發明人 2

姓名：(中文) 羅曼 多拉辛斯基

(英文) ROMAN DORADZINSKI

住居所地址：(中文)波蘭渥札瓦市貝拉芝卡街 4/115 號

(英文)UL. BELGRADZKA 4/115, 02-793 WARSZAWA, POLAND

國籍：(中文) 波蘭 (英文) POLAND

發明人 3

姓名：(中文) 哲茲 卡茲尼斯基

(英文) JERZY GARCZYNSKI

住居所地址：(中文)波蘭羅米恩基市貝芝基格街 20/7 號

(英文) UL. BACZYNSKIEGO 20/7, 05-092 LOMIANKI, POLAND

國籍：(中文) 波蘭 (英文) POLAND

發明人 4

姓名：(中文) 萊哲克 P. 西芝普陶斯基

(英文) LESZEK P. SIERZPUTOWSKI

住居所地址：(中文)美國紐澤西州聯合市杭汀頓路 304 號

(英文)304, HUNTINGTON ROAD, UNION, NJ 07083-7944, U.S.A.

國籍：(中文) 波蘭 (英文) POLAND

發明人 5

姓名：(中文) 神原 康雄

(英文) YASUO KANBARA

住居所地址：(中文)日本國德島縣阿南市上中町岡 491 番地 100 日亞化學工業股份有限公司內

(英文) C/O NICHIA CORPORATION, 491-100, OKA, KAMINAKA-CHO, ANAN-SHI, TOKUSHIMA 774-8601, JAPAN

國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

說明書申請人續頁

申請人 2

姓名或名稱：(中文) 日商日亞化學工業股份有限公司

(英文) NICHIA CORPORATION

住居所或營業所地址：(中文)日本國德島縣阿南市上中町岡 491 番地 100

(英文) 491-100, OKA, KAMINAKA-CHO, ANAN-SHI,
TOKUSHIMA 774-8601, JAPAN

國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

代表人：(中文) 小川 英治

(英文) EIJI OGAWA

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

☑ 本案已向下列國家(地區)申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家(地區)；申請日期；申請案號　順序註記】

1. 波蘭　2001 年 10 月 26 日　P-350375
2. 波蘭　2002 年 06 月 26 日　P-354739
3.

☑ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；日期；案號　順序註記】

1. 波蘭　2001 年 10 月 26 日　P-350375
2. 波蘭　2002 年 06 月 26 日　P-354739
3. 不予受理本案優先權之主張。
4.
5.
6.
7.
8.
9.
10.

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號　順序註記】

1.
2.
3.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐國內微生物　【格式請依：寄存機構；日期；號碼　順序註記】

1.
2.
3.

☐國外微生物　【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼　順序註記】

1.
2.
3.

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種塊狀氮化物單晶，其特別適於作為磊晶術用基板。此種磊晶術用基板特別適於在製造各種光電裝置的方法當中，用以製備氮化物半導體層。

【先前技術】

習知之氮化物為底質光電裝置係在藍寶石或碳化矽基板上製造，該基板與隨後沉積之氮化物層不同(即，異質磊晶)。

最常使用之金屬有機化學氣相沉積(MOCVD)法中，由氨與氣相之金屬有機化合物沉積GaN，而且其可達到之生長速率使得無法完成之塊狀層。不過，MOCVD不能製造實質厚度之塊狀結晶。為了降低表面差排密度，首先在藍寶石或矽基板上沉積一層緩衝層。不過，所達到之表面差排密度降低幅度不大於約$10^8/cm^2$。

已提出用以製造整塊單晶氮化鎵之其他方法，包括該氣相中使用鹵素進行磊晶沉積，其被稱為鹵化物氣相磊晶術(HVPE) ["Optical patterning of GaN films" M.K.Kelly, O.Ambacher, Appl. Phys. Lett. 69 (12)(1996)與"Fabrication of thin-film InGaN light-emitting diode membranes" W.S.Wrong, T.Sands, Appl. Phys. Lett. 75 (10)(1999)]。該方法得以產生直徑2英吋之GaN基板，但是其表面瑕疵密度仍然在10^7至$10^9/cm^2$範圍內，所以品質不足以應用在雷射二極體上。除此之外，由於在異質基板(例如藍寶石)上磊晶生長導致之歪斜，該HVPE GaN基板具有傾斜晶軸。

近來，使用磊晶橫向過度生長(ELOG)法可以降低瑕疵密度。該方法當中，先在藍寶石基板上生長一層GaN層，然後將SiO_2沉積成條狀或柵狀。其次，此種基板可用於橫向生長GaN，瑕疵密度降低至約$10^7/cm^2$。

由於基板(諸如藍寶石或碳化矽)與藉由異質磊晶術沉積於其上之半導體氮化物層的化學、物理、結晶與電性質存在明顯差異，故要在光電子學上長足進展需要相當多的技術努力。

另一方面，生長氮化鎵與其他第XIII族氮化物(本文中某族編號係根據1989年之IUPAC大會而定的編號)之塊狀單晶亦相當困難。由合金與昇華法結晶之標準會使氮化物分解成金屬與N_2，故不適用。高氮壓力(HNP)法["Prospects for high-pressure crystal growth of III-V nitrides" S.Porowski等人，Inst. Phys. Conf. Series, 137, 369 (1998)]中，藉由在高壓力下使用氮氣氛，可以抑制分解作用。在熔融鎵(即，液相)中進行結晶生長可以形成約10 mm大小之GaN小板狀。欲使氮在鎵中達到充分溶解度需要約1500℃之溫度，氮壓力在1500 MPa之譜。

其他方法當中，提出超臨界氨以降低生長期間之溫度與壓力。已經特別證實該方式可以自鎵與氨進行合成作用，製得結晶氮化鎵，但其先決條件係後者須包含鹼金屬氨化物(KNH_2或$LiNH_2$)。該方法係於至高達550℃之溫度與500 MPa之壓力下進行，約5 μm大小的結晶["AMMONO method of BN, AlN , and GaN synthesis and crystal growth" R.

Dwilinski等人，Proc. EGW-3, Warsaw, June 22-24, 1998, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, http://nsr.mij.mrs.org/3/25]。

使用超臨界氨亦可以使得包括細微晶體GaN之原料內的氮化鎵再結晶["Crystal Growth of gallium nitride in supercritical ammonia" J.W.Kolis等人，J. Cryst. Growth 222, 431-434 (2001)]。將氨化物(KNH_2)與少量鹵素(KI)導入超臨界氨中，可以進行再結晶作用。該方法係於400℃與340 MPa進行，製得之GaN結晶大小約0.5 mm。不過，該超臨界溶液中並未觀察到化學轉移方法，特別是並未在晶種上生長。

主要由於如此製得之單晶的尺寸不足與形狀不規則，故其自然無法用於磊晶術用基板之工業用途。

光學半導體裝置的使用期限主要視該光學作用層的結晶品質而定，尤其是視表面差排密度而定。在GaN為底質雷射二極體實例當中，最好將GaN基板層中之差排密度降至$10^6/cm^2$以下，但是對於目前使用的方法而言，極為困難。另一方面，用以製造此等光學半導體裝置的工業方法僅能在符合嚴格品質規格的可重現基板上進行。

【發明內容】

本發明目的在於提出一種塊狀氮化物單晶，尤其是作為磊晶術用基板，該基板的品質使其得以用於光電子學與電子學中。已經藉由發展塊狀氮化物單晶達成該目的，尤其是作為附錄主張權項所界定之磊晶術用基板。

本發明之塊狀氮化物單晶具有獨立主張權項第1與12項中所界定之參數，其更佳特性係界定於個別依附項當中。本發明亦有關作為磊晶術用基板之塊狀氮化物單晶用途。

本發明有關一種塊狀氮化物單晶，特徵係其為氮化鎵之單晶，而且其與氮化鎵六方晶格c軸垂直的平面之橫剖面表面積大於100 mm^2，厚度大於1.0 μm，且其C平面表面差排密度小於$10^6/cm^2$，同時其體積可以產生至少一個表面積至少為100 mm^2之可以進一步處理非極化A平面或M平面。

本發明亦有關一種塊狀氮化物單晶，特徵係其為含鎵氮化物之單晶，而且其與氮化鎵六方晶格c軸垂直的平面之橫剖面表面積大於100 mm^2，厚度大於1.0 μm，且其C平面表面差排密度小於$10^6/cm^2$。

本發明之含鎵氮化物塊狀單晶係在一晶種表面上結晶，該晶種具有至少一層含鎵氮化物之結晶層，其差排密度低於$10^6/cm^2$。

可以施體及/或受體及/或磁性摻雜劑額外摻雜本發明之含鎵氮化物塊狀單晶，其濃度自$10^{17}/cm^3$至$10^{21}/cm^3$，視該含鎵氮化物塊狀單晶之用途(例如作為磊晶術用基板)所需要性質而定。

在特佳具體實施例中，本發明之含鎵氮化物塊狀單晶的差排密度接近$10^4/cm^2$，同時(0002)平面的X射線搖擺曲線之FWHM接近60 arcsec。

本發明之塊狀氮化物單晶(適於作為磊晶術用基板者)係由下列方法製得，包括將個別第XIII族元素原料溶解於超臨

界溶劑中，並利用溫度梯度及/或壓力改變，使該超臨界溶劑相對於所需之含鎵氮化物達到過飽和，在晶種表面上結晶所需要之含鎵氮化物。

以包括將含第XIII族元素溶解於超臨界溶劑，並在晶種表面上結晶含鎵氮化物之方法所需要之溫度高於該溶解方法及/或壓力低於該溶解方法。

該超臨界溶劑包含NH_3及/或其衍生物，並包括第I族元素(至少包括鉀或鈉離子)，該原料基本上由含鎵氮化物及/或其先質組成，係選自包括疊氮化物、亞氨化物、胺基-亞氨化物、氨化物、氫化物、含鎵金屬化合物與合金，以及第XIII族之金屬元素(以金屬鎵為佳)之群組。

根據本發明，含鎵氮化物塊狀單晶的結晶作用係於壓熱器中發生，其中溫度自100℃至800℃，壓力自10 MPa至1000 MPa，而鹼金屬離子與該超臨界溶劑中其餘組份的莫耳比自1:200至1:2。

含鎵氮化物塊狀單晶的沉積作用可包括將含鎵氮化物橫向生長在數個容易生長的表面上，此等容易生長表面係位於晶種上，而且彼此分開。

本發明之基板具有至少一個適於磊晶生長半導體氮化物層之表面，而且未經任何預處理。

較佳具體實施例當中，本發明有關一種塊狀氮化物單晶，其係在包含氮化鎵之超臨界NH_3 (Ga:NH_3莫耳比大於50:1)中，以厚度方向與氮化鎵晶種之C平面垂直之方向生長，生長至其厚度足以獲得至少一個可進一步處理之A平面

或M平面。

另一較佳具體實施例中，本發明有關一種塊狀氮化物單晶，其係利用包含氮化鎵之超臨界NH_3，生長在基本上無傾斜晶軸之晶種上，而且表面粗糙度不會太高因而縮短其上形成之裝置壽命。

【實施方式】

本發明係圖示於附圖中。本發明中，使用下列定義。

含鎵氮化物：意指鎵與選擇性其他第XIII族元素之氮化物。其包括但不侷限於二元化合物GaN、三元化合物諸如AlGaN、InGaN以及AlInGaN，其中其他第XIII族元素對Ga比率可在廣泛範圍內變動。

含鎵氮化物之塊狀單晶意指一種尤其適於作為磊晶術用基板之單晶，其係由含鎵氮化物製得，由該基板可以磊晶法(諸如MOCVD與HVPE)製得諸如LED或LD之光電裝置。

超臨界溶劑意指一種呈超臨界狀態之流體。基本上，該超臨界溶劑包含一種含氮溶劑與鹼金屬之離子。只要實質上不影響或干擾超臨界溶劑的功能，該超臨界溶劑除了溶劑本身之外，亦可能包含其他組份。

超臨界溶液係於該超臨界溶劑中包含第XIII族元素(特別是鎵)時，用以指稱該溶劑，該第XIII族元素呈由包含第XIII族元素(特別是鎵)之原料溶解產生之可溶解形式。

溶解原料意指一種方法(可逆或不可逆)，其中將該原料置入該超臨界溶劑中作為第XIII族元素，特別是呈可溶解形式之鎵，其可能為第XIII族元素複合化合物，尤其是鎵複合化

合物。

第XIII族元素複合化合物，特別是鎵複合化合物係以第XIII族元素(特別是鎵)原子作為配位中心，其四周被配位體(諸如，NH_3分子或其衍生物，諸如NH_2^-、NH^{2-}等)環繞的複合化合物。

超臨界溶液相對於含鎵氮化物過飽和意指該溶液中呈可溶解形式之鎵濃度高於均衡狀態(即，高於溶解度)。一封閉系統中，溶解含鎵氮化物之情況下，可以藉由提高溫度及/或降低壓力達到此種過飽和作用。

壓熱器意指一封閉容器，其具有一進行本發明胺基鹼處理用之反應室。

評估本發明塊狀氮化物單晶性質時，可以測量各種參數，以及可以使用本技藝中習知之各種評估方法。

重要參數之一係(表面)差排密度。在某些申請案中，討論氮化物單晶品質，係用「蝕刻凹點密度(或EPD)」一辭。由顯微鏡觀察已經證實在近差排區中可以更有效率蝕刻結晶。因此，若差排數量不是太多，計算蝕刻凹點是測定差排密度的最簡單方法。不過，必須以TEM測量法確認所使用蝕刻製程。評估本發明塊狀氮化物單晶的表面差排密度時，藉由顯微鏡觀察以電子束激發結晶之表面上的暗點，可由該陰極線發光圖獲得參數值。此等暗點可能是近差排區，其係產生輻照重組中心所致。此係測定差排密度的另一種技術，而且由TEM測量可以確認獲得的結果。本說明書全文中所使用之差排密度與EPD是同義詞。

本發明塊狀氮化物單晶樣本的X射線搖擺曲線之FWHM與SIMS(第二離子質譜)測量當然可用於評估所製得樣本的品質。

根據本發明，含鎵氮化物之塊狀單晶兼具大尺寸與高品質。此種含鎵氮化物的塊狀單晶之表面積可能大於2 cm^2，而且表面差排密度低於$10^6/cm^2$，厚度至少200 μm(至少500 μm為佳)，而自(0002)平面的X射線搖擺曲線之FWHM為50 arcsec或以下

此等單晶可生長在含鎵氮化物晶種上，然後其作為下一單晶生長過程之晶種。

如前文解釋，含鎵氮化物之塊狀單晶係一種氮化鎵與選擇性其他第XIII族元素之結晶此等化合物可由通式$Al_xGa_{1-x-y}In_yN$，其中$0 \leqq x < 1$，$0 \leqq y < 1$，$0 \leqq x + y < 1$。雖然較佳具體實施例中，該含鎵氮化物係氮化鎵，但是在更佳具體實施例中，可以一或多種第XIII族元素(尤其是Al及/或In)取代一部分鎵原子(例如，至高達50莫耳%)。

