

發明專利說明書

(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：91137050 ※IPC分類：C30B15/00

※申請日期：91.12.23

壹、發明名稱

(中文) 製造巨大、單結晶之氮化鋁的方法及裝置

(英文) METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING LARGE, SINGLE-CRYSTALS OF ALUMINUM NITRIDE

貳、發明人(共3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) 里歐 J. 史考瓦特

(英文) Leo J. Schowalter

住居所地址：(中文) 美國紐約州拉夏姆·科德道 25 號

(英文) 25 Cord Dr., Latham, NY, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

參、申請人(共1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) 美商·克里斯托艾斯股份有限公司

(英文) Crystal IS, Inc.

住居所或營業所地址：(中文) 美國紐約州拉夏姆·科德道 25 號

(英文) 25 Cord Drive, Latham, NY, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

代表人：(中文) 里歐 J. 史考瓦特

(英文) Leo J. Schowalter

☐ 續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 葛倫 A. 史拉克

(英文) Glen A. Slack

住居所地址：(中文) 美國紐約州史科堤亞·山脊路 3442 號

(英文) 3442 Ridge Road, Scotia, NY, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

發明人 3

姓名：(中文) J. 卡洛斯·羅荷

(英文) J. Carlos Rojo

住居所地址：(中文) 美國紐約州河口海灘·河景道 32 號

(英文) 32 Waterview Dr., Sound Beach, NY, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

發明人 4

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文)

(英文)

發明人 5

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文)

(英文)

發明人 6

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文)

(英文)

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. _____
2. _____
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. 美國; 2001,12, 24; 60/344,672
2. _____
3. _____
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】

相關的申請案

此申請案主張2001年12月24日所聲稱的美國臨時專利
5 申請序號60/344,672，發表名稱為“巨大單結晶之氮化鋁的
製造方法(METHOD FOR PRODUCING LARGE SINGLE-
CRYSTALS OF ALUMINUM NITRIDE)”之權利。

政府資助

遵循由海軍研究部(Office of Naval Research)所授予的
10 SBIR契約N00014-98-C-0053，由空軍研究實驗艙(Air
Force Research Laboratory)所授予的SBIR契約F33615-00-
C-5531及由飛彈防禦局(Missile Defense Agency)所授予的
SBIR契約F33615-00-C-5425，美國政府在本發明中具有一
定的權利。

15 發明領域

本發明係關於單結晶氮化鋁(AlN)之生長，更特別的是，係關於相當巨大的單結晶AlN，其可利用昇華-再凝結以超過0.5毫米/小時的生長速率生長。

【先前技術】

20 發明背景

使用商業上可購得的基材之III-氮化物的技術狀況

有數種型的材料常使用來形成半導體基材。藍寶石為受歡迎的基材，因為可從商業上購得相當高品質且不貴的藍寶石基材。但是，對GaN磊晶來說藍寶石非為理想的

玖、發明說明

基材。其對GaN的晶格失配大(約16%)，且其在+及-[0001]方向間有些微差異，此會引起在GaN的磊晶薄膜中有+/-c-軸晶疇，而且其不同的熱膨脹會導致元件在製造製程後之冷卻製程期間斷裂。雖然有那些問題，最近，尼奇亞(Nichia)有限公司(日本)已宣佈使用藍寶石基材製造出第一批具有商業可能性(多於10,000小時的操作壽命)之紫色雷射。現在，LDs(雷射二極體)的銷售每個約\$2,000。使用藍寶石基材導致昂貴的製造製程，因為其需要生長緩衝層及使用橫向磊晶過生長技術(LEO)。即使此宣佈非常有前途，尼奇亞的雷射仍然具有一些問題。某些來源聲稱在這些雷射中當它們發光時會發展出熱。具有非常低導熱度的藍寶石會捕集該熱，此缺點為此會觸發向下燒壞路徑。為了建立甚至更耐用的藍光雷射，尼奇亞及其他人已研究其它代用品，諸如無基座(free-standing)基材。在此技術中，在該厚GaN層已生長在藍寶石頂上後，移除該基材。此方法會遺留下GaN作為建立雷射用之基礎。此基礎除了可與上述合金層相配外，在消除熱上應該較好。但是，此替代品會增加製造成本。

SiC的單結晶基材由於其封閉晶格在垂直於c-軸的平面(所謂的c-平面)上與AlN/GaN相符且有高導熱度而具吸引力。此外，SiC基材可製成具導電性，此對某些應用(諸如LEDs及LDs)來說具吸引力。但是，2H SiC(符合GaN的2H結晶結構)無法獲得，且沿著c-軸在GaN與4H及6H SiC二者間有大量的晶格失配。此外，在SiC的IV族元素與氮

玖、發明說明

化物之III族或V族元素間的化學鍵預計會於介面處產生潛的將導致電子能階之成核問題。

對使用 GaN 或 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 的元件來說，名義上最想要的
5 結晶的方法。雖然此可能性在最近數年中已變得更具吸引力，但似乎無法在短時間內商業上可行地製造出大的巨大 GaN 結晶。

因此想要的是提供另一種基材(諸如 AlN)來製造以氮
10 化物為基底(例如，GaN)的商業元件。史列克(Slack)及麥克耐里(McNelly)(G.A. 史列克及 T. 麥克耐里，J. Cryst. Growth 34，263(1976)及42，560(1977)，於此之後稱為“史列克參考資料”)發展出可用於 AlN 結晶生長的昇華-再凝結技術。在此技術中，將多晶來源材料放置在坩堝的熱端中，同時另一端保持較冷。當該坩堝移動通過該溫度梯度時
15 ，會在尖端處形成晶體核且生長。當該結晶生長艙維持在 1 大氣壓(100 千帕)的 N_2 時，此方法闡明會有相當慢(0.3 毫米/小時)的結晶生長。為了使此基材在商業上可行，想要的是增加生長速率。一些熟知此技藝之發現家已檢驗出其可能性。

20 但是，在此領域的大部分人士將其工作放在由追伯夫(Dryburgh)(利用直接昇華之氮化鋁結晶的最大生長速率之估計，J. Crystal Growth 125，65(1992))所推導出的速率方程式(其似乎過度評估 AlN 的生長速率)上，他特別建議最大生長條件為接近化學計量的蒸氣條件，即，應該調整 Al

玖、發明說明

及 N_2 的分壓以便使Al的分壓為 N_2 的兩倍。此例如在美國專利案號：5,858,085；5,972,109；6,045,612；6,048,813；6,063,185；6,086,672；及6,296,956中有明顯的教導(全部由漢特(Hunter))。此外，該技藝教導 N_2 分壓應該維持在小於大氣壓。

但是，不幸地，大部分在此化學計量及/或次大氣壓條件下增加AlN結晶生長速率的企圖已滿足經受限制的成功。此外，漢特在他的專利中揭示出低於一大氣壓之氮氣壓力，此已顯示出無法獲得生長速率或電子等級的品質。

其它的AlN操作則由西構(Segal)等人(A.S.西構，S.Yu.卡波夫(Karpov)，Yu.N.馬卡羅夫(Makarov)，E.N.馬克霍夫(Mokhov)，A.D.羅恩克夫(Roenkov)，M.G.憐(Ramm)，Yu.A.伏達克夫(Vodakov)，“AlN巨大結晶的昇華生長機制”，J. Crystal Growth 211，68(2000))完成。雖然此操作接著本發明之概念而公告，但此似乎為第一篇出現建議追伯夫的生長方程式不正確之回顧公告。但是，西構等人教導的生長條件及實驗為開放式(其允許Al蒸氣流出)。此方法將不利地難以生長大的AlN晶柱，因為：(i)生長控制困難(因為其將遍及表面到處不均勻)，(ii)將浪費大量Al，(iii)過量的Al將在爐的基座中產生問題(因為其高反應性)及(iv)在來源與生長結晶表面間難以維持高的溫度差(ΔT)。

因此，需要可解決先前提及的缺點之電子等級的AlN基材。

【發明內容】

玖、發明說明

發明概要

本發明之觀點包括一種用來生長巨大的單晶氮化鋁之裝置。該裝置包含一定出生長艙輪廓之外罩，該外罩包含一氣體排出口(配備用來選擇性抽空且排出該生長艙)、一氣體注入口(配備用來加壓該生長艙)及一觀察埠(配備用來以高溫計監視在生長艙內的晶生長溫度)。無線電輻射頻率(rf)線圈則配置在該生長艙內而配備用來在其中誘發電磁場。石英管則同軸地配置在該線圈內。第一擋板組則同軸地配置在該石英管內，其包含約5至約7的同中心熱解氮化硼(pBN)圓柱，每根pBN圓柱之壁厚大於約0.05英吋(0.13公分)，每根圓柱沿著縱軸之長度尺寸大於線圈的長度尺寸。第二擋板組則同軸地配置在該第一擋板組內，第二擋板組包含二個同中心之開口接合的鎢圓柱，每根鎢圓柱之壁厚少於約0.005英吋(0.013公分)；每根鎢圓柱沿著縱軸之長度尺寸小於rf線圈的長度尺寸。推送管及同軸地配置在該第二擋板組內；該推送管具有一基側邊及一頂端邊，該頂端邊包含一組具有中心孔洞(其提供給高溫計來監視結晶生長溫度)的金屬擋板，該基側邊包含另一組金屬擋板。坩堝則同軸地配置在該推送管內，該坩堝具有一圓錐形頂端及一基側端；該坩堝可定出結晶生長室輪廓；該基側端包含一高純度的多晶氮化鋁來源材料，該頂端配備用來生長巨大的單晶氮化鋁。該推送管配置在一推桿配件(配備用來沿著縱軸移動該坩堝及該推送管)上。配備第一擋板組及第二擋板組以在坩堝腔內提供大於約100°C/公

