

發明專利說明書

公告本

(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：95124931

※ 申請日期：95.7.7

※IPC 分類：C01G 15/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

使用高壓釜於超臨界氨中成長第三族氮化物晶體之方法
 METHOD FOR GROWING GROUP III-NITRIDE CRYSTALS IN
 SUPERCRITICAL AMMONIA USING AN AUTOCLAVE

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 美國加利福尼亞大學董事會

THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

2. 獨立行政法人科學技術振興機構

JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY

代表人：(中文/英文)

1. 琳達 S 史蒂文生

STEVENSON, LINDA S.

2. 沖村 憲樹

OKIMURA, KAZUKI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 美國加州奧克蘭市法蘭克林街1111號12樓

1111 FRANKLIN ST., 12TH FL., OAKLAND, CA 94607-5200, U.S.A.

2. 日本國埼玉縣川口市本町4丁目1番8號

4-1-8, HONCHO, KAWAGUCHI CITY, SAITAMA PREFECTURE,
332-0012, JAPAN

國籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.

2. 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 藤戶 健史

FUJITO, KENJI

2. 橋本 忠朗

HASHIMOTO, TADAO

3. 中村 修二

NAKAMURA, SHUJI

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN

2. 日本 JAPAN

3. 美國 U.S.A.

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： 年 月 日。

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：

1. 專利合作條約；2005年07月08日；PCT/US2005/024239
- 2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.
- 2.

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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於第三族氮化物晶體之成長，且更特定言之係關於使用高壓釜於超臨界氮中之第三族氮化物晶體的成長。

【先前技術】

(注意：本申請案參考如貫穿本說明書中藉由一或多個括號內之參考數字(例如 [x])所示之許多不同公開案及專利。根據該等參考數字排序之該等不同公開案及專利之目錄可見於題為"參考文獻"之部分中。每一該等公開案及專利均以引用的方式併入本文中)。

氮化鎵 (GaN) 及其併入鋁及銦之三元及四元合金 (AlGaN、InGaN、AlInGaN) 可用於製造可見光及紫外光光電子設備及高功率電子設備。由於 GaN 晶圓仍為不可用，因此該等設備通常在異質基板(諸如藍寶石及碳化矽)上磊晶成長。第三族氮化物之異質磊晶成長產生降低該等設備效能及可靠性之高度缺陷或甚至係破碎薄膜。

為了消除異質磊晶成長所引發之問題，必須使用自大塊晶體成片切下之第三族氮化物晶圓。然而，極難以成長諸如 GaN、AlN 及 InN 之第三族氮化物之大塊晶體，此係由於第三族氮化物具有高熔點及高溫下之高氮蒸氣壓。

迄今為止，諸如高壓高溫合成法 [1,2] 及鈉排出 (sodium flux) 法 [3,4] 之若干方法已用於獲得大塊第三族氮化物晶體。然而，由於該等方法係基於第三族金屬之熔融物，其

中氮氣具有極低溶解度及低擴散係數，因此該等方法所獲得之晶體外形為小薄片。

稱為氮熱成長(ammonothermal growth)之新穎技術具有成長大型大塊第三族氮化物晶體之潛力，此係由於以流體形式使用之超臨界氮具有源材料之高溶解度，諸如第三族氮化物多晶體或第三族金屬，及所溶解之前驅物之高傳送速度。該氮熱成長法[5-9]具有成長大型大塊第三族氮化物晶體之潛力。

然而，在先前所揭示之技術中，並無定量評價源材料之粒度。若將Ga₂N或AlN選為源材料，則唯一市售形式為尺寸小於10微米(通常0.1~1微米)之粉末。該細粉末易被超臨界氮之對流吹動且傳送到晶種上，導致多晶成長。

氮熱成長之主要想法來自藉由熱液成長之成功的大規模生產人工石英。在人工石英之熱液成長中，高壓釜分為兩個區域：頂部區及底部區。將已知為營養物之源材料(諸如多晶SiO₂)置放於底部區，且將諸如單晶SiO₂之晶種置放於頂部區。將高壓釜充滿水，且在水中加入少量已知為礦化劑之化學物質以增加SiO₂溶解度。氫氧化鈉或碳酸鈉為典型礦化劑。此外，保持底部區之溫度高於頂部區之溫度。

在氮熱成長情況下，使用流體形式的氮。將液體氮安全而無污染地充滿高壓釜係具有挑戰性。詳言之，氮為氮熱成長中之有害雜質源。氮與礦化劑均喜氧及潮濕。因此，在無空氣之環境中裝載所有固體源及氮極為重要。

另一重要問題為氮之沸點。在熱液成長之情況下，水在室溫下為液相。然而，室溫下氮為氣相且室溫下蒸氣壓為150 psi。有必要冷卻高壓釜，並濃縮氣態氮以將液體氮注入高壓釜或內室中。

當高壓釜為小尺寸時(例如，小至可裝入手套箱中)，可將所有固體源(即營養物、礦化劑、晶種等)裝載入手套箱中之高壓釜中，且可藉由冷卻整個高壓釜以在高壓釜中濃縮氮。然而，當高壓釜為大尺寸時(例如，大至不可裝入手套箱中)，實際上極難以冷卻整個高壓釜以濃縮氮。

可藉由在高壓釜中使用內室來解決該等困難。然而，使用內室引起另一平衡該內室之內外壓的問題。

儘管如上所述，但此項技術需要成長第三族氮化物結構之新穎方法，以及進行該等方法之裝置。本發明滿足該等需要。

【發明內容】

本發明揭示成長第三族氮化物晶體之方法。該方法包含：(a)將源材料及晶種裝載入反應器中，其中該等源材料具有至少10微米之粒度；(b)以氮注滿該反應器；及(c)提高該反應器之溫度以獲得超臨界狀態之氮，其中超臨界氮之對流移動源材料且將所移動之源材料沈積於晶種上，但阻止源材料之未溶解粒子移動並沈積於晶種上。