本發明之含鎵氮化物塊狀單晶可額外包括至少一種施體及/或至少一種受體及/或至少一種磁性摻雜劑，以改變該基板的光學、電與磁性質。本技藝中已習知施體摻雜劑、受體摻雜劑與磁性摻雜劑，而且可以根據該基板所需性質做選擇。該施體摻雜劑係選自矽(Si)與氧(O)所組成之群組為佳。以鎂(Mg)與鋅(Zn)作為受體摻雜劑為佳。本發明基板可包括任何習知磁性摻雜劑。較佳磁性摻雜劑為錳(Mn)，亦可能使用鎳(Ni)與鉻(Cr)。本技藝中已詳知該施體與受體摻

雜劑之濃度，而且視該氮化物最終應用而定。通常此等摻雜劑之濃度自10^{17}至$10^{21}/cm^3$。

因製造過程之故，該含鎵氮化物之塊狀單晶亦可能包含鹼元素，其數量通常大於約0.1 ppm。通常，必須使鹼元素含量低於10 ppm，但很難說明含鎵氮化物之塊狀單晶中的鹼金屬濃度多少時會對該塊狀單晶性質產生不良影響。

含鎵氮化物之塊狀單晶可能另外包括微量鈦(Ti)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鉻(Cr)與鎳(Ni)，其係於製造過程中導入，在該處理條件下會腐蝕該壓熱器。此等微量雜質不會對於使用本發明單晶作為磊晶術用基板造成負面影響。

通常，鹵素並非本發明之含鎵氮化物塊狀單晶中的欲使用組份。不過，其中亦可能存在鹵素。通常必須使該含鎵氮化物之塊狀單晶的鹵素含量保持在約0.1 ppm或以下範圍內。

根據本發明，在一晶種表面上結晶含鎵氮化物之塊狀單晶。

可以以諸多習知方法製得供本發明磊晶術用基板結晶用之晶種，此等方法細節描述於文獻當中。可使用各種晶種，同質晶種與異質晶種均可。通常，晶種係由含鎵氮化物(同質晶種)組成，或是至少包含一層此種氮化物(異質晶種)。

適於作為晶種之含鎵氮化物結晶係藉由上述習知方法製得。例如，進行超臨界氨溶液的自發性結晶，可以製得氮化鎵結晶。可藉由以異質磊晶沉積(包括氣相鹵素)為基礎之GaN合成方法(HVPE)，製得適用之晶種。該方法適於重現

製造大尺寸晶種，該晶種的直徑甚至高達約5 cm。可由許多來源取得此等結晶，其中此等製得係由NICHIA、ATMI、TDI、SUMITOMO與其他廠商所製造。亦可以HNP法製得晶種，該方法當中，GaN結晶之生長作用係於高壓氮氣氛下，在熔融鎵中自然的發生。最近，T. Inoue, Y. Seki, O. Oda, S. Kurai, Y. Yamada與T. Taguchi在J. Cryst. Growth 229, 35-40 (2001)發表一篇論文"Growth of bull GaN single crystals by the pressure-controlled solution growth method"。作者提出一種製備GaN之方法，該方法與NHP法類似，不過，係藉由緩慢提高氮壓力，同時保持均勻溫度，而且使坩堝與熔融鎵之間不產生溫差的情況下引發結晶生長。其中提出，該方法得以生長直徑最高達10 mm之GaN單晶。適於製得晶種的其他方法包括熔融疊氮化鈉、金屬鎵與金屬鈉。隨著溫度提高，疊氮化鈉會分解，並釋放出原子氮，然後該原子氮會與鎵反應，形成所需要之氮化鎵。

在較佳具體實施例中，可以利用橫向過度生長在主要基板上形成含鎵氮化物之塊狀單晶。下文所述之主要基板必須是一種特定晶種，而且可以使用各種材料形成包括呈平坦圓片狀之同質晶種，或是需要一層緩衝含鎵氮化物層之異質晶種的基板。

如圖16所示，在主要基板3上部分覆蓋遮罩4，可以形成易於橫向過度生長之表面6。以包括將包含第XIII族元素原料溶解於包含氨之超臨界溶劑中，並在高於該溶解過程之溫度及/或低於該溶解過程之壓力下，於表面6上形成含鎵氮

化物結晶之方法進行橫向過度生長，結果在此種遮罩層4上形成含鎵氮化物之塊狀單晶7。因此，遮罩層4不溶解或是難溶於含氨之超臨界溶液中極為重要。此種遮罩層4可由例如金屬銀Ag組成。該主要基板剩餘表面亦可全部或部分覆蓋此種遮罩層。

如圖17所示，亦可在表面呈條狀5的主要基板3上製得以橫向過度生長所製得的含鎵氮化物之塊狀單晶7。此種情況下，氮化物層7係在條狀物5的側壁6上形成。亦可僅在選定的側壁6上進行含鎵氮化物之塊狀單晶的橫向過度生長。

如圖18所示，可以僅在主要基板3一部分上形成含鎵氮化物之塊狀單晶7。事實上，氮化物層7的表面差排密度基本上低於主要基板3之差排密度。此種情況下，主要基板3上只有一部分覆蓋遮罩層4，並由遮罩層4中的開口向上且橫向生長氮化物層5。以此種方式，獲得由氮化物半導體所製得的條狀物，其具有T形橫剖面。然後，去除遮罩層4，製得覆蓋該T形橫剖面之條狀物的主要基板3。藉由橫向過度生長，在該條狀物側壁上形成含鎵氮化物之塊狀單晶7。

使用具有與含鎵氮化物之塊狀單晶相同組成之含鎵氮化物晶種作為同質晶種。該氮化物基本上由氮化鎵組成為佳。亦可使用上述藍寶石或碳化矽之異質晶種，其至少一個表面上具有一層含鎵氮化物之緩衝層，而且以此種異質晶種其餘表面上均覆蓋遮罩。此種實例中，將含鎵氮化物之塊狀單晶沉積在該緩衝層上。該緩衝層與沉積於其上之含鎵氮化物之塊狀單晶基本上由氮化鎵組成為佳。

本發明磊晶術用基板之另一具體實施例中，在數個容易橫向生長含鎵氮化物整表面上生長含鎵氮化物之塊狀單晶，其中此等表面係在同質晶種或是異質晶種上之緩衝層上形成，而且此等表面係彼此分開。在經過此種處理之晶種上結晶含鎵氮化物之塊狀單晶時，可以進一步降低本發明含鎵氮化物之塊狀單晶的差排密度。

根據本發明，由未來工業應用觀點來看，在一具有兩個平行平面的平板型晶種上含鎵氮化物之塊狀單晶特別有價值，其中該平行平面基本上與該含鎵氮化物的六方晶格c軸垂直。該具體實施例中，可以在此種晶種所有表面上，或是在該晶種的選定表面上生長含鎵氮化物之塊狀單晶。

在一具有兩個平行面之平板型同質晶種上結晶基本上由氮化鎵組成之塊狀單晶，其中該平行面係與氮化鎵之六方晶格c軸垂直，而且在這兩個晶種表面上形成GaN單晶時，形成的單晶具有不同生長面，其中一個是氮為末端面，另一面是鎵為末端面。已發現，氮末端面的結晶品質優於鎵末端面之結晶品質。通常，具有氮末端生長面之單晶層的整體性質優於具有鎵末端生長面層。特別是，該具有氮末端生長面的單晶層之表面差排密度低於具有鎵末端生長面層。此外，具有氮末端生長面層的X射線搖擺曲線之FWHM值低於具有鎵末端生長面層。氮末端生長面上之表面差排密度接近$10^4/cm^2$，而且其X射線搖擺曲線之FWHM接近600 arcsec。

在本發明磊晶術用基板之較佳具體實施例中，在該同質

晶種的氮末端生長面處生長GaN之塊狀單晶，同時預防在鎵末端生長面處生長GaN之塊狀單晶。此種預防措施係以金屬板(由銀製造為佳)覆蓋該鎵末端面，或是以一金屬層(由銀製得為佳)塗覆晶種該面，或者是在晶種的鎵末端面上排列相同大小的第二晶種，該第二晶種的鎵末端面面對第一晶種的鎵末端面。

可以一種方法製得本發明之磊晶術用基板，該方法包括將第XIII族元素原料溶解於一種超臨界溶劑中，並且利用溫度及/或壓力變化，使該超臨界溶液相對於含鎵氮化物產生過飽和，而在晶種表面上結晶含鎵氮化物。在較佳具體實施例中，可以包括將鎵原料溶解於一種超臨界溶劑中，並於溫度高於該溶解過程及/或壓力低於該溶解過程情況下，在晶種表面上結晶氮化鎵。

通常，該超臨界溶劑包含NH_3及/或其衍生物，而且包括第I族元素之離子(至少包括鉀或鈉離子)，該原料基本上由含鎵氮化物及/或其先質組成，其係選自包括疊氮化物、亞氨化物、胺基-亞氨化物、氨化物、氫化物、含鎵金屬化合物與合金，以及第XIII族之金屬元素(以金屬鎵為佳)之群組。

該製得本發明塊狀氮化物單晶的方法當中，在溫度為100℃至800℃、壓力為10 MPa至1000 MPa，而且第I族元素離子與該超臨界溶劑之其餘組份之莫耳比為1:200至1:2之下，於壓熱器中進行含鎵氮化物之結晶作用。使用鹼金屬或鹼金屬化合物(包含鹵素者除外)作為鹼金屬離子來源。藉

由調整溶解步驟之溫度與壓力與結晶步驟之溫度與壓力，控制含鎵氮化物之塊狀單晶的生長。結晶步驟需要的溫度範圍係400℃至600℃。

根據本發明，在一具有兩個獨立區-溶解區與結晶區-之壓熱器中結晶含鎵氮化物之塊狀單晶，結晶期間這兩區之間溫差不大於150℃，不大於100℃為佳。利用隔開此二區之擋板，及/或利用呈含鎵氮化物結晶形式(其總表面積大於所使用晶種之總表面積)的含鎵原料材料，控制化學(質量)轉移，可以控制該超臨界溶液相對於具有兩個上述獨立區之壓熱器結晶區內含鎵氮化物之過飽和，以及此二區之間的預定溫差。

較佳情況係，含鎵氮化物基本上由氮化鎵組成。

小心地結合上述討論特性，可以製得厚含鎵氮化物之塊狀單晶。視所使用壓熱器尺寸而定，該單晶厚度為250微米或者更厚。特佳具體實施例中，塊狀氮化鎵單晶與氮化鎵六方晶格c軸垂直的平面之橫剖面的表面積大於100 mm^2，而其體積足以產生至少一個表面積至少為100 mm^2之可以進一步處理非極化A平面或M平面。

該含鎵氮化物之塊狀單晶可能包括一種晶種。在此種產物中，含鎵氮化物之塊狀單晶至少一個表面不需進一步預處理即適於磊晶生長氮化物半導體層。

如前述，本發明之塊狀氮化物單晶係以佳結晶法製得，該方法包括至少兩個步驟：於第一溫度與第一壓力進行之溶解步驟，以及於第二溫度與第二壓力下進行之結晶步

驟。由於通常涉及高壓力及/或高溫，所以該方法於壓熱器中進行為佳。此二步驟(即，該溶解步驟與結晶步驟)可以分開進行或是在同一反應器中至少同時進行。

若分開進行此二步驟，該方法可於一個反應器中進行，但是在結晶步驟之前進行該溶解步驟。此種具體實施例中，該反應器具有習用單室構造。本發明方法之兩步驟具體實施例可以使用固定壓力與兩種不同溫度，或是使用固定溫度與兩種不同壓力進行。亦可以使用兩種不同壓力與兩種不同溫度。可以視原料、欲製備之特定氮化物以及該溶劑而選擇確切之壓力與溫度值。通常，該壓力係在10至1000 MPa範圍內，以100至550為佳，以150至300 MPa更佳。該溫度係在100至800℃範圍內，以300至600℃為佳，以400至550℃更佳。若使用兩種不同壓力，壓差必須自10 MPa至900 MPa，自20 MPa至300 MPa為佳。不過，若藉由溫度控制該溶解與結晶作用，溫差至少為1℃，必須自5℃至150℃為佳。

該溶解步驟與結晶步驟係於同一壓熱器中，至少部分同時進行為佳。在此種具體實施例中，該反應容器內的壓力實際上很均勻，而溶解區與結晶區之間的溫差必須至少1℃，自5℃至150℃為佳。此外，必須控制該溶解區與結晶區之間的溫差，以確保該超臨界溶液中之化學轉移，其係經由壓熱器中之對流而發生。

本發明中，可使用許多在本發明條件下可溶解於超臨界溶劑中之包含第XIII族元素(特別是鎵)之材料作為原料。通

常，含鎵原料通常是一種物質或是某些物質之混合物，其至少包含鎵，以及選擇性包含鹼金屬、其他第XIII族元素、氮及/或氫，諸如第XIII族之金屬元素，特別是鎵(Ga)、合金與金屬互化物、氫化物、氨化物、亞氨化物、胺基-亞氨化物、疊氮化物。適用之含鎵原料可選自氮化鎵-GaN、疊氮化物，諸如$Ga(N_3)_3$、亞氨化物，諸如$Ga_2(NH)_3$、胺基-亞氨化物，諸如$Ga(NH)NH_2$、氨化物，諸如$Ga(NH_2)_3$、氫化物，諸如GaH_3、含鎵合金、金屬鎵與其混合物所組成群組。較佳原料係金屬鎵與氮化鎵及其混合物，最佳情況係，該原料係金屬鎵或氮化鎵。若該含鎵氮化物結晶中結合其他第XIII族元素，則可以使用包括Ga與該其他第XIII族元素之對應化合物或混合化合物。若該基板包含摻雜劑或其他添加劑，可將其先質添加於該原料當中。

該原料形式並無特定限制，其可為一或多塊形式或是呈粉末形式。若該原料呈粉末形式，必須留意不要將個別粉末粒子自溶解區轉移到結晶區，否則會在結晶區內導致未受控制結晶作用。較佳情況係，該原料係一或多塊，而且該原料表面積大於該結晶晶種的表面積。

本發明中使用之含氮溶劑必須可以形成超臨界流體，其中可於存在鹼金屬離子下溶解鎵。較佳情況係，該溶劑係氨、其衍生物或其混合物。氨衍生物之適用實例係肼。最佳情況係，該溶劑為氨。為了減少該反應器腐蝕並避免副作用，最好不要在該反應器內添加呈鹵化物形式之鹵素。雖然可能以原材料中無法避免之雜質形式將微量鹵素導入

該系統內，但是必須儘可能使鹵素含量愈低愈好。由於使用含氮溶劑(諸如氨)之故，該原料內不一定包括氮化物化合物。

氮化鎵在超臨界NH_3中表現出良好溶解度，但先決條件係該超臨界NH_3中包含鹼金屬或其化合物，諸如KNH_2。圖1之圖表表示在溫度為400與500℃時，視壓力而定之超臨界溶劑中的GaN溶解度，界定為莫耳百分比：$S_m \equiv [GaN^{溶液} : (KNH_2 + NH_3)] \times 100\%$。此實例中，使用於超臨界氨中之溶劑$KNH_2$，而且莫耳比$x \equiv KNH_2:NH_3$等於0.07。此情況中，$S_m$必須為僅有三個參數的平順函數：溫度、壓力與礦化劑之莫耳比(即，$S_m = S_m(T, p, x)$)。S_m的少許改變可表示為：

$$\Delta S_m \approx (\partial S_m/\partial T)|_{p,x}\Delta T + (\partial S_m/\partial p)|_{T,x}\Delta p + (\partial S_m/\partial x)|_{T,p}\Delta x$$