玖、發明說明

分的軸向熱梯度。

本發明的另一個觀點包括一種用來生長巨大的單晶氮化鋁之方法。該方法包括使用上述描述的裝置，藉由抽空該生長艙至壓力少於或等於約0.01毫巴(1帕)，再以實質上
5 純的氮氣充填該生長艙至壓力約1巴(100千帕)來清洗該生長艙。然後，將該生長艙排空至壓力少於或等於約0.01毫巴(1帕)，然後以包含約95%的氮及約5%的氫之氣體加壓至約1巴(100千帕)。將該艙加熱至第一溫度，該加熱包括將該坩堝的圓錐形上端之溫度在約15分鐘內跳躍至約1800
10 °C。然後，將該生長艙以包含約95%的氮及約5%的氫之氣體加壓至約1.3巴(130千帕)，且加熱至生長溫度。然後，將該坩堝的頂端在約5小時內跳躍至約2200°C。以每小時約0.6至約0.9毫米的速率軸向地移動該推送管及該坩堝通過該生長艙，於其中生長單晶氮化鋁。

15 本發明的進一步觀點包括一種用來生長巨大的單晶氮化鋁之方法。該方法包括抽空一生長艙，以包含約95%的氮及約5%的氫之氣體加壓該生長艙至約1巴，及在結晶生長室的基側端中放置多晶AlN來源。該方法更包括將結晶生長室頂端放置在生長艙的高溫區域中，將該高溫區域跳
20 躍至約1800°C，將生長艙的壓力維持在約1.3巴，且將該高溫區域跳躍至約2200°C。該結晶生長室的末端以每小時約0.6至約0.9毫米的速率朝向生長艙之低溫區域移動，其中單晶氮化鋁在結晶生長室的頂端處生長。

本發明的仍然進一步觀點包括一種製造巨大的單晶

玖、發明說明

AlN之方法，其包括在結晶生長室中提供能形成巨大結晶的Al及N₂蒸氣，在結晶生長室中維持N₂分壓大於相對於Al之化學計量的壓力，維持該結晶生長室中的總蒸氣壓在超大氣壓力，及在結晶生長室中提供至少一個成核位置。該方法亦包括冷卻在結晶生長室中的成核位置(相對於其它場所)，且在能生長源自於成核位置處的單結晶IN之條件下沉積該蒸氣。此觀點的變化包括藉由切割從巨大單晶來的晶圓或圓柱而產生一經製備的基材；在能容納磊晶層的晶圓或圓柱上製備一表面；及在該表面上沉積一磊晶層或一完全的結晶晶柱。

本發明亦包括一種用來製造巨大的單晶AlN之系統。該系統包括一Al及N₂蒸氣來源，一用來包含該蒸氣的結晶生長室及在該結晶生長室中至少一個成核位置。該結晶生長室具有一選擇性障礙物，其裝配以讓N₂經由其而漂移，且實質上防止Al經由其而漂移。配備一加壓系統以維持結晶生長室中的N₂分壓大於相對於Al之化學計量的壓力，且維持結晶生長室中的總蒸氣壓在超大氣壓力下。配備一選擇性加熱系統以維持該成核位置的溫度低於結晶生長室的其它場所。

20 圖式簡單說明

本發明之上述及其它特徵和優點將從讀取下列本發明所採用的不同觀點之詳細說明與相伴隨的圖形而更容易明瞭，其中：

第1圖為根據本發明之觀點所決定的結晶生長速率(為

玖、發明說明

氮氣壓力的函數)之圖式表示圖；

第2圖為本發明之裝置的具體實施例之圖式正視圖；

第3圖為本發明之第2圖中有用的裝置部分之另一個具體實施例的圖式正視圖；

5 第4圖為顯示在第3圖之具體實施例的部分放大比例之圖式正視圖；及

第5圖為顯示在第3圖之本發明部分的另一個具體實施例之圖式正視圖。

【實施方式】

10 較佳實施例之詳細說明

本發明包括一種用來製造氮化鋁(AlN)基材之方法及裝置，該基材與GaN有利地具有相當小的晶格失配(約2.2%)，及具有幾乎相同的熱膨脹(從室溫至1000°C)。這些AlN結晶亦可有利地具有與GaN相同的纖鋅礦(2H)結晶結構及名義上相同型式的壓電極性。同樣地，與GaN的化學相容性其亦比SiC更好。此外，AlN基材趨向於對需要較高的Al濃度之 $Al_xGa_{1-x}N$ 元件有吸引力(例如，用於高溫、高功率、輻射硬化及紫外光(UV)波長之應用)。

以GaN及 $Al_xGa_{1-x}N$ 層的磊晶生長為基礎之射出光電子及電子元件可從此改良的基材中明顯地獲利。潛在的市場大小(特別是藍色-紫色發光二極體(LEDs)及雷射二極體(LDs))及根據可獲得的基材(藍寶石及SiC)之元件的現在發展狀態皆對將AlN提供作為另一種與現在可獲得的那些競爭之基材顯現出重大的可能性。同樣地，高品質的AlN單

玖、發明說明

晶基材之可獲得性能在其它應用上打開新的可能性。

本發明之觀點為該認知與先述技藝之教導相反，可使用大於大氣壓之壓力以有利地以相當高的生長速率及結晶品質來製造單結晶的AlN。本發明包括控制在AlN來源材料與生長結晶表面間之溫度差、在來源材料與生長結晶表面間之距離及N₂與Al之部分蒸氣壓的比率。本發明包括將氮氣壓力增加至超過化學計量的壓力，此由於會增加在生長結晶與蒸氣間之介面的反應速率而強迫結晶以相當高的速率生長。此在生長速率上的增加已經證明可隨著N₂分壓增加而繼續增加，直到Al從來源擴散至生長結晶(即，負影響/效應需要求Al物種以擴散通過N₂氣體)變成速率限制步驟時。本發明亦包括一種用來建立合適於結晶生長的氮氣壓力之技術，此將在下文中更詳細地討論。再者，使用此較高的氮氣壓力可具有額外的利益，其將減低生長坩堝內部的鋁分壓。此可導致較長的坩堝壽命及減低爐基座的磨損(由於減低由Al蒸氣(其非故意地流出坩堝)之腐蝕)。

本發明亦包括一種裝置(其包含一結晶生長室或坩堝)，其能提供一相當陡峭的熱曲線(即，沿著相當短的軸距離有相當大的熱梯度)用以昇華及再凝結/成核。配備該坩堝以在內部超大氣壓力下操作。在操作期間，該結晶會在成核位置(例如，在坩堝尖端)處形成晶核，且當該坩堝相對於溫度梯度移動時會以相當高的速率生長。如於本文中所使用的名稱‘軸’指為相對於本發明之裝置的方向，其實質上平行於如第2圖所顯示之推桿17。再者，名稱‘成核位

玖、發明說明

置'指為已播晶種或未播晶種的結晶生長場所。

在詳細說明裝置及操作方法之前，依序說明本發明之發展及理論。早至1998，本發明家發展一摻入 N_2 及Al以生長AlN結晶的模型。此模型的特別觀點將更詳細在下文中
5 論述。已發現 N_2 分子相當難以摻入結晶生長，此導致此分子只有小的凝結係數。為此理由，當該結晶與Al及 N_2 的混合蒸氣平衡時， N_2 分子與AlN表面的碰撞速率(即， N_2 流量)更大於當該結晶在真空中加熱至相同溫度時 N_2 從表面蒸發的速率(所謂的蘭穆爾(Langmuir)蒸發速率)。僅使用平衡壓力及所測量的蘭穆爾蒸發速率，該模型能夠正確地預測
10 AlN結晶在 N_2 大氣壓下可能的最大生長速率。更重要的是，該模型顯示出在昇華-再凝結生長中，若僅由 N_2 摻入的表面動力學限制，則該結晶生長速率直接與 N_2 壓力(可上至高壓，其可如200巴(20百萬帕)一般高)成比例。此結果與大部分的結晶生長系統相當不同，大部分的系統為當在生長結晶表面上之氣體混合物具有與生長結晶相同的化學計量時，
15 在表面處的動力學限制生長速率為最大化。我們亦發現在大氣壓下，蘭穆爾蒸發速率幾乎比預測的AlN結晶生長速率快1000倍(甚至當忽略擴散時)。一般的觀察為藉由進行至化學計量的氣體混合物應該能夠獲得可與蘭穆爾蒸發比較之生長速率。但是，AlN結晶生長系統非常不同，因為難以將 N_2 分子打斷成N原子然後摻入生長結晶。
20

當不意欲由特別的理論約束時，本發明之教導使此結果能夠藉由認知下列而了解：在穩定狀態的結晶生長期間

玖、發明說明

，在生長種晶上的再凝結速率與多晶AlN起始材料的蒸發速率相配。AlN起始材料將化學計量地昇華而產生Al及N₂蒸氣(其它氣體物種的濃度感信太低而難以衝擊生長速率)。因此，藉由外部地控制氮氣壓力，可提高Al分壓直到於在熱表面處的蒸發與在冷表面處的再凝結間達成穩定狀態。因為N₂的低凝結係數，已發現當來源材料為AlN陶瓷時，蒸發/再凝結速率(為溫度函數)在超過AlN的平均化學計量壓力之氮氣壓力下較大。

在相當低的N₂壓力下，對在多晶起始材料(11，第2圖)與晶種(7，第2圖)間之實際可行的溫度差來說，此效應導致相對減低的生長速率。此與藉由昇華/再凝結當二物種具有接近的整體調節係數(諸如在SiC的實例中)之結晶生長為非常不同的狀況。