由於極難以獲得大尺寸之第三族多晶營養物，因此本發明提供多晶營養物之合成法及該營養物之再循環法。

反應器可為高壓釜及置放於該高壓釜內之內室，其中該

內室中充滿氮，提高該高壓釜之溫度，且當氮到達超臨界狀態時氮自內室釋放至高壓釜中，因此超臨界氮之對流移動源材料並將所移動之源材料沈積於晶種上，但阻止源材料之未溶解粒子移動並沈積於晶種上。

在下文對較佳實施例之描述中，參看形成其一部分之附圖，該等附圖以圖解形式展示可實施本發明之之特定實施例。應瞭解在不悖離本發明之範疇下，其他實施例亦可利用且可進行結構改變。

綜述

本發明提供成長高品質第三族氮化物大塊單晶體之方法，該單晶體主要為包括第三族元素B、Al、Ga、In及Tl之至少一者之第三族氮化物單晶體，諸如GaN、AlN及InN。使用為具有至少10微米或更大粒度之第三族氮化物多晶體或第三族金屬的源材料或營養物及為第三族氮化物單晶體之晶種，在高壓釜內於超臨界氮中成長第三族氮化物大塊晶體。超臨界氮提供源材料之高溶解度，及所溶解之前驅物之高傳送速度。

方法之技術描述

圖1為說明根據本發明之較佳實施例之加工步驟的流程圖。

方框10表示製備源材料，其為自第三族鹵化物或第三族金屬合成之第三族氮化物多晶體或第三族金屬與第三族氮化物多晶體之混合物，其中該第三族氮化物為GaN。源材料較佳具有至少10微米或更大之粒度。

可使用任何合適的第三族氮化物多晶體合成技術。自第三族鹵化物所合成之第三族氮化物多晶源材料為較佳，此係由於該方法容易生產粒度大於10微米之多晶體。可將第三族氮化物多晶體破碎成較小片以增加其表面積，但尺寸必須至少為10微米或更大。

相反，亦可使用第三族氮化物之熔結塊；然而，該等塊中每一晶粒之尺寸必須至少為10微米或更大。此係由於在溶解期間內熔結塊中每一晶粒易自塊上脫落，以形成源材料之小粒子。若所形成之小粒子具有大於10微米之尺寸，則其不藉由對流被傳送至晶種上。為達本發明之目的，較佳用篩選擇源材料之尺寸。

使用再循環之晶體作為營養物對於降低生產成本而言亦極為重要。在一替代性實施例中，在方框10中，可藉由用於先前氮熱法中之未溶解營養物或在先前氮熱法中所成長及在所成長之晶體的切割及滑動期間內所產生之第三族氮化物晶體片段之再循環法製備部分或全部源材料，其中再循環法包括於還原環境(諸如氫或氨)中，在超過600°C下退火該等營養物或片段。酸漂洗經再循環之營養物亦能有效阻止金屬粒子之積聚。

如下文所更為詳細描述，方框12表示以取決於結晶條件及所用之高壓釜安置類型之方式，將源材料、第三族氮化物晶種及至少一種礦化劑裝載入反應器(諸如高壓釜)內。在一實例中，晶種為第三族氮化物晶體，且加入 NaNH_2 及 NaI 作為礦化劑。

在將源材料及晶種置放入反應器中之後，方框14表示以適於晶體之氮熱成長之液體氮注滿該反應器。

方框16表示提高反應器溫度，因而其自發加壓，以獲得超臨界狀態之氮，其中超臨界氮之對流移動源材料且將所移動之源材料沈積於晶種上，但阻止源材料之未溶解粒子移動並沈積於晶種上。特定言之，藉由使用具有至少10微米或更大之粒度的源材料，未溶解於超臨界氮中之源材料的移動受限。

最後，典型製程為期1至19天，且製程之最終結果為第三族氮化物晶體。

在一實施例中，反應器為沿垂直方向具有較長尺寸之高壓釜，其中用其間之隔板將反應器分為頂部區及底部區，將源材料及晶種分別置放於頂部及底部區，且保持頂部區之溫度與底部區之溫度不同。

在另一實施例中，反應器為具有內室之高壓釜，該內室充滿氮，該內室係在高壓釜之內或之外。當內室位於高壓釜中時，其以一定壓力將氮自內室釋放至高壓釜以平衡室之內外壓。該壓力釋放內室使得氮能夠容易且安全地填滿高壓釜內之空間。該壓力釋放內室亦避免任何該室之意外破裂，其可由於習知內室中之壓力不平衡而得以發生。

下文更為詳細地描述該等實施例。

高壓釜之技術描述

圖2為說明根據本發明之較佳實施例之例示性高壓釜之示意性截面圖。高壓釜18包括螺紋入口20及塞子22，且分

為兩區：源材料24所置放之頂部區及晶種26與28所置放之底部區，其間之隔板30創造該頂部區與底部區之溫度分佈。

熟習此項技術者應認識到源材料24與晶種26、28之置放可相反，即源材料24置放於底部區且晶種26、28置放於頂部區，只要其分開置放於高壓釜18任一區即可。

源材料24可置於網眼籃32中。儘管出於本發明之目的，可使用任何適合之網眼籃32，但該網眼籃32較佳由Ni或含至少30% Ni之Ni基底合金製成。

以至少一種礦化劑及液體氮注滿高壓釜18，接著使用獨立加熱器34及36加熱頂部及底部區，以使得氮處於超臨界狀態。底部區之溫度較佳與頂部區之溫度不同，以使得高壓釜18中隨後出現超臨界氮之對流。

如上所述，藉由使用具有至少10微米或更大粒度之源材料24，不溶於超臨界氮中之源材料24之移動受限。特定言之，本發明阻止源材料24之未溶解粒子移動並沈積於晶種26、28上。

本發明可使用先前技術高壓釜[10]，例如具有約1.5英吋直徑及約6英吋高度之桌面高壓釜(bench top autoclave)，而儘管通常認為其過小。然而，為了生產晶體，高壓釜之內部體積應足夠大以足以同時成長許多結晶梨晶，例如，具有約1英尺直徑及約2英尺高度之至少中等尺寸高壓釜。