其中偏微分(例如$(\partial S_m/\partial T)|_{p,x}$)係以參數(例如T)的變動決定$S_m$之表現。此說明書中，將該偏微分稱為「係數」(例如$(\partial S_m/\partial T)|_{p,x}$係「溶解度之溫度係數」)。該圖表顯示溶解度隨著壓力而提高，隨著溫度而降低。以該依存度為基礎，可以在高溶解度條件溶解所製得之含鎵氮化物之塊狀單晶，並於低溶解度條件下結晶彼，以最佳化其參數。

然後，亦可使其他鎵化合物，甚至金屬鎵成為鎵氨複合物之來源。例如，可以將鎵複合物導入具有上述最簡單基材(即，金屬鎵)之組成的溶劑中。藉由適當改變條件(例如，提高溫度)，形成一種氮化鎵過飽和溶液，並在晶種上發生結晶作用。上述討論方法得以在晶種上生長氮化鎵之單晶，並且會特別在氮化鎵晶種上形成呈氮化鎵之塊狀單晶

的化學當量氮化鎵。圖式中之圖2顯示所製得具有兩種本發明塊狀氮化物單晶之晶種樣本之一的橫剖面顯微圖。該樣本中，使用以HVPE法製得而且厚度約100 μm之晶種。在該晶種雙面結晶的GaN層總共是250 μm厚。該中間晶種層發亮係通常由GaN導致之所謂發出黃光，最有可能是因為包括結晶固有瑕疵(諸如例如氮空位)之輻照處理所致。在該結晶之GaN塊狀單晶中，並無發出黃光效應，而且在螢光顯微鏡下容易分別其與晶種。不會發出黃光可能是本發明基板中之固有瑕疵水準低或是所製得之GaN塊狀單晶中的非輻照中心數量多的緣故而造成。後一種解釋可能是以存在雜質(諸如該反應環境所產生之過渡元素，諸如鎳(Ni)、鈷(Co)、鉻(Cr)與鈦(Ti))的觀點來看。

存在至少一種含鹼金屬組份作為溶解助劑(「礦化劑」)，可以明顯改善原料-換言之，鎵與第XIII族元素之對應元素及/或其化合物-的溶解度。以鋰、鈉與鉀作為鹼金屬為佳，其中以鈉與鉀更佳。可以將該礦化劑添加於該超臨界溶劑，該礦化劑呈元素形式，或是呈鹼金屬化合物形式更佳。通常視該方法中所使用之溶劑選擇該礦化劑。根據本發明人之研究，具有較小離子半徑之鹼金屬所能提供含鎵氮化物在超臨界氨溶劑中之溶解度低於較大離子半徑之鹼金屬。例如，若該礦化劑呈化合物形式，其係一種鹼金屬氫化物，諸如MH、一種鹼金屬氮化物，諸如M_3N、一種鹼金屬氨化物，諸如MNH_2、一種鹼金屬亞氨化物，諸如M_2NH或一種鹼金屬疊氮化物，諸如MN_3(其中，M係一種鹼金屬)。

該礦化劑之濃度並無特別限制，而且經過選擇，以確使具有適當水準之原料(該原材料)溶解度、結晶晶種與含鎵氮化物(形成產物)。其通常在1:200至1:2範圍內，此係以該溶劑之莫耳數為基準之金屬離子莫耳數(莫耳比)。較佳具體實施例中，該濃度係該金屬離子莫耳數比該溶劑莫耳數自1:100至1:5，1:20至1:8更佳。

該方法中若存在鹼金屬會導致所製備之氮化物單晶中存在鹼金屬元素。該鹼金屬元素數量可能高於約0.1 ppm，甚至高於10 ppm。不過，此等數量之鹼金屬不會對該單晶造成不當影響。已發現，即使鹼金屬含量超過500 ppm，本發明之氮化物塊狀單晶作為磊晶術用基板時，其操作參數仍然符合需求。

在低溶解度條件下之結晶步驟當中，該溶解之原料結晶在該壓熱器內提供之晶種上。

由於所製得之本發明含鎵氮化物之塊狀單晶結晶品質良好，其可作為以氮化物為底質之光電半導體裝置之基板，特別是雷射二極體之基板。

下列實施例係用以說明本發明，而且不應將其視為限制。

實施例1

將兩個坩堝導入以習知設計方法為基礎之高壓10.9 cm^3壓熱器[H. Jacobs, D. Schmidt, Current Topics in Materials Science, vol.8, ed. E. Kaldis (North-Holland, Amsterdam, 1981), 381]中，其中一個坩堝包含0.4克原料，該原料包括呈0.1 mm厚之條狀氮化鎵，其係使用HVPE法製得，第二坩

堝包含0.1克具有雙重厚度之晶種，其亦使用HVPE法製得。將0.72克之4N純度金屬鉀導入該壓熱器內。該壓熱器內裝入4.82克氨，並密封之。將該壓熱器送入爐中，並加熱至400℃。該壓熱器內之壓力為200 MPa。8天後，將該溫度提高至500℃，壓力維持200 MPa。該壓熱器於此種條件下保持8天(圖5之圖表)。本方法使該原料全部溶解，並在該部分溶解之晶種上再結晶該氮化鎵層。

實施例2

將兩個坩堝導入該10.9 cm^3之高壓壓熱器中，其中一個坩堝包含0.44克氮化鎵原料，其呈0.1 mm條狀，而且係使用HVPE法製得，第二坩堝包含0.1克具有雙重厚度之晶種，其亦使用HVPE法製得。將0.82克之4N純度金屬鉀導入該壓熱器內。該壓熱器內裝入5.43克氨，並密封之。將該壓熱器送入爐中，並加熱至500℃。該壓熱器內之壓力為350 MPa。2天後，將該壓力降至200 MPa，並使溫度維持500℃，而且使該壓熱器繼續保持此等條件4天(圖6之圖表)。本方法使該原料全部溶解，並在該部分溶解之晶種上再結晶該氮化鎵層。

實施例3

將兩個坩堝導入該10.9 cm^3之高壓壓熱器中，其中一個坩堝包含0.3克呈6N純度金屬鎵形式之原料，第二坩堝包含0.1克使用HVPE法製得之晶種。將0.6克之4N純度金屬鉀導入該壓熱器內。該壓熱器內裝入4克氨，並密封之。將該壓熱器送入爐中，並加熱至200℃。2天後，將該溫度提高至500℃，

並使壓力維持200 MPa。該壓熱器繼續保持此等條件4天(圖7之圖表)。本方法使該原料全部溶解，並在該部分溶解之晶種上再結晶該氮化鎵層。

實施例4

將1.0克使用HVPE法製得之氮化鎵放置於35.6 cm^3之高壓壓熱器溶解區作為原料，並在該壓熱器結晶區中放置使用該HVPE法製得之氮化鎵作為晶種，其厚度為100 μm，表面積為2.5 cm^2。然後，在該壓熱器中裝入1.2克6N純度之金屬鎵與2.2克4N純度之金屬鉀。之後該壓熱器中裝入15.9克氨(5N)，並密封之，送到一爐中，並加熱至200℃。3天後-於這段期間溶解金屬鎵，在該超臨界溶液中形成鎵複合物-將溫度提高到450℃。於該溫度下，壓熱器內之壓力約為230 MPa。再過一天，將該高溫結晶區溫度提高至500℃，並將該低溫溶解區之溫度降至約370℃，而且在隨後20天內，該壓熱器保持此等條件(圖8之圖表)。本處理的結果是，低溫區中發生氮化鎵原料部分溶解，而高溫區中之氮化鎵晶種上生長厚度為350 μm之單晶層形式氮化鎵。

實施例5

將3.0克經燒結氮化鎵錠放置於該35.6 cm^3之高壓壓熱器的低溫溶解區內，將使用HVPE法製得，厚度為120 μm且表面積為2.2 cm^2之氮化鎵晶種放置於同一壓熱器之高溫結晶區內，並導入2.3克4N純度之金屬鉀。其次，該壓熱器內裝入15.9克(5N)氨，並密封之。然後，將壓熱器送入該爐內，並加熱至約250℃，以部分溶解經燒結GaN錠，並使具有鎵

複合物之超臨界溶液達到飽和。兩天之後，將該高溫結晶區之溫度提高至500℃，並將該低溫溶解區之溫度降至420℃，該壓熱器繼續維持此等條件20天(圖9之圖表)。本處理的結果是，該低溫溶解區內的氮化鎵原料基本上溶解，而該高溫結晶區中，在晶種上生長氮化鎵，其呈層形式，而且總厚度約500 μm。

實施例6

將1.6克使用HVPE法製得之氮化鎵放置於該35.6 cm^3之高壓壓熱器的低溫區內，將0.8克亦使用HVPE法製得之氮化鎵晶種放置於該高溫區內，並導入3.56克4N純度之金屬鉀。其次，該壓熱器內裝入14.5克(5N)氨，並密封之。然後，將壓熱器送入該爐內，並加熱至約425℃。該壓熱器內之壓力約150 MPa。一天之後，將該高溫區之溫度提高至450℃，並將該低溫區之溫度降至400℃，並使該壓熱器繼續保持此等條件8天(圖10之圖表)。本處理之結果是，該低溫區內發生氮化鎵原料部分溶解，該高溫區內發生氮化鎵在HVPE氮化鎵晶種上生長。

實施例7

將2克使用HVPE法製得之氮化鎵放置於該35.6 cm^3之高壓壓熱器的低溫區內，導入0.47克4N純度之金屬鉀，同時將亦使用HVPE法所製得之0.7克氮化鎵晶種放置於該高溫區內。其次，該壓熱器內裝入16.5克(5N)氨，並密封之。然後，將壓熱器送入該爐內，並加熱至約500℃。該壓熱器內之壓力約300 MPa。一天之後，將該高溫區之溫度提高至550

℃，並將該低溫區之溫度降至450℃，並使該壓熱器繼續保持此等條件8天(圖11之圖表)。本處理之結果是，該低溫區內發生氮化鎵原料部分溶解，該高溫區內發生氮化鎵在氮化鎵晶種上生長。

實施例8

(以鎂(Mg)摻雜GaN)

將0.5克氮化鎵結晶(其平均厚度約120微米，由HVPE法製得)放置於該容積為35.6 cm^3之高壓壓熱器的低溫溶解區內。於該壓熱器的高溫結晶區內，放置三個以HVPE法製得之氮化鎵晶種。此等晶種的厚度為120微米，而且總表面積為1.0 cm^2。然後，於該壓熱器中裝入0.07克金屬鎵、1.36克3N純度之金屬鈉，以及0.01克金屬鎂，其扮演受體摻雜劑角色。之後，以15.4克氨(5N)裝填該壓熱器，密封，置入一爐中，並加熱至200℃溫度。1天之後-於該段期間內，金屬鎵反應形成呈可溶解於超臨界溶液形式之鎵-加熱該壓熱器，使該結晶區內之溫度提高至500℃，同時該溶解區內之溫度提高至400℃。形成之壓力約230 MPa。該壓熱器繼續保持此等條件8天(圖12之圖表)。本處理之結果是，該溶解區內發生材料部分溶解，該結晶區內發生氮化鎵在氮化鎵晶種上生長。形成之氮化鎵結晶呈兩面單晶層形式，其總厚度為450微米。在生長於GaN晶種的氮末端面上之層進行該摻雜作用。該層厚度約270微米。其於室溫下之陰極線發光光譜具有寬尖峰，最大值約2.9 eV(藍色)。亦可藉由$10^{18}/cm^3$水準處之SIMS測量結果確認鎂的存在。

實施例9

將數量為2.0克之氮化鎵結晶(平均厚度約150微米，由HVPE法製得)放置於該容積為90 cm^3之高壓壓熱器的低溫溶解區內。於該壓熱器的高溫結晶區內，放置三個以HVPE法製得之氮化鎵晶種。此等晶種的原始厚度為600微米，但是由兩面小心地磨光。經過此種磨光作用之後，該晶種的厚度為250微米，總表面積為1.7 cm^2。然後，於該壓熱器中裝入0.27克金屬鎵與3.43克3N純度之金屬鈉。之後，以38.8克氨(5N)裝填該壓熱器，密封，置入一爐中，並加熱至200℃溫度。1天之後-於該段期間內，金屬鎵反應形成呈可溶解於超臨界溶液形式之鎵-加熱該壓熱器，使該結晶區內之溫度提高至550℃，同時該溶解區內之溫度提高至450℃。形成之壓力約260 MPa。該壓熱器繼續保持此等條件8天(圖13之圖表)。本處理之結果是，該溶解區內發生材料部分溶解，該結晶區內發生氮化鎵在氮化鎵晶種上生長。形成之氮化鎵結晶呈兩面單晶層形式，其總厚度為500微米。於該氮末端面生長之層具有良好結晶品質：由(0002)平面的X射線搖擺曲線之FWHM為66 arcsec，而由陰極線發光圖計算出之差排密度為6 x $10^4/cm^2$。

實施例10

(製備AlGaN)

將數量為0.2克呈經燒結小球狀之微晶體氮化鋁置入該容積為35.6 cm^3之高壓壓熱器的低溫溶解區內。於該壓熱器的高溫結晶區內，放置兩個以HVPE法製得之氮化鎵晶種。此

等晶種的厚度為120微米，而且總表面積為1.1 cm^2。然後，於該壓熱器中裝入0.12克金屬鎵與1.39克3N純度之金屬鈉。之後，以15.7克氨(5N)裝填該壓熱器，密封，置入一爐中，並加熱至200℃溫度。1天之後——於該段期間內，金屬鎵反應形成呈可溶解於超臨界溶液形式之鎵——加熱該壓熱器，使該結晶區內之溫度提高至500℃，同時該溶解區內之溫度提高至400℃。形成之壓力約230 MPa。該壓熱器繼續保持此等條件1天，然後於1天內將該溶解與結晶區內之溫度提高50℃，並使該壓熱器又繼續保持此等條件2天(圖14之圖表)。本處理之結果是，該溶解區內發生AlN部分溶解，該結晶區內發生$Al_{0.2}Ga_{0.8}N$在氮化鎵晶種上生長。形成之$Al_{0.2}Ga_{0.8}N$結晶呈兩面單晶層形式，其總厚度為10微米。以X射線繞射測量以及EDX測量確認Al含量。這兩種技術於20原子%(以陽離子子晶格計)水準時獲得一致Al含量。

實施例11

將數量為20克之低結晶品質氮化鎵(平均厚度約250微米，根據本發明方法，生長於HVPE之100微米板上)置入直徑4 cm、高48 cm，而且總容積為600 cm^3之高壓壓熱器的低溫溶解區。於該壓熱器的高溫結晶區中，置入二十個以HVPE法製得之氮化鎵晶種。此等晶種的原始厚度為600微米，但是小心地自兩面磨光。進行此種磨光作用之後，該晶種的厚度為250微米，總表面積為25 cm^2。然後，於該壓熱器中裝入1.9克金屬鎵與22.6克3N純度之金屬鈉。之後，以256克氨(5N)裝填該壓熱器，密封，置入一爐中，並加熱至200