不幸地，對已提供的鋁分壓來說，當氮氣壓力超過化學計量的分壓時(當化學計量為 $P_{N_2}=(1/2)P_{Al}$)，通常需要Al到生長結晶表面的質量傳輸(相對於氮氣體)。因此，在某些點，生長速率變成由Al原子擴散通過氣相而限制，即使表面動力學將繼續預測該結晶生長速率會隨著N₂壓力增加而增加。根據我們現在對所包含的表面動力學之了解，已發現對已由史列克及共同工作者在先前提及的史列克參考資料中所使用之生長幾何學來說，此交叉點在僅稍微大於1大氣壓處，如第1圖所顯示。但是，在本發明的發展期間，已發現此交叉點亦視Al傳輸所需的擴散長度而定(其在先前的操作中約為2至5公分)。藉由減低在本發明的具體

玖、發明說明

實施例中(其已經特別地配備而可在操作區域中產生非常陡峭的熱曲線)之此(軸)長度，已發現可明顯增加生長速率(相對於先前方法)。

現在轉至第1圖，預測的AlN生長速率以 N_2 壓力的函數顯示。該以方形及打叉標定之曲線顯示該生長速率假定由無對流之Al擴散(各別為2.5公分或1公分的擴散長度)所限制，同時第三曲線顯示出該預測的生長速率假定其生長速率由氮摻入的表面動力學(忽略氣相擴散)所限制。該模型假定AlN來源材料在 2300°C ，同時生長結晶維持在 2200°C 。這些計算亦假定蒸發表面與生長結晶的面積相等及其擴散效應可忽略。此最後的假設(如顯示)在足夠高的 N_2 壓力下並不真實。交叉點通常依實驗幾何學而定。

本發明之具體實施例已說明可藉由提供一大於由蒸發及再凝結製程簡單發生之氣流的淨氣流(其從來源(11，第2圖)朝向生長結晶(7，第2圖))，而至少部分阻遏上述描述的擴散問題。此當使用薄壁鎢坩堝(9，第2圖)時可獲得，亦可以其它能通過氮氣的坩堝材料或以其它型式的選擇性障礙物(諸如開口20,21，描述在與第3-5圖有關的下文中)來獲得此效應。氮能在所使用的結晶生長溫度($\sim 2300^{\circ}\text{C}$)下以相當高的速率擴散通過薄壁鎢(W)坩堝。Al通過W壁的擴散速率更低。因此，在平衡條件下，坩堝內部的氮分壓與外部相同(例如，在第2圖的艙2中)坩堝，同時坩堝內部的氣體總壓力會由於Al蒸氣之分壓而較高。

但是，一旦結晶開始生長且將AlN來源的溫度維持在

玖、發明說明

比生長結晶高時，在坩堝的冷端(例如，生長結晶7的場所19)處之氮分壓趨向於變成大於在熱端處，然而對鋁壓力來說則為相反的狀況。同時，坩堝內部的總氣體壓力實質上仍然均勻的遍及以維持機械平衡。(如於本文中所使用的名稱‘機械平衡’指為內部及外部的總蒸氣壓實質上與結晶生長腔相等之例子)。因此，在坩堝冷端19處的氮分壓趨向於超過坩堝外部(在腔2內)的氮氣壓力，同時在熱端的情況則相反。為此理由，氮在冷端趨向於擴散出坩堝而在熱端擴散進入坩堝，因此在坩堝中產生從AlN來源朝向生長結晶的混合物淨氣流。

雖然此操作之認知為新的，其效應與由史列克及麥克耐里(在先前提及的史列克參考資料中)所獲得的實驗結果一致，因為所觀察到的0.3毫米/小時之結晶生長速率名義上在其他方面已無法獲得。此外，史列克及麥克耐里觀察到當在它們使用的CVD W坩堝中形成針孔時，全部的AlN蒸氣將流出。已由本申請人發現，此因為(如上述解釋)坩堝中的總氣體壓力大於坩堝外部的氮氣壓力而發生。一旦針孔開放，在坩堝中的氣體混合物(包括Al及N₂)開始推出孔洞。但是，於此時，氮氣會繼續從外部擴散通過坩堝壁，因為N₂的分壓比其在坩堝外部的低。因此，坩堝中的壓力可保持高於外部，甚至當氣體混合物繼續從針孔排出坩堝時。該製程典型地會持續直到坩堝內部的Al蒸氣實質上全部用盡。

另一個額外的氣流來源可由Al選擇性地由坩堝壁吸附

玖、發明說明

而產生。

因此，在本發明的特別具體實施例中，坩堝可提供一個或多個開口(例如，20,21)以使坩堝的氮氣壓力容易控制/保持平衡，如將更詳細地在與第3-5圖相關之下文中討論。

5 生長速率模型

如上述提及，本發明之觀點已了解合適於表面動力學。Al與N摻入AlN生長的速率已通常塑造為二種途徑的模型。首先，假定氮分子N₂具有相當低的凝結係數(與Al原子比較，由於結構障礙)。第二途徑，假定為N₂分子物理
10 吸附到AlN表面上。然後，假定這些N₂分子會動力學地阻滯N原子(其然後可摻入AlN結晶)之產生。我們已做出二種途徑的模型而二種模型皆導致相同的結果。

鋁的表面濃度[Al]之改變速率可由下式提供：

$$\frac{d[Al]}{dt} = \beta_{Al} P_{Al} - C_{Al}[Al] - B \left([Al] - \frac{K_s}{[N]} \right) \quad (1)$$

15 同樣地，氮原子的表面濃度[N]之改變速率為：

$$\frac{d[N]}{dt} = 2\gamma\beta_{N_2} P_{N_2} - C_N[N]^2 - B \left([Al] - \frac{K_s}{[N]} \right) \quad (2)$$

在這些方程式中，第一項代表從蒸氣加入分子。已假定全部的Al原子已黏住，但是僅有部分 γ 之N₂分子凝結在表面。 β_i 項代表經改質的赫茲(Hertz)-那得森(Knudsen)因子
20 ，其與第i種物種(其中i代表Al或N₂)的質量平方根除以溫度成比例。在此模型中的凝結係數 γ 並無下標，因為我們假定其僅應用至N₂分子。

玖、發明說明

在上述方程式中，第二項代表分子蒸發成蒸氣。所引進的 C_i 項參數用以說明第 i 種物種之速率蒸發。應注意的是 N_2 分子以在表面之 $[N]$ 濃度的平方進行蒸發。最後，該最後項代表Al及N原子摻入(或溶解)結晶，於此導入另一參數B

5。我們假定 $[Al]$ 及 $[N]$ 在表面上維持一平衡濃度，以遵守

$$[Al] \cdot [N] = K_s \quad (3)$$

其中 K_s 為平衡常數。我們亦假定表面上的N與Al原子非常快速地到達平衡，此模型可將B假設成非常大。此趨向於限制 $[Al]$ 與 $[N]$ 濃度幾乎精確地遵守方程式(3)。從平

10 衡來的偏差趨向於僅有足夠大，所以一旦達成穩定狀態， $[Al]$ 與 $[N]$ 的時間衍生物等於0。B的實際值在這些情況下典型地無關。

這些速率方程式導致相當簡單的立方方程式，其描述到AlN結晶表面上/去除之淨流量 F_{AIN} ，

$$15 \quad \left(\frac{E_L^3 P_{N_2}}{4\beta_{Al}^2 P_s^3} - F_{AIN} \right) \cdot (\beta_{Al} P_{Al} - F_{AIN})^2 = E_L^3 \quad (4)$$

明顯地，顯露在此立方方程式中的唯一參數為蘭穆爾蒸發速率 E_L 及化學計量的氮氣壓力 P_s 。相當值得注意的是，在非常大的B之限制下，顯露在方程式(1)及(2)中的5個自由參數，在方程式(4)僅要二個參數來決定在任何氮及鋁

20 分壓下之淨流量。這二參數已經實驗性測定，雖然實質上如較早所指出在蘭穆爾蒸發速率中有不確定性。

這些方程式因此支持使用增加超過化學計量的壓力之氮氣壓力，其與上述討論之先前教導相反。在小 γ 值的限

玖、發明說明

制中(級數 10^{-5})，可線性化此表示式以提供 F_{AIN} 作為 P_{N_2} 的線性函數。該生長速率可藉由下列設定而決定：

$$F_{AIN}(T_H) = -F_{AIN}(T_C) \quad (5)$$

對此生長速率來說，我們已決定一種簡單的表示式，
 5 其依溫度差 $\Delta T = T_H - T_C$ 及氮氣壓力而定(此可各自獨立地控制)。若忽略擴散效應(所以在來源與晶種間之區域中的 N_2 與Al分壓為常數)，為了提供 ΔT 及 N_2 壓力，Al壓力趨向於自身調整至某一中間值以平衡在熱及冷表面處的Al壓力，以便強迫方程式(5)為真實。於此實例中，

$$10 \quad F_{AIN} = A_O(\Delta T, T_H)P_{N_2} \quad (6)$$

F_{AIN} 值在 $\Delta T \square 100^\circ\text{C}$ 的 ΔT 下為線性。我們發現 F_{AIN} 對 P_{N_2} 的線性依賴性在0至200巴的氮氣間有用(在1%內)，用以在 $2000^\circ\text{C} < T_H < 2500^\circ\text{C}$ 溫度範圍內實驗地測量 E_L 及 P_S 值。我們已決定

$$15 \quad A_O(\Delta T = 50^\circ\text{C}, T_H = 2300^\circ\text{C}) = 0.156 \text{ 毫米} \cdot \text{小時}^{-1} \cdot \text{巴}^{-1} \quad (7)$$