或者，較佳可使用具有可移動或不可移動內室之高壓釜。在此安置中，該內室用於：(1)容易且安全地注入氮；

(2)裝載氧敏感性及潮濕敏感性礦化劑；及(3)減少來自高壓釜壁之雜質。

[11]展示用於小高壓釜之內室之一實例。該內室由石英製成，且藉由將水注入高壓釜與石英內室間之空間來維持壓力平衡。

[12]描述內室之另一實例，其中用Pt襯墊室以熱液成長法成長高純度ZnO梨晶。與[11]相似，藉由將水注入Pt襯墊與高壓釜間之空間來維持壓力平衡。

然而，由於高溫下超臨界氬之壓力並非熟知，且不可精確測定內室與高壓釜間之體積，因此極難以在該等高壓釜中均維持壓力平衡。此外，由於內室之巨大的內外壓力差，內室可意外破裂。

下文描述具有置放於高壓釜中之內室之替代性實施例，其中該內室充滿氬，提高該高壓釜之溫度，且當氬達到超臨界狀態時，氬自內室釋放至高壓釜中，以使得超臨界氬之對流移動源材料且將所移動之源材料沈積於晶種上，但阻止源材料之未溶解粒子移動並沈積於晶種上。

當充滿氬時內室較佳不漏氣，且當位於高壓釜內部時內室釋放氬。當內室置放於高壓釜內時，內室之外壁與高壓釜之內壁之間較佳存在一些空間，該空間充滿氬。

內室可配備一閥門，當內室位於高壓釜中時該閥門機械地打開。或者內室可配備有藉由壓力或溫度啟動之壓力釋放機構。該壓力釋放機構可包含在高壓下破裂之防爆膜總成(rupture disk assembly)，在高壓下洩漏之接頭密封件

(fitting seal)，或在低溫下熔化之金屬密封件。下文更為詳細地描述每一該等實施例。

圖3A與3B為說明置放於高壓釜18內之內室38之第一實施例之示意性截面圖，其中內室38包括蓋子40、入口螺釘42、氮入口44及在高壓下(例如，當室38內外壓力差超過500 psi時)破裂之防爆膜總成46。在圖3A中，氮入口44閉合，而在圖3B中，該氮入口44打開。當內室38之尺寸較小時(例如，小至可裝入手套箱中)，藉由打開手套箱內之蓋子40，將營養物、礦化劑及晶種裝載入內室38。當內室38之尺寸極大時(例如，太大以至於不可裝入手套箱中)，在大氣壓下將營養物及晶種裝載入內室38。隨後，用手套袋(未圖示)覆蓋內室38之頂部，其中放置蓋子40及必需之礦化劑。以氮氣淨化手套袋及內室38以移除氧及濕氣。將礦化劑裝載入室38之後，蓋子40閉合。蓋子40在自真空至至少室溫下氮之蒸氣壓(~150 psi)下不漏氣。藉由將室38之頂部浸入液氮中或藉由將室38之頂部與液氮流動於其中之金屬管接觸以冷卻內室38。如圖3B所示，當室38已充滿氮時，底部入口螺釘42打開。經由氮入口44將內室38抽成真空，且經由氮入口44引入氣態氮。如圖3A所示，注滿氮之後，入口螺釘42變緊。隨後將內室38置於高壓釜18中，且緊密密封該高壓釜18。藉由外部熔爐加熱高壓釜18至所需溫度(通常300~600°C)。在加熱時，內室38中之氮經自發加壓，且防爆膜46破裂，並將氮釋放至高壓釜18中。高壓釜18將高壓氮保持於高溫下，且在內室38中成長晶體。由於

內室38之內外間之流體流動受限，因此來自高壓釜18壁之雜質並未併入至已成長之晶體中。藉由為內室38選擇適當之抗腐蝕材料，可顯著降低雜質併入至已成長之晶體中。

圖4A與4B為說明置放於高壓釜18內之內室38之第二實施例之示意性截面圖，其中內室38不包括防爆膜總成46，但改為包括具有在高壓下洩漏之接頭密封件之蓋子40、入口螺釘42、氣入口44及墊片48。在該實施例中，當入口螺釘42變緊時，氣入口44經墊片48封閉。圖4A展示氣入口44閉合，而圖4B展示氣入口44打開。與圖3A及3B之實施例的區別在於蓋子40之密封性。該實施例中，當壓力差超過特定點時蓋子40之接頭密封件開始洩漏。將洩漏點設計為高於室溫下氣之蒸氣壓(~150 psi)且低於內室38之破裂壓力。與圖3A及3B之實施例所描述之程序相似，將營養物、礦化劑及晶種裝載內室38，且注滿氣。隨後，將內室38置放於高壓釜18中且緊密密封高壓釜18。當高壓釜18之溫度升高時，蓋子40之接頭密封件開始洩漏氣且平衡內室38之內外間的壓力。在內室38中成長晶體。由於內室38內外之間之氣流動及溶質傳遞受到比圖3A及3B之實施例更大的限制，可成長含有較少雜質之晶體。

圖5為說明置於大高壓釜18內之內室38之第三實施例及向內室38中注入氣之程序之示意性截面圖，其中內室38包括氣入口44、主墊片50、高壓釜蓋52、高壓釜螺釘54及高壓釜排泄管56。當內室38極大時，在將內室38置放於高壓釜18內之後注入氣更安全且更容易。以與圖3A及3B之實

施例所描述相似之方式將所有固體原料裝載入內室38之後，將內室38置於高壓釜18中。藉由緊固高壓釜螺釘54來閉合高壓釜蓋52，且以高壓墊片50緊密封高壓釜18。與圖4A及4B之實施例相似之方式，高壓釜蓋52與內室38間之接頭密封件為足夠緊以保持真空，但在高壓下開始洩漏。氮入口44及高壓釜排泄管56與未圖示之高壓管道及閥門相連接。分別經由氮入口44及高壓釜排泄管56對內室38及內室38與高壓釜18間之空間抽氣。藉由將內室38與高壓釜18間之空間保持為真空，而得以經由氮入口44引入液體氮。

