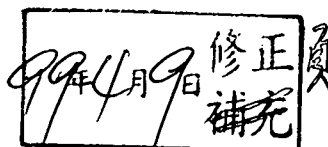




# 發明專利說明書



中文說明書替換頁(99年4月)

(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：097136138

※ 申請日期：97.9.19

※IPC 分類：C30B; H01L

29/38 21/205

一、發明名稱：(中文/英文)

氮化鎵塊狀晶體(BULK CRYSTALS)及其生長方法

GALLIUM NITRIDE BULK CRYSTALS AND THEIR GROWTH  
METHOD

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 獨立行政法人科學技術振興機構

JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY

2. 美國加利福尼亞大學董事會

THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

代表人：(中文/英文)

1. 小原 滿穗

OBARA, MICHIO

2. 琳達 S 史蒂文生

STEVENSON, LINDA S.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 日本國埼玉縣川口市本町4丁目1番8號

1-8, HONCHO 4-CHOME KAWAGUCHI-SHI SAITAMA-KEN 332-0012 JAPAN

2. 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.

國籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN

2. 美國 U.S.A.

三、發明人：（共 2 人）

姓 名：（中文/英文）

1. 橋本 忠朗  
HASHIMOTO, TADAO

2. 中村 秀治  
NAKAMURA, SHUJI

國 籍：（中文/英文）

1. 日本 JAPAN

2. 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. 美國；2007年09月19日；60/973,662

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。

## 五、中文發明摘要：

本發明係關於一種具有曝露的 $\{10-10\}$ m-平面及曝露的 $(000-1)$ N-極性c-平面之多面體形之氮化鎵晶體，其中曝露的 $(000-1)$ N-極性c-平面之表面積大於 $10\text{ mm}^2$ 且曝露的 $\{10-10\}$ m-平面之總表面積大於 $(000-1)$ N-極性c-平面之表面積的一半。藉由一具有比常用者更高的溫度及溫度差之氮熱法，及利用含具有上區及下區的高壓容器之高壓釜來生長氮化鎵塊狀晶體。高壓容器之下區的溫度係在 $550^\circ\text{C}$ 或以上，高壓容器之上區的溫度係設定在 $500^\circ\text{C}$ 或以上，且下區與上區之間的溫度差係維持在 $30^\circ\text{C}$ 或以上。使用沿c-軸具有最長尺寸及具有曝露的大面積m-平面之氮化鎵種晶。

## 六、英文發明摘要：

A gallium nitride crystal with a polyhedron shape having exposed  $\{10-10\}$  m-planes and an exposed  $(000-1)$  N-polar c-plane, wherein a surface area of the exposed  $(000-1)$  N-polar c-plane is more than  $10\text{ mm}^2$  and a total surface area of the exposed  $\{10-10\}$  m-planes is larger than half of the surface area of  $(000-1)$  N-polar c-plane. The GaN bulk crystals were grown by an ammonothermal method with a higher temperature and temperature difference than is used conventionally, and using an autoclave having a high-pressure vessel with an upper region and a lower region. The temperature of the lower region of the high-pressure vessel is at or above  $550^\circ\text{C}$ , the temperature of the upper region of the high-pressure vessel is set at or above  $500^\circ\text{C}$ , and the temperature difference between the lower and upper regions is maintained at or above  $30^\circ\text{C}$ . GaN seed crystals having a longest dimension along the c-axis and exposed large area m-planes are used.

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第 ( 2 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 70 將含 Ga 原料、GaN 單晶種、及礦化劑置於高壓容器中
- 80 密封高壓容器
- 90 將氮充入容器
- 100 加熱高壓容器
- 110 將高壓容器維持於高溫下
- 120 於高溫下釋放高壓氮
- 130 於高溫下打開高壓容器
- 140 冷卻高壓容器
- 150 得到多面體形 GaN 晶體

**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)

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於氮化鎵塊狀晶體及製造其之方法。

本申請案根據 35 U.S.C. Section 119(e)之規定主張由 Tadao Hashimoto及 Shuji Nakamura於 2007年9月19日申請之同在申請中及共同讓與之美國臨時專利申請案第 60/973,662號，標題為「氮化鎵塊狀晶體及其生長方法 (GALLIUM NITRIDE BULK CRYSTALS AND THEIR GROWTH METHOD)」代理人檔案號碼 30794.244-US-P1 (2007-809-1)之權利，該申請案以引用的方式併入本文中。

本申請案係與以下同在申請中及共同讓與之美國專利申請案相關：

由 Kenji Fujito、Tadao Hashimoto及 Shuji Nakamura於 2007年11月30日申請的美國實用專利申請案第 11/921,396號，標題為「使用高壓釜於超臨界氮中生長第III族氮化物晶體之方法 (METHOD FOR GROWING GROUP-III NITRIDE CRYSTALS IN SUPERCRITICAL AMMONIA USING AN AUTOCLAVE)」，代理人檔案號碼 30794.129-US-WO (2005-339-2)，該申請案根據 35 U.S.C. Section 365(c)之規定主張由 Kenji Fujito、Tadao Hashimoto及 Shuji Nakamura於 2005年7月8日申請之 PCT實用專利申請案第 US2005/024239號，標題為「使用高壓釜於超臨界氮中生長第III族氮化物晶體之方法 (METHOD FOR GROWING GROUP III-

NITRIDE CRYSTALS IN SUPERCRITICAL AMMONIA USING AN AUTOCLAVE)」，代理人檔案號碼30794.129-WO-01(2005-339-1)之權利；

由 Tadao Hashimoto、Makoto Saito及 Shuji Nakamura於2007年4月6日申請的美國實用專利申請案第11/784,339號，標題為「於超臨界氨中生長大表面積氮化鎵晶體之方法及大表面積氮化鎵晶體(METHOD FOR GROWING LARGE SURFACE AREA GALLIUM NITRIDE CRYSTALS IN SUPERCRITICAL AMMONIA AND LARGE SURFACE AREA GALLIUM NITRIDE CRYSTALS)」，代理人檔案號碼30794.179-US-U1(2006-204)，該申請案根據35 U.S.C. Section 119 (e)之規定主張由 Tadao Hashimoto、Makoto Saito及 Shuji Nakamura於2006年4月7日申請之美國臨時專利申請案第60/790,310號，標題為「於超臨界氨中生長大表面積氮化鎵晶體之方法及大表面積氮化鎵晶體(A METHOD FOR GROWING LARGE SURFACE AREA GALLIUM NITRIDE CRYSTALS IN SUPERCRITICAL AMMONIA AND LARGE SURFACE AREA GALLIUM NITRIDE CRYSTALS)」代理人檔案號碼30794.179-US-P1(2006-204)之權利；

由 Tadao Hashimoto、Hitoshi Sato及 Shuji Nakamura於2007年6月20日申請之美國實用專利申請案第11/765,629號，標題為「使用經氨熱生長製備之N-面或M-平面GaN基板的光電及電子裝置(OPTO-ELECTRONIC AND ELECTRONIC

DEVICES USING N-FACE OR M-PLANE GaN SUBSTRATE PREPARED WITH AMMONOTHERMAL GROWTH)」，代理人檔案號碼30794.184-US-U1(2006-666)，該申請案根據35 U.S.C. Section 119(e)之規定主張由Tadao Hashimoto、Hitoshi Sato及Shuji Nakamura於2006年6月21日申請之美國臨時申請案第60/815,507號，標題為「使用經氨熱生長製備之N-面GaN基板的光電及電子裝置(OPTO-ELECTRONIC AND ELECTRONIC DEVICES USING N-FACE GaN SUBSTRATE PREPARED WITH AMMONOTHERMAL GROWTH)」，代理人檔案號碼30794.184-US-P1(2006-666)之權利；及