℃溫度。3天之後-於該段期間內，金屬鎵反應形成呈可溶解於超臨界溶液形式之鎵-加熱該壓熱器，使該結晶區內之溫度提高至550℃，同時該溶解區內之溫度提高至450℃。形成之壓力約260 MPa。該壓熱器繼續保持此等條件16天(圖15之圖表)。本處理之結果是，該溶解區內發生材料部分溶解，該結晶區內發生氮化鎵在氮化鎵晶種上生長。形成之氮化鎵結晶呈兩面單晶層形式，其總厚度為1000微米。

實施例12-19

除了將晶種置入該壓熱器高溫區之前，以銀製得之金屬板覆蓋該晶種的氮末端面之外，重複實施例1-7與9之製程，獲得類似結果，不過在所有實驗當中，已確認因存在金屬板而避免此等晶種的鎵末端面上生長GaN，而且根據實施例9詳述之製程進行的實施例19中，獲得具有最佳品質之沉積在晶種氮末端面上GaN塊狀單晶。

實施例20

除了將晶種置入該壓熱器的高溫區之前，在晶種的鎵末端面塗覆由銀製得之金屬層以外，重複實施例19(前段所述，具有最佳品質之沉積在晶種氮末端面上GaN塊狀單晶)所述之製程。獲得類似結果，由於存在一層金屬層，亦可避免GaN生長在該晶種的鎵末端面，而且沉積在晶種氮末端面上GaN塊狀單晶品質良好。

實施例21

除了將晶種置入該壓熱器的高溫區之前，實施實施例20之過程。在每個晶種的鎵末端面上，以第二晶種的鎵末端

面面對該第一晶種之鎵末端面方式，排列該具有相同尺寸之第二晶種。獲得類似結果，由於存在第二晶種而避免每個晶種鎵末端面上生長GaN，而且沉積在該晶種氮末端面上GaN塊狀單晶品質良好。實際上，所使用之每對晶種已形成一片GaN平板，其兩面均具有氮末端面。

實施例22

如圖17所示，此實施例中，在主要基板上形成GaN之塊狀單晶，其中圖17係顯示所製得之磊晶術用基板的橫剖面。

使用根據下列步驟形成之主要基板：

於500℃下，使用氫作為氣相載體，並使用氨與TGM(三甲基鎵)作為氣相，在一藍寶石板1(其平坦表面與c軸垂直)上沉積緩衝層2，然後在標準生長溫度下，以MOCVD法沉積一層氮化物半導體層3。該氮化物半導體層3通常為n型半導體(圖17-A)。緩衝層2之厚度必須在50至500Å範圍內。除了用以沉積氮化物半導體層3之MOCVD法所損害的厚度之外，該半導體層3的厚度並無限制。

其次，蝕刻該氮化物半導體層3，以製得具有平行條狀5之條狀結構(圖17-B)。為了避免藍寶石板1與包含氨之超臨界溶液反應，並且使該超臨界溶液保持未受污染狀態，以免對該GaN塊狀單晶品質產生不良影響，以遮罩層4覆蓋藍寶石板1的自由面。此種遮罩層4係由不溶於該超臨界溶液之材料，或是溶解於超臨界溶液時不會導入任何污染物質之材料所製得。銀(Ag)係形成遮罩層4的適用材料。

將上述製得之主要基板置於實施例1-10、12-21所使用之

相同壓熱器的高溫區中，並在實施例9的相同條件下沉積GaN之塊狀單晶。結果，主要產生橫向生長，並在圖17-B所示的主要基板3上構成晶種，在70小時處理期間，沉積呈GaN塊狀單晶形式之氮化物層7(圖17-D)。該沉積之GaN層7厚度大於1 μm。厚度接近300 μm。

實施例23

除了使用不同基材主要基板作為晶種之外，重複如實施例22所述製程。

於沉積緩衝層2之後，以HVPE在藍寶石板1上形成一氮化物半導體層3。該層厚度大於30 μm。其次，在該氮化物層3表面上形成條狀5，並除去藍寶石板1。

將如此製備之主要基板置入該壓熱器的高溫區，並藉由橫向生長形成單晶氮化物層7。

同一批次內，亦將氮化物層3部分表面上沉積有遮罩層的主要基板置入該壓熱器的高溫區，獲得類似結果。

實施例24

半導體UV雷射二極體/GaN基板

在附圖中，圖19顯示一脊型UV雷射二極體100，其具有$Al_xGa_{1-x}N(0 \leqq x < 0.7)$多量子阱(MQW)結構之作用層，其係在本發明GaN基板101上形成，該GaN基板101的差排密度為$10^6/cm^2$，係以自超臨界溶液結晶之方法製得，該方法揭示於波蘭專利申請案第P-347918號。

如圖19所示，在基板101上依序以MOCVD法形成緩衝層102(由4 μm之$Al_{0.05}Ga_{0.95}N$所製得)、n型接觸層103(由5 μm

摻雜矽(Si)之$Al_{0.05}Ga_{0.95}N$所製得)、防裂層104(0.15 μm摻雜矽(Si)之$In_{0.06}Ga_{0.94}N$，其係於800℃形成)、超晶格之n型鍍層105(包括100層2.5 nm (25Å)摻雜$5x10^{18}/cm^3$矽(Si)之$Al_{0.05}Ga_{0.95}N$，與100層2.5 nm之未摻雜$Al_{0.1}Ga_{0.9}N$)，以及n型導光層106(0.15 μm之未摻雜$Al_{0.15}Ga_{0.85}N$)。視該裝置特徵而定，可以省略n型鍍105以外之任何層。

在n型氮化物半導體層103至106上，形成作用層107，其包括多量子阱結構，藉由結合4.5 nm未摻雜GaN阱層與10 nm之$Al_{0.15}Ga_{0.85}N$障壁層所製得，其中該阱層可以不摻雜，而該障壁層可摻雜n型摻雜劑，諸如10^{17}至$10^{19}/cm^3$之矽(Si)。較佳情況中，最上面的障壁層可以不摻雜，以避免自次一層-包含p型摻雜劑(諸如鎂(Mg)之p型載子封閉層108產生鎂(Mg)擴散。

在最後一層障壁層上，形成p型氮化物半導體，其包括p型電子封閉層108 (10 nm摻雜1 x $10^{19}/cm^3$之鎂(Mg)的p-$Al_{0.3}Ga_{0.7}N$)、p型導光層109 (0.15 μm之摻雜鎂(Mg)的p-$Al_{0.04}Ga_{0.96}N$)、p型超晶格鍍層110 (90層(0.45μm)2.5 nm之p-$Al_{0.1}Ga_{0.9}N$/2.5 nm之$Al_{0.05}Ga_{0.95}N$ (其中至少一層摻雜鎂(Mg))，以及p型接觸層111 (15 nm之摻雜$10^{21}/cm^3$鎂(Mg)的p型GaN。視該裝置特徵而定，可以省略p型鍍110以外之任何層。

在該雷射二極體中提供脊形條狀，其係以兩面經蝕刻之導光層109厚度最高達0.1 μm之方式蝕刻所製得。所描述裝置亦具有條狀鎳/銅(Ni/Au) p電極120、條狀鈦/鋁(Ti/Al)n

電極121、ZrO_2保護層162、SiO_2介電多層164，以及鎳-鈦-銅(Ni-Ti-Au)衰減電極122與123。

實施例25

半導體藍色雷射二極體/GaN基板

為製造具有$In_yGa_{1-y}N$ (0<y<0.7) MQW結構取代AlGaN MQW結構之作用層的藍色雷射二極體，除了使用瑕疵密度為$10^4/cm^2$之GaN基板替代上述實施例24中瑕疵密度為$10^6/cm^2$之GaN基板以外，進行與實施例24相同之製程，形成具有下列結構之藍色雷射二極體(LD)：

p-GaN接觸層111摻雜$10^{20}/cm^3$之鎂(Mg)，

p型超晶格鍍層110，其為具有鎂(Mg)之p-$Al_{0.05}Ga_{0.95}N$/未摻雜$Al_{0.05}Ga_{0.95}N$，

p型導光層109，其為GaN，

p型電子封閉層108，其為摻雜鎂(Mg)之p-$Al_{0.3}Ga_{0.7}N$，

MQW作用層107，其為未摻雜$In_{0.1}Ga_{0.9}N$之阱層/摻雜10^{17}至$10^{19}/cm^3$之矽(Si)的$In_{0.1}Ga_{0.9}N$障壁層，

n型導光層106，其為未摻雜GaN，

n型超晶格鍍層105，其為摻雜矽(Si)之$Al_{0.05}Ga_{0.95}N$/未摻雜$Al_{0.05}Ga_{0.95}N$，

防裂層104，其係摻雜矽(Si)之$In_{0.05}Ga_{0.95}N$，

n型接觸層103，其為摻雜矽(Si)之$Al_{0.05}Ga_{0.95}N$，

緩衝層102，其為$Al_{0.05}Ga_{0.95}N$，以及

GaN基板101，其瑕疵密度為$10^4/cm^2$。

實施例26

氮化物半導體雷射

將實施例22-23所製得之磊晶術用基板用於圖20所示之半導體雷射中，該半導體雷射係將氮化物層連續磊晶沉積於上述磊晶術用基板上，其中單晶氮化物層7係藉由橫向生長所形成：

n型GaN接觸層8，

防裂層9，其係由未摻雜InGaN製得，

n型AlGaN超晶格鍍層10(射極)，

n型GaN導光層11，

InGaN作用層12，其呈單或多量子阱層形式，

p型AlGaN障壁層13，

p型GaN導光層14，

p型AlGaN超晶格層15，與

p型GaN接觸層16。

沉積上述層之後，於MOCVD反應器內，在700℃之氮中退火整個裝置，以降低p型氮化物半導體層之電阻係數。

該退火作用之後，以SiO_2層保護該p型接觸層外表面。之後，蝕刻該結構，以形成條狀，並使一共振器的反射鏡與n型子接觸層的表面曝光。藉由濕式蝕刻作用去除在p型接觸層外表面上形成之SiO_2保護層。

大致形成脊形，然後以ZrO_2保護層17覆蓋彼。在該脊形頂部形成p型電極18，使p型接觸層16處形成歐姆接觸。然後，在n型接觸層8表面上形成n型電極19，並與p型電極平行排列。此外，又有一由SiO_2/TiO_2構成之介電多層形成。

由於該介電多層內交錯排列SiO_2與TiO_2層，此外亦由於該層覆蓋p型與n型電極以外之全體結構緣故，於激勵該介電多層時作為反射該輻射之層20。其次，形成p型衰減電極21與n型衰減電極22。實際上，製得如圖20所示之氮化物半導體雷射。

亦在如此製得之氮化物半導體雷射裝配熱沉，以有效去除熱。由於本發明磊晶術用基板中之氮化物塊狀單晶的品質經改善-導致COD(光學災變性損壞)抗性提高-，因此可預期以閥限電流密度為2.0 kA/cm^2及光波長405 nm之連續模式下操作的100 mW雷射使用壽命大幅增長。由於本發明磊晶術用基板(其係含鎵氮化物之塊狀單晶與選擇性其他上述元素之層)的良好品質，其適用於製造以氮化物為基質之光電半導體裝置用之光電子學，特別是用以製造半導體雷射二極體之光電子學。

【圖式簡單說明】

圖1顯示在包含鉀胺之超臨界氨中的GaN溶解度(於莫耳比$KNH_2:NH_3=0.07$下)於T=400℃與T=500℃時對於壓力的依存度；

圖2顯示本發明之磊晶術用基板一部分的螢光顯微鏡圖；

圖3a顯示塊狀氮化物單晶之樣本的SIMS(第二離子質譜)輪廓，尤其是第I族金屬含量高之本發明磊晶術用基板，而

圖3b顯示以HVPE法製得，而且第I族金屬含量低之氮化鎵樣本的對照SIMS輪廓；

圖4顯示本發明塊狀氮化物單晶之(0002)平面的X射線搖

擺曲線；

圖5顯示實施例1中，在固定壓力下，該壓熱器內部之溫度隨著時間的改變；

圖6顯示實施例2中，在固定壓力下，該壓熱器內部之溫度隨著時間的改變；

圖7顯示於實施例3中，在固定壓力下，該壓熱器內部之溫度隨著時間的改變；

圖8顯示實施例4中溫度隨著時間的改變；

圖9顯示實施例5中溫度隨著時間的改變；

圖10顯示實施例6中溫度隨著時間的改變；

圖11至15顯示實施例7至11中溫度隨著時間的改變；

圖16A~D、17A~D、18顯示製造本發明三種範例塊狀氮化物單晶之後續步驟(其係由橫向生長法形成)；另外，

圖19與20顯示光電裝置的橫剖面，該裝置分別一種脊型雷射二極體，其係以本發明塊狀氮化物單晶形式之磊晶術用基板為基底，以及本文所述之氮化物半導體雷射裝置。

【圖式代表符號說明】

6　表面/側壁

3　主要基板

4　遮罩層

7　含鎵氮化物

5　條狀物/氮化物層

1　藍寶石板

2　緩衝層

3　氮化物半導體層

100 雷射二極體

101 基板

102 緩衝層

103 n型接觸層

104 防裂層

105 n型鍍層

106 n型導光層

107 作用層

108 p型封閉層

109 p型導光層

110 p型超晶格鍍層

111 p型接觸層

120 p電極

121 n電極

122 衰減電極

123 衰減電極

162 保護層

164 介電多層

8 接觸層

9 防裂層

10 鍍層

11 導光層

12 作用層

13 障壁層

14 導光層

15 鍍層

16 接觸層

肆、中文發明摘要

本發明有關一種磊晶術用基板，尤其是製備氮化物半導體層用之磊晶術用基板。本發明包括一種塊狀氮化物單晶，其特徵為其係一種氮化鎵之單晶，而且其與氮化鎵六方晶格c軸垂直之平面中的橫剖面表面積大於100 mm^2，厚度大於1.0 μm，而且其C平面表面差排密度小於$10^6/cm^2$，同時其體積足以產生至少一個表面積至少為100 mm^2之可進一步處理非極化A平面或M平面。更明確地說，本發明包括一種塊狀氮化物單晶，其特徵係為一種含鎵氮化物，而且其與氮化鎵六方晶格c軸垂直的平面中之橫剖面表面積大於100 mm^2，厚度大於1.0 μm，而且其C平面表面差排密度小於$10^6/cm^2$。

伍、英文發明摘要

The invention relates to a substrate for epitaxy, especially for preparation of nitride semiconductor layers. Invention covers a bulk nitride mono-crystal characterized in that it is a mono-crystal of gallium nitride and its cross-section in a plane perpendicular to c-axis of hexagonal lattice of gallium nitride has a surface area greater than 100 mm^2, it is more than 1,0 μm thick and its C-plane surface dislocation density is less than $10^6/cm^2$, while its volume is sufficient to produce at least one further-processable non-polar A-plane or M-plane plate having a surface area at least 100 mm^2. More generally, the present invention covers a bulk nitride mono-crystal which is characterized in that it is a mono-crystal of gallium-containing nitride and its cross-section in a plane perpendicular to c-axis of hexagonal lattice of gallium-containing nitride has a surface area greater than 100 mm^2, it is more than 1,0 μm thick and its surface dislocation density is less than $10^6/cm^2$.

