔的化合物製成，且其可被選擇地蝕刻、移除或分解，藉此使 GaN 磊晶膜結構從生長基材分離。

ELO 方法具有下述的缺點。首先，它需要使用與 GaN 磊晶生長相容且可以化學蝕刻選擇地移除的材料系統。雖然有一些使用犧牲層，例如，GaN/ZnO(作為犧牲層)/藍寶石或者 GaN/CrN(作為犧牲層)/藍寶石的報導，然而，材料品質遠非最佳。其次，於蝕刻層溶解期間，由於氧化還原反應在蝕刻位置產生的氣泡會引起上述薄 GaN 層的捲曲

及破裂，因而影響它的電氣及光學特性。因為降低在遠端電極(陰極)處實行，所以於 ELO 中使用電化學蝕刻技術可解決氣泡形成的問題。

上述方法的變形之一包括施加電化學電位於層化材料/基材及相對電極之間以氧化並溶解置於薄膜及基材間之薄蝕刻層的步驟，其可將層化材料從基材釋放出來。

此方法的另一變形為光電化學(PEC)蝕刻，其使用高功率 UV 燈以選擇地激發在藍寶石上之 GaN 之磊晶膜結構內部的犧牲層，使得犧牲層被電解質電化學蝕刻/溶解。光激發反應是必要的以產生電子洞對來參與材料移除所必須的反應。

然而，迄今報導的 PEC 過程導致具有切面島或晶鬚形成的粗糙蝕刻界面，因此，後蝕刻或拋光過程是必要的。而且，通常用於 PEC 蝕刻的電解質(HCl 或 KOH)也會攻擊靠近線差排的結構層，導致頂表面上掀離薄膜的損壞。此外，犧牲層及結構層之間的蝕刻選擇性很差，如此使得其中具有摻雜 GaN 及主動層之電氣驅動裝置結構的掀離變得困難。

除了上述關於從 GaN 磊晶膜結構移除基材的問題之外，就 LED 應用而言，藉由總內部折射，光線易於被捕捉在高折射率的半導體內，這對於光汲取是個問題。考量 GaN( $n=2.5$ )與空氣的折射率，則光逃脫角錐的臨界角為約  $23^\circ$ 。假設光從側壁發射且忽略背側，可以預期大約只有 4% 的內部光可從表面汲取。逃脫角錐外部的光背反射入基材

中且被重複地反射，然後為主動層或電極再吸收，除非它穿過側壁逃脫。表面奈米圖案化係用於改善光汲取的方法之一，因為奈米圖案化的表面減少內部光反射以及使光向外散射。

所以存在有一種需求，希望提供一種尋求解決上述問題之至少一者的至少部分分離磊晶層的方法。

## 【發明內容】

### 發明概要

依據本發明的第一面向，提供一種從基材至少部分分離材料磊晶層的方法，該方法包括以下步驟：於該基材上形成一圖案化犧牲層，使得該基材為該犧牲層部分地暴露及部分地覆蓋；以奈米磊晶橫向過度生長於該圖案化犧牲層上生長該磊晶層，使得該磊晶層形成於包括該圖案化犧牲層及該材料之一中間層的上方；及選擇地蝕刻該圖案化犧牲層，使得該磊晶層從該基材至少部分地分離。

該圖案化犧牲層被選擇地蝕刻，使得該磊晶層從該模板層脫黏而掀離。

該磊晶層在該模板層及該材料之奈米結構之間的界面處脫黏，該材料形成於該模板層上成為該磊晶層之奈米磊晶生長的一部分。

該圖案化犧牲層被選擇地蝕刻，使得該磊晶層被底切或使得一凹洞形成於該磊晶層下方。

該基材包括用以促進非磊晶過度生長的一模板層。

該模板層及磊晶層包括一第 III-V 族氮化物；或一第

III-V 族氮化物的三元或四元合金。

該第 III-V 族氮化物包括由氮化鋁 (AlN)、氮化鎵 (GaN)、氮化銦 (InN)、氮化鋁鎵 (AlGaN) 及氮化銦鎵 (InGaN) 組成之群組之一或多者。

該基材包括由矽 (Si)、碳化矽 (SiC) 及藍寶石組成之群組之一或多者。

該模板層由一方法形成，該方法包括由金屬-有機化學蒸氣沉積 (MOCVD)、分子束磊晶術 (MBE) 或氮化物蒸氣相磊晶術 (HVPE) 組成之群組之一或多者。

該圖案化犧牲層由一方法形成，該方法包括由電漿強化的化學蒸氣沉積 (PECVD)、噴濺或在玻璃上旋轉 (spin-on glass) 組成之群組之一或多者。

該圖案化犧牲層包括由二氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ )、矽氮化物 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 及二氧化鈦 ( $\text{TiO}_2$ ) 組成之群組之一或多者。

該圖案化犧牲層以一方法圖案化，該方法包括由奈米壓印微影術 (NIL)、使用陽極化的氧化鋁 (AAO) 作為蝕刻遮罩、電子束微影術及干涉微影術組成之群組之一或多者。

該奈米磊晶橫向過度生長由一方法形成，該方法包括由金屬-有機化學蒸氣沉積 (MOCVD)、分子束磊晶術 (MBE) 或氮化物蒸氣相磊晶術 (HVPE) 組成之群組之一或多者。