由Tadao Hashimoto於2007年10月25日申請之美國實用專利申請案第11/977,661號，標題為「於超臨界氨與氮之混合物中生長第III族氮化物晶體之方法及藉此生長之第III族氮化物晶體(METHOD FOR GROWING GROUP III-NITRIDE CRYSTALS IN A MIXTURE OF SUPERCRITICAL AMMONIA AND NITROGEN, AND GROUP III-NITRIDE CRYSTALS GROWN THEREBY)」，代理人檔案號碼30794.253-US-U1(2007-774-2)，該申請案根據35 U.S.C. Section 119(e)之規定主張由Tadao Hashimoto於2006年10月25日申請的美國臨時申請案第60/854,567號，標題為「於超臨界氨與氮之混合物中生長第III族氮化物晶體之方法及第III族氮化物晶體 (METHOD FOR GROWING GROUP-III NITRIDE CRYSTALS IN MIXTURE OF SUPERCRITICAL AMMONIA



AND NITROGEN AND GROUP-III NITRIDE CRYSTALS)」，代理人檔案號碼30794.253-US-P1(2007-774)之權利；

該等申請案以引用的方式併入本文中。

### 【先前技術】

(注意：本申請案參考多個不同出版物，其等在通篇說明書中由括號內的一或多個參考數字指示，例如[參考x]。根據此等參考數字編列的一系列此等不同公開案可見於以下標題為「參考文獻」的段落中。此等公開案之每一者以引用的方式併入本文中。)

已充分證實氮化鎵(GaN)及其併入鋁及銦之三元及四元合金(AlGaN、InGaN、AlInGaN)對於製造可見及紫外光電裝置及高功率電子裝置之效用。由於GaN晶圓極為昂貴，因而此等裝置一般係於異種基板(例如藍寶石與碳化矽)上磊晶成長。第III族-氮化物之異質磊晶生長產生高度缺陷或甚至破裂之薄膜，其使此等裝置之性能及可靠性劣化。

為消除由異質磊晶生長引起的問題，必須使用切自塊狀GaN晶體的GaN晶圓。然而，由於GaN具有高熔點及在高溫下具有高氮蒸氣壓，因此很難生長塊狀GaN晶體。

迄今，已使用一些方法(例如高壓高溫合成法[參考1、2]及鈉流法[參考3、4])來得到塊狀第III族-氮化物晶體。然而，由於此等方法係基於Ga熔體，其中氮具有非常低的溶解度及低的擴散係數，因而此等方法得到的晶體形狀為薄片。

一種新技術係基於超臨界氮，其可高度溶解原料(例如

多晶 GaN 或 Ga 金屬) 及高速輸送溶解的前體。此氮熱方法 [參考 5-9] 可生長 GaN 大晶體。然而，由於生長速率並未快到足以獲得大晶體，因而現有技術的晶體大小受到限制。

### 【發明內容】

本發明揭示一種具有多面體形之氮化鎵 (GaN) 塊狀晶體，其無法利用現有的生長方法得到。GaN 塊狀晶體的形狀優於現有的片狀 GaN，因任意較佳取向的 GaN 晶圓皆可簡單地經由切割多面體而得。GaN 塊狀晶體具有若干曝露的  $\{10-10\}m$ -平面及一曝露的  $(000-1)N$ -極性  $c$ -平面，其中曝露的  $(000-1)N$ -極性  $c$ -平面之表面積大於  $10 \text{ mm}^2$  及曝露的  $\{10-10\}m$ -平面之總表面積大於  $(000-1)N$ -極性  $c$ -平面之表面積的一半。

GaN 塊狀晶體係藉由氮熱法生長。使用由 Ni-Cr 為主的超合金製成，沿垂直方向具有最長尺寸的高壓容器於容納溫度大於  $500^\circ\text{C}$  之高壓氮。該高壓容器配有將高壓容器之內室沿高壓容器之縱向分為兩區域(稱為上區及下區)之擋板。將含 Ga 之原料(例如多晶 GaN 或 Ga 金屬)置於上區，及將種晶(例如單晶 GaN)置於下區。為提高生長速率，添加鹼基礦化劑，例如， $\text{KNH}_2$ 、 $\text{NaNH}_2$ 、 $\text{LiNH}_2$ 、K、Na、Li、 $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Ca}_3\text{N}_2$ 、 $\text{Mg}_3\text{N}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{CaBr}_2$ 、 $\text{MgI}_2$ 、 $\text{CaI}_2$ 、Mg、Ca、或類似的含鹼金屬、鹼土金屬之物質。將高壓容器裝填氮，密封，及利用多區加熱器從外部加熱以於上區與下區之間設定一溫度差。經由設定下區(結晶區)之溫度於  $550^\circ\text{C}$

或以上，上區(溶解區)之溫度於 $500^{\circ}\text{C}$ 或以上，及上區與下區間之溫度差在 $30^{\circ}\text{C}$ 或以上，而生長多面體形Ga<sub>2</sub>N晶體。此等溫度一般經維持30天以上。然後，通常可在高於 $300^{\circ}\text{C}$ 之溫度下釋放高壓氮，可在高於 $300^{\circ}\text{C}$ 之溫度下打開該容器，及可使該容器冷卻。

雖然可使用片狀晶體作為晶種，但為避免Ga<sub>2</sub>N多面體之多晶粒結構，桿狀Ga<sub>2</sub>N晶種為較佳。例如，晶體可於種晶上生長，其中該種晶為a-平面取向的氮化鎵晶圓、m-平面取向的氮化鎵晶圓、或c-平面取向的氮化鎵晶圓。a-平面取向的種晶可經由切割利用氮熱法生長的Ga<sub>2</sub>N梨晶(boule)得到。晶體可於沿c-軸具有最長尺寸之桿狀Ga<sub>2</sub>N晶體上生長。可從利用本發明得到之經生長的塊狀晶體切割得Ga<sub>2</sub>N晶圓。

### 【實施方式】

在以下較佳實施例之闡述中，參考構成本文一部分且其中經由圖解展示可實施本發明之一特定實施例的附圖。應瞭解可利用其他實施例，及可在未脫離本發明範圍下做出若干結構變化。

### 技術說明

本發明闡述經由沿多個不同較佳取向中之任一取向切割多面體形Ga<sub>2</sub>N晶體而得之Ga<sub>2</sub>N晶圓。該多面體形Ga<sub>2</sub>N塊狀晶體具有若干曝露的 $\{10-10\}$ m-平面及一曝露的(000-1)N-極性c-平面，其中曝露的(000-1)N-極性c-平面之表面積大於 $10\text{ mm}^2$ 及曝露的 $\{10-10\}$ m-平面之總表面積大於(000-

1)N-極性c-平面之表面積的一半。

該多面體形Ga<sub>2</sub>N塊狀晶體係於超臨界氮中，利用含Ga原料(通常係多晶Ga<sub>2</sub>N或Ga金屬)來生長。使用沿垂直方向具有長尺寸之高壓釜來容納溫度500°C或以上及壓力1.5 kbar或更高之超臨界氮。為在高於300°C之溫度下維持高壓，使用Ni-Cr為主的超合金作為容器材料。

圖1為根據本發明較佳實施例之高壓容器10之示意圖。該高壓容器10包含高壓釜體10a(其包含內室10b、上區10c、下區10d、及底部10e)、高壓釜蓋20、高壓釜螺釘30、墊圈40、一或多個擋板50及氮進氣及出氣孔60。擋板50(或限流板)將高壓釜體10a的內室10b沿縱向H分為兩個區域10c、10d(將其稱為上區10c與下區10d)，及內室10b具有底部10e。高壓釜體10a、高壓釜蓋20、及高壓釜螺釘30可由Ni-Cr為主之合金製得，及沿垂直方向V具有最長尺寸D。