該結構之一益處在於內室38與高壓釜18間之真空空間充當絕熱體。由於可避免冷卻整個高壓釜18，因此注入氮更為有效。注入氮之後，關閉與氮入口44及高壓釜排泄管56相連接之高壓閥(未圖示)，且加熱高壓釜18。當內室38中之氮受壓時，內室38與高壓釜蓋52間之接頭密封件開始將氮洩漏至內室38與高壓釜18間之空間內，且維持內室38之內外壓力平衡。在內室38中之晶種上成長晶體。

另一實施例以圖4A及4B之方式使用內室38，但蓋子40經低溫下熔化之金屬密封件得以密封。特定言之，內室38與蓋子40間之金屬密封件經銦(In)焊接。由於In之熔點為約157°C，因此當加熱高壓釜18時金屬密封件開始洩漏。以與圖3A及3B之實施例相同之方式裝載源材料之後，將蓋子40擰緊並以In焊接進行密封。隨後，將內室38注滿氮且置放於高壓釜18內。當加熱高壓釜18時，金屬密封件開

始洩漏氮以平衡內室38之內外壓力。晶體在內室38內成長，從而具有較少雜質。

【實施方式】

實驗結果

下文描述本發明之實驗結果。

實例1

圖6為用作源材料之市售Ga₂N粉末(99.99%)之掃描電鏡(SEM)顯微照片。將1 g Ga₂N粉末置於高壓釜底部區，且將單晶種懸於頂部區內。內部體積為約500 ml，且氮之量為約19 g。將高壓釜內部分為頂部區及底部區之擋板之打開面積為約10%。將0.5 mol %之NaNH₂及0.5 mol %之NaI加入氮中作為礦化劑。將頂部區保持在540°C。該製程為期60小時。圖7為該製程後之晶種之SEM顯微照片，其中藉由SEM觀察發現源材料粒子位於晶種上。

實例2

圖8為藉由氮化物氣相磊晶(HVPE)技術所合成之源材料之多晶Ga₂N的SEM顯微照片。將所獲之大塊多晶Ga₂N破碎成較小塊。將多晶Ga₂N之破碎大塊過篩，且選出具有10微米或更大尺寸者。將130 g多晶Ga₂N放入Ni-Cr合金(Ni含量8.0%)網眼籃中，且置於高壓釜之頂部區。將2塊Ga₂N晶種懸於高壓釜中。內部體積為約500 ml，且氮之量為約80 g。將高壓釜內部分為頂部區及底部區之擋板之打開面積為約4.1%。將1 mol %之NaNH₂及0.05 mol %之NaI加入氮中作為礦化劑。將頂部區保持在約530°C，且將底部區保

持在約550°C。該製程為期19天。圖9為該製程後晶種之SEM顯微照片，其中晶種重量增加且藉由SEM觀察未發現源材料之粒子位於晶種上。

實例3

該實例中，所有多晶Ga₂N營養物係自先前氮熱成長之營養物及所成長晶體之片段經水漂洗、大氣壓下120°C乾燥1天及在氮氣中之2%氫氣之混合物(總流率1公升/分鐘)中1000°C下退火4小時後而再循環。將130 g多晶Ga₂N放入Ni-Cr合金(Ni含量80%)網眼籃中，且置於高壓釜之頂部區。將2塊Ga₂N晶種懸於高壓釜中。內部體積為約500 ml且氮之量為約80 g。將高壓釜內部分為頂部區及底部區之擋板之打開面積為約4.1%。將1 mol %之NaNH₂及0.05 mol %之NaI加入氮中作為礦化劑。將頂部區保持在約530°C且將底部區保持在約550°C。該製程為期19天。以顯著少於實例2之成本成長與實例2相似之Ga₂N晶體。

優點及改良

在現有方法中，小粒子自源材料產生且黏附至晶種上。本發明使用一源材料，其中粒度為至少10微米或更大。此外，本發明抑制粒子自源材料產生且避免來自源材料之粒子黏附至晶種上。因此，本發明獲得高品質之第三族氮化物晶體。

由於Ga及Ga₂N均為極為昂貴之材料，因此再循環營養物對於降低生產成本而言極為有效。本發明提供再循環氮熱成長之Ga₂N晶體之方法。

在現有方法中，內室並不有意地放出氮，因此必須藉由注入至內室與高壓釜間之空間的獨立流體來維持壓力平衡。然而，以獨立流體維持壓力平衡為一項難以操作的工作，且內室時常破裂。然而，在本發明中，內室配備有一壓力釋放設備，該壓力釋放設備使得能夠安全注入氮及精確平衡內室內外間之壓力。此外，本發明之內室亦防止來自於高壓釜壁之雜質併入至所成長之晶體中。

參考文獻

下列參考文獻以引用的方式併入本文中：

[1]. S. Porowski, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor, Res. 4S1, (1999) G1.3。

[2] T. Inoue, Y. Seki, O. Oda, S. Kurai, Y. Yamada及 T. Taguchi, Phys. Stat. Sol. (b), 223 (2001)第 15 頁。

[3] M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, S. Sarayama及 F. J. DiSalvo, J. Cryst. Growth 242 (2002)第 70 頁。

[4] T. Iwahashi, F. Kawamura, M. Morishita, Y. Kai, M. Yoshimura, Y. Mori及 T. Sasaki, J. Cryst Growth 253 (2003)第 1 頁。

[5] D. Peters, J. Cryst. Growth 104 (1990)第 411-418 頁。

[6] R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L. Sierzputowski, J. M. Baranowski, M. Kamińska, Diamond and Related Mat. 7 (1998)第 1348-1350 頁。

[7] R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L. Sierzputowski, M. Palczewska, Andrzej Wyszomolek, M.