本發明之單晶適於磊晶生長氮化物半導體層。由於其結晶品質良好，故其適用於製造以氮化物為底質之光電半導體裝置的光電子學，特別是適於製造半導體雷射二極體與雷射裝置。

該含鎵氮化物之上述塊狀氮化物單晶特徵係晶種。可以使用各種晶種。含鎵氮化物的塊狀單晶係以一種方法結晶，該方法包括將含鎵原料溶解於一種超臨界溶劑中，並在高於該溶解過程之溫度及/或低於該溶解過程之壓力下，於晶種表面上使氮化鎵結晶。

Mono-crystals according to the present invention are suitable for epitaxial growth of nitride semiconductor layers. Due to their good crystalline quality they are suitable for use in opto-electronics for manufacturing opto-electronic semiconductor devices based on nitrides, in particular for manufacturing semiconductor laser diodes and laser devices.

The a.m. bulk mono-crystals of gallium-containing nitride are crystallized on seed crystals. Various seed crystals may be used. The bulk mono-crystals of gallium-containing nitride are crystallized by a method involving dissolution of a gallium–containing feedstock in a supercritical solvent and crystallization of a gallium nitride on a surface of seed crystal, at temperature higher and/or pressure lower than in the dissolution process.

陸、(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

(無元件代表符號)

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

拾壹、圖式

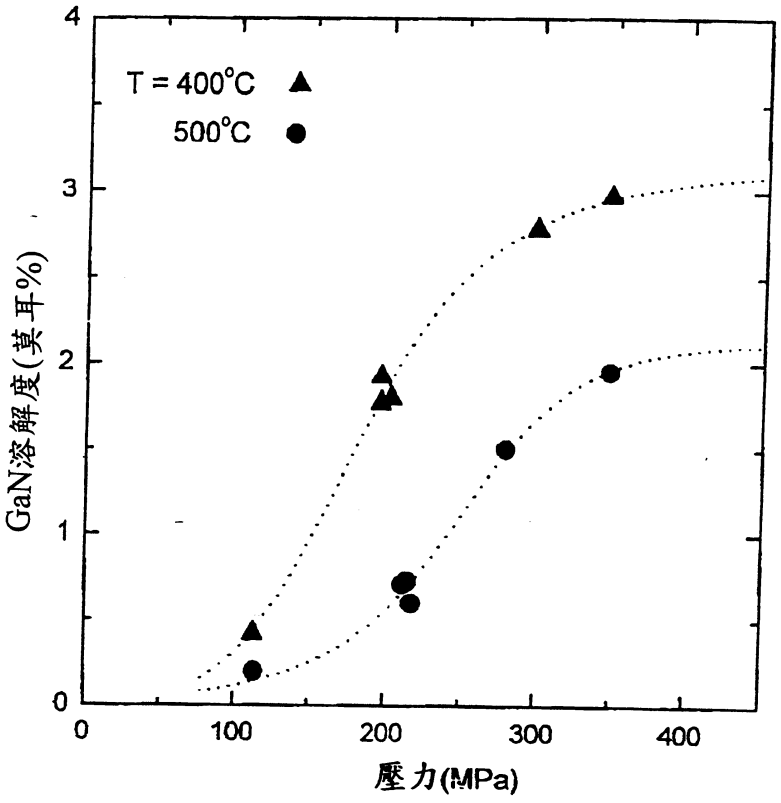

圖 1

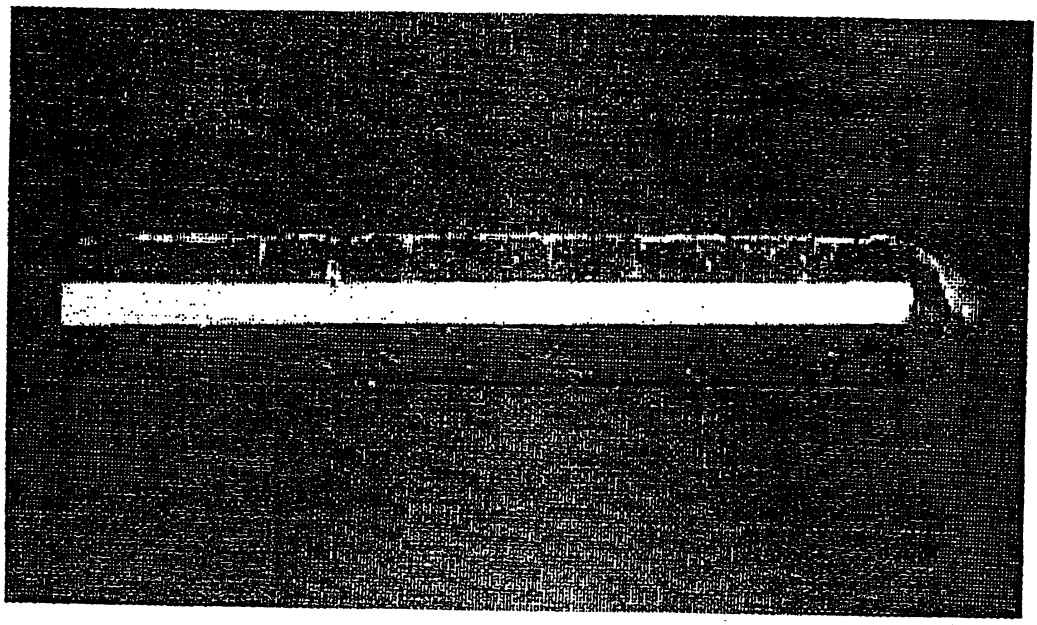

圖 2

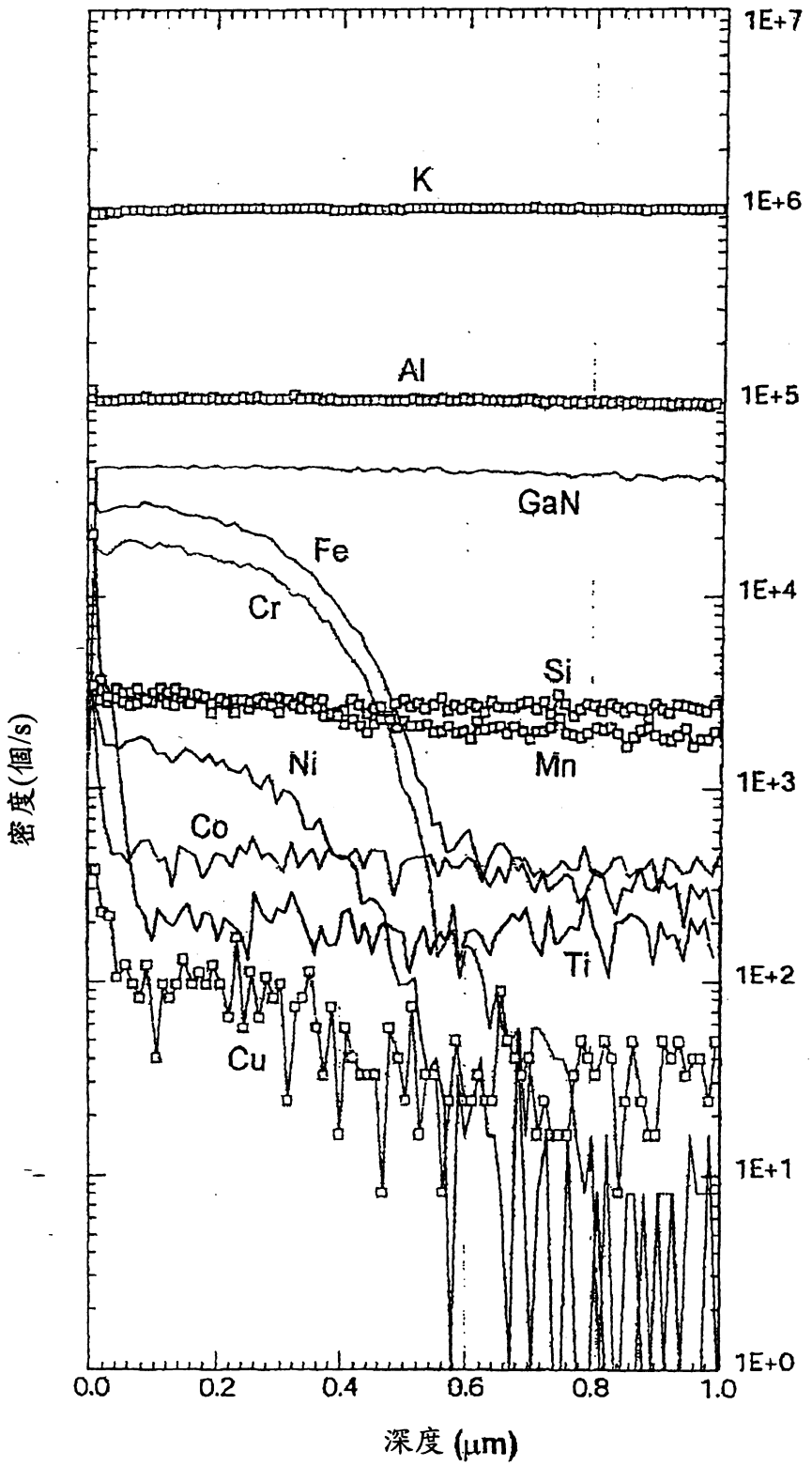
1E+7
1E+6
1E+5
1E+4
1E+3
1E+2
1E+1
1E+0
K
Al
GaN
Fe
Cr
Si
Mn
Ni
Co
Ti
Cu
密度(個/s)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
深度 (μm)

圖 3a

圖式續頁

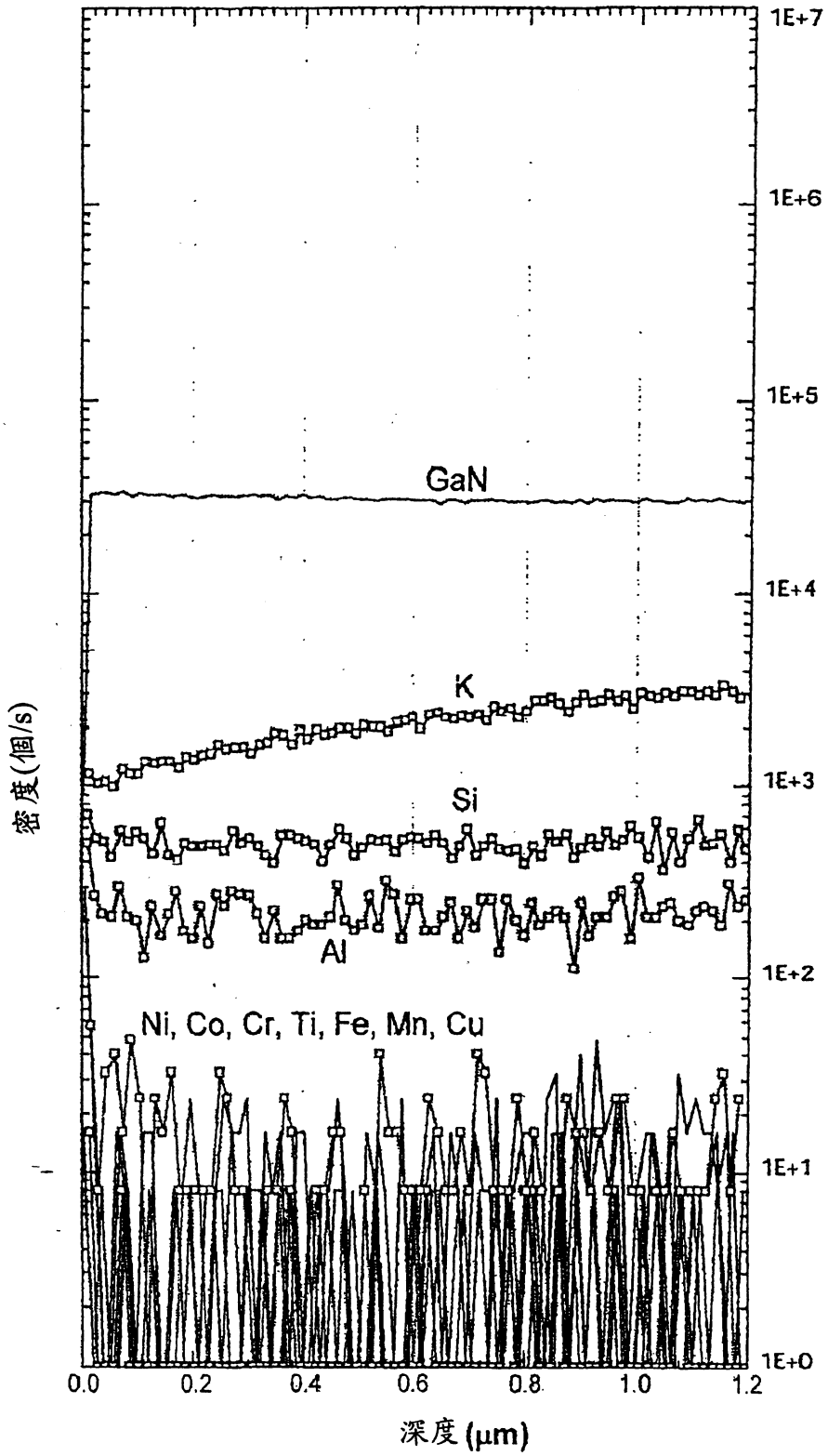
1E+7
1E+6
1E+5
1E+4
1E+3
1E+2
1E+1
1E+0
GaN
K
Si
Al
Ni, Co, Cr, Ti, Fe, Mn, Cu
密度(個/s)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
深度 (μm)