雖然未在圖1中顯示，但內室可用來實現安全的操作及純晶體生長。由於生長Ga<sub>2</sub>N大晶體所需之內室10b的總體積相當大，因而無水液態氮之需要量通常超過100 g。利用內室，可輕易地於室內液化大量氮，避免水分污染及避免雜質併入生長的晶體中。

一類似結構揭示於由Tadao Hashimoto、Makoto Saito、及Shuji Nakamura在2007年4月6日申請之美國實用專利申請案序號11/784,339中，標題為「於超臨界氮中生長大表面積氮化鎵晶體之方法及大表面積氮化鎵晶體(METHOD

FOR GROWING LARGE SURFACE AREA GALLIUM NITRIDE CRYSTALS IN SUPERCRITICAL AMMONIA AND LARGE SURFACE AREA GALLIUM NITRIDE CRYSTALS)」，代理人檔案號碼 30794.179-US-U1(2006-204)，該申請案根據 35 U.S.C. Section 119(e) 之規定主張由 Tadao Hashimoto、Makoto Saito 及 Shuji Nakamura 於 2006 年 4 月 7 日申請之美國臨時專利申請案序號 60/790,310，標題為「於超臨界氨中生長大表面積氮化鎵晶體之方法及大表面積氮化鎵晶體 (A METHOD FOR GROWING LARGE SURFACE AREA GALLIUM NITRIDE CRYSTALS IN SUPERCRITICAL AMMONIA AND LARGE SURFACE AREA GALLIUM NITRIDE CRYSTALS)」，代理人檔案號碼 30794.179-US-P1(2006-204) 之權利，該申請案以引用方式併入本文中。

圖 2 為闡述根據本發明較佳實施例之方法的流程圖。

方塊 70 代表將含 Ga 材料、GaN 單晶種及礦化劑置於高壓釜體 10a 中之步驟，其中該含 Ga 材料通常係加於內室 10b 之上區 10c 中及該 GaN 種晶通常係置於內室 10b 之下區 10d。包含鹼金屬或鹼土金屬之礦化劑亦係加入區 10c 或 10d 中。

方塊 80 代表密封高壓容器 10 之步驟，其中在將所有固體材料裝填於高壓釜體 10a 中後，經由上緊高壓釜螺釘 30 而密封高壓釜體 10a 之高壓釜蓋 20。

方塊 90 代表將氨加入容器 (內室 10b) 之步驟，其中氨係通過高壓釜體 10a 之氨進氣及出氣孔 60 傳送。

注入氮後，經由關閉與孔60相連之高壓閥(圖1中未顯示)而隔離高壓容器10。以此方式，可將所有固體材料與氮裝入高壓容器10中，而不發生任何氧氣及水分污染。

方塊100代表加熱高壓容器10之步驟，其中利用多區加熱器加熱高壓釜體10a，以於上區10c與下區10d之間設定一溫度差。如此，原料溶於超臨界氮中，傳送至種晶，且Ga<sub>2</sub>N於種晶上結晶。

本發明之關鍵特徵係設定內室10b的下區10d之溫度於550°C或以上，設定內室10b的上區10c之溫度於500°C或以上，同時維持下區10d與上區10c間之溫度差在30°C或以上。經由設定此足夠大的溫度差，可達到高的Ga<sub>2</sub>N生長速率。雖然於晶面上之生長速率係隨生長方法與條件而改變，但本發明發現以下所示實例中之氮熱法優先產生具有m-平面之多面體形Ga<sub>2</sub>N。

方塊110代表保持高壓容器10於高溫之步驟，其中高壓容器10可於此等溫度下維持30天，更通常係60天至120天。

方塊120代表於高溫下釋放高壓氮之步驟，其中在方塊110之維持步驟後，於高壓及高溫下經由孔60釋放氮。

然後，高壓容器10可在高溫下開封，如方塊130所示，隨後經冷卻，如方塊140所示。

由該方法得到的終產物為一或多個多面體形Ga<sub>2</sub>N晶體，如方塊150所示。例如，終產物可為具有若干曝露的{10-10}m-平面及一曝露的(000-1)N-極性c-平面之多面體形

GaN晶體。曝露的(000-1)N-極性c-平面之表面積可大於10 mm<sup>2</sup>及曝露的{10-10}m-平面之總表面積可大於(000-1)N-極性c-平面之表面積的一半。

本發明之另一關鍵特徵在於使用沿c-軸具有最長尺寸及具有曝露的大面積m-平面、a-平面、其他非極性平面或半極性平面之GaN種晶。該種晶之形狀可為六角桿、六角錐、m-平面片狀物、a-平面片狀物、其他非極性片狀物或半極性片狀物。

由於由氮化物氣相磊晶術(HVPE)生長的習知c-平面GaN片狀物具有一固有的彎曲晶格，因而藉由氮熱法於此等習知GaN片狀物上之生長產生多晶粒結構。利用沿c-軸具有最長尺寸之種晶，可避免多晶粒結構。此外，因-c平面的雜質與缺陷併入高於+c平面，故如習知所進行之於c-平面片狀物上之生長將導致雜質/缺陷沿c-軸之不均勻分佈(即晶體的一側比另一側具有更高雜質/缺陷密度)。經由於m-平面、a-平面、其他非極性平面或半極性平面上生長，可得到具有均勻雜質/缺陷濃度之GaN晶體。

可利用HVPE或其他方法(例如高壓合成、流法、或氮熱法)，由自發成核的晶體得到桿形、錐形、或片形GaN。因此等自發成核的晶體係無應力地生長，故晶格不會彎曲。因此，於此等種晶上藉由氮熱法生長的晶體不會發生晶格彎曲。

## 實驗結果

### 實例1(試驗編號THV2008)(未利用內室)

在本實例中，Ga<sub>2</sub>N係於包含具有1英寸內徑、10英寸內部高度及位於室中間高度處之三個擋板之高壓釜的高壓容器中生長。首先，將4.377 g NaNH<sub>2</sub>置於高壓釜底部。然後，將片形c-平面Ga<sub>2</sub>N種晶(一個係矩形，具有約4.5 mm之最長尺寸，及另一個係三角形，具有約6 mm之最長尺寸)置於高壓釜下區及將30 g收容於Ni-Cr網籃中之多晶Ga<sub>2</sub>N置於高壓釜上區。此等固體原料係於其中氧氣及水分含量經控制小於1 ppm之手套箱中置入。上緊高壓釜蓋後，使45.7 g無水液態氮於高壓釜中凝結。藉由外部加熱器加熱高壓釜。將下區保持在575°C及將上區保持在510°C。溫度差係65°C及所得最大壓力為32,270 psi(2.1 kbar)。將高壓釜在高溫下維持82天及於82天後釋放氮。一旦釋放氮後，即將高壓釜蓋之螺絲鬆開，及使高壓釜冷卻。在室溫下，打開高壓釜。

所得具有多面體形之Ga<sub>2</sub>N晶體160(於矩形種晶上生長)、170(於三角形種晶上生長)分別展示於圖3(a)及3(b)中。圖3(a)顯示晶體160包含六角形底部或端面180a(及亦可包含位在晶體160之相對端的六角形表面180b)。表面180a為N-極性(000-1)c-平面及表面180a的表面積約為47 mm<sup>2</sup>。晶體160進一步包含側壁190a、190b、190c、190d、190e及190f，其係曝露的m-平面及總面積約為54 mm<sup>2</sup>(即表面190a、190b、190c、190d、190e及190f之面積的總和約為54 mm<sup>2</sup>)。曝露的m-平面之總面積比N-極性(000-1)表面180a之表面積的一半大。圖3(b)顯示包含半六邊形底面