Kamińska, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor, Res. 3 25 (1998)。

[8] Douglas R. Ketchum, Joseph W. Kolis, J. Cryst. Growth 222 (2001)第 431-434 頁。

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

[10] Q. S. Chen 等人, J. Cryst. Growth, 258 (2003) 181。

[11] A. P. Purdy 等人, Cryst. Growth Design, 2 (2002) 141。

[12] E. Ohshima 等人, J. Cryst. Growth, 260 (2004) 166。

結論

此部分總結本發明之較佳實施例之描述。下文描述一些替代性實施例以完成本發明。

儘管該較佳實施例描述 GaN 之成長作為實例，但其他第三族氮化物晶體可用於本發明。第三族氮化物材料可包括第三族元素 B、Al、Ga、In 及 Tl 之至少一者。

可使用任何適合之第三族氮化物多晶體的合成技術。出於本發明之目的較佳使用自第三族鹵化物合成之第三族氮化物多晶體。

網眼籃之材料並不限於 Ni 或含至少 30% Ni 之 Ni 基合金。此外，若網眼可固持源材料，則不特別限定網眼之外形及尺寸。

在實例中，加入 NaNH_2 及 NaI 作為礦化劑。可用其他鹼金屬氮化物（諸如 LiNH_2 及 KNH_2 ）代替 NaNH_2 。此外，儘管

NaI增強源材料之溶解過程，但即使不加入NaI，本發明之結果仍然相同。此外，亦可使用其他鹼金屬鹵化物，諸如NaBr、NaCl、KI、KBr、KCl、LiI、LiBr或LiCl。

在高壓釜之例示性實施例中，展示特定內室結構。然而，其他滿足本文所描述條件之構造或設計將具有與該等實例相同之益處。

只要可獲得相同益處，則本發明對高壓釜之尺寸無任何限制。

內室可由任何抗氬腐蝕之金屬製成，諸如Ni基超級合金(super alloy)、W基合金、Mo基合金、Co基合金、Cu基合金、Al基合金及Mg基合金。在酸性氬之情況下，可用貴金屬，諸如Pt、Pd、Ag、Au。

出於說明及描述之目的已展示本發明之較佳實施例之先前描述。其並非意欲詳盡或將本發明限制於所揭示之精確形式。根據上文之教示，許多修正及變更均為可能。本發明之範疇並不意欲受該詳細描述之限制，而係受申請專利範圍之限制。

【圖式簡單說明】

圖1為說明根據本發明之較佳實施例之製程步驟之流程圖；

圖2為說明根據本發明之較佳實施例之例示性高壓釜之示意性截面圖；

圖3A與3B為說明與高壓釜一起使用之內室之第一實施例之示意性截面圖；

圖 4A 與 4B 為說明與高壓釜一起使用之內室之第二實施例之示意性截面圖；

圖 5 為說明與大高壓釜一起使用之內室之第三實施例之示意性截面圖；

圖 6 為用作源材料之市售 GaN 粉末之掃描電鏡 (SEM) 顯微照片；

圖 7 為該製程後晶種之 SEM 顯微照片，其中藉由 SEM 觀察發現源材料粒子位於晶種上；

圖 8 為藉由氫化物氣相磊晶 (HVPE) 技術所合成之源材料之多晶 GaN 的 SEM 顯微照片；及

圖 9 為晶種成長後之 SEM 顯微照片，其中晶種之重量已增加且藉由 SEM 觀察未觀察到來自源材料之粒子位於晶種上。

【主要元件符號說明】

10	製備源材料
12	裝載源材料、晶種及礦化劑
14	裝載液體氮
16	對高壓釜加熱並加壓
18	高壓釜
20	螺紋入口
22	塞子
24	源材料
26	晶種
28	晶種

30	隔板
32	網眼籃
34	加熱器
36	加熱器
38	內室
40	蓋子
42	入口螺釘
44	氮入口
46	防爆膜總成
48	墊片
50	主墊片
52	高壓釜蓋
54	高壓釜螺釘
56	高壓釜排泄管

五、中文發明摘要：

一種成長高品質、第三族氮化物、大塊單晶體之方法。使用具有至少10微米或更大粒度之第三族氮化物多晶體或第三族金屬的源材料或營養物及第三族氮化物單晶體的晶種，於高壓釜中之超臨界氮中成長該第三族氮化物大塊晶體。該等第三族氮化物多晶體可在還原氣體中在超過600°C下退火之後，自先前氮熱法再循環。該高壓釜可包括一充滿氮之內室，其中加熱該高壓釜之後，當氮達到超臨界狀態時氮自內室釋放至該高壓釜中，使得超臨界氮之對流移動源材料且將所移動之源材料沈積於晶種上，但阻止源材料之未溶解粒子移動並沈積於該等晶種上。