圖 3b

圖式繼頁

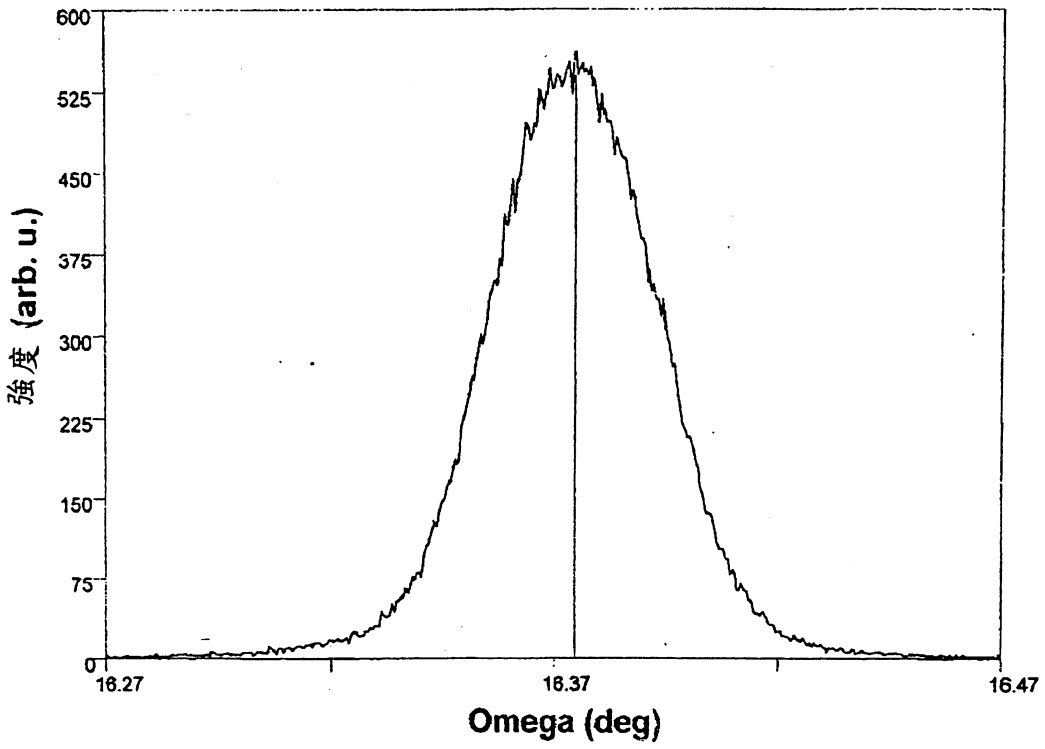
600
525
450
375
300
225
150
75
0
強度 (arb. u.)
16.27
16.37
16.47
Omega (deg)

圖 4

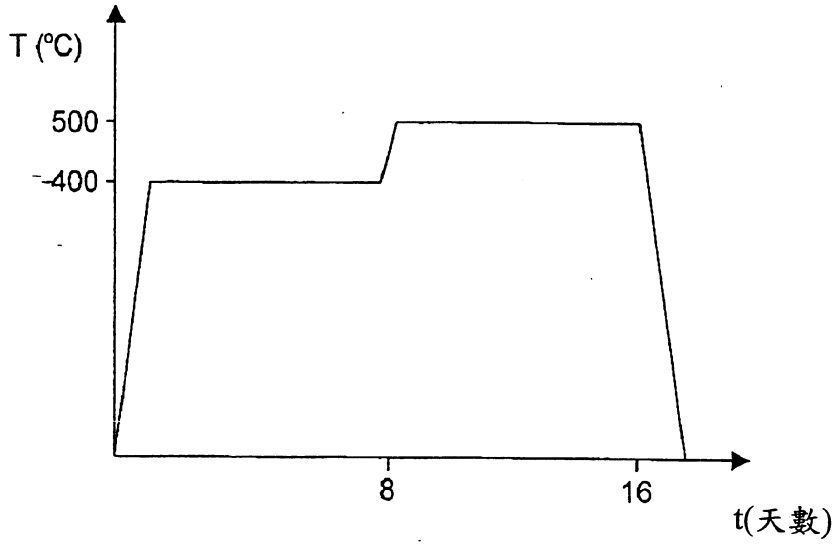
T (°C)
500
400
8
16
t(天數)

圖 5

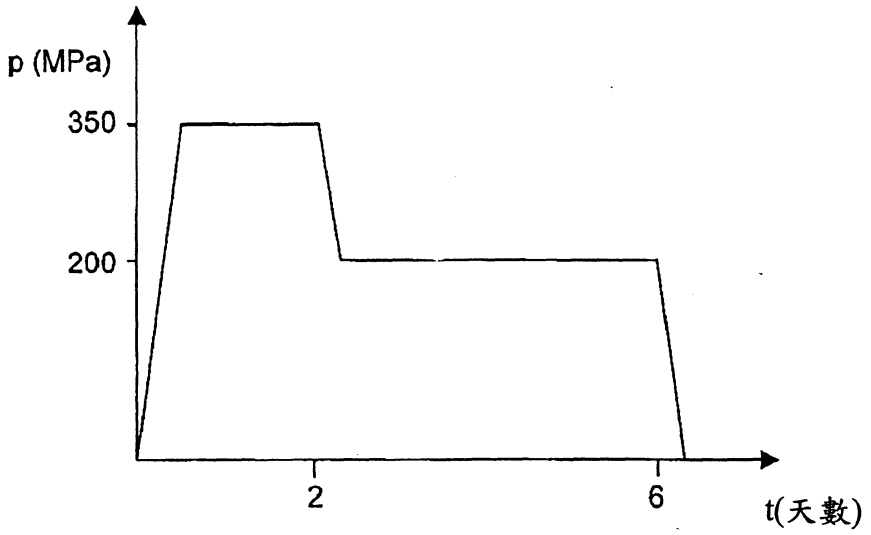

圖 6

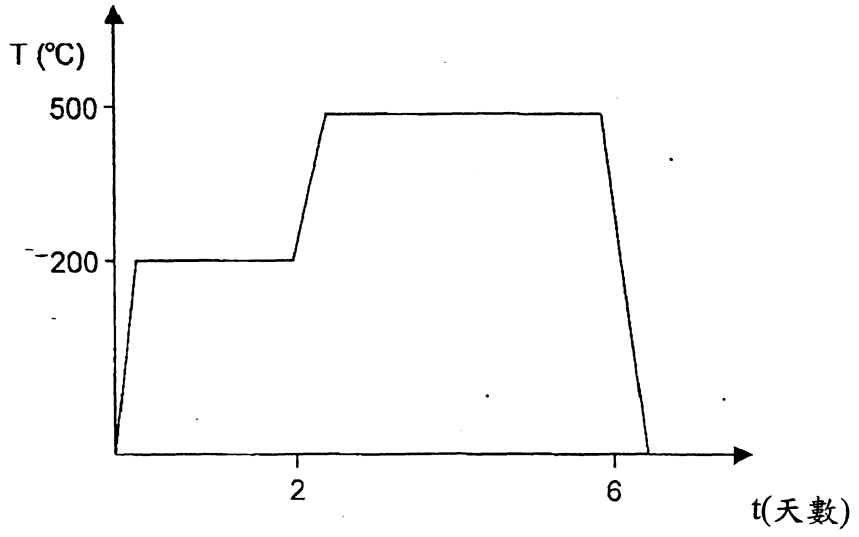

圖 7

圖式續頁

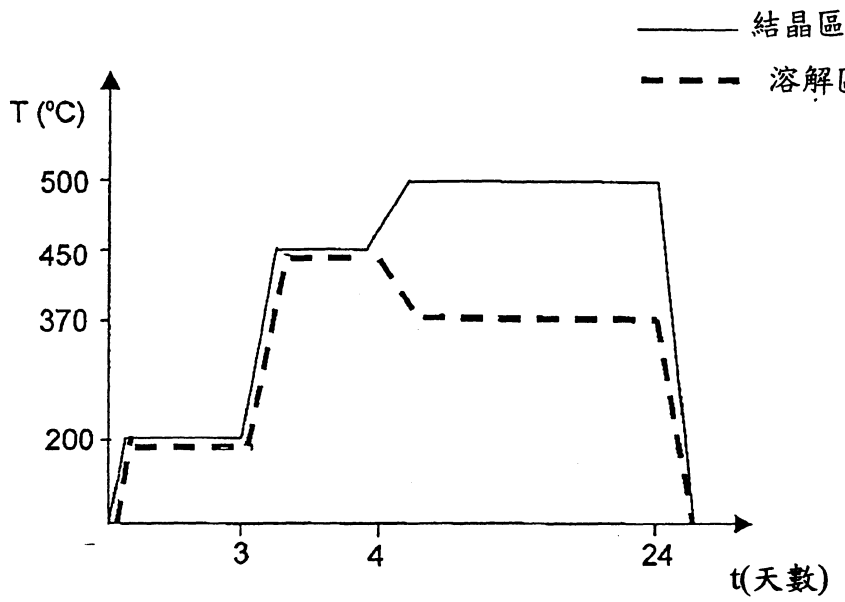
結晶區
溶解區
T (°C)
500
450
370
200
3
4
24
t(天數)

圖 8

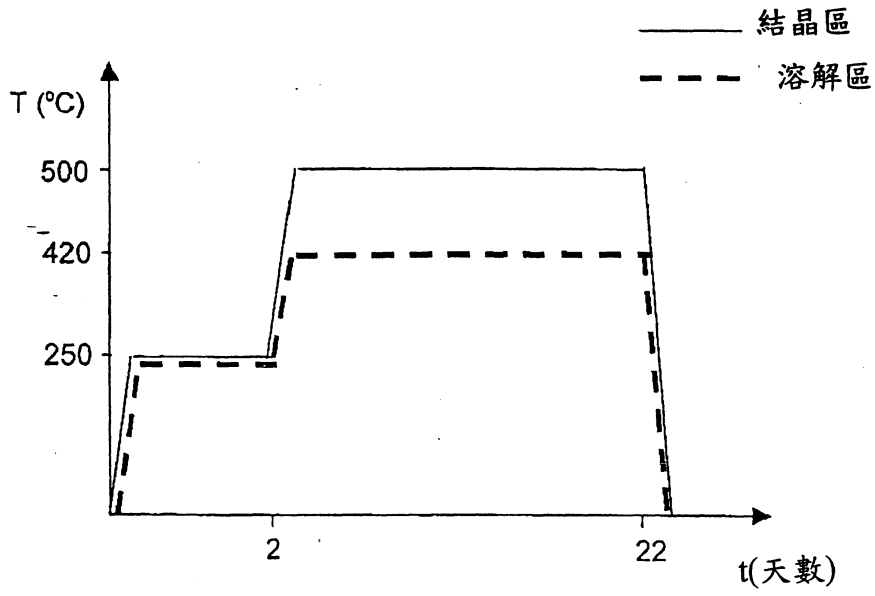
結晶區
溶解區
T (°C)
500
420
250
2
22
t(天數)