200a(及亦可包含半六邊形頂面200b)之晶體170。表面200a為N-極性(000-1)c-平面及具有約42 mm<sup>2</sup>之表面積。晶體170進一步包含側壁210a、210b、210c及210d，其係曝露的m-平面及總面積約為70 mm<sup>2</sup>(即表面210a、210b、210c及210d之面積的總和約為70 mm<sup>2</sup>)。曝露的m-平面之總面積比N-極性(000-1)平面200a之表面積的一半大。此等多面體形Ga<sub>2</sub>N晶體160、170可經切割為具有任何較佳取向之基板。

### 實例2(試驗編號C119)(利用內室)

在本實例中，Ga<sub>2</sub>N係於包含具有內室的高壓釜之高壓容器中生長。該內室具有2英寸內徑、10英寸內部高度、及位於室之中間高度處的三個擋板。首先，將9.021 g NaNH<sub>2</sub>置於內室底部。然後，將六角桿形Ga<sub>2</sub>N種晶(具有曝露的m-平面，對底面約2 mm的點對點尺寸及高度約3 mm)置於內室下區及將100.7 g收容於Ni-Cr網籃中之多晶Ga<sub>2</sub>N置於內室上區。此等固體原料係於其中氧氣及水分濃度經控制小於1 ppm之手套箱中置入。於上緊內室蓋後，使101.5 g無水液態氮凝結於內室中。然後將內室轉移至高壓釜及密封蓋子。藉由外部加熱器加熱高壓釜。將下區保持在700 °C及上區保持在509 °C。因此高壓釜具有厚壁，所以內室中之溫度差至多約30 °C。所得最大壓力為27,986 psi(2 kbar)。將高壓釜在高溫下維持83天及於83天後釋放氮。一旦釋放氮壓，隨即將高壓釜蓋之螺釘鬆開，及使高壓釜冷卻。在室溫下，打開高壓釜。

所得具有多面體形之 GaN 晶體 220 展示於圖 4 中。如圖 4 所示，底部 N-極性 (000-1)c-平面表面 230 具有比 m-平面側壁 240a、240b、240c、240d、240e 及 240f 深的顏色。由於據認為顏色來源係歸因於雜質及缺陷，所以此結果表明於 m-平面側壁 240a、240b、240c、240d、240e 或 240f 上之生長涉及較少雜質及/或缺陷併入。此外，如此晶體 220 經成長至更大尺寸，則可得到比生長入習知 c-平面片狀物之晶體少更多的晶粒結構。

### 實例 3(由 THV2008 切割得的晶圓)

在本實例中，利用線鋸切割得圖 5(a) 及 6(a) 中所示的生長的 GaN 梨晶 250 及 260。圖 5(a) 及 6(a) 中網格之尺寸為 1 mm。圖 5(b)、圖 5(c)、圖 5(d)、及圖 5(e) 顯示 c-平面晶圓及圖 6(b)、圖 6(c)、圖 6(d)、圖 6(e)、圖 6(f)、圖 6(g)、及圖 6(h) 顯示 m-平面晶圓。本實例表明可輕易製造具有任意有利取向之晶圓。

在圖 5(a) 中，平行線 270 代表用於切割圖 5(b)、圖 5(c)、圖 5(d)、及圖 5(e) 中所示切片之大概的線鋸位置，其中圖 5(b)、圖 5(c)、圖 5(d)、及圖 5(e) 之切片平行線 270 從上至下之順序。圖 5(a) 中之矩形 280 顯示用於生長梨晶 250 的種晶之位置。

在圖 6(a) 中，平行線 290 代表用於切割圖 6(b)、圖 6(c)、圖 6(d)、圖 6(e)、圖 6(f)、圖 6(g)、及圖 6(h) 之切片的大概線鋸位置，其中圖 6(b)、圖 6(c)、圖 6(d)、圖 6(e)、圖 6(f)、圖 6(g)、及圖 6(h) 之切片對應於平行線 290 從上至下

100年9月16日修正替換頁

第097136138號專利申請案  
中文說明書替換頁(100年9月16日)修正  
補充

之順序。圖6(a)中之不等邊四邊形300顯示用於生長梨晶260的種晶位置(即輪廓)。圖6(b)-(h)中之單向白箭頭代表種晶與由氣熱法生長的晶體260之間的邊界。

另外，分析圖5(b)之切片顯示沿a-方向之生長比沿m-方向之生長快更多，及沿a-方向生長之晶域比沿+c或-c方向生長之晶域更為透明。因此，利用a-平面種晶來生長多面體GaN係有利的。

### 種晶

圖7(a)、7(b)及7(c)圖示種晶之多種形狀。圖7(a)圖示用於生長圖3(a)之晶體160之包含矩形320表面330、矩形表面340、矩形350表面360、及最長尺寸370之矩形種晶晶圓310。在實例1中，最長尺寸370約為4.5 mm。圖5(b)-(e)中所示切片係與種晶310之表面330平行，且圖示矩形320及最長尺寸370。圖5(a)中之矩形350顯示表面360之周邊。如表面330為c-平面，則表面360為m-平面及表面340為a-平面。

圖7(b)圖示用於生長圖3(b)晶體170之具有三角形390表面400、表面410、及最長尺寸420之種晶晶圓380。在實例1中，最長尺寸420為6 mm。三角形390及最長尺寸420亦圖示於圖6(a)中。在實例1中，表面410為m-平面，及圖6(a)之不等邊四邊形300勾勒出平行於a-平面之表面、表面410(m-平面)及另一m-平面(即圖6(a)中紙平面為c-平面)。

圖7(c)圖示具有曝露的m-平面440a、440b、440c表面、多面體形(例如六邊形)底面470之點450a對點450b尺寸

460、及高度480之六角桿形種晶430。圖4中之晶體220係於具有2 mm尺寸460及3 mm高度480之種晶430上生長。

因此，可於(例如)種晶上生長GaN晶體160、170、220，及種晶可為晶圓310或380或沿c-軸具有最長尺寸480之桿形氮化鎵晶體430。晶圓310、380可為a-平面取向的GaN晶圓(其中，例如，晶圓310、380之最大表面330、400係a-平面)、m-平面取向的GaN晶圓(其中，例如，晶圓310、380之最大表面330、400係m-平面)、c-平面取向的GaN晶圓(其中，例如，晶圓310、380之最大表面330、400係c-平面)。a-平面取向的種晶310、380可經由切割(例如)藉由氮熱法生長的GaN梨晶(例如160、170)得到。

晶體160、170、220可於種晶310、380、430之所有表面上生長，以包封或圍繞種晶310、380、430。例如，晶體可於種晶之a-平面表面、種晶之m-平面表面、及種晶之c-平面表面上生長。然而，由於a-平面生長得比m-平面快，因而與種晶之m-平面表面相比，通常有更多晶體於種晶之a-平面表面上生長。

#### 可能的修改及變化

雖然在實例中使用多晶GaN作為原料，但利用Ga金屬、無定形GaN、或其他含Ga物質作為原料亦可得到相同效果。

雖然在實例中提出 $\text{NaNH}_2$ ，但利用諸如 $\text{KNH}_2$ 、 $\text{NaNH}_2$ 、 $\text{LiNH}_2$ 、K、Na、Li、 $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Ca}_3\text{N}_2$ 、 $\text{Mg}_3\text{N}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{CaBr}_2$ 、 $\text{MgI}_2$ 、