六、英文發明摘要：

十一、圖式：

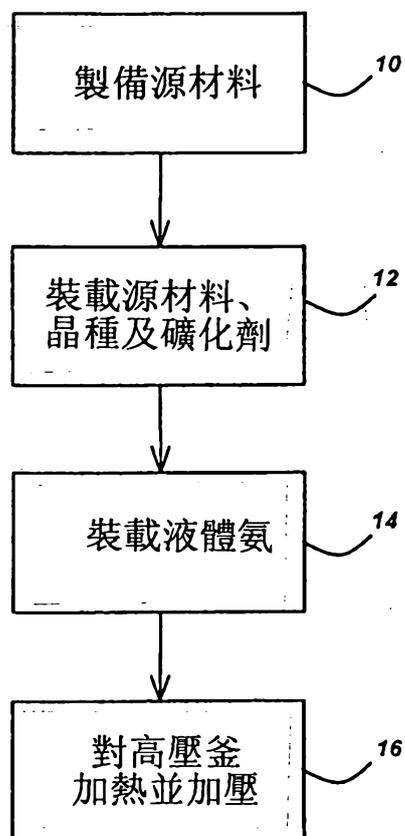


圖1

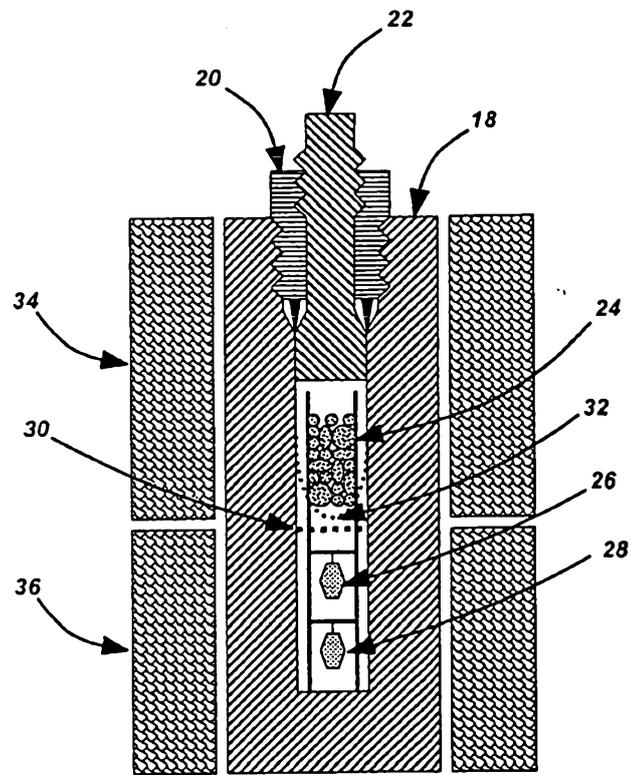


圖2

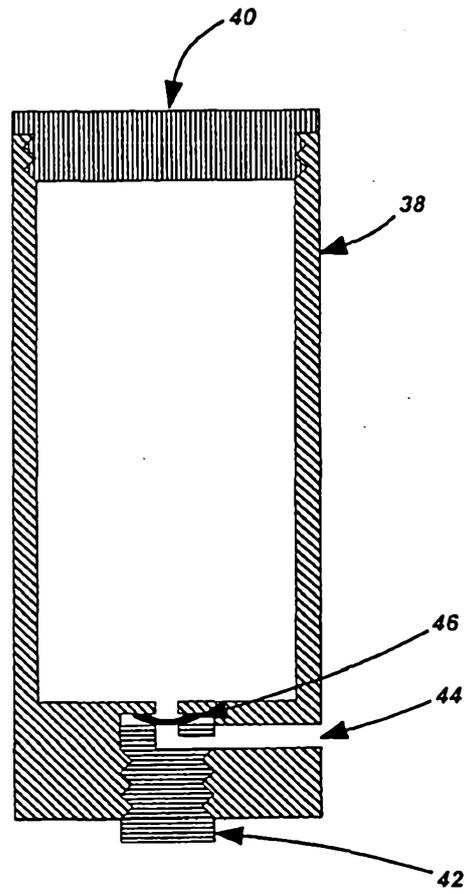


圖3A

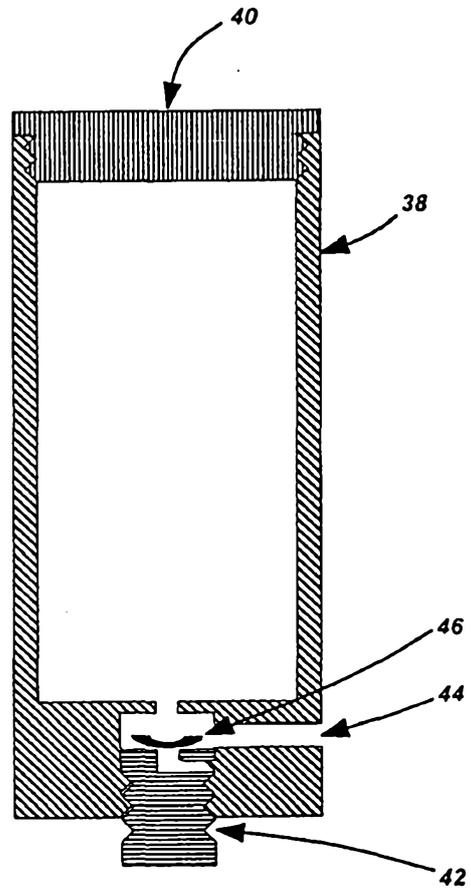


圖3B

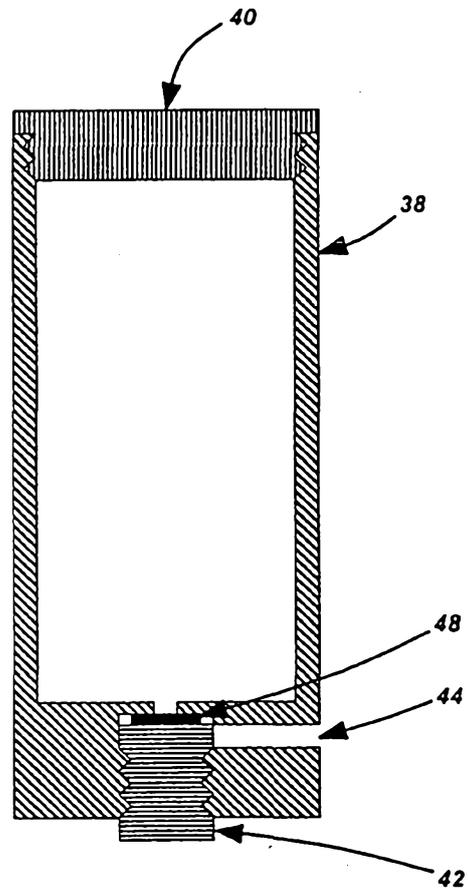


圖 4A

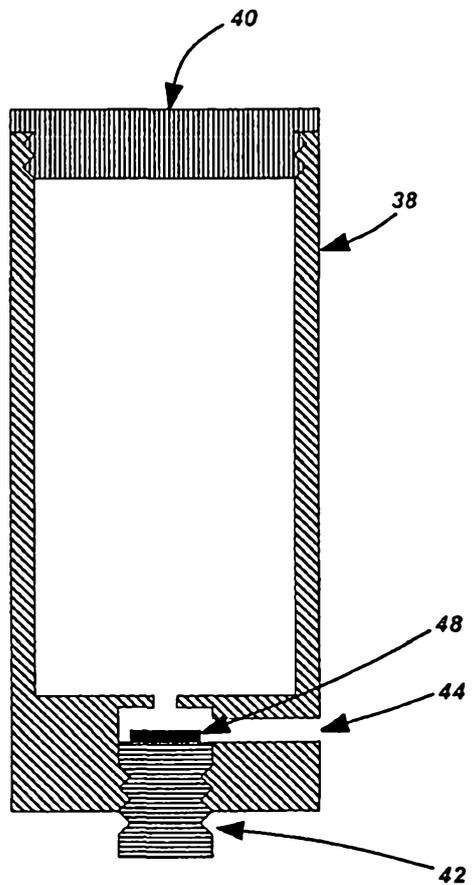


圖4B

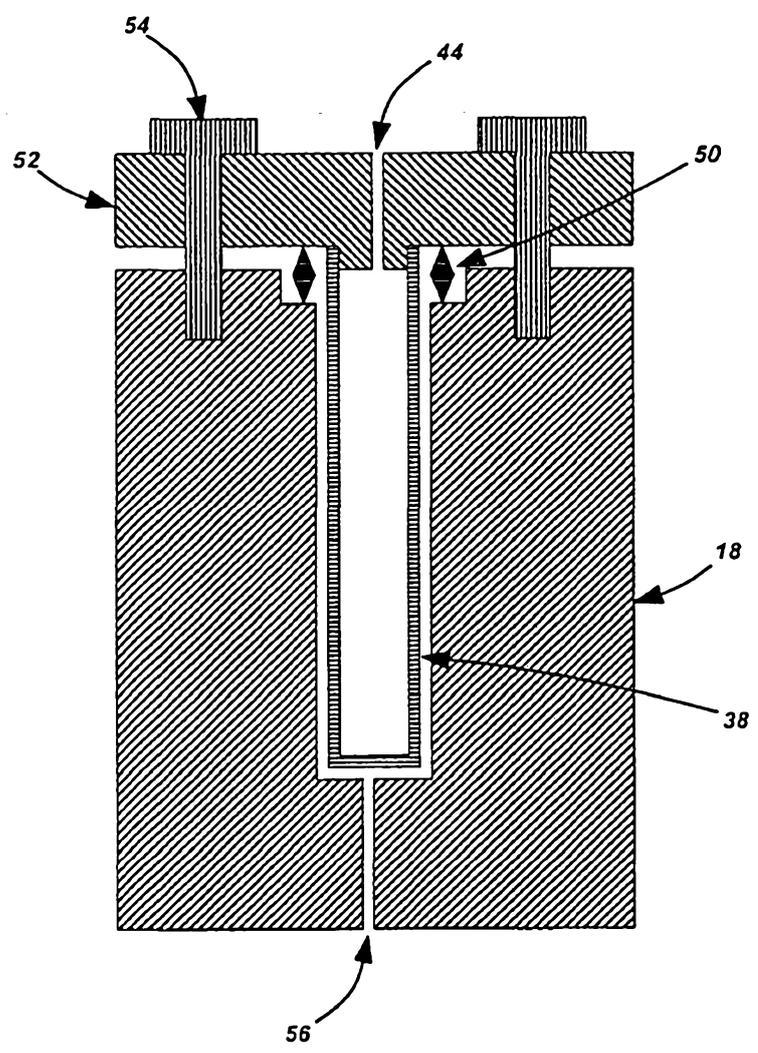


圖 5



圖 6

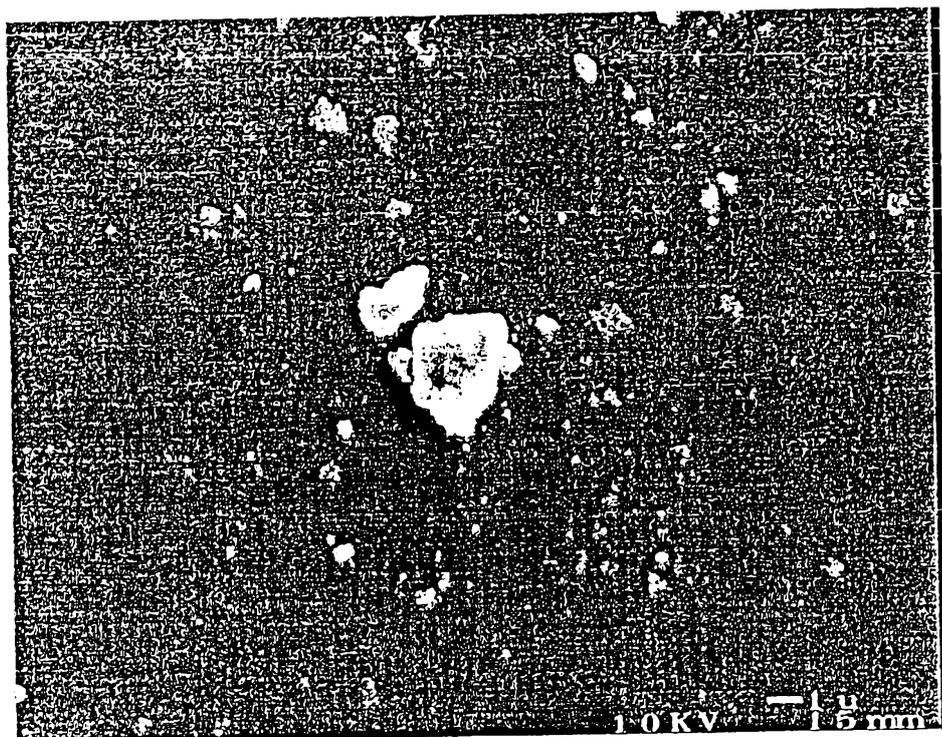


圖 7



圖 8

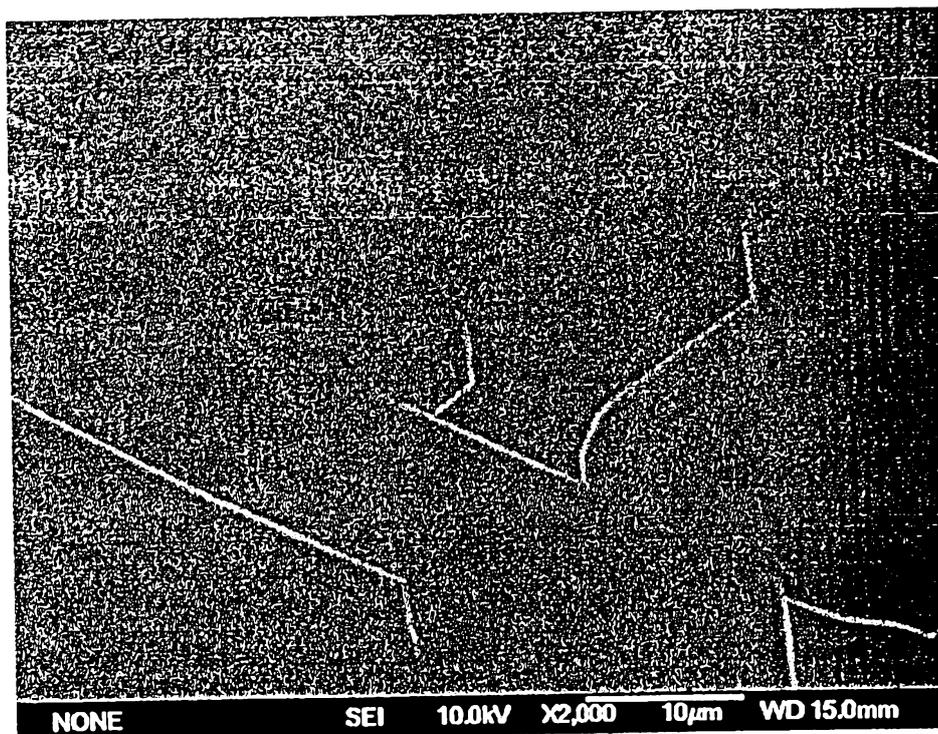


圖 9

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|----|--------------|
| 10 | 製備源材料 |
| 12 | 裝載源材料、晶種及礦化劑 |
| 14 | 裝載液體氮 |
| 16 | 對高壓釜加熱並加壓 |

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

十、申請專利範圍：

1. 一種成長第三族氮化物晶體之方法，該方法包含：