圖 9

圖式續頁

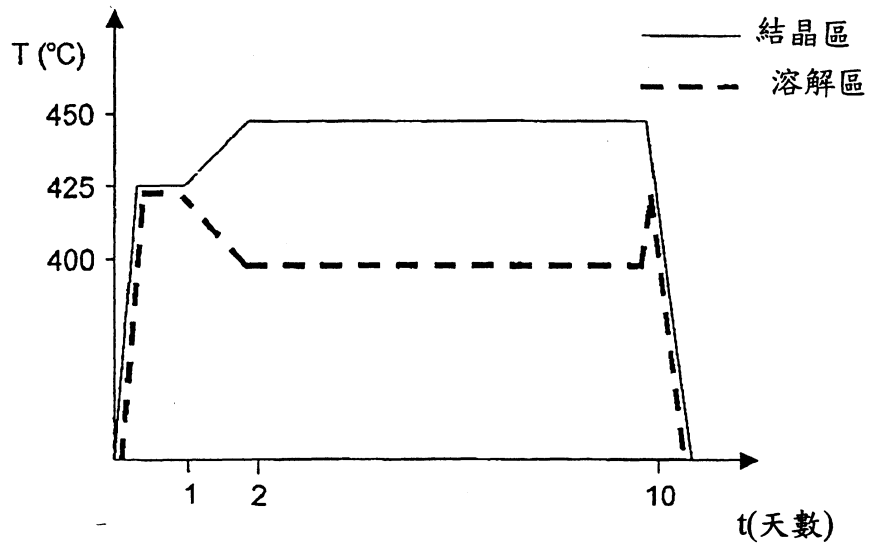

圖 10

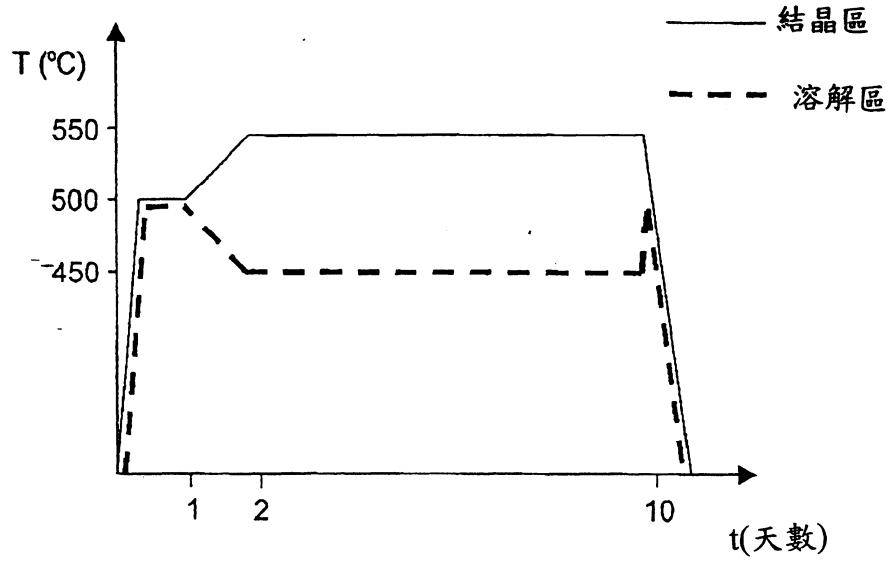

圖 11

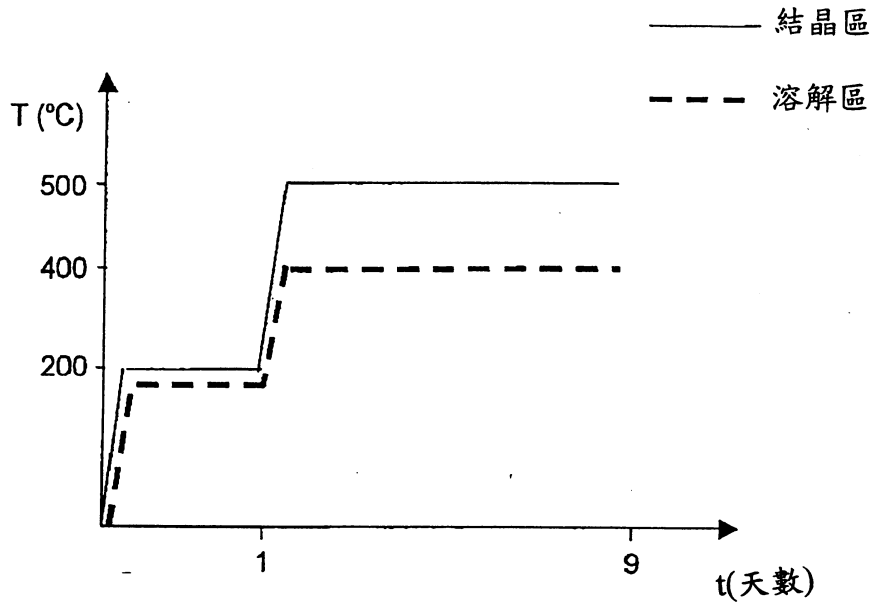

圖 12

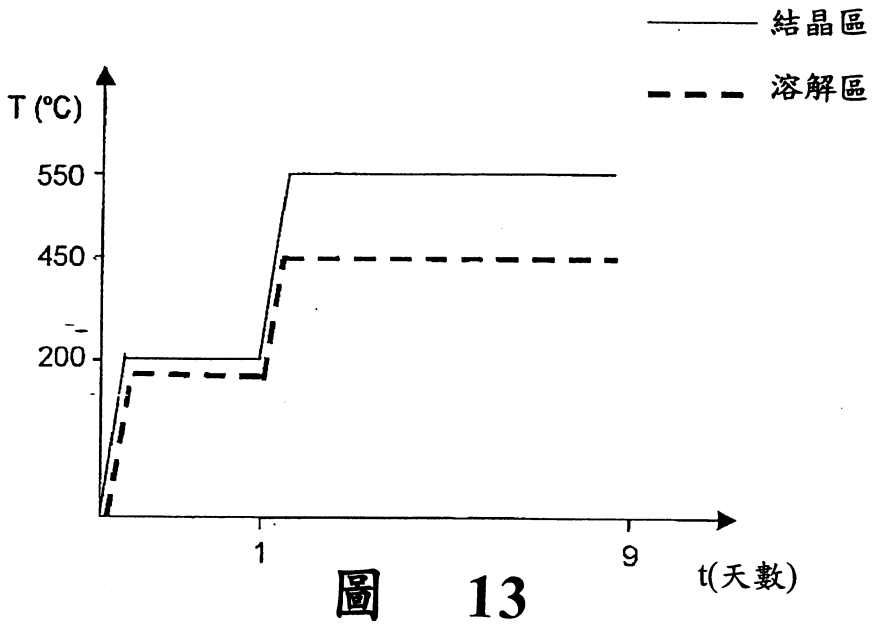

圖 13

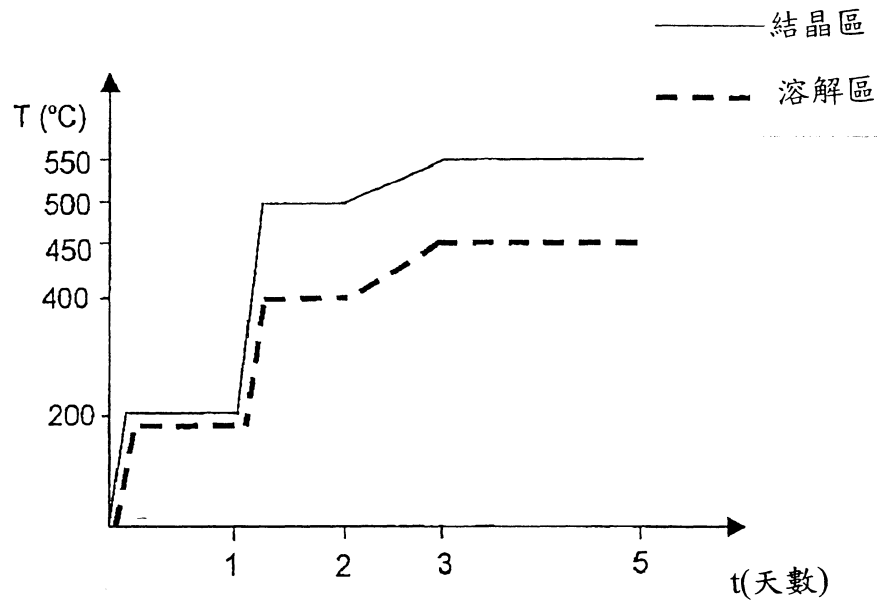
結晶區
溶解區
T (°C)
550
500
450
400
200
1
2
3
5
t(天數)

圖 14

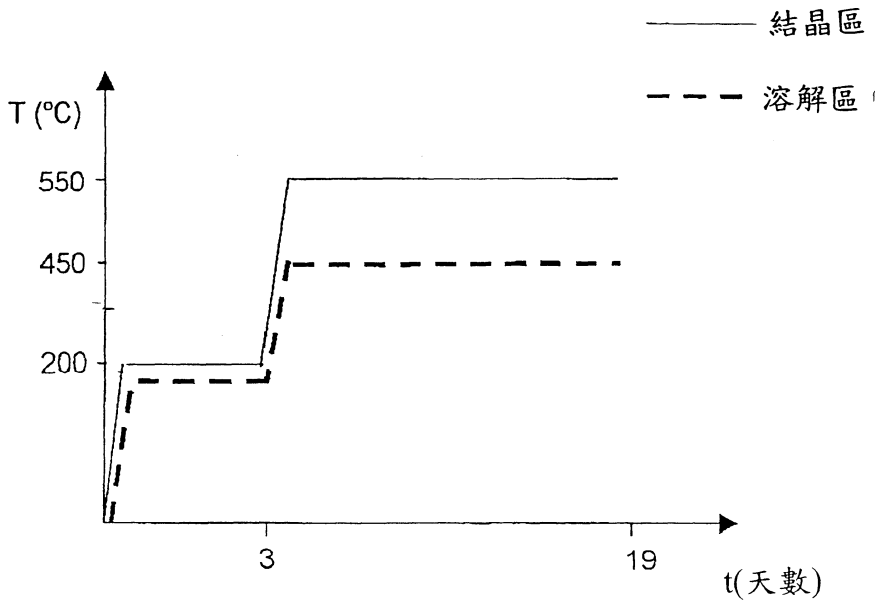
結晶區
溶解區
T (°C)
550
450
200
3
19
t(天數)

圖 15

圖 16-A

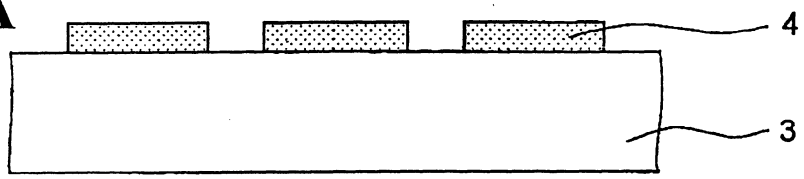

圖 16-B

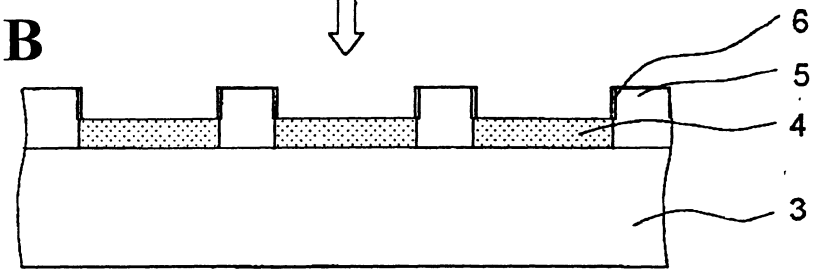

圖 16-C

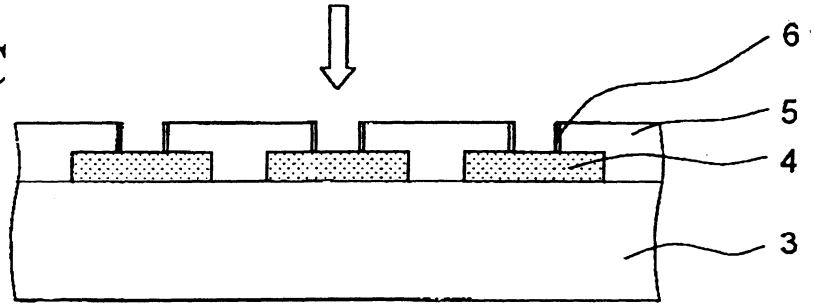

圖 16-D

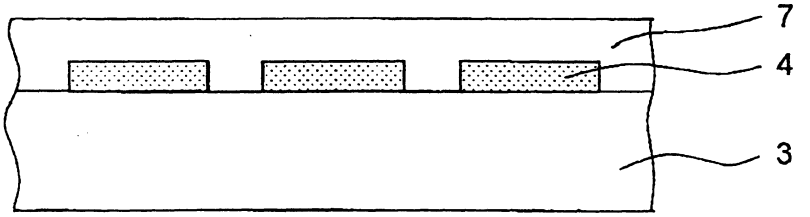

圖 16

圖 17-A

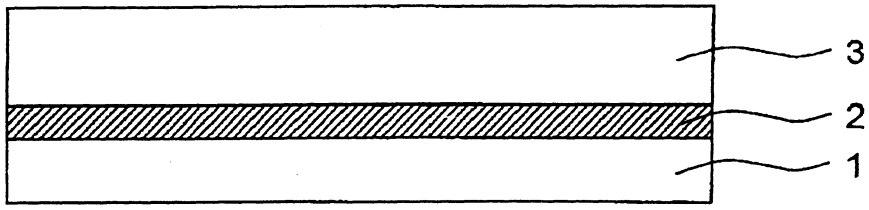

圖 17-B

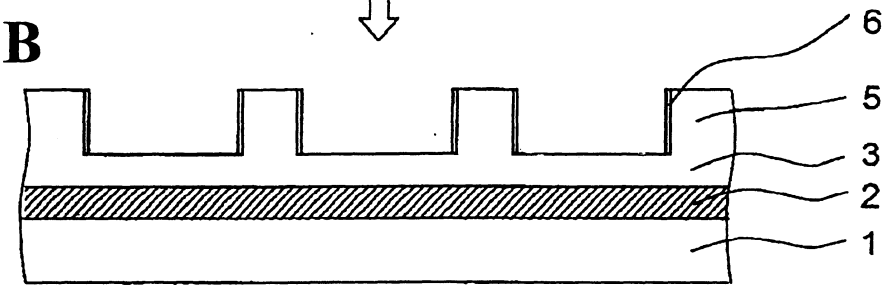

圖 17-C

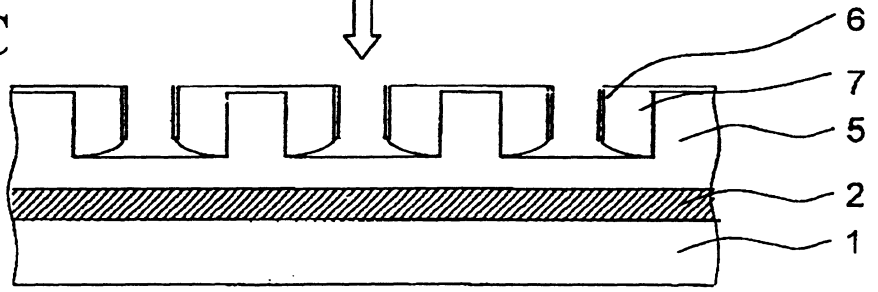

圖 17-D

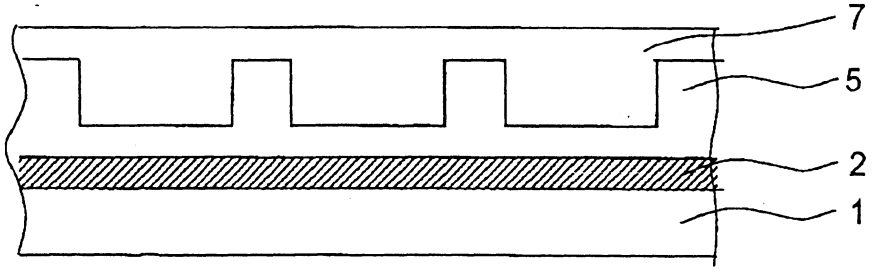

圖 17

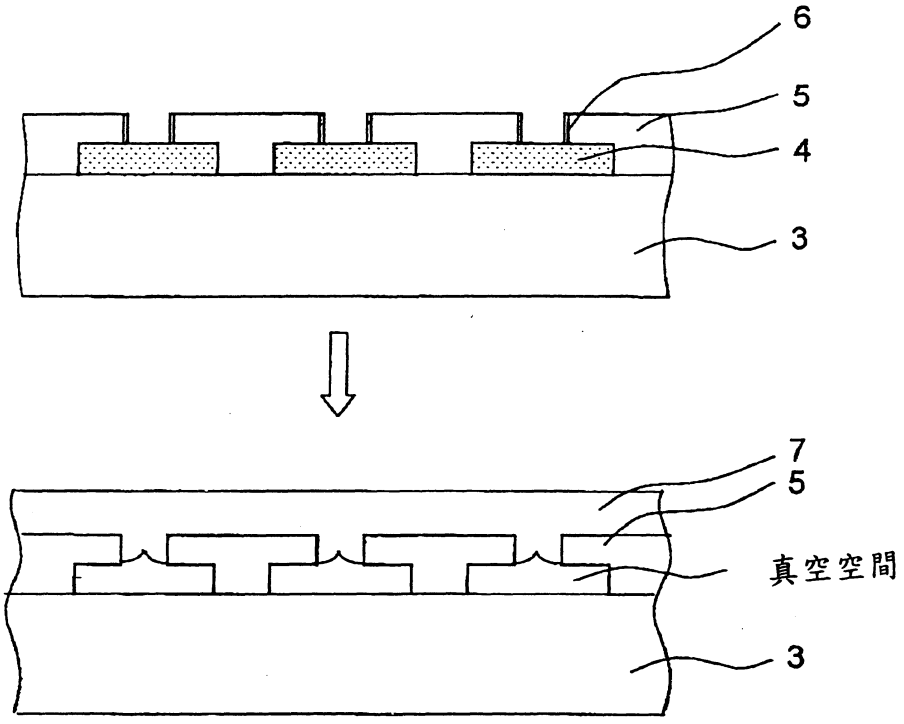

圖 18

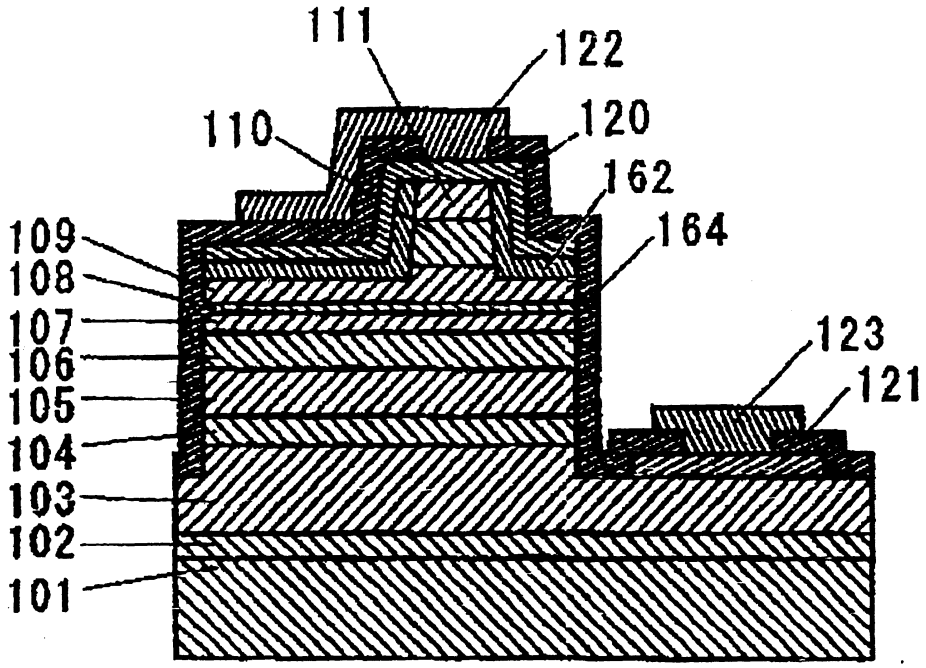
111
122
110
120
162
164
109
108
107
106
105
104
103
102
101
123
121