CaI<sub>2</sub>、Mg、Ca、或類似的含鹼金屬、或鹼土金屬物質之鹼基礦化劑亦可達到相同效果。

此方法可用於生長其他III族氮化物(例如AlN及InN)。

### 較諸現行實務的優點及改良

現有方法限制GaN晶體之形狀為片狀物。本發明揭示具有若干曝露的{10-10}m-平面190a-c及一曝露的(000-1)N-極性c-平面180a之多面體形GaN塊狀晶體160，其中曝露的(000-1)N-極性c-平面180a之表面積大於10 mm<sup>2</sup>及所有曝露的{10-10}m-平面190a、190b、190c、190d、190e及190f之總表面積比(000-1)N-極性c-平面180a之表面積的一半大。此形狀的GaN晶體比現有的片狀GaN有利，因可簡單地經由切割多面體而得到任意較佳取向的GaN晶圓。GaN塊狀晶體係藉由具有比習用者更高的溫度及溫度差之氮熱法生長。

### 參考文獻

以下參考文獻以引用方式併入本文中。

1. S. Porowski, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor, Res. 4S1, (1999) G13。

2. T. Inoue, Y. Seki, O. Oda, S. Kurai, Y. Yamada, and T. Taguchi, Phys. Stat. Sol. (b) 223 (2001) p. 15。

3. M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, S. Sarayama, and F. J. DiSalvo, J. Cryst. Growth 242 (2002) p. 70。

4. T. Iwahashi, F. Kawamura, M. Morishita, Y. Kai, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, J. Cryst Growth 253

(2003) p. 1。

5. D. Peters, J. Cryst. Growth 104 (1990) pp. 411-418。

6. R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, J. M. Baranowski, M. Kaminska, Diamond and Related Mat. 7 (1998) pp. 1348-1350。

7. R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, M. Palczewska, Andrzej Wyszomolek, M. Kaminska, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor, Res. 3 25(1998)。

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

9. U.S. Patent No. 6,656,615, issued Dec 2, 2003, to R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski and Y. Kanbara, and entitled "Bulk monocrystalline gallium nitride"。

### 結論

此總結本發明較佳實施例之說明。本發明中一或多個實施例之上述描述係用來作說明及敘述用。其並非巨細靡遺或欲將本發明限制為所揭示的詳細形式。可按照以上教示做出更多修改及變化。本發明範圍並不受此細節闡述限制，而係由隨附請求項限制。

### 【圖式簡單說明】

上文參考圖式，其中全文中類似的元件編號代表相關的部分：

圖 1 為根據本發明較佳實施例之高壓容器的示意圖。

圖 2 為闡述根據本發明較佳實施例之方法的流程圖。

圖 3(a)及圖 3(b)為多面體形 GaN 塊狀晶體之照片，其中圖 3(a)及 3(b)中所示的刻度最小分度為半毫米，及圖 3(c)為圖 3(b)中 GaN 塊狀晶體之示意俯視圖。

圖 4 為於六角桿形種晶上生長的 GaN 之照片。

圖 5(a)為切割前 GaN 梨晶之側視圖，其中平行線及矩形分別代表大概的線鋸位置與種晶位置。圖 5(b)-(e)為由圖 5(a)所示的 GaN 梨晶切割得的 c-平面 GaN 晶圓之照片，其中圖 5(b)-(e)中所示的刻度最小分度為半毫米。

圖 6(a)為切割前 GaN 梨晶之俯視圖，平行線與不規則四邊形分別代表大概的線鋸位置與種晶位置，及圖 6(b)-(h)為由圖 6(a)所示的 GaN 梨晶切割得的 m-平面晶圓之照片，其中圖 6(b)-(h)中所示的刻度最小分度為半毫米。

圖 7(a)-(c)為本發明中使用的種晶之實例的示意剖面圖。

### 【主要元件符號說明】

10	高壓容器
10a	高壓釜體
10b	內室
10c	上區
10d	下區
10e	底部
20	高壓釜蓋

30	高壓釜螺釘
40	墊圈
50	擋板
60	進氣及出氣孔
70	將含Ga原料、GaN單晶種、及礦化劑置於高壓容器中
80	密封高壓容器
90	將氮充入容器
100	加熱高壓容器
110	將高壓容器維持於高溫下
120	於高溫下釋放高壓氮
130	於高溫下打開高壓容器
140	冷卻高壓容器
150	得到多面體形GaN晶體
160	GaN晶體
170	GaN晶體
180a、180b	六角形端面
190a、190b、190c、 190d、190e、190f	側壁
200a	半六邊形底面
200b	半六邊形頂面
210a、210b、210c、 210d	側壁
220	GaN晶體



230	c-平面表面
240a、240b、240c、 240d、240e、240f	m-平面側壁
250、260	GaN 梨晶
270	平行線
280	用於生長梨晶250的種晶位置之矩形
290	平行線
300	不等邊四邊形
310	種晶晶圓
320	矩形
330、340、360	表面
350	矩形
370	最長尺寸
380	種晶晶圓
390	三角形
400、410	表面
420	最長尺寸
430	六角桿形種晶
440a、440b、440c	曝露的m-平面
450a、450b	點
460	尺寸
470	底面
480	高度

103年6月3日修正本

第 097136138 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本(103 年 6 月)

## 十、申請專利範圍：

P. 1-3

1. 一種在高壓容器中生長氮化鎵(GaN)晶體之方法，其包含：

加熱該高壓容器之內室之下區使達到 $550^{\circ}\text{C}$ 或以上，及加熱該內室之上區使達到 $500^{\circ}\text{C}$ 或以上，同時維持該下區與該上區間之溫度差為 $30^{\circ}\text{C}$ 或以上，以生長該氮化鎵(GaN)晶體，其中該氮化鎵晶體具有曝露的 $\{10-10\}$ m-平面與曝露的(000-1)N-極性c-平面，且該曝露的(000-1)N-極性c-平面之表面積係大於 $10\text{ mm}^2$ ，且該等曝露的 $\{10-10\}$ m-平面之總表面積係大於該曝露的(000-1)N-極性c-平面之表面積的一半。

2. 如請求項1之方法，其進一步包含：

(a)將鹼基礦化劑置於高壓容器之底部，將GaN單晶種置於該高壓容器之下區，及將含Ga之物質置於該高壓容器之上區；

(b)將氮充入該高壓容器中；

(c)密封該高壓容器；

(d)利用外部加熱器將該高壓容器之下區加熱至 $550^{\circ}\text{C}$ 或以上，利用外部熱將該高壓容器之上區加熱至 $500^{\circ}\text{C}$ 或以上，同時維持該下區與上區間之溫度差為 $30^{\circ}\text{C}$ 或以上；

(e)保持該下區於 $550^{\circ}\text{C}$ 或以上，保持該上區於 $500^{\circ}\text{C}$ 或以上，及維持該溫度差歷時30天以上；

(f)於 $300^{\circ}\text{C}$ 以上之溫度下釋放高壓氮；

(g)於300°C以上之溫度下開封該高壓容器；及

(h)冷卻該高壓容器；且

(i)其中該高壓容器係由Ni-Cr為主的合金製成，其沿垂直方向具有最長尺寸，及具有將該高壓容器之內室分為該上區與該下區的限流板。

3. 如請求項2之方法，其中該GaN單晶種具有a-平面取向且係從經氮熱法生長的GaN晶體切割得。
4. 一種氮化鎵晶體，其具有曝露的 $\{10-10\}$ m-平面及曝露的(000-1)N-極性c-平面之多面體形，其中該曝露的(000-1)N-極性c-平面之表面積係大於 $10\text{ mm}^2$ ，及該等曝露的 $\{10-10\}$ m-平面之總表面積係大於該曝露的(000-1)N-極性c-平面之表面積的一半。
5. 如請求項4之氮化鎵晶體，其中該晶體係於超臨界氮中生長。
6. 如請求項5之氮化鎵晶體，其中該晶體係於種晶上生長及該種晶為一a-平面取向的氮化鎵晶圓。
7. 如請求項6之氮化鎵晶體，其中該a-平面取向的種晶係經由切割利用氮熱法生長的GaN梨晶而獲得。
8. 如請求項5之氮化鎵晶體，其中該晶體係於種晶上生長及該種晶為一m-平面取向的氮化鎵晶圓。
9. 如請求項5之氮化鎵晶體，其中該晶體係於種晶上生長及該種晶為一c-平面取向的氮化鎵晶圓。
10. 如請求項5之氮化鎵晶體，其中該晶體係於一沿c-軸具有最長尺寸之桿形氮化鎵晶體上生長。