使用波加(Bolgar)等人(A.S.波加，S.P.溝狄安扣(Gordienko)，E.A.里克利(Ryklis)及V.V.菲昇扣(Fesenko)，在“Khim. Fiz. Nitridov”，p.151-6(1968)[Chem. Abstr. 71，34003j(1969)]的資料。對蘭穆爾蒸發速率(259毫米/小時)
 20 及平衡來說，氮氣壓力的化學計量可從JANAF表決定(M.W.雀斯(Chase)等人“JANAF熱化學表(Thermochemical Tables)”，第三版(1985)，參閱J. Phys. Chem. Ref. Data 14，Supplement No.1(1985))， $P_S(2300^\circ\text{C}) = 0.13$ 巴。若全部的氮及鋁黏附至表面沒有再蒸發且 $P_{Al} = 2P_{N_2} = P_S$ ，此平衡壓力

玖、發明說明

將導致18.9公尺/小時的有效生長速率，諸如第1圖所顯示。這些計算結果假定蒸發表面與生長結晶的面積相等，且擴散效應可忽略。此最後的假設相當重要，及如第1圖所顯示，在足夠高的 N_2 壓力下並不真實。

- 5 在史列克參考資料中，對在 $T_H=2300^\circ\text{C}$ 及 $T_C\sim 2200^\circ\text{C}$ ，於0.95巴的 N_2 加上0.05巴的 H_2 中進行時所觀察到之生長速率為0.3毫米/小時。此應該可與理論測定的生長速率0.32毫米/小時有比較。此在蘭穆爾蒸發速率用之實驗資料中與在由史列克及麥克耐里的測量生長速率中明顯一致地提供不確定性。需注意的是，在此理論發展方面上並無可調整的參數，該理論僅有依經實驗測量的平衡壓力與所測量的蘭穆爾蒸發速率而定。亦應注意的是，該實驗在生長結晶表面小於蒸發 AlN 來源材料之坩堝中進行。此趨向於導致放大所觀察的生長速率。亦應該注意的是，在化學計量的氮氣壓力(0.13巴)、在來源溫度 2300°C 及 ΔT 為 50°C 下，
- 10 這些方程式預測一0.020毫米/小時的理論生長速率。

【實施方式】

結晶生長爐

- 現在轉至第2圖，說明本發明之裝置(例如，爐)。如顯示，該爐包括一熱源6，諸如無線電輻射頻率線圈，其可在生長艙2內誘發電磁(EM)場。此EM場會與同中心地位於線圈內部之金屬載盤(推送管)3耦合，而藉由焦耳效應導致在其中產生熱。(雖然在一個有用的具體實施例中，載盤/管3為圓柱(即，具有圓形軸截面)，如本文中所使用之名稱
- 20

玖、發明說明

‘管’或‘管狀’亦包括非圓形軸截面的管)。與擋板元件及線
圖有關之推送管的相對位置及尺寸會沿著載盤3壁(即，在
軸方向上)產生熱梯度。坩堝9同中心地配置在管3內，且
在其基側端處包含高純度的來源材料11(多晶AlN)，最終
5 AlN結晶7會生長在其頂端(例如，在尖端19)。

坩堝9可從具有諸如上述討論之壁的材料來製造(諸如
鎢或銻或氮化鉬)，其足夠地薄以形成一可選擇性地各別
准許及防止氮及鉬擴散過其之障礙物。再者，該坩堝可配
備有開口(其配備用以達成類似的選擇性)，如將在下文中
10 更詳細地討論。

金屬擋板13,4各別配置在基側(例如底部)及頂端(例如
上端)以幫助沿著坩堝軸控制該溫度梯度。可選擇地將一
些擋板從頂端(相對於基側端)移開而獲得想要的溫度梯度
。頂端擋板組可包含一中央孔洞，使得可容易地使用習知
15 的高溫計1在坩堝的尖端處測量溫度。就壓力、溫度及坩
堝相對於梯度之位移速率而論，若操作條件適當，單晶晶
柱7會在坩堝9的頂端(尖端19)處形成。

本發明之觀點為在允許沿著推送管3的壁設定一足夠
的熱梯度之系統中安排該擋板元件。如顯示，繞著推送管
20 有二組可區別的擋板元件。第一組包括二個同中心開口接
合的鎢圓柱8，在想要的具體實施例中每個厚度少於約
0.005”。熟知的人士將了解可使用其它耐火性金屬(諸如鉬
或銻)取代W。名稱‘開口接合’指為該圓柱8具有一開口的
縱接縫(即，圓柱不完全延展360度)，所以繞著該圓柱並無

玖、發明說明

連續的電路徑。此可幫助防止圓柱與rf場耦合而變成太熱及/或吸收意欲用來加熱坩堝的能量。選擇開口接合及厚度二者以減少在這些金屬部份與450MHz rf電磁場間之耦合。此外，圓柱8的軸較佳地比rf線圈6短且名義上位於線圈6的中心(例如，二者與線圈6同心且與其二(軸)末端等距)，以避免在擋板8上誘發局部的非軸對稱熱點。第二擋板組10想要包括熱解的氮化硼(pBN)圓柱(在特別的具體實施例中，例如約5至7個圓柱)，其厚度在想要的具體實施例中為至少0.050英吋(1.3毫米)且比rf線圈6長數公分。雖然pBN擋板10的目的為熱絕緣該管3以在操作區域中獲得所需的溫度，金屬擋板8的使命為二倍。擋板8可提供作為熱反射器而造成熱區域中心的溫度比線圈末端更高。此外，它們提供保護推送管3使其不獲得因pBN擋板10連續昇華而產生的硼。(若硼濃度超過某一值時，硼在本發明所使用的生長溫度下與鎢具有共熔點。一旦推送管獲得的硼高於其值，此會趨向於在推送管表面層上形成液相而導致破壞)。上述描述的擋板安排可有利地在坩堝9中產生一陡峭的熱梯度(例如，超過100°C/公分)，當其尖端19軸向地移動超出金屬擋板8時。如上述討論，此相當大的梯度已顯示出可使大的生長速率容易。亦如顯示，擋板8,10可封閉在由石英或其它合適的材料製造之介電管(5)中，以將該線圈6與系統的金屬元素絕緣及防止與其產生電弧等等。

亦如顯示，該爐包括一配置在推送管3內的坩堝台座12，用來在管3內與坩堝9支持地啮合。推送管3其自身由

玖、發明說明

推送管台座14支持，其因此由推桿17嚙合而用來軸驅動。
擋板台座15可與pBN擋板10支持地嚙合，氣體排出口及注
入口16及18則可各別地抽真空/排出及加壓。

在本發明的另一個具體實施例中，如以虛擬顯示，本
發明之裝置可包括一控制器24(諸如一個或多個電腦或微
處理器及合適的操作組件(例如，軟體))，其可與致動器及
其類似物結合而足以自動化爐的全部或部分操作。如顯示
，例如控制器24可通訊地連結至加熱器6及高溫計1以形成
一習知的閉合迴路系統，其能將艙2維持在想要的溫度以
藉由控制器因應執行不同例行的溫度跳躍。控制器24可類
似地連結至習知的真空泵28，及配置在氣體排出口16之可
電子起動的閥30，以自動地達成艙2的排空及排出。控制
器24亦可連結至配置在氣體注入口18的閥32以達成加壓艙
，同時該控制器亦可連結至致動器34以自動地控制推桿17
之操作。熟知的人士將了解控制器24可連結至習知配置在
艙2內之壓力及位置感應器(無顯示)，以提供閉合迴路回饋
而控制氣體壓力及推桿位置。

在仍然進一步的具體實施例中，坩堝9可提供一個或
多個開口20或21，其允許坩堝內部的氮分壓可由外部坩堝
的氮(N_2)壓力控制，同時減少從坩堝9流出之Al蒸氣量。
此目標可藉由讓氮擴散通過相當薄的鎢(W)坩堝壁而達成
，諸如在史列克參考資料中所使用。此W坩堝可焊接焊縫
，如此Al流出坩堝的路徑僅有藉由擴散通過該壁。因為 N_2
能夠比Al更快速地擴散通過W，故此程序為有效。在此事

玖、發明說明

件中，該坩堝壁需要保持相當地薄以允許可在合理的時間
量內平衡內部 N_2 與外部 N_2 。其他方面，所需的平衡時間(即，
通過相當厚的坩堝壁)會過高。但是，相當薄的W坩堝
壁不利地趨向於具有太短的壽命而難以生長出相當大的結
5 晶。此薄壁方法的其它缺點包括需要在電子束焊接前抽空
坩堝，及此焊接的損失。

因此，本發明之具體實施例提供一允許氮平衡同時減少
Al蒸氣流出之機械方法。現在轉至第3-4圖，其顯示一種
使用二片坩堝9'的方法，其包括一與尖端部分27螺紋地
10 啮合之基礎部分25。此方法包括在坩堝9'中提供(例如，藉
由鑽孔)孔洞20，以讓氮可在加熱階段40,44(描述在下文中)
期間流動，但是其足夠小以便一旦坩堝中的總壓力等於
坩堝外的總壓力時，僅讓最小量的Al蒸氣擴散通過孔洞。
如第4圖的最好顯示，在特別典型的具體實施例中，此可
15 藉由在坩堝9'的基側端25鑽入直徑25密耳(0.63毫米)之孔
洞20而達成(然而此亦可提供到別處，諸如在頂端27)，然
後使用直徑20密耳(0.50毫米)的金屬23插入該孔洞。名義
上由此配件提供的0.13毫米空隙(第4圖的最佳顯示)已顯示
出可在生長之前及在生長期間成功地讓氮氣壓力平衡。再
20 者，其足夠小，所以Al蒸氣以可接受地低的擴散通過此，
或其如此小以便在生長期間可有效地變成栓插，以實質上
防止Al擴散。熟練的人士將了解的是此坩堝9'可使用有或
沒有孔洞20及金屬23。