該圖案化犧牲層包括多數的洞、點 或條紋。

該方法更包括，於蝕刻該圖案化犧牲層之前，在該基材中形成溝槽以在該基材上界定台面結構，藉此有助於在該台面結構之區域中對該圖案化犧牲層的蝕刻。



形成該圖案化犧牲層的步驟包括基於該掀離磊晶層想要的光學特性選擇一圖案。

該圖案被選擇以增加該掀離磊晶層的表面粗糙度。

該圖案被選擇以在該掀離磊晶層的一表面上提供一繞射光柵。

依據本發明的第二面向提供一種包括一磊晶層的裝置，該磊晶層使用前述的方法而至少部分地被分離。

該裝置，包括一 LED 結構、一雷射二極體或高電子移動性電晶體。

#### 圖式簡單說明

由以下的描述，僅藉由實例以及與圖式結合，本發明的例示實施例將被更加地了解且可被習於此藝者快速地明白，其中：

第 1(a)-(d)圖係依據本發明實施例之奈米磊晶橫向過度生長(奈米-ELO)GaN 磊晶層之奈米製造及生長過程的簡要橫截面圖。

第 2 圖係使用 AAO 層為蝕刻遮罩而製成之奈米結構 SiO<sub>2</sub> 犧牲層之表面型態的掃描電子顯微(SEM)影像。

第 3 圖係依據本發明實施例之包括奈米洞之奈米結構犧牲層的簡要頂視圖。

第 4(a)圖係依據本發明實施例製成之奈米磊晶橫向過度生長(奈米-ELO)GaN 磊晶結構的簡要橫截面圖。

第 4(b)圖係第 4(a)圖簡要圖的對應 SEM 影像。

第 5(a)-(b)圖係依據本發明實施例之自我掀離奈米

-ELO GaN 結構的立體圖。

第 6(a)圖係在一段短時間的蝕刻之後脫黏的奈米-ELO GaN 磊晶層的 SEM 影像。

第 6(b)圖係第 6(a)圖之鏡頭推遠的(zoomed-out) SEM 影像。

第 7(a)圖係浸於 20% HF 溶液 10 分鐘之後，奈米-ELO GaN 磊晶層之頂表面的光學顯微影像。

第 7(b)圖係第 7(a)圖的放大影像。

第 8(a)及(b)圖分別顯示朝向奈米結構圖案化犧牲層之脫黏的奈米-ELO GaN 磊晶層之表面型態的原子力顯微鏡 (AFM)平面圖及立體圖影像。

第 9 圖係於矽轉送基材上之掀離的奈米-ELO GaN 磊晶層的光致發光(PL)繪圖影像。

第 10(a)及(b)圖係依據另一本發明實施例之自我掀離奈米-ELO GaN 結構的立體圖。

第 11(a)及(b)圖係依據再一本發明實施例之自我掀離奈米-ELO GaN 結構的立體圖。

第 12(a)及(b)圖係依據又一本發明實施例之自我掀離奈米-ELO GaN 結構的簡要橫截面圖。

第 12(c)圖係依據上述實施例之包括溝槽之晶圓的簡要頂視圖。

第 13 圖係垂直之 GaN LED 裝置的簡要橫截面圖。

第 14 圖係依據本發明實施例之從基材至少部分分離材料磊晶層之方法的流程圖。

## 【實施方式】

### 詳細說明

本發明關於經由結合奈米磊晶術及濕化學蝕刻從外部基材至少部分分離磊晶層的方法。為說明之目的，氮化鎵(GaN)，第 III-V 族氮化物化合物用於先前的描述。然而，將會明白的是本發明也可應用於其他化合物，諸如，但不限於，第 III-V 族氮化物化合物與其等相關的三元及四元合金。第 III-V 族氮化物化合物與其等相關的三元及四元合金包括，但不限於，氮化鋁(AlN)、氮化銦(InN)、氮化鋁鎵(AlGaN)及氮化銦鎵(InGaN)。除上述化合物之外，其他材料系統包括 III-V 半導體諸如，但不限於，GaAs、InP、InAs、AlGaAs、InGaAs；及 II-IV 半導體諸如，但不限於，CdTe、CdS。

第 1(a)-(d)圖係依據本發明實施例之奈米磊晶橫向過度生長(奈米-ELO)之 GaN 磊晶層的奈米製造及生長過程的簡要橫截面圖形。

如第 1(a)圖所示，GaN 模板 104 薄層生長於基材 102 上。合適的基材材料包括，但不限於，藍寶石、碳化矽(SiC)及矽(Si)。習於此藝者將會了解 GaN 模板 104 將可利用方法諸如，但不限於，金屬-有機化學蒸氣沉積(MOCVD)、分子束磊晶術(MBE)或氮化物蒸氣相磊晶術(HVPE)而生長。

以下，如第 1(b)圖所示，犧牲層 106 沉積於 GaN 模板 104 表面。合適的犧牲層材料包括，但不限於，氧化矽(SiO<sub>2</sub>)、氮化矽(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)及氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)。犧牲層 106 較佳地