11. 如請求項4之氮化鎵晶體，其係由如請求項1之方法所生長。

12. 一種氮化鎵晶圓，其係由如請求項4之晶體切割而得。

十一、圖式：

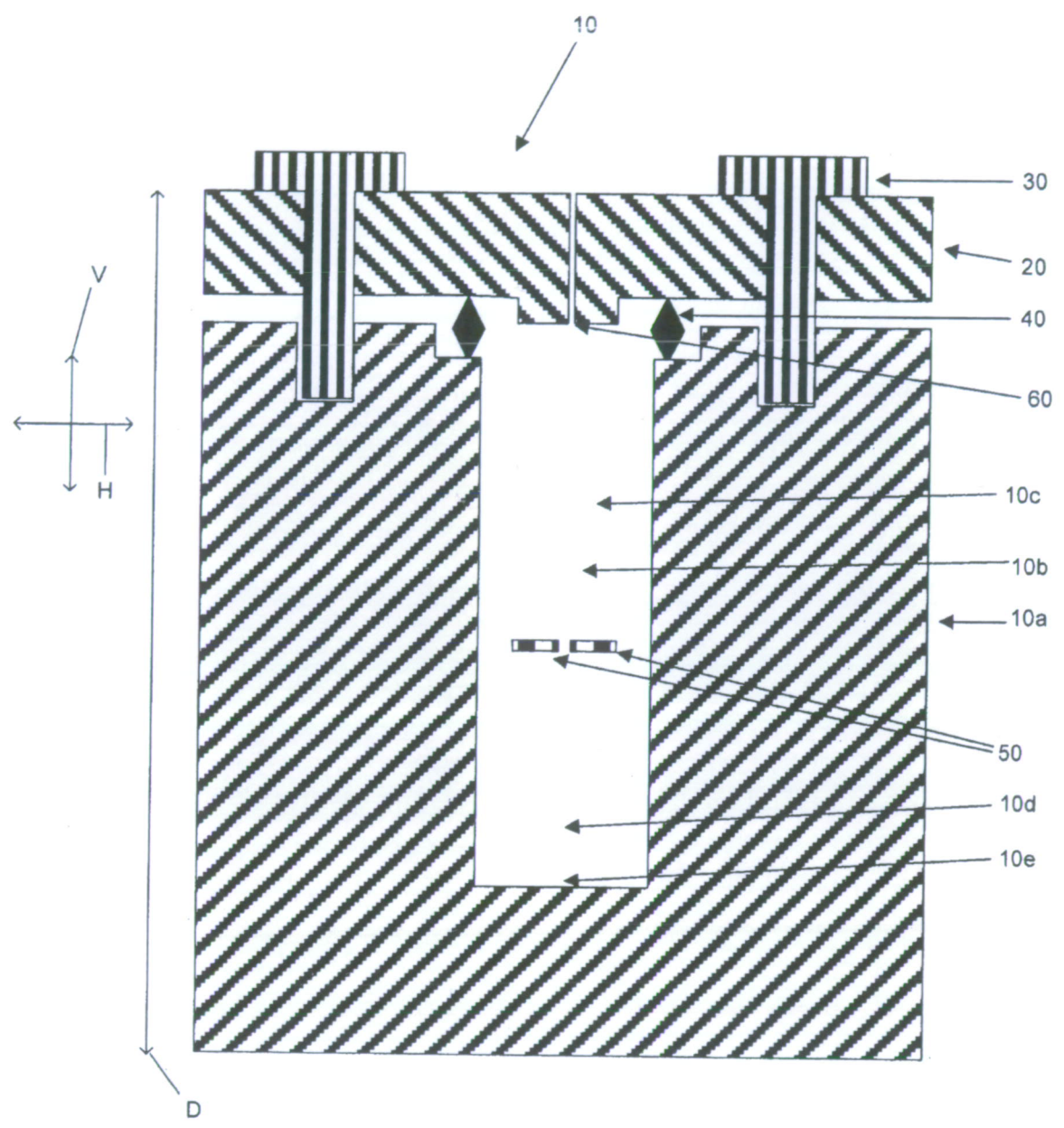


圖 1

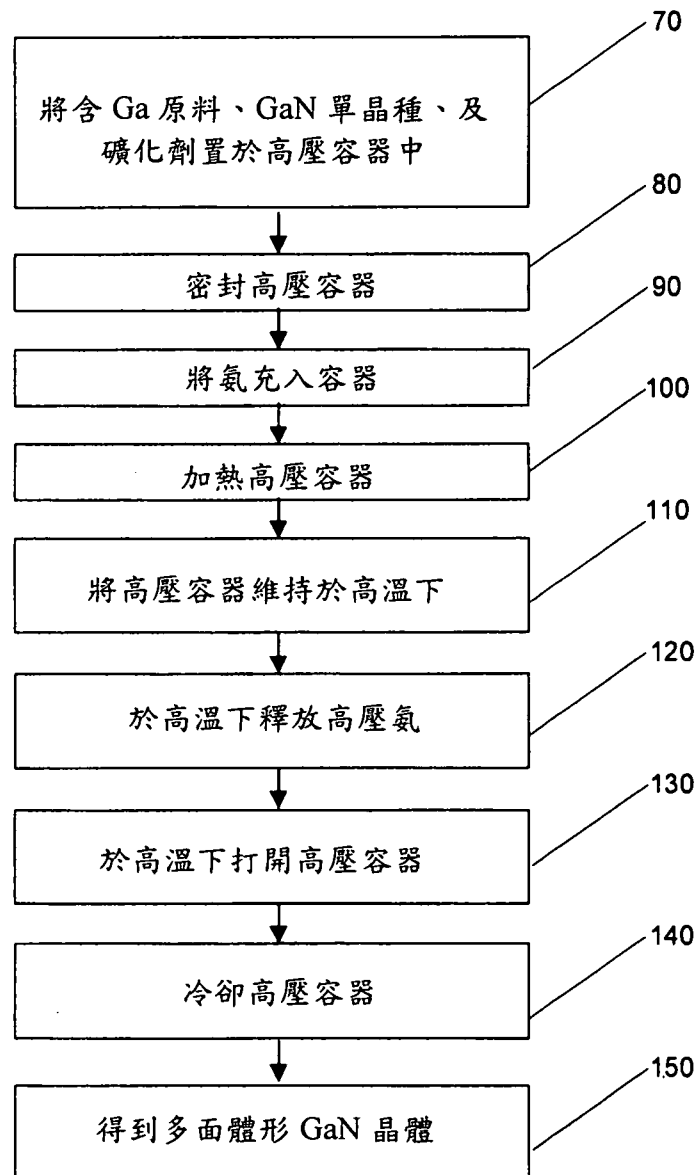


圖 2

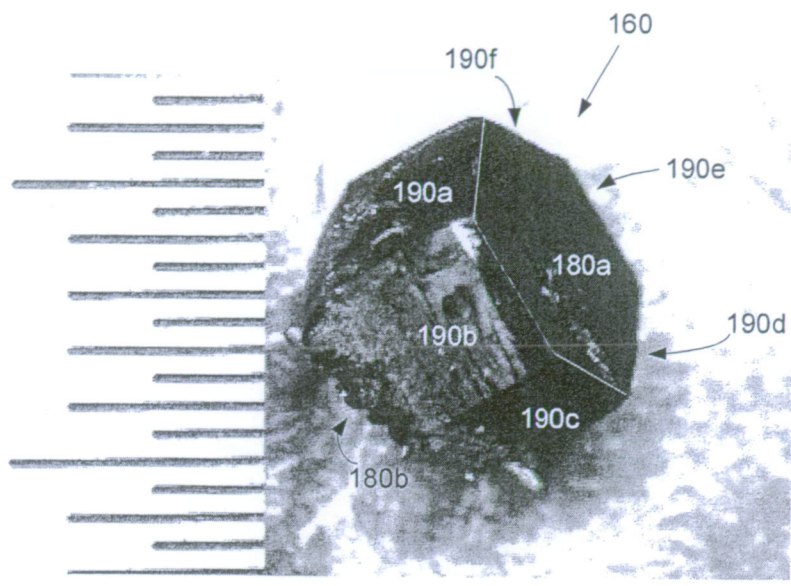