現在轉至第5圖，如上述提及，其提供一種使用二片

玖、發明說明

坩堝9”的水平-密封(開口)21之另一種方法，其包括該包含來源11之基側端25’及該包含結晶7之頂端27’。形成密封21的二末端之接合面組裝成足夠平滑，所以有些微(若有任何的話)可讓氣體擴散過那裏的能力(若坩堝的內部及外部壓力平衡)。但是，若壓力不實質上相等時，密封21將准許(即，無法阻擋)氣體從坩堝內部或坩堝外部流動。如顯示，將密封21配置在實質上坩堝的中央區域，例如藉由在結晶生長期間將該密封配置在坩堝9’的最熱區域，其中將無AlN沉積發生。此密封的配置可有效地防止AlN從密封21開口處生長，因此准許無法接受地高程度之Al蒸氣擴散過它。

本發明的原理及裝置已描述，現在伴隨著下列表1說明操作方法(即，使用上述描述的系統之實際生長製程)。

表1

30	抽空艙
32	以氮氣再充滿該艙
34	重覆步驟30,32
36	以包含約95-100%N ₂ 及0-5%H ₂ 的氣體加壓該艙至1巴
37	將來源材料放置在坩堝的基側端
38	將坩堝放置在管中，在擋板8的基側端處尖端19於高溫區域中
40	將坩堝尖端的溫度跳躍至約1800°C
42	將氣體維持在預定的超大氣壓力
44	將溫度跳躍至生長溫度
46	在步驟44期間，連續調整壓力以維持其在步驟42的壓力
48	一旦到達生長溫度，驅動推桿以將坩堝尖端朝向艙2的頂端移動
50	在步驟48期間維持固定的壓力
52	停止移動推桿17
54	將爐跳躍至室溫

玖、發明說明

推送管向上移動(即，朝向爐2的頂端)時，尖端19變成比來源材料11冷，此促進從來源材料11至坩堝的較冷尖端19之有效的質量傳輸。(如顯示及說明，推送管3(包括配置在其中的坩堝9)在驅動推桿17後軸向地移動。但是，推桿17可再配備成相對於管3軸向地移動坩堝9，而沒有離開本發明之精神及範圍)。

在生長製程期間，將壓力維持在固定的預定值。此壓力之最適當的值典型地依在來源材料11與生長結晶7之(最接近)表面間的軸間隔，和氮擴散通過坩堝壁或流動通過預鑽的孔洞之速率而定。在結晶生長期間，亦可適當積極地將氣體壓力調整在相當窄的範圍內，以補償在昇華來源的表面與生長結晶表面間之間隔中的任何改變。

在特別的具體實施例中，已使用18psi的值來說明0.9毫米/小時的生長速率，其來源11與結晶表面7的間隙約2公分，使用CVD W(化學氣相沉積的鎢)或粉末冶金のW坩堝(諸如描述在共同讓予的美國專利申請序案號10/251106中，發表名稱爲“冶金鎢坩堝用於AlN結晶生長之能力”，其完全以參考方式併入本文於本文)。來源與生長結晶表面的距離在生長進行期間可變化，若生長結晶表面的面積與來源材料的表面積不同時，根據此改變需調整生長速率(即，坩堝移動通過溫度梯度的軸速率)。但是，典型地將來源與生長結晶表面的表面積名義上保持固定及約相同的尺寸，所以在大部分的生長期間於來源與生長結晶表面間之間隙將保持約固定。

玖、發明說明

最後地，停止52移動及建立冷卻跳躍54，以將系統帶至室溫。使用範圍在100千帕至150千帕(1大氣壓至1.5大氣壓)的壓力，單晶晶柱以在0.6至0.9毫米/小時間變化之軸推速率生長。藉由調整在來源材料與生長結晶表面間之距離及調整溫度梯度，可獲得其它有用的生長條件。因此，熟練的人士可有用地使用本發明的不同具體實施例，其總腔壓力從50千帕至1百萬帕(0.5大氣壓至10大氣壓)及軸推/生長速率為0.5至約3毫米/小時。

本發明之具體實施例可有利地提供一種AlN結晶生長系統，其能無關於Al分壓而控制N₂分壓，同時實質上防止明顯的Al量從生長坩堝中漏出。因此，這些具體實施例教導及促進使用大於化學計量的氮分壓，及使用在超大氣壓力程度(即，大於1(一)大氣壓)下之總蒸氣壓。

雖然前述的描述係關於AlN結晶生長，熟練的人士將了解可使用前述描述的不同觀點來製造其它結晶基材，諸如ZnO、LiGaO₂、MgAl₂O₄或Si，而沒有離開本發明之精神及範圍。

巨大的單晶AlN之生長已主要地描述於本文，而藉由所謂通常指為“昇華”技術來達成，其中當結晶固體AlN或其它包含AlN、Al或N之固體或液體較佳地昇華時，至少部分產生該來源蒸氣。但是，亦如本文所揭示，該來源蒸氣可全部或部分藉由注入來源氣體或類似的技術(其某些將指為“高溫化學氣相沉積”)而獲得。同樣地，有時可使用其它名稱來描述這些及其它根據本發明使用來生長巨大

玖、發明說明

的單結晶AlN之技術。因此，名稱“沉積”、“沉積氣相物種”及類似的名稱有時將使用於本文，以通常涵蓋那些遵循本發明之結晶生長技術。

再者，使用上述描述的具體實施例製造之AlN晶柱可
5 使用來製造一種已製備的基材，從該巨大的單晶切割一晶圓或圓柱，以熟知的方式在該晶圓或圓柱上製備一能容納磊晶層的表面，及使用習知的沉積技術在該表面上沉積一磊晶層。

熟練的人士將亦了解雖然於本文中已描述本發明的不同具體實施例(如使用種晶來促進結晶生長)，於本文的教導亦可使用於無晶種的結晶生長而沒有離開本發明之範圍及精神。

上述描述之本發明的不同觀點之改質僅為典型。需了解的是將容易由熟知此技藝之人士對所闡明的具體實施例
15 進行其它改質。此些改質及變化全部視為在如由伴隨的申請專利範圍所定義之本發明的範圍及精神內。

【圖式簡單說明】

本發明之上述及其它特徵和優點將從讀取下列本發明所採用的不同觀點之詳細說明與相伴隨的圖形而更容易明
20 瞭，其中：

第1圖為根據本發明之觀點所決定的結晶生長速率(為氮氣壓力的函數)之圖式表示圖；

第2圖為本發明之裝置的具體實施例之圖式正視圖；

第3圖為本發明之第2圖中有用的裝置部分之另一個具

玖、發明說明

體實施例的圖式正視圖；

第4圖為顯示在第3圖之具體實施例的部分放大比例之圖式正視圖；及

第5圖為顯示在第3圖之本發明部分的另一個具體實施例之圖式正視圖。

【圖式之主要元件代表符號表】

1…高溫計	15…擋板台座
2…生長艙	16…氣體排出口
3…推送管	17…推桿
4、13…金屬擋板	18…氣體注入口
5…介電管	19…坩堝冷端
6…線圈	20…孔洞
7…單晶晶柱	21…密封
8…圓柱	23…金屬
9…坩堝	24…控制器
9'…二片坩堝	25、25'…基側端
10…pBN擋板	27、27'…頂端
11…來源材料	28…真空泵
12…坩堝台座	30…閥
14…推送管台座	34…致動器

肆、中文發明摘要

一種用來製造巨大的單結晶AlN之方法及裝置，其包含一含有Al及N₂來源材料在其中且能形成巨大的結晶之結晶生長室。該裝置可將結晶生長室內的N₂分壓維持在大於相對於Al之化學計量的壓力，同時將結晶生長室中的總蒸氣壓維持在超大氣壓力。在結晶生長室中提供至少一個成核位置，且提供冷卻該成核位置(相對於結晶生長室中的其它場所)。然後沉積Al及N₂蒸氣以在該成核位置處生長單結晶AlN。

伍、英文發明摘要

A method and apparatus for producing bulk single crystals of AlN includes a crystal growth enclosure with Al and N₂ source material therein, capable of forming bulk crystals. The apparatus maintains the N₂ partial pressure at greater than stoichiometric pressure relative to the Al within the crystal growth enclosure, while maintaining the total vapor pressure in the crystal growth enclosure at super-atmospheric pressure. At least one nucleation site is provided in the crystal growth enclosure, and provision is made for cooling the nucleation site relative to other locations in the crystal growth enclosure. The Al and N₂ vapor is then deposited to grow single crystalline AlN at the nucleation site.