藉由方法諸如，但不限於，電漿強化的化學蒸氣沉積 (PECVD)、噴濺或於玻璃上旋轉 (spin-on glass) 而沉積於 GaN 模板 104 上。

再者，如第 1(c) 圖所示，奈米結構圖案化的犧牲層 108 利用奈米製造及接著蝕刻形成由犧牲層 106 (如第 1(b) 圖所示) 形成，如此模板層 104 為犧牲層 108 部分地暴露及部分地覆蓋。合適的奈米製造方法包括，但不限於，奈米壓印微影術 (NIL)、使用陽極化的氧化鋁 (AAO) 作為蝕刻遮罩，電子束微影術 及干涉微影術。

於一實施例中，藉由在犧牲層 106 (如第 1(b) 圖所示) 上進行電子束蒸發，首先沉積大約  $1\ \mu\text{m}$  厚的鋁薄膜 (未顯示) 而產生犧牲層 106。鋁薄膜經由兩步驟陽極化過程形成陽極化的氧化鋁 (AAO) 層，其中在約  $3^\circ\text{C}$  下，鋁薄膜於約  $0.3\text{M}$  草酸中首先被陽極化及接著進行約 5 wt % 的磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 濕處理約 70 分鐘來加大 AAO 層中的奈米洞。

$\text{CHF}_3$  為主的電感耦合電漿 (ICP) 蝕刻條件可以使用以將陽極化氧化鋁 (AAO) 層中的奈米洞轉送至犧牲層 106 上。AAO 層然後可以合適的化學蝕刻劑移除，在犧牲層 106 中造成緊密堆疊的奈米洞陣列以在 GaN 模板 104 表面上形成奈米結構圖案化的犧牲層 108。

第 2 圖為掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像，一般標明為元件編號 200，其係依據本發明實施例利用 AAO 層作為蝕刻遮罩製成之  $\text{SiO}_2$  奈米結構圖案化犧牲層的表面型態。於第 2 圖中，平均洞直徑及洞間距離分別為約  $60\text{nm}$  及  $110\text{nm}$ 。

第 3 圖係奈米結構圖案化犧牲層的簡要頂視圖，一般標明為元件編號 300，其包括依據本發明實施例的奈米洞。洞半徑及洞間距離分別標示為  $r$  及  $d$ 。奈米結構圖案化犧牲層上的圖案(例如洞、條紋、點等等)有利地為奈米大小(即：約少於  $1\ \mu\text{m}$ )以便利接著的磊晶層自我掀離及增強來自磊晶層的光輸出。基於掀離磊晶層之想要的光學特性，藉由選擇圖案而形成圖案化犧牲層。例如，選擇的圖案可為形成繞射光柵的網狀條紋。表面粗糙度可為選擇圖案的另一考量因素。

參考第 1(d)圖，連續 GaN 磊晶層 110 以奈米磊晶橫向過度生長(奈米-ELO)方法生長於奈米圖案化犧牲層 108 上方。奈米磊晶橫向過度生長可有利地使用方法諸如，但不限於，金屬-有機化學蒸氣沉積(MOCVD)、分子束磊晶術(MBE)或氫化物蒸氣相磊晶術(HVPE)來實施。

第 4(a)圖係依據本發明實施例製成之奈米磊晶橫向過度生長(奈米-ELO)之 GaN 磊晶結構的簡要橫截面圖，一般標明為元件編號 400。製成的奈米磊晶橫向過度生長(奈米-ELO)的 GaN 磊晶結構 400 包括基材 402、GaN 模板 404、奈米結構圖案化犧牲層 408 及奈米-ELO GaN 磊晶層 410。

第 4(b)圖係第 4(a)圖簡要圖形的對應 SEM 影像，一般標明為元件編號 401。小圖 420 係接近奈米結構圖案化犧牲層 408 的放大 SEM 影像。

第 5(a)圖係依據本發明實施例之自我掀離之奈米-ELO GaN 結構的立體圖，一般標明為元件編號 500，其包括基

材 502、GaN 模板 504、奈米結構圖案化犧牲層 508 及奈米-ELO GaN 磊晶層 510。奈米-ELO GaN 磊晶層 510 較佳地利用環氧化物作為黏劑結合至矽基材(未顯示)。當奈米-ELO GaN 磊晶層 510 被掀離，它依然黏附至結合的矽基材。

第 5(b)圖係依據本發明實施例之自我掀離之奈米-ELO GaN 結構的立體圖，一般標明為元件編號 501，其顯示在浸於合適的化學溶液之後，奈米-ELO GaN 磊晶層 510 及 GaN 模板 504 界面處的掀離過程。奈米-ELO GaN 結構 500 可浸在合適的化學溶液中，化學溶液可選擇地移除位在 GaN 模板 504 及奈米-ELO GaN 磊晶層 510 之間的奈米結構圖案化犧牲層 508。這些化學劑包括，但不限於，氫氟酸(HF)及 BHF(蝕刻  $\text{SiO}_2$  犧牲層)、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ (蝕刻  $\text{Si}_3\text{N}_4$  犧牲層)及  $\text{NH}_4\text{OH}$  與  $\text{H}_2\text{O}_2$ (蝕刻  $\text{TiO}_2$  犧牲層)。

移除奈米結構圖案化犧牲層 508 後，在奈米-ELO GaN 磊晶層 510 及 GaN 模板 504 之間的界面處，奈米-ELO GaN 磊晶層 510 有利地自我脫黏，然後可被掀離並與基材 502 及 GaN 模板 504 分開。自我脫黏可借助於奈米-ELO GaN 磊晶層 510 處於奈米-磊晶術期間產生的應力場及界面處的微弱結合。