圖 3(a)

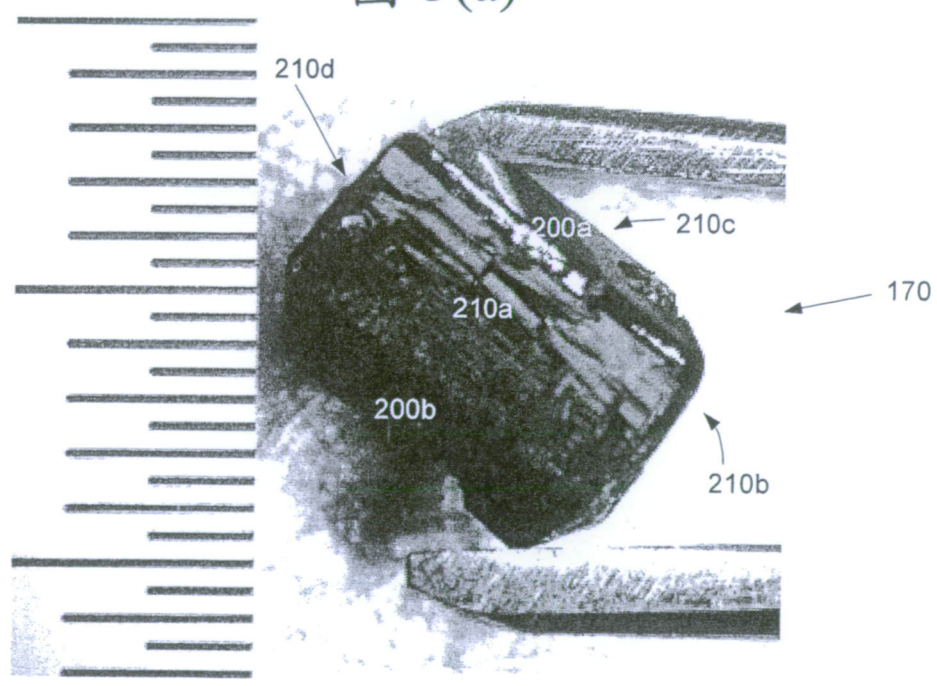


圖 3(b)

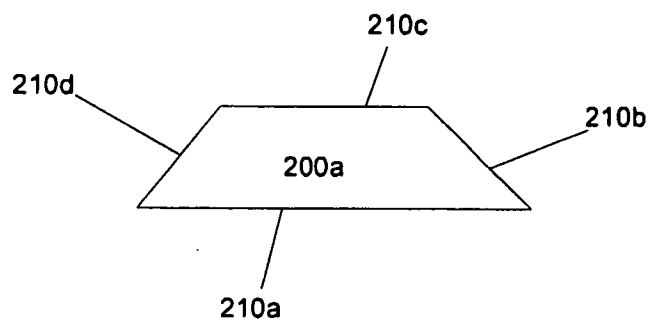


圖 3(c)



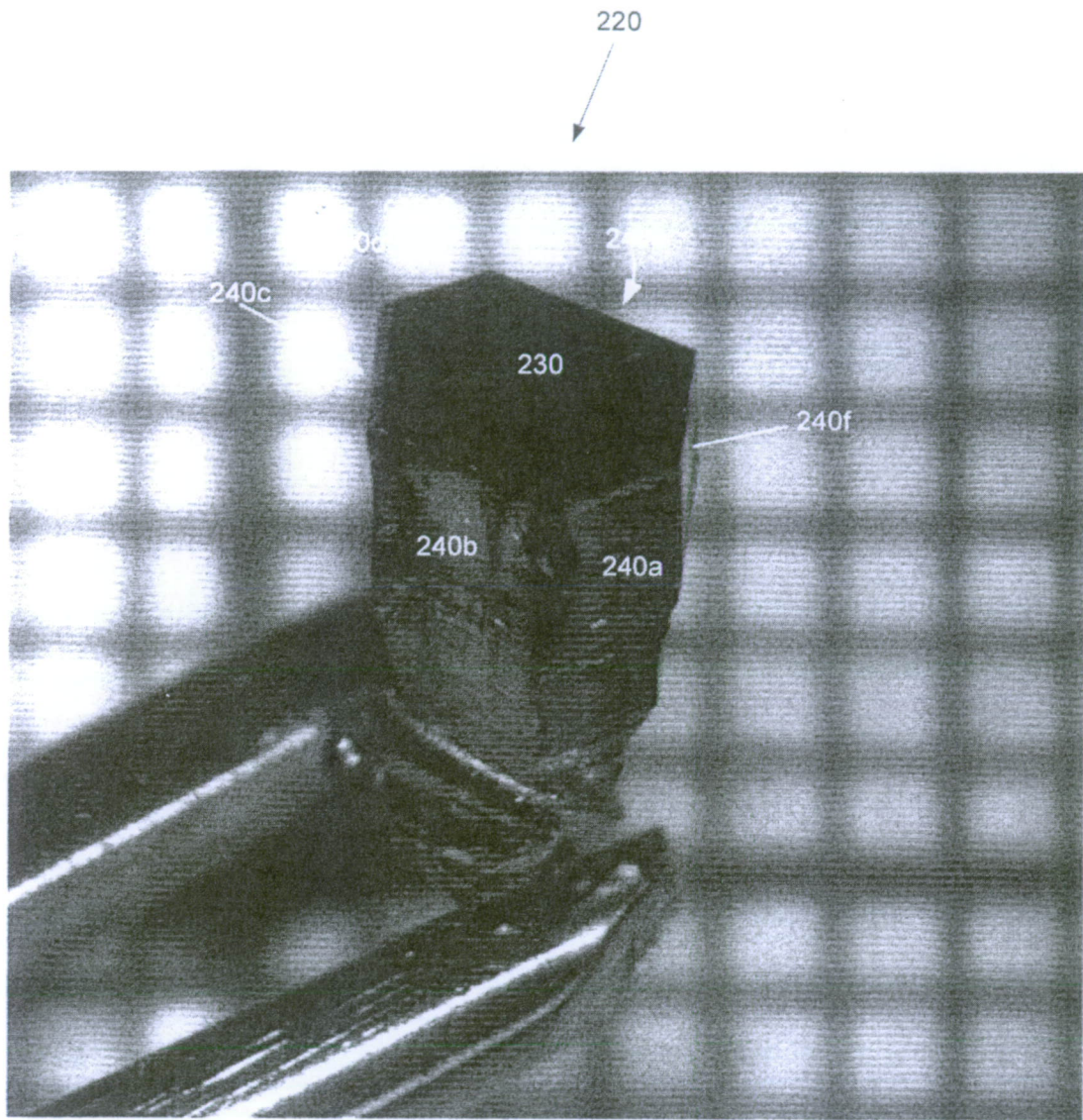


圖 4

圖 5(a)