陸、(一)、本案指定代表圖爲：第 2 圖

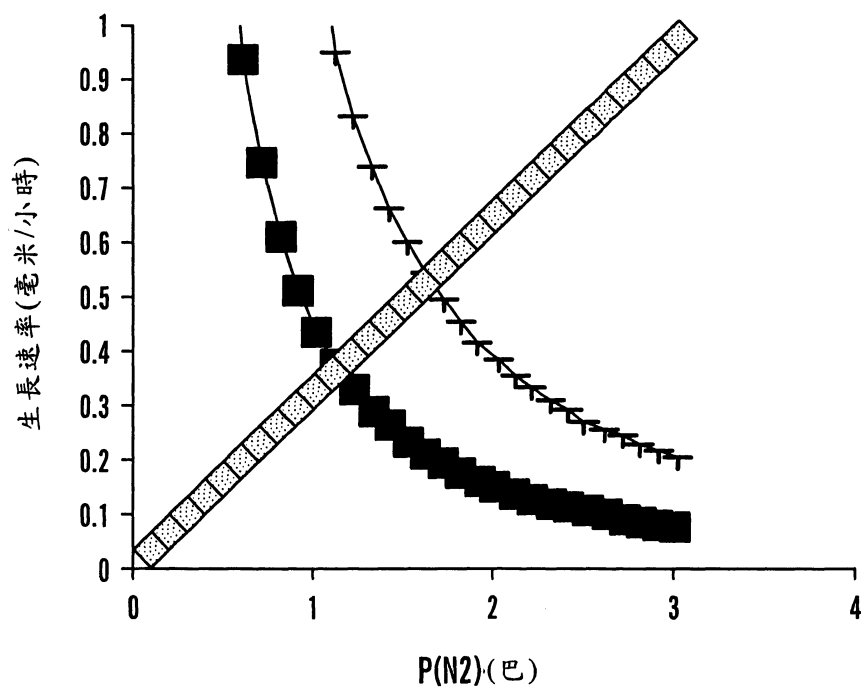
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- | | |
|-----------|----------|
| 1…高溫計 | 12…坩堝台座 |
| 2…生長艙 | 14…推送管台座 |
| 3…推送管 | 15…擋板台座 |
| 4、13…金屬擋板 | 16…氣體排出口 |
| 5…介電管 | 17…推桿 |
| 6…線圈 | 18…氣體注入口 |
| 7…單晶晶柱 | 19…坩堝冷端 |
| 8…圓柱 | 24…控制器 |
| 9…坩堝 | 28…真空泵 |
| 9'…二片坩堝 | 30…閥 |
| 10…pBN擋板 | 34…致動器 |
| 11…來源材料 | |