第 6(a)圖係短暫蝕刻(例如在約 20% HF 溶液中約 10 分鐘)之後，脫黏的奈米-ELO GaN 磊晶層 610 的 SEM 影像，一般標明為元件編號 600。奈米-ELO GaN 磊晶層 610 從 GaN 模板 604 及基材 602 脫黏。脫黏的空氣間隙 612(大約 500nm)於脫黏的奈米-ELO GaN 磊晶層 610 及 GaN 模板

604 間的界面處可以觀察到。第 6(b)圖 SEM 影像 600 的鏡頭推遠(zoomed-out)的 SEM 影像，一般標明為元件編號 601。

第 7(a)圖係奈米-ELO GaN 磊晶層於浸在約 20% HF 溶液約 10 分鐘之後，其頂表面的光學顯微影像，一般標明為元件編號 700。虛線長方形 702 所圍繞的區域代表在脫黏界面處的 GaN 磊晶層掀離區域。於此例中，蝕刻速度估計為約  $10\mu\text{m}/\text{分鐘}$ ，蝕刻開始在 HF 與奈米結構圖案化犧牲層反應的邊緣。若使用純 HF 或較高濃度 HF(而非 20% HF)的話，則蝕刻速率會增加。第 7(b)圖係第 7(a)圖的放大影像，一般標明為元件編號 704。

第 8(a)及(b)圖分別顯示脫黏的奈米-ELO GaN 磊晶層朝向奈米結構圖案化犧牲層之表面型態的原子力顯微鏡 (AFM)平面圖 800 及立體圖 802 影像。稠密的奈米柱陣列 804 可於表面觀察到。奈米柱直徑大約 60nm，高度大約 100nm，其與奈米結構圖案化犧牲層的奈米洞實質上相同大小。這表示脫黏開始於奈米-ELO GaN 磊晶層及 GaN 模板的界面處，如先前第 5 圖所示者。掀離表面的奈米結構有利地提供粗糙表面，其可改良 GaN 為主之光電子裝置的光汲取效率。

第 9 圖係矽轉送基材上之掀離奈米-ELO GaN 磊晶層的光致發光(PL)繪圖影像，一般標明為元件編號 900。於此例中，尺寸 0.3cm x 0.5cm 之奈米-ELO GaN 磊晶層樣品結合至矽轉送基材，接著進行掀離約 5 小時。浸於 HF 溶液 5

小時後，奈米-ELO GaN 磊晶層從藍寶石基材脫離。PL 繪圖圖譜顯示矽轉送基材上之奈米-ELO GaN 磊晶層的一致性。相較於掀離前的奈米-ELO GaN 磊晶層，發現 PL 峰強度實質地增加。

第 10(a)及(b)圖係依據另一本發明實施例之奈米-ELO GaN 結構的立體圖，一般分別標明為元件編號 1000 及 1001，其包括基材 1002、GaN 模板 1004、奈米結構圖案化犧牲層 1008、將量子井 1012 夾在中間的奈米-ELO GaN 磊晶層 1010a, b 與多數例如以圖案化及乾蝕刻形成的光子洞(如：1014)。第 10(b)圖係奈米-ELO GaN 結構的立體圖，其中蝕刻劑(例如 HF 溶液)進入多數光子洞中並部分地分離奈米-ELO GaN 磊晶層 1010a，以界定光學凹洞 1016 於奈米-ELO GaN 磊晶層 1010a, b 中。於此實施例中，藉由控制蝕刻時間與圖案化犧牲層 1008 厚度，可以控制光學凹洞 1016 的橫向尺寸，而奈米-ELO GaN 磊晶層 1010a, b 的厚度可控制光學凹洞 1016 的垂直尺寸。

光子洞有利地提供對於來自分散布勒格(Bragg)反射之光學凹洞 1016 的平面(in-plane)模型限制，底切槽 1018 藉總體內反射有利地提供垂直的光學限制。相較於使用現存的連續犧牲層或 PEC 掀離方法，於例示實施例中，可基於展現的最佳化品質選擇用於圖案化犧牲層的材料，最佳化品質提供想要的裝置表現，例如，更好的雷射裝置輸出功率。

或者，使用依據本發明實施例方法製成呈底切盤型式



的光學凹洞，其中濕蝕刻位於盤邊緣開端下方的圖案化犧牲層，該盤最初例如藉由圖案或乾蝕刻而形成。

於上述例示實施例中，由於例如較佳的蝕刻選擇性及過程的簡化可以達成較佳的控制性。

第 11(a)及(b)圖係依據另一本發明實施例之自我掀離奈米-ELO GaN 結構的立體圖，一般分別標明為元件編號 1100 及 1101，其包括基材 1102、GaN 模板 1104、奈米結構圖案化犧牲層 1108 及奈米-ELO GaN 磊晶層 1110。於此另一本發明實施例中，奈米結構圖案化犧牲層 1108 呈網狀條線型態，導致於掀離奈米-ELO 結構的表面上形成繞射光柵。於此種實施例中，繞射光柵可在微光學系統中提供諸多優點。