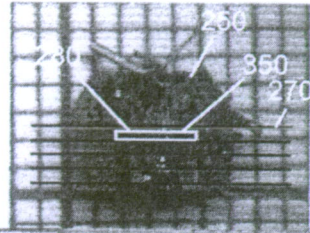


圖 5(b)

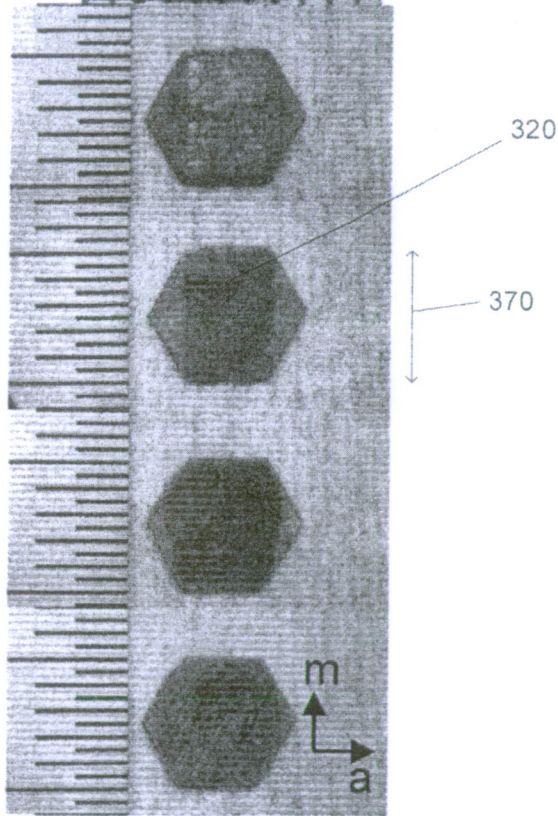


圖 5(c)

圖 5(d)

圖 5(e)



圖 6(a)

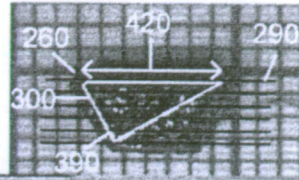


圖 6(b)



圖 6(c)

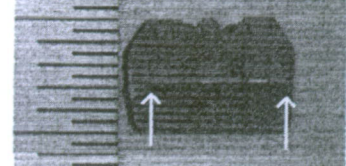


圖 6(d)

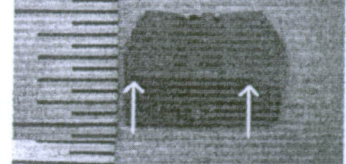


圖 6(e)

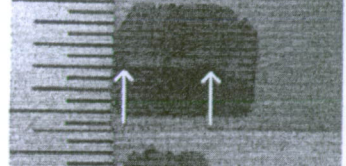


圖 6(f)

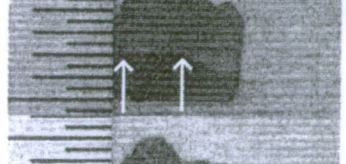


圖 6(g)

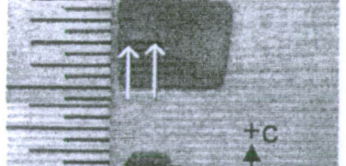
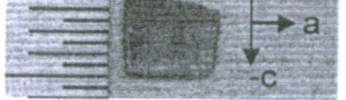


圖 6(h)



100年9月16日修正替換頁

第 097136138 號專利申請案  
中文圖式替換頁(100年9月)

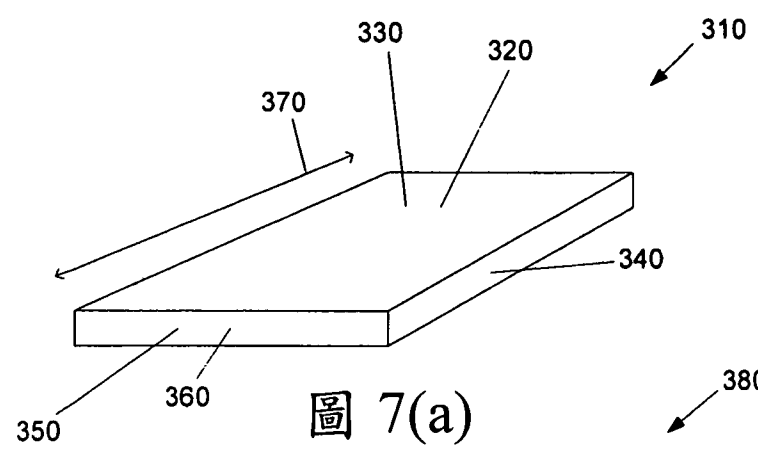


圖 7(a)

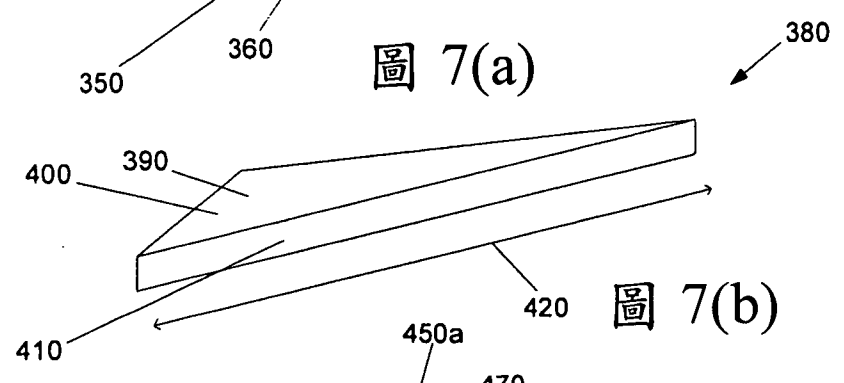


圖 7(b)

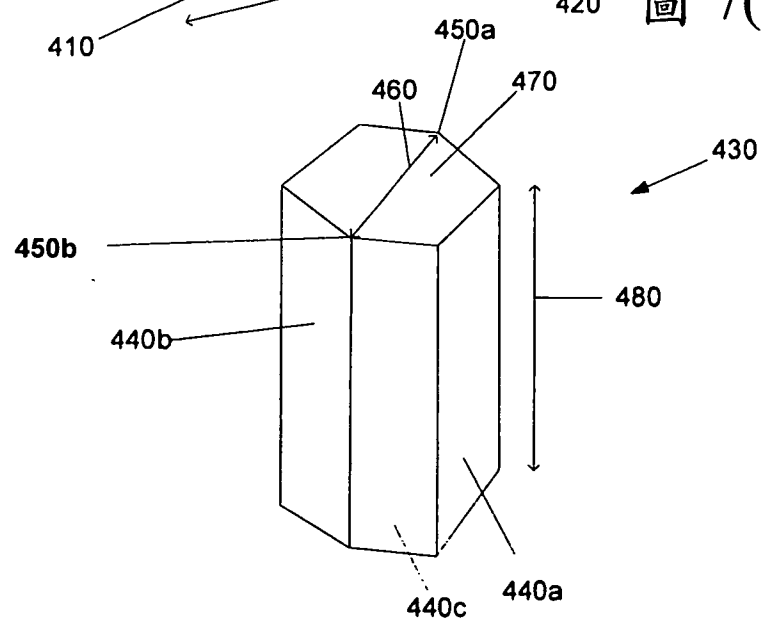


圖 7(c)