 - (a)將第三族氮化物源材料及第三族氮化物晶種裝載入一反應器，其中該等第三族氮化物源材料之部分或全部係藉由先前氮熱法中所用之營養物或在先前氮熱法中所成長之第三族氮化物晶體片段之再循環方法製備，且該再循環方法包括在還原環境中在超過600°C下退火該等營養物或該等片段；
 - (b)以氮注滿該反應器；及
 - (c)提高該反應器之溫度以使氮達到超臨界狀態，其中該超臨界氮之對流移動該等第三族氮化物源材料且將所移動之第三族氮化物源材料沈積於該等第三族氮化物晶種上，但阻止該等第三族氮化物源材料之未溶解粒子移動並沈積於該等第三族氮化物晶種上。
2. 如請求項1之方法，其中該等源材料為第三族氮化物多晶體。
3. 如請求項2之方法，其中該等第三族氮化物多晶體係自第三族鹵化物合成。
4. 如請求項3之方法，其中該第三族氮化物為Ga₂N₃。
5. 如請求項1之方法，其中該等源材料為第三族金屬。
6. 如請求項1之方法，其中該等源材料為第三族金屬及第三族氮化物多晶體之混合物。
7. 如請求項6之方法，其中該第三族氮化物為Ga₂N₃。
8. 如請求項1之方法，其中該還原環境含有氫或氨。

9. 如請求項1之方法，其中該反應器沿垂直方向具有較長尺寸，該反應器以一其間之隔板分隔為一頂部區及一底部區，該等源材料及晶種分別置於該頂部區及該底部區之不同區內，且保持該頂部區之溫度與該底部區之溫度不同。
10. 如請求項9之方法，其中該等源材料係置於一網眼籃(mesh basket)中。
11. 如請求項10之方法，其中該網眼籃由Ni或含至少30% Ni之Ni基底合金製成。
12. 如請求項1之方法，其進一步包含：
 - (1)以氮注滿該反應器之內室；及