第 11(a)圖係奈米-ELO GaN 磊晶層 1110 從基材 1102 及 GaN 模板 1104 掀離之前的橫截面圖。第 11(b)圖已經從基材 1102 及 GaN 模板 1104 掀離之後的奈米-ELO GaN 磊晶層 1210 的橫截面圖。

為了顯示放大至較大晶圓尺寸(例如未來的 3"晶圓)的可能性及減少不同實施例中的總掀離時間，晶圓被蝕刻成深溝槽以形成台面結構。參考第 12(a)圖，於一實施例中，晶圓 1250 上的各個台面結構 1252 包括例如第 1(d)圖所述的結構。於一實施例中，界定例如約  $300\mu\text{m}\times 300\mu\text{m}$  台面結構 1252 的溝槽(例如 1254)藉由使用感應耦合電漿(ICP)蝕刻形成。例如，溝槽寬度可從約  $2\mu\text{m}$  至約  $100\mu\text{m}$  及溝槽深度根據樣品厚度不同可從樣品表面至犧牲層，例如，它

可為約  $8\mu\text{m}$ 。真正的掀離時間於一實例中因而可大幅減少至約 20 分鐘。是故，當例如 LED 及電晶體工業持續降低裝置尺寸時，更多的裝置得因此被形成於各個單一晶圓上，而且特別是若未來使用較大晶圓時，蝕刻速率及蝕刻程度將不會受到晶圓尺寸的影響。可觀察到蝕刻開始於各個台面結構 1252 的邊緣，即從 HF 與  $\text{SiO}_2$  反應的溝槽(例如 1254)開始。蝕刻朝向各個台面結構 1252 的中心繼續。底切槽區域及非底切槽區域間的光學外緣及明亮對比可以觀察到。使用原位光學顯微鏡，於一實例中，掀離約  $300\mu\text{m}\times 300\mu\text{m}$  台面結構面積的橫向蝕刻速率預估為約  $15\mu\text{m}/\text{min}$ ，而發現在 20 分鐘之內得完全掀離約  $300\mu\text{m}\times 300\mu\text{m}$  的台面結構。

第 12(b)及(c)圖係依據本發明此種實施例之自我掀離奈米-ELO GaN 結構的簡要橫截面圖，一般分別標明為元件編號 1200 及 1201。自我掀離之奈米-ELO GaN 結構 1200/1201 包括基材 1202、GaN 模板 1204、奈米結構圖案化犧牲層 1208 及利用環氧化物 1212 作為黏劑結合至矽基材 1214 並用於掀離的奈米-ELO GaN 磊晶台面結構 1210。各個台面結構 1210 包括例如前面第 1(d)圖所述的結構。第 12(a)圖係奈米-ELO GaN 磊晶台面結構 1210 從基材 1202 及 GaN 模板 1204 掀離之前的橫截面圖。第 12(b)圖係奈米-ELO GaN 磊晶台面結構 1210 從基材 1202 及 GaN 模板 1204 掀離之後的橫截面圖。

現在說明依據本發明實施例之方法的實際應用例子。

參考第 1d)圖，於形成 n-GaN 磊晶層之後(比較第 19d 圖的 110)，InGaN MQWs 層再形成於 n-GaN 層的頂部上，接著形成 p-GaN 層。再者，背部接觸/鏡結構被沉積，並使用環氧化物結合至轉送基材。所得的結構然後進行依據本發明實施例的掀離過程。

第 13a)圖係垂直 GaN LED 裝置於掀離之後的簡要橫截面圖，一般標明為元件編號 1300。此實例中的裝置包括銅(轉送)基材 1302、銀環氧化物結合層 1304、背部接觸 1305、鏡層 1306、p-GaN 層 1308、InGaN MQWs 層 1310 及 n-GaN 層 1312。n-金屬接觸 1314 沉積於 n-GaN 層 1312(掀離後)上。用於背部接觸 1305 的材料可包括，但不限於 Ni/Au 雙層。鏡層 1306 的材料可包括，但不限於 Ti/Al 或 Ti/Ag 雙層。

第 13b)圖顯示從依據第 13a)圖製成之例示裝置測得的藍色電致發光(EL)發射。

第 14 圖係流程圖，一般標明為元件編號 1400，其顯示從基材至少部分分離材料磊晶層的方法，依據本發明實施例。於步驟 1402 中，圖案化犧牲層形成於基材上，使得基材為犧牲層部分地暴露及部分地覆蓋。於步驟 1404 中，藉由奈米-磊晶橫向過度生長，磊晶層生長在圖案化犧牲層上，如此磊晶層形成於包括圖案化犧牲層及該材料之中間層的上方。於步驟 1406 中，圖案化犧牲層被選擇蝕刻使得磊晶層至少部分地與基材分離。

本發明實施例提供一種掀離第 III-V 族氮化物為主之

磊晶層的方法，其有利之處在於設計簡單、可為正確控制、不昂貴及可被放大至較大晶圓尺寸及用於批次加工。依據本發明實施例的方法基於奈米-磊晶生長也可有利地讓具有高結晶品質與低缺陷密度之第 III-V 族氮化物磊晶膜(特別是 GaN 磊晶膜)的生產成為可能。這可使得包括發光二極體、雷射二極體或高電子移動性電晶體(HEMTs)之高效率及高能光電子儀器的大規模製造成為可能。