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

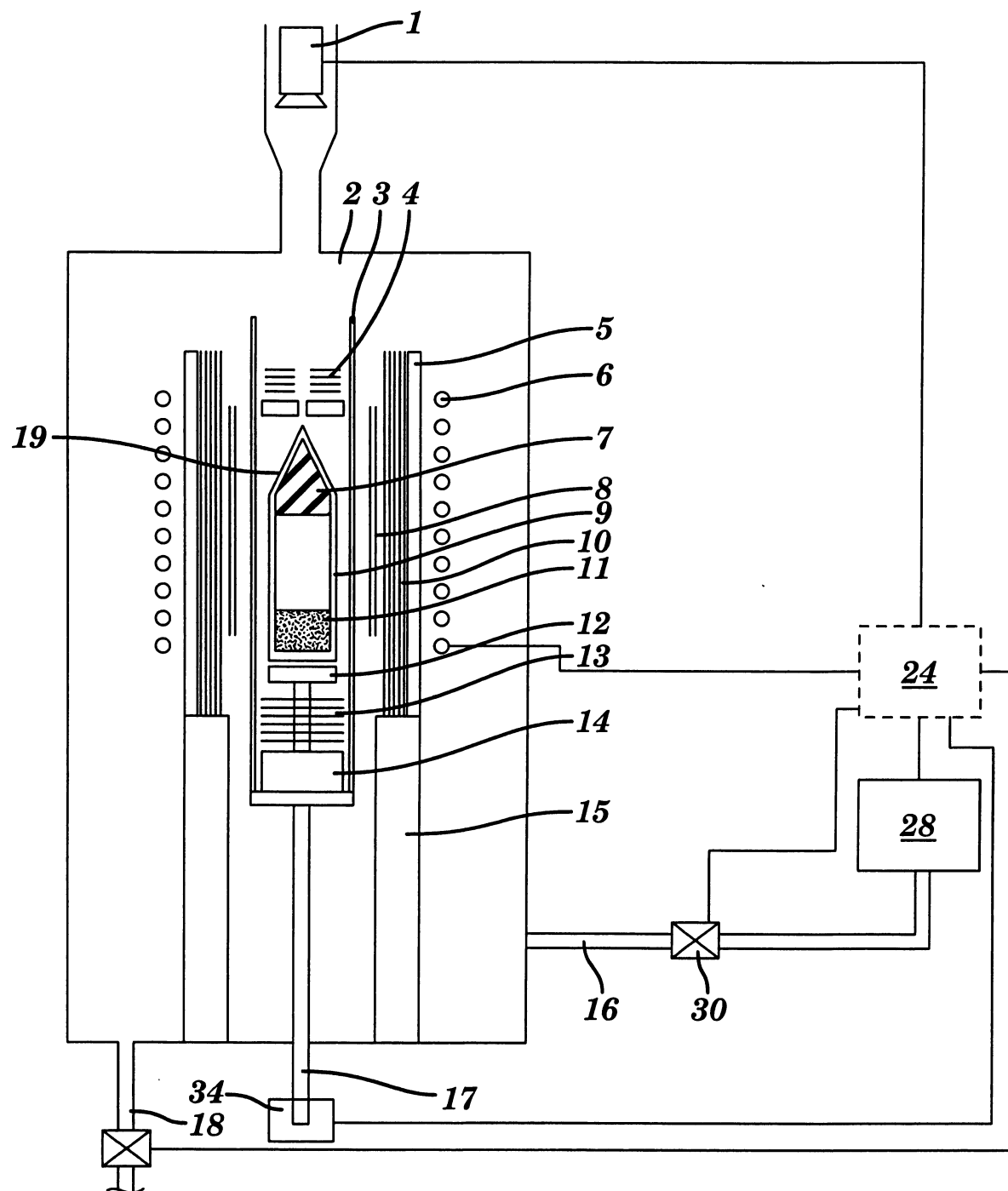
- ◆ 表面動力學限制
- 擴散限制 2.5公分
- ┴ 擴散限制 1公分

結晶生長速率

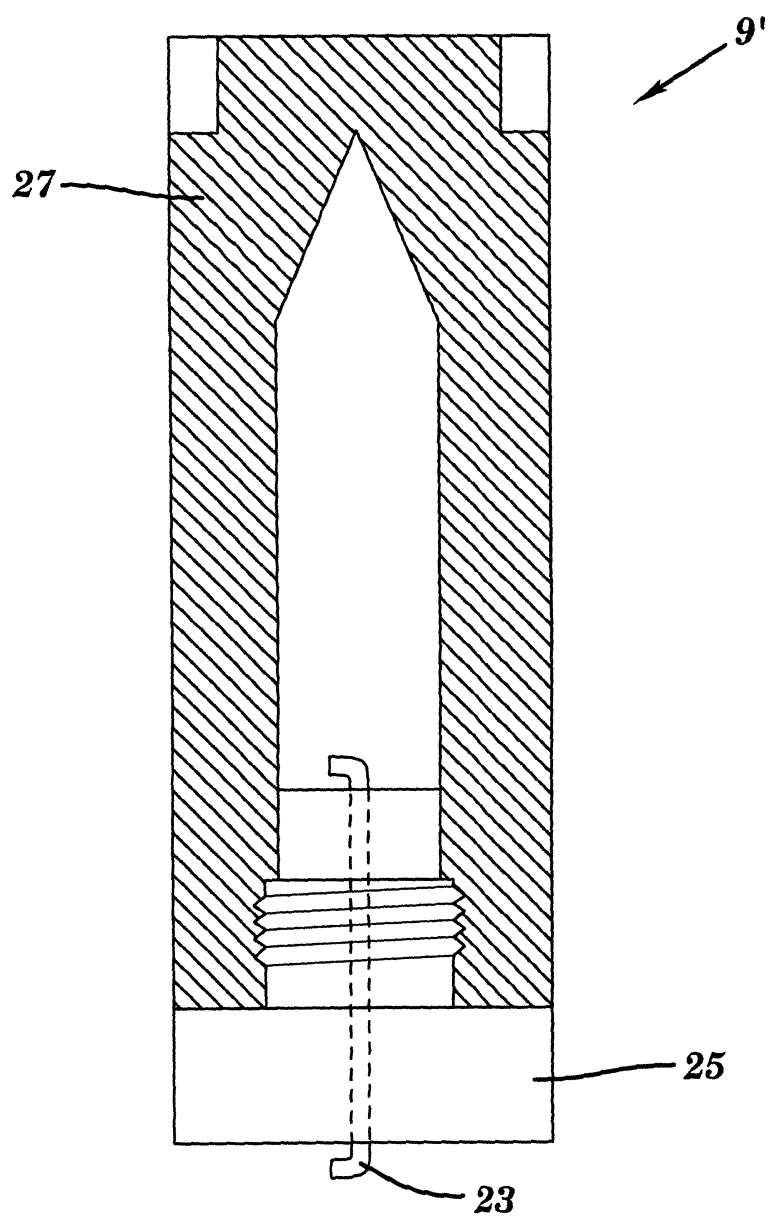


第 1 圖

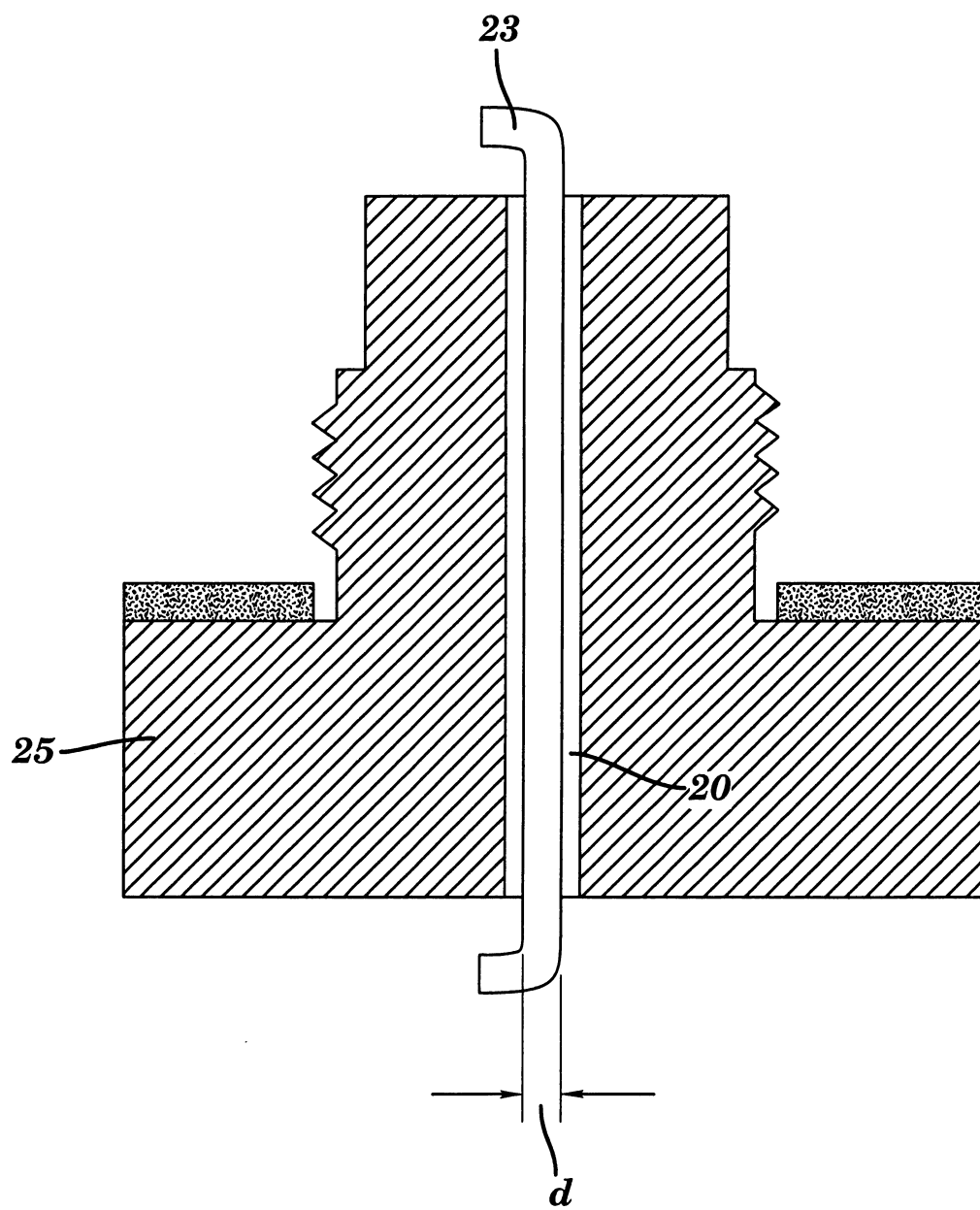
生長爐圖式



第 2 圖

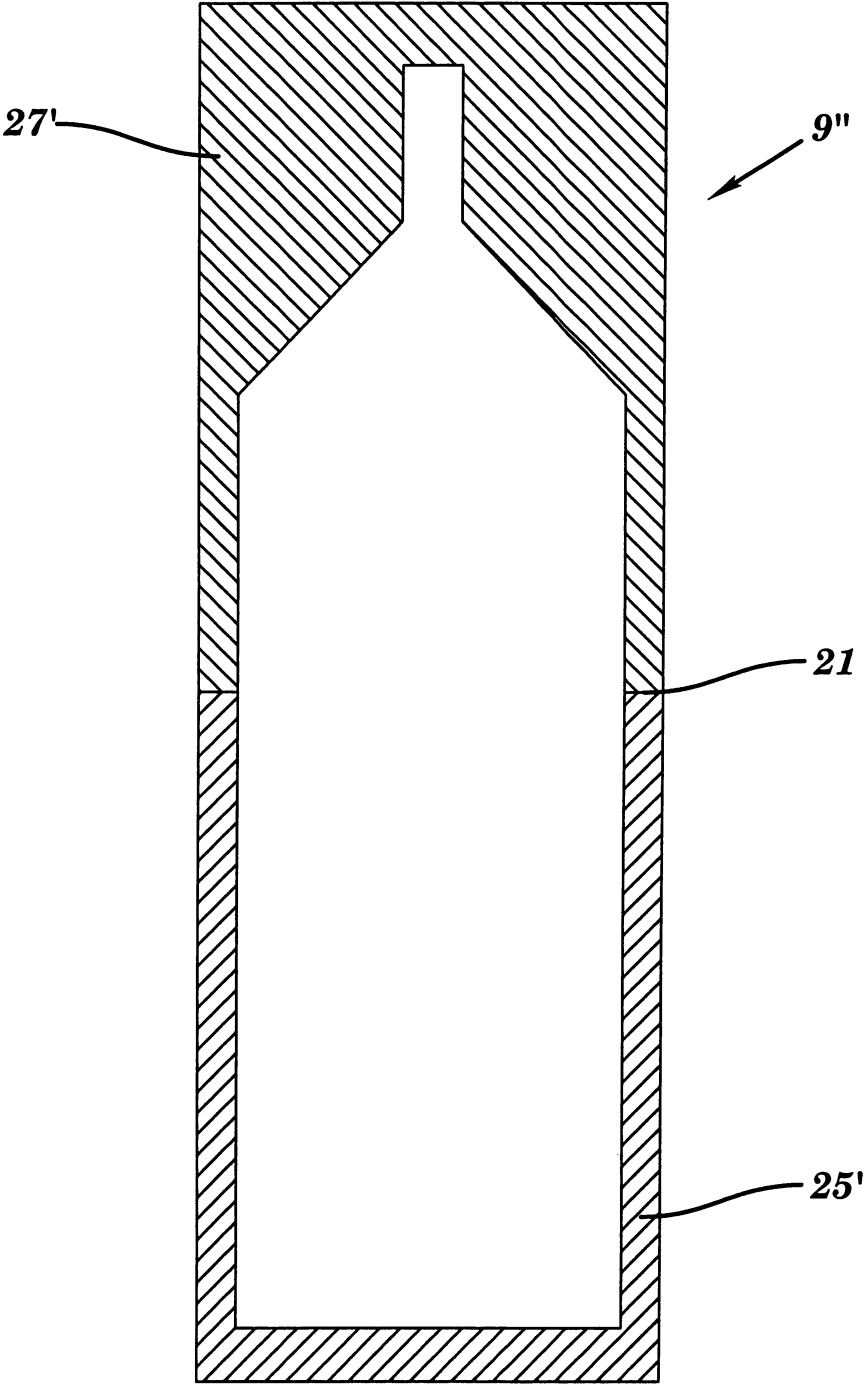


第 3 圖



第 4 圖

5/5



第 5 圖

第91137050號專利申請案

說明書修正頁

93.06.04

結晶生長初始地包括使用真空泵來抽空30該艙2(第2圖)例如至壓力在0.01毫巴(1帕)的級數。然後以氮氣再充滿32該艙2。較佳地重覆此步驟34數次以最小化氧及水氣的污染。然後以氮氣(其較佳地與小量的氫混合)加壓36該艙至約1巴(100千帕)。例如，可使用該包含約95-100% N_2 及0-5% H_2 的氣體。典型的具體實施例使用約3%的 H_2 及97%的 N_2 (由於商業上可獲得以這些百分比預混合之氣體)。

將多晶AlN來源材料11放置37在坩堝9的基側端。然後，可排空及密封坩堝9，或可如上述描述般提供開口20,21。然後，將該坩堝同中心地配置38在管3內，其尖端19在爐的高溫區域中(即，名義上在擋板8的基側端內)。熟習此技藝者將認知到，為了實務上方便，步驟37及38係可實施於步驟30-36之前。然後跳躍溫度40以將坩堝尖端帶至約1800°C的溫度，在特別的具體實施例中為在約15分鐘內。在此溫度跳躍的最後，設定該氣體壓力且維持42在預定的超大氣壓力，將溫度跳躍44至最後的結晶生長溫度(例如，在約5小時內)。在此跳躍44期間，連續調整46壓力(例如，使用排氣閥(無顯示))，以將其維持在固定值。此跳躍44的目標為藉由讓仍然包含在其中的部分氧擴散出坩堝(例如，通過坩堝壁)來提高來源材料11的純度。因為已知鋁次氧化物(諸如 Al_2O_3 ，AlO等等)的蒸氣壓(由於氧存在於來源材料中而產生)在相同溫度下高於在AlN上之Al的蒸氣壓，因而發生此擴散。

一旦到達生長溫度，驅動推桿48以將坩堝尖端19朝向艙2頂端(相對於熱梯度)移動。如上述討論，坩堝尖端19在開始進行生長處初始地位於載盤3的最高溫度區域內。當

拾、申請專利範圍

p. 6 4

第91137050號專利申請案 申請專利範圍修正本93.06.04

1. 一種生長巨大的單晶氮化鋁之裝置，其包括：

一定出一生長艙輪廓之外罩，該外罩包括一氣體排出口(裝配用來選擇地抽空及排出該生長艙)，一氣體
5 注入口(裝配用來加壓該生長艙)及一觀察埠(裝配給高溫計用來監視該生長艙內的結晶生長溫度)；

一配置在該生長艙內的無線電輻射頻率線圈，其裝配用來在其中誘發電磁場；

該線圈包含一縱軸及一沿著該縱軸的長度尺寸；
10 一同軸地配置在該線圈內之石英管；

一同軸地配置在該石英管內之第一擋板組，該第一擋板組包括從5至7個同中心的pBN圓柱，該pBN圓柱每根的壁厚大於0.05英吋(0.13公分)，該圓柱每根沿著該縱軸的長度尺寸大於該線圈的長度尺寸；