 - (2)將氮自該內室釋放至該反應器中。
13. 如請求項1之方法，其中該第三族氮化物源材料具有至少10微米之粒度。
14. 一種用於請求項1之方法中之第三族氮化物多晶源材料。
15. 一種用於請求項1之方法中之第三族氮化物晶種。
16. 一種使用請求項1之方法所成長之第三族氮化物晶體。
17. 一種成長第三族氮化物晶體之裝置，該裝置包含：
 - (a)一高壓釜；及
 - (b)一置於該高壓釜內之內室，其中該內室充滿第三族氮化物源材料、第三族氮化物晶種及用於成長第三族氮化物晶體之氮，提高該高壓釜之溫度，且當氮達到超臨界狀態時將氮自該內室釋放至該高壓釜中，使得超臨界

氮之對流移動該等第三族氮化物源材料且將所移動之第三族氮化物源材料沈積於該等第三族氮化物晶種上，以成長第三族氮化物晶體，且該經釋放之氮填滿介於該內室之外壁及該高壓釜之內壁間的空間，以平衡該內室內側與外側之壓力。

18. 如請求項17之裝置，其中當該內室充滿氮時該內室不漏氣，且當該內室位於該高壓釜中時該內室釋放出氣。
19. 如請求項17之裝置，其中該內室配備一閥門，當該內室位於該高壓釜中時，該閥門機械地打開。
20. 如請求項17之裝置，其中該內室配備一在高壓下經啟動之壓力釋放機構。
21. 如請求項17之裝置，其中該內室配備一在低溫下經啟動之壓力釋放機構。
22. 如請求項17之裝置，其中該內室配備一壓力釋放機構，該壓力釋放機構包含一在高壓下破裂之防爆膜。
23. 如請求項17之裝置，其中該內室配備一壓力釋放機構，該壓力釋放機構包含一在高壓下洩漏之接頭密封件。
24. 如請求項17之裝置，其中該內室配備一壓力釋放機構，該壓力釋放機構包含一在低溫下熔化之金屬密封件。