依據本發明實施例方法也可大規模用於掀離第 III-V 族氮化物為主的光電子裝置(即發光二極體及雷射二極體)，其可安裝至散熱槽上以獲得更好的散熱效果及為高功率使用之更好的結晶品質。

本發明實施例也提供一種不會損壞分離之基材的方法，有利地讓基材可以重複使用。

依據本發明實施例之掀離第 III-V 族氮化物為主之磊晶層之方法的特性在於(i)圖案化可被濕化學品(例如 HF 溶液)選擇地移除的犧牲層材料及(ii)在移除圖案化犧牲層之後，奈米結構圖案化犧牲層使奈米-ELO 第 III-V 族氮化物層在界面處的自我脫黏變為可能。

習於此藝者將會了解，其可對如實施例中所顯示之本發明進行無數的變化及/或修改，但依然不會逸脫概括說明之本發明的精神與範圍。所以，實施例在各方面而言應該被認為是說明非限制。

例如，本發明並不限於以上例示實施例中所描述的材料系統。本發明可更一般地應用至藉由奈米磊晶橫向過度

生長而生長在圖案化犧牲層上的材料，如此磊晶層形成於包括圖案化犧牲層及材料之中間層的上方；及選擇地蝕刻圖案化犧牲層，使得磊晶層至少部分地與基材分離。在一些實施例中，可利用在界面處的機械力量以自基材中掀離而分離與奈米柱狀結構一起離開的磊晶層。

### 【圖式簡單說明】

第 1(a)-(d)圖係依據本發明實施例之奈米磊晶橫向過度生長(奈米-ELO)GaN 磊晶層之奈米製造及生長過程的簡要橫截面圖。

第 2 圖係使用 AAO 層為蝕刻遮罩而製成之奈米結構 SiO<sub>2</sub> 犧牲層之表面型態的掃描電子顯微(SEM)影像。

第 3 圖係依據本發明實施例之包括奈米洞之奈米結構犧牲層的簡要頂視圖。

第 4(a)圖係依據本發明實施例製成之奈米磊晶橫向過度生長(奈米-ELO)GaN 磊晶結構的簡要橫截面圖。

第 4(b)圖係第 4(a)圖簡要圖的對應 SEM 影像。

第 5(a)-(b)圖係依據本發明實施例之自我掀離奈米-ELO GaN 結構的立體圖。

第 6(a)圖係在一段短時間的蝕刻之後脫黏的奈米-ELO GaN 磊晶層的 SEM 影像。

第 6(b)圖係第 6(a)圖之鏡頭推遠的(zoomed-out) SEM 影像。

第 7(a)圖係浸於 20% HF 溶液 10 分鐘之後，奈米-ELO GaN 磊晶層之頂表面的光學顯微影像。

第 7(b)圖係第 7(a)圖的放大影像。

第 8(a)及(b)圖分別顯示朝向奈米結構圖案化犧牲層之脫黏的奈米-ELO GaN 磊晶層之表面型態的原子力顯微鏡 (AFM)平面圖及立體圖影像。

第 9 圖係於矽轉送基材上之掀離的奈米-ELO GaN 磊晶層的光致發光(PL)繪圖影像。

第 10(a)及(b)圖係依據另一本發明實施例之自我掀離奈米-ELO GaN 結構的立體圖。

第 11(a)及(b)圖係依據再一本發明實施例之自我掀離奈米-ELO GaN 結構的立體圖。

第 12(a)及(b)圖係依據又一本發明實施例之自我掀離奈米-ELO GaN 結構的簡要橫截面圖。

第 12(c)圖係依據上述實施例之包括溝槽之晶圓的簡要頂視圖。

第 13 圖係垂直之 GaN LED 裝置的簡要橫截面圖。

第 14 圖係依據本發明實施例之從基材至少部分分離材料磊晶層之方法的流程圖。

### 【主要元件符號說明】

102... 基材	200... 掃描式電子顯微鏡影像
104... GaN 模板	300... 奈米結構圖案化犧牲層 的簡要頂視圖
106... 犧牲層	400... GaN 磊晶結構的簡要橫 截面圖
108... 奈米結構圖案化的犧牲 層	401... 對應 SEM 影像
110... GaN 磊晶層	

- 402... 基材
- 404... GaN 模板
- 408... 奈米結構圖案化犧牲層
- 410... 奈米-ELO GaN 磊晶層
- 420... 小圖
- 500... 奈米-ELO GaN 結構的立體圖
- 501... 奈米-ELO GaN 結構的立體圖
- 502... 基材
- 504... GaN 模板
- 508... 奈米結構圖案化犧牲層
- 510... 奈米-ELO GaN 磊晶層
- 600... 脫黏的奈米-ELO GaN 磊晶層
- 601... 影像 600 的鏡頭推遠 SEM 影像
- 602... 基材
- 604... GaN 模板
- 610... 奈米-ELO GaN 磊晶
- 612... 脫黏的空氣間隙
- 700... 奈米-ELO GaN 磊晶層頂表面的光學顯微影像
- 702... 虛線長方形
- 704... 放大影像
- 800... 脫黏的奈米-ELO GaN 磊晶層表面型態的原子力顯微鏡的平面圖
- 802... 脫黏的奈米-ELO GaN 磊晶層表面型態的原子力顯微鏡的立體圖
- 804... 奈米柱陣列
- 900... 掀離奈米-ELO GaN 磊晶層的光致發光繪圖
- 1000... 奈米-ELO GaN 結構的立體圖
- 1002... 基材
- 1004... GaN 模板
- 1008... 奈米結構圖案化犧牲層
- 1010a... 奈米-ELO GaN 磊晶層
- 1010b... 奈米-ELO GaN 磊晶層
- 1012... 量子井
- 1014... 光子洞
- 1100... 自我掀離奈米-ELO GaN 結構的立體圖
- 1101... 自我掀離奈米-ELO