圖 19

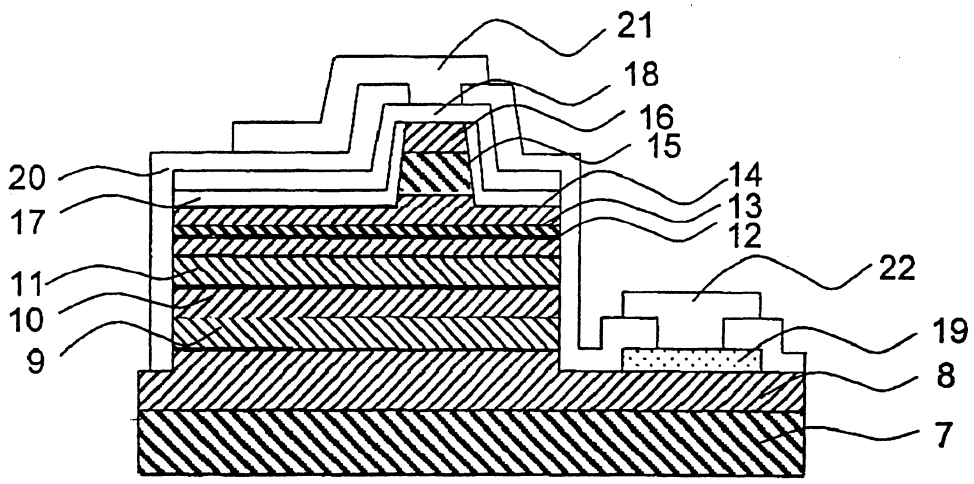

圖 20

發明專利說明書

中文說明書替換本(93 年 6 月)

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：91125039 ※IPC 分類：C30B 35/00

※ 申請日期：91、10、25

壹、發明名稱

(中文) 磊晶術用基板

(英文) SUBSTRATE FOR EPITAXY

貳、發明人(共 5 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填**說明書發明人續頁**)

姓名：(中文) 羅伯特 德威林斯基

(英文) ROBERT DWILINSKI

住居所地址：(中文)波蘭渥札瓦市芝魯波瓦尼亞茲密札街 23/12 號

(英文) UL. ZGRUPOWANIA ZMIJA 23/12, 01-875 WARSZAWA, POLAND

國籍：(中文) 波蘭 (英文) POLAND

參、申請人(共 2 人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填**說明書申請人續頁**)

姓名或名稱：(中文) 波蘭商艾蒙諾公司

(英文) AMMONO SP. Z O. O.

住居所或營業所地址：(中文)波蘭渥札瓦市克澤渥耐格克芝札街 2/31 號

(英文) UL. CZERWONEGO KRZYZA 2/31, 00-377 WARSZAWA, POLAND

國籍：(中文) 波蘭 (英文) POLAND

代表人：(中文) (1) 羅伯特 德威林斯基 (2) 萊哲克 P. 西芝普陶斯基

(英文) ROBERT DWILINSKI LESZEK P. SIERZPUTOWSKI

拾、申請專利範圍

1. 一種塊狀氮化物單晶，其特徵為包含至少一種選自第I族(IUPAC 1989)之元素及至少一種選自施體及/或受體及/或磁性摻雜劑之雜質，

該單晶係以一種方法製得，該方法包括分別將第XIII族(IUPAC, 1989)元素原料溶解於一種超臨界溶劑中，並且利用溫度梯度及/或壓力變化，使該超臨界溶液相對於所需要之含鎵氮化物產生過飽和，而在晶種表面上結晶所需要之含鎵氮化物，且

其為氮化鎵之單晶，而且其與氮化鎵六方晶格c軸垂直的平面中之橫剖面表面積大於100 mm^2，厚度大於1.0 μm，而且其C平面表面差排密度小於$10^6/cm^2$，同時其體積足以產生至少一個表面積至少為100 mm^2之可進一步處理非極化A平面或M平面。

2. 根據申請專利範圍第1項之塊狀氮化物單晶，其中施體及/或受體及/或磁性摻雜劑之濃度為$10^{17}/cm^3$至$10^{21}/cm^3$。

3. 根據申請專利範圍第1項之塊狀氮化物單晶，其中該施體係選自Si及O所構成之群，受體係選自Mg及Zn所構成之群，且磁性摻雜劑係選自Mn、Ni及Cr所構成之群。

4. 根據申請專利範圍第1項之塊狀氮化物單晶，其中又包含鈦(Ti)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鉻(Cr)或鎳(Ni)等元素。

5. 根據申請專利範圍第1項之塊狀氮化物單晶，其中係在

一晶種表面上結晶。

6. 根據專利範圍第5項之塊狀氮化物單晶，其中該晶種係一種氮化鎵晶種。

7. 根據專利範圍第6項之塊狀氮化物單晶，其中該單晶係一晶種呈平板狀，其兩個平行面與氮化鎵六方晶格之c軸垂直，且氮化鎵之塊狀單晶僅在該晶種之氮末端(000-1)面上結晶，而鎵末端(0001)面被阻隔，以避免在其上生長氮化鎵單晶。

8. 根據申請專利範圍第5項之塊狀氮化物單晶，其中該晶種係由藍寶石、碳化矽等製成之異質晶種，至少在其C平面上具有最上層氮化物緩衝層，其主要係由氮化鎵組成，並在該緩衝層上結晶塊狀氮化物單晶，同時在該異質晶種其餘表面之至少一個表面上覆蓋保護遮罩。

9. 根據申請專利範圍第5至8項中任一項之塊狀氮化物單晶，其中係在數個易於橫向生長該氮化物之表面上結晶，此等表面係彼此分開，並且在該晶種其餘表面上覆蓋保護遮罩。

10. 根據申請專利範圍第1項之塊狀氮化物單晶，其中在氮末端面上之表面差排密度接近$10^4/cm^2$，同時該X射線搖擺曲線之最大值一半處的全寬(FWHM)接近60 arcsec。

11. 根據申請專利範圍第1項之塊狀氮化物單晶，其中該單晶主要呈平坦狀，使其扭曲小於20微米。

12. 根據申請專利範圍第1項之塊狀氮化物單晶，其中該單晶之薄膜電阻值高於10E5 Ω/cm^2。

13. 根據申請專利範圍第11或12項之塊狀氮化物單晶，其中該單晶至少為100 μm厚。

14. 根據申請專利範圍第13項之塊狀氮化物單晶，其中該單晶之體積足以製造至少一個表面積至少為100 mm^2之可進一步處理非極化A平面或M平面。

15. 根據申請專利範圍第11或12項之塊狀氮化物單晶，其中該單晶之表面積大於2 cm^2，大於5 cm^2(直徑為1英吋)為佳，呈與其六方晶格之c軸垂直之平坦平面形式。

16. 根據申請專利範圍第11或12項之塊狀氮化物單晶，其中又包含鈦(Ti)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鉻(Cr)與鎳(Ni)等元素。

17. 根據申請專利範圍第11或12項之塊狀氮化物單晶，其中另外包含濃度自$10^{17}/cm^3$至$10^{21}/cm^3$之施體及/或受體及/或磁性摻雜劑。

18. 根據申請專利範圍第11或12項之塊狀氮化物單晶，其係在一晶種表面上結晶。

19. 根據申請專利範圍第18項之塊狀氮化物單晶，其中該晶種係一種含鎵氮化物晶種。

20. 根據申請專利範圍第19項之塊狀氮化物單晶，其中該晶種具有與該塊狀氮化物單晶相同之組成(同質晶種)。

21. 根據申請專利範圍第20項之塊狀氮化物單晶，其中該晶種與該塊狀氮化物單晶主要由氮化鎵組成。

22. 根據申請專利範圍第18項之塊狀氮化物單晶，其中該晶種係由藍寶石、碳化矽等製成之異質晶種，其至少一面上具有最上層氮化物緩衝層，並在該緩衝層上結晶塊狀

氮化物單晶，同時在該異質晶種其餘表面之至少一個覆蓋保護遮罩。

23. 根據申請專利範圍第22項之塊狀氮化物單晶，其中該最上層氮化物緩衝層與結晶在該緩衝層上之塊狀氮化物單晶主要由氮化鎵所組成。

24. 根據申請專利範圍第18項之塊狀氮化物單晶，其中係在數個易於橫向生長該氮化物之表面上結晶，此等表面係彼此分開，並且在該晶種其餘表面上覆蓋保護遮罩。

25. 根據申請專利範圍第18項中任一項之塊狀氮化物單晶，其中該單晶之結晶係在一同質晶種上，該同質晶種呈平板狀，其兩個平行面基本上與氮化鎵六方晶格之c軸垂直，而且該塊狀單晶係結晶在該晶種所有表面上。

26. 根據申請專利範圍第25項之塊狀氮化物單晶，其中該晶種與該塊狀氮化物單晶主要係由氮化鎵所組成，而且該晶種呈平板狀，其兩個平行面((0001)與(000-1))與含鎵氮化物六方晶格之c軸垂直，同時在該晶種兩個此等表面上結晶兩塊氮化鎵塊狀單晶。

27. 根據申請專利範圍第26項之塊狀氮化物單晶，其中該單晶係結晶在一晶種上，該晶種其中一面((0001)或(000-1))與含鎵氮化物六方晶格之c軸垂直，並覆蓋以銀製成之金屬板。

28. 根據申請專利範圍第26項之塊狀氮化物單晶，其中該單晶係結晶在一晶種上，該晶種其中一面((0001)或(000-1))與含鎵氮化物六方晶格之c軸垂直，並塗覆以銀

製成之金屬層。

29. 根據申請專利範圍第26項之塊狀氮化物單晶，其中該單晶係在一晶種上結晶，該晶種其中一面(0001)或(000-1)係與含鎵氮化物六方晶格之c軸垂直，藉由在該晶種之此一平面上，將具有相同尺寸之第二晶種的相同面(0001)或(000-1)排列成面對該第一晶種待阻隔之對應面，予以阻隔。

30. 根據申請專利範圍第27項之塊狀氮化物單晶，其中僅在該晶種氮末端面(000-1)上結晶。

31. 根據申請專利範圍第30項之塊狀氮化物單晶，其中該單晶表面品質優於可以在該晶種鎵末端面(0001)上結晶之塊狀單晶。

32. 根據申請專利範圍第30項之塊狀氮化物單晶，其中該單晶之表面差排密度低於可以在該晶種鎵末端面(0001)上結晶之塊狀單晶。

33. 根據申請專利範圍第30項之塊狀氮化物單晶，其中該單晶之電阻係數優於可以在該晶種鎵末端面(0001)上結晶之塊狀單晶。

34. 根據申請專利範圍第30項之塊狀氮化物單晶，其中該單晶之X射線搖擺曲線之最大值一半處的全寬(FWHM)值低於可以在該晶種鎵末端面(0001)上結晶之塊狀單晶。

35. 根據申請專利範圍第30項之塊狀氮化物單晶，其中該單晶之氮末端面上之表面差排密度接近$10^4/cm^2$，同時X射線搖擺曲線之FWHM接近60 arcsec。

36. 根據申請專利範圍第1項之塊狀氮化物單晶，該單晶係以一種方法製得，該方法包括將含鎵原料溶解於一種超臨界溶劑中，並在高於該溶解過程之溫度及/或低於該溶解過程之壓力下，在晶種表面上結晶氮化鎵。

37. 根據申請專利範圍第1或36項之塊狀氮化物單晶，其中該超臨界溶劑包含NH_3及/或其衍生物，而且包括第I族(IUPAC 1989)元素，至少包含鉀或鈉離子，該原料基本上由含鎵氮化物及/或其先質所組成，其係選自包括疊氮化物、亞氨化物、胺基-亞氨化物、氨化物、氫化物、含鎵金屬化合物與合金，以及第XIII族(IUPAC 1989)之金屬元素，尤其是金屬鎵。

38. 根據申請專利範圍第37項之塊狀氮化物單晶，其中於製得該塊狀氮化物單晶之方法中，含鎵氮化物的結晶作用係於壓熱器內，在溫度為100℃至800℃以及壓力自10 MPa至1000 MPa，第I族(IUPAC 1989)元素離子對該超臨界溶劑其餘組份之莫耳比自1:200至1:2之下發生。

39. 根據申請專利範圍第37項之塊狀氮化物單晶，其中使用鹼金屬或不包含鹵素之鹼金屬化合物作為鹼金屬離子來源。

40. 根據申請專利範圍第38項之塊狀氮化物單晶，其中係藉由調整溶解步驟之溫度與壓力以及結晶步驟之溫度與壓力，控制其結晶作用。

41. 根據申請專利範圍第40項之塊狀氮化物單晶，其中係在400至600℃溫度下結晶。

42. 根據申請專利範圍第37項之塊狀氮化物單晶，其中係在具有兩個區，即溶解區與結晶區之壓熱器中結晶，而且於結晶期間此二區之溫差不高於150℃。

43. 根據申請專利範圍第42項之塊狀氮化物單晶，其中係控制該具有兩個獨立區之壓熱器的結晶區內之超臨界溶液過飽和現象，並使用隔開此二區之擋板，使此二區保持預定溫差以控制此二區之間的化學(質量)轉移時結晶。

44. 根據申請專利範圍第42或43項之塊狀氮化物單晶，其中係藉由使用呈總表面積大於所使用晶種總表面積之對應氮化物結晶形式之含鎵原料，達到控制具有兩個獨立區，而且此二區之間具有預定溫差之壓熱器的結晶區內超臨界溶液的過飽和現象。

45. 根據申請專利範圍第1項之塊狀氮化物單晶，係其適用於氮化物半導體層之磊晶生長。

46. 一種塊狀氮化物單晶，其特徵為呈A平面或M平面GaN單晶板形式，其具有表面積至少100 cm^2之可進一步處理表面，且包含至少一種選自第I族(IUPAC 1989)之元素，且

該單晶係以一種方法製得，該方法包括分別將第XIII族(IUPAC, 1989)元素原料溶解於一種超臨界溶劑中，並且利用溫度梯度及/或壓力變化，使該超臨界溶液相對於所需要之含鎵氮化物產生過飽和，而在晶種表面上結晶所需要之含鎵氮化物。

47. 根據申請專利範圍第46之塊狀氮化物單晶，其進一步包含至少一種選自施體及/或受體及/或磁性摻雜劑之雜質。

48. 根據申請專利範圍第46之塊狀氮化物單晶，其中該施體係選自Si及O所構成之群，受體係選自Mg及Zn所構成之群，且磁性摻雜劑係選自Mn、Ni及Cr所構成之群。。

49. 一種塊狀氮化物單晶，其特徵為包含至少一種選自第I族(IUPAC 1989)之元素及至少一種選自施體及/或受體及/或磁性摻雜劑之雜質，

其為氮化鎵之單晶，而且其與氮化鎵六方晶格c軸垂直的平面中之橫剖面表面積大於100 mm^2，厚度大於1.0 μm，而且其C平面表面差排密度小於$10^6/cm^2$，同時其體積足以產生至少一個表面積至少為100 mm^2之可進一步處理非極化A平面或M平面。且

在氮末端面上之表面差排密度接近$10^4/cm^2$，同時該X射線搖擺曲線之最大值一半處的全寬(FWHM)接近60 arcsec。