- |                                  |                                   |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| GaN 結構的立體圖                       | 1250... 晶圓                        |
| 1102... 基材                       | 1252... 台面結構                      |
| 1104... GaN 模板                   | 1254... 溝槽                        |
| 1108... 奈米結構圖案化犧牲層               | 1300... 垂直 GaN LED 裝置於掀離之後的簡要橫截面圖 |
| 1110... 奈米-ELO GaN 磊晶層           | 1302... 銅(轉送)基材                   |
| 1200... 自我掀離奈米-ELO GaN 結構的簡要橫截面圖 | 1304... 銀環氧化物結合層                  |
| 1201... 自我掀離奈米-ELO GaN 結構的簡要橫截面圖 | 1305... 背部接觸                      |
| 1202... 基材                       | 1306... 鏡層                        |
| 1204... GaN 模板                   | 1308... p-GaN 層                   |
| 1208... 奈米結構圖案化犧牲層               | 1310... InGaN MQWs 層              |
| 1210... 台面結構                     | 1312... n-GaN 層                   |
| 1212... 環氧化物                     | 1314... n-金屬接觸                    |
| 1214... 矽基材                      | 1400... 流程圖                       |
|                                  | 1402... 步驟                        |
|                                  | 1404... 步驟                        |
|                                  | 1406... 步驟                        |



# 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：98139303

※申請日：98.11.19

※IPC 分類：H01L 21/306

(2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

至少部分分離磊晶層的方法/METHOD OF AT LEAST PARTIALLY  
RELEASING AN EPITAXIAL LAYER

## 二、中文發明摘要：

一種從基材至少部分分離材料磊晶層的方法。該方法包括下述步驟：於該基材上形成一圖案化犧牲層，使得該基材為該犧牲層部分地暴露及部分地覆蓋；以奈米磊晶橫向過度生長於該圖案化犧牲層上生長該磊晶層，使得該磊晶層形成於包括該圖案化犧牲層及該材料之一中間層的上方；及選擇地蝕刻該圖案化犧牲層，使得該磊晶層從該基材至少部分地分離。

## 三、英文發明摘要：

A method of at least partially releasing an epitaxial layer of a material from a substrate. The method comprises the steps of: forming a patterned sacrificial layer on the substrate such that the substrate is partially exposed and partially covered by the sacrificial layer; growing the epitaxial layer on the patterned sacrificial layer by nano-epitaxial lateral overgrowth such that the epitaxial layer is formed above an intermediate layer comprising the patterned sacrificial layer and said material; and selectively etching the patterned sacrificial layer such that the epitaxial layer is at least partially released from the substrate.









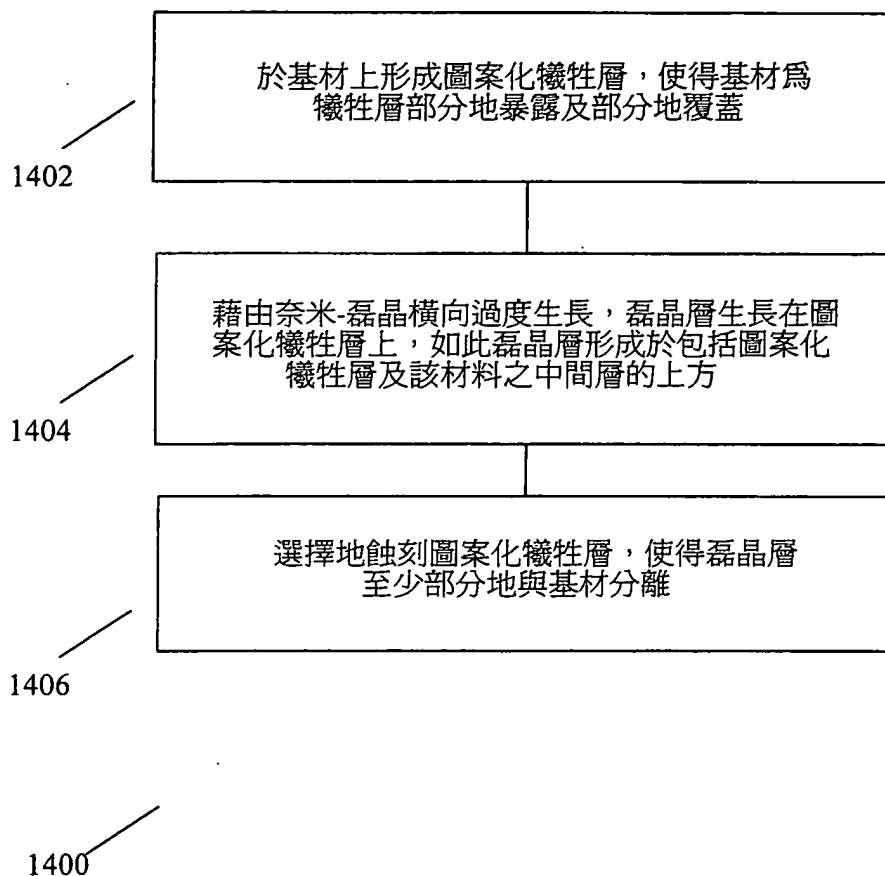




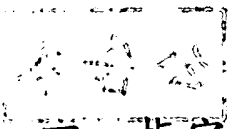








第 14 圖



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 14 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1400... 流程圖

1402... 步驟

1404... 步驟

1406... 步驟

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

104年7月17日修(更)正本

## 七、申請專利範圍：

1. 一種從基材至少部分分離材料磊晶層的方法，該方法包括以下步驟：  
於該基材上形成一圖案化犧牲層，使得該基材為該犧牲層部分地暴露及部分地覆蓋；  
以奈米磊晶橫向過度生長於該圖案化犧牲層上生長該磊晶層，使得該磊晶層形成於包括該圖案化犧牲層及該材料之一中間層的上方；及  
選擇地蝕刻該圖案化犧牲層，使得該磊晶層從該基材脫黏而掀離。
2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該基材包括用以促進奈米磊晶過度生長的一模板層。
3. 如申請專利範圍第 2 項的方法，其中該圖案化犧牲層被選擇地蝕刻，使得該磊晶層從該模板層脫黏而掀離。
4. 如申請專利範圍第 3 項的方法，其中該磊晶層在該模板層及該材料之奈米結構之間的界面處脫黏，該材料形成於該模板層上成為該磊晶層之奈米磊晶生長的一部分。
5. 如申請專利範圍第 2 項的方法，其中該模板層及磊晶層包括一第 III-V 族氮化物；或一第 III-V 族氮化物的三元或四元合金。
6. 如申請專利範圍第 5 項的方法，其中該第 III-V 族氮化物包括由氮化鋁(AlN)、氮化鎵(GaN)、氮化銦(InN)、氮化鋁鎵(AlGaIn)及氮化銦鎵(InGaIn)組成之群組之一或多者。

7. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該基材包括由矽(Si)、碳化矽(SiC)及藍寶石組成之群組之一或多者。
8. 如申請專利範圍第 2 項的方法，其中該模板層由一方法形成，該方法包括由金屬-有機化學蒸氣沉積(MOCVD)、分子束磊晶術(MBE)或氫化物蒸氣相磊晶術(HVPE)組成之群組之一或多者。
9. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該圖案化犧牲層由一方法形成，該方法包括由電漿強化的化學蒸氣沉積(PECVD)、噴濺或在玻璃上旋轉(spin-on glass)組成之群組之一或多者。
10. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該圖案化犧牲層包括由二氧化矽(SiO<sub>2</sub>)、矽氮化物(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)及二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)組成之群組之一或多者。
11. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該圖案化犧牲層以一方法圖案化，該方法包括由奈米壓印微影術(NIL)、使用陽極化的氧化鋁(AAO)作為蝕刻遮罩、電子束微影術及干涉微影術組成之群組之一或多者。
12. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該奈米磊晶橫向過度生長由一方法形成，該方法包括由金屬-有機化學蒸氣沉積(MOCVD)、分子束磊晶術(MBE)或氫化物蒸氣相磊晶術(HVPE)組成之群組之一或多者。
13. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該圖案化犧牲層包括多數的洞、點或條紋。
14. 如申請專利範圍第 1 項的方法，更包括，於蝕刻該圖案

化犧牲層之前，在該基材中形成溝槽以在該基材上界定台面結構，藉此有助於在該台面結構之區域中對該圖案化犧牲層的蝕刻。

15. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中形成該圖案化犧牲層的步驟包括基於該掀離磊晶層想要的光學特性選擇一圖案。

16. 如申請專利範圍第 15 項的方法，其中該圖案被選擇以增加該掀離磊晶層的表面粗糙度。

17. 如申請專利範圍第 15 項的方法，其中該圖案被選擇以在該掀離磊晶層的一表面上提供一繞射光柵。

18. 一種包括一磊晶層的裝置，該磊晶層使用如申請專利範圍第 1 項的方法而至少部分地被分離。

19. 如申請專利範圍第 18 項的裝置，包括一 LED 結構、一雷射二極體或高電子移動性電晶體。

20. 一種從基材至少部分分離材料磊晶層的方法，該方法包括以下步驟：

於該基材上形成一圖案化犧牲層，使得該基材為該犧牲層部分地暴露及部分地覆蓋；

以奈米磊晶橫向過度生長於該圖案化犧牲層上生長該磊晶層，使得該磊晶層形成於包括該圖案化犧牲層及該材料之一中間層的上方；

於該磊晶層上形成一或多孔以使一蝕刻劑進入而接觸該圖案化犧牲層；及

以該蝕刻劑選擇地蝕刻該圖案化犧牲層，使得該磊晶層

至少部分地與該基材分離。

21. 如申請專利範圍第 20 項的方法，其中該圖案化犧牲層選擇性地被蝕刻使得該磊晶層被底切或使得一凹洞形成於該磊晶層下方。
22. 如申請專利範圍第 20 項的方法，其中該孔被形成為光子洞以提供一光學凹洞於該磊晶層中。