15 一同軸地配置在該第一擋板組內之第二擋板組，該第二擋板組包括二個同中心的開口接合之鎢圓柱，該鎢圓柱每根之壁厚少於0.005英吋(0.013公分)；

該鎢圓柱每根沿著該縱軸的長度尺寸小於該線圈的長度尺寸；

20 一同軸地配置在該第二擋板組內的推送管；該推送管具有一基側邊及一頂端邊，該頂端邊包括一組具有一中心孔洞(其提供給高溫計用來監視結晶生長溫度)的金屬擋板，該基側邊包括另一組金屬擋板；

一同軸地配置在該推送管內的坩堝，該坩堝具有

拾、申請專利範圍

一圓錐形頂端及一基側端；該坩堝可定出一結晶生長室輪廓；

該基側端包括一多晶的氮化鋁來源材料，該頂端裝配用來生長該巨大的單晶氮化鋁；

5 其中該推送管配置在一推桿配件上，其配備用來沿著該縱軸移動該坩堝及該推送管；及

其中該第一擋板組及該第二擋板組可在該坩堝腔內沿著該縱軸提供大於100°C/公分的熱梯度。

2. 一種生長巨大的單晶氮化鋁之方法，該方法包括：

10 使用如申請專利範圍第1項之裝置；

清洗該生長艙；該清洗包括抽空該生長艙至壓力少於或等於0.01毫巴(1帕)，以實質上純的氮氣再充滿該生長艙至壓力1巴(100千帕)；

抽空該生長艙至壓力少於或等於0.01毫巴(1帕)；

15 以包含95至99%的氮及1至5%的氫之氣體加壓該生長艙至1巴(100千帕)；

加熱該艙至第一溫度，該加熱包括在15分鐘內將該坩堝的圓錐形上端之溫度跳躍至1800°C；

20 以包含95-99%的氮及1-5%的氫之氣體加壓該生長艙至1.3巴(130千帕)；

進一步加熱該艙至生長溫度，該進一步加熱包括在5小時內將坩堝的頂端溫度跳躍至2200°C；

沿著縱軸移動該推送管及坩堝；

其中以每小時0.6至0.9毫米的推送速率生長該單晶

拾、申請專利範圍

氮化鋁。

3. 一種生長巨大的單晶氮化鋁之方法，該方法包含：

(a) 抽空一生長艙；

(b) 以包含95%的氮及5%的氫之氣體加壓該生長艙
5 至1巴(100千帕)；

(c) 在結晶生長室的基側端中放置多晶的AlN來源；

(d) 將結晶生長室的頂端放置在該生長艙的高溫區
域中；

(e) 將該高溫區域跳躍至1800°C；

10 (f) 將該生長艙的壓力維持在1.3巴(130千帕)；將該
高溫區域跳躍至2200°C；

(g) 將結晶生長室的頂端以每小時0.6至0.9毫米之
速率朝向生長艙之低溫區域移動；

其中在該結晶生長室頂端處生長單晶氮化鋁。

15 4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該生長速率(忽略
擴散)可由方程式決定：

$$F_{\text{AlN}} = A_0(\Delta T, T_H)P_{\text{N}_2}$$

其中 ΔT 為在坩堝的熱與冷端間之溫度差，且 $\Delta T \leq$
100°C；

20 P_{N_2} 為氮氣壓力，其範圍從0至200巴(0至20百萬帕)
；及

T_H 為氮氣在坩堝的熱端處之溫度，及範圍2000°C
至2500°C。

5. 一種單結晶AlN之製造方法，其步驟包括：

拾、申請專利範圍

(a)在一結晶生長室中提供Al及N₂蒸氣；

(b)在該結晶生長室中，將N₂分壓維持在大於相對於Al之化學計量的壓力；

5 (c)將該結晶生長室的總蒸氣壓維持在超大氣壓力下；

(d)在該結晶生長室中提供至少一個成核位置；

(e)冷卻在結晶生長室中的成核位置(相對於其它場所)；及

10 (f)在能生長來自成核位置的單結晶AlN之條件下沉積該蒸氣。

6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該冷卻(c)包含將該結晶生長室放置在溫度梯度內。

7. 如申請專利範圍第6項之方法，其包括在該沉積(f)期間將該結晶生長室移動通過該溫度梯度。

15 8. 如申請專利範圍第7項之方法，其包括將該結晶生長室移動通過該溫度梯度，以速率從至少0.5毫米/小時至3毫米/小時。

9. 如申請專利範圍第7項之方法，其包括將該結晶生長室移動通過該溫度梯度，以速率從至少0.6毫米/小時至
20 0.9毫米/小時。

10. 如申請專利範圍第5項之方法，其包括實質上防止Al在該沉積期間從蒸氣生長室中擴散出。

11. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該成核位置已種種。

拾、申請專利範圍

12. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該提供的蒸氣包括昇華固體來源材料。
13. 如申請專利範圍第12項之方法，其包括將該固體來源材料配置在結晶生長室中，及相對於該成核位置加熱該材料，於此該已昇華的蒸氣會漂移至該成核位置。
14. 如申請專利範圍第12項之方法，其包括藉由至少一個與管狀成員疊置的線圈加熱器來加熱該固體來源材料。
15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該加熱器實質上配置成與該管狀成員同中心。
16. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該固體來源材料包含多晶的AlN。
17. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該提供蒸氣步驟包括從固體AlN蒸發Al及N₂。
18. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該提供蒸氣步驟包括注入一來源氣體。
19. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該維持(c)更包含在結晶生長室中維持一總蒸氣壓，其至少50千帕(0.5大氣壓)及最高1百萬帕(10大氣壓)。
20. 如申請專利範圍第19項之方法，其中該維持(c)更包含在結晶生長室中維持一總蒸氣壓，其至少100千帕(1大氣壓)及最高150千帕(1.5大氣壓)。
21. 一種用來製造巨大的單晶AlN之系統，該系統包括：
- 一Al及N₂蒸氣來源；
 - 一用來包含該蒸氣之結晶生長室；

拾、申請專利範圍

在該結晶生長室中至少一個成核位置；

該結晶生長室具有一選擇性障礙物，其配備用以准許 N_2 漂移過它且實質上防止Al漂移過它；及

5 一加壓系統，其配備用以維持結晶生長室中的 N_2 分壓大於相對於Al之化學計量的壓力；及將結晶生長室中的總蒸氣壓維持在超大氣壓力；及

一選擇性加熱系統，其配備以將該成核位置維持在溫度低於結晶生長室中的其它場所。

10 22. 如申請專利範圍第21項之系統，其中該選擇性障礙物包含一從鎢製造的壁。

23. 如申請專利範圍第21項之系統，其中該選擇性障礙物在該結晶生長艙內包含一開口，其已定出尺寸且塑形而准許 N_2 擴散同時實質上防止Al擴散過它。

15 24. 如申請專利範圍第23項之系統，其中該開口包含一延伸通過該結晶生長艙壁之孔洞，該孔洞已定出尺寸且塑形以准許 N_2 擴散同時實質上防止Al擴散過它。

25. 如申請專利範圍第21項之系統，其中該選擇性障礙物包含一密封，其配備用來選擇性地打開及關閉。

20 26. 如申請專利範圍第25項之系統，其中配備該密封以實質上防止蒸氣通過它(當該結晶生長艙內部及外部的蒸氣壓於機械平衡時)及准許蒸氣通過它(當蒸氣壓非機械平衡時)。

27. 一種製造一經製備的基材之方法，其步驟包括：

在一包含結晶生長表面的結晶生長室中提供Al及

拾、申請專利範圍

N₂蒸氣；

將該結晶生長室中的N₂分壓維持在大於相對於Al
之化學計量的壓力；

將該結晶生長室中的總蒸氣壓維持在超大氣壓力；

5 在結晶生長表面上，於能支配在上面生長單結晶
AlN合金之條件下沉積Al及N₂蒸氣；及

從該巨大的單晶切割一品圓或圓柱；

在該晶圓或圓柱上製備一能容納一磊晶層之表面
；及

10 在該表面上沉積一磊晶層或結晶晶柱。

28. 一種單結晶AlN的製造方法，其步驟包括：

(a) 在一結晶生長室中提供能形成結晶的Al及N₂蒸
氣；

(b) 在該結晶生長室中維持N₂分壓大於相對於Al之
15 化學計量的壓力；

(c) 在該結晶生長室中提供至少一個成核位置；

(d) 冷卻該成核位置(相對於結晶生長室中的其它場
所)；

(e) 產生一巨觀的Al及N₂蒸氣氣流通過該成核位置

20 ；及

(f) 在該成核位置處沉積該蒸氣以形成一單結晶AlN。

29. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該維持(b)包括將
N₂分壓維持在大於Al分壓。

30. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該產生(e)包括將

拾、申請專利範圍

該結晶生長室配置在主要充滿 N_2 的環境內，提供該結晶生長艙一選擇性障礙物，其配備以實質上防止Al蒸氣通過且准許 N_2 蒸氣通過它。

5 31. 如申請專利範圍第30項之方法，其中該選擇性障礙物包含一鎢壁，其已定出尺寸以准許 N_2 擴散同時實質上防止Al擴散過它。

32. 如申請專利範圍第30項之方法，其中該選擇性障礙物在該結晶生長艙內包含一開口，其已定出尺寸且塑形以准許 N_2 擴散同時實質上防止Al擴散過它。

10 33. 如申請專利範圍第32項之方法，其中該開口包含一延伸通過該結晶生長艙壁的孔洞。

34. 如申請專利範圍第32項之方法，其中該開口包含一配置在該結晶生長艙中之密封，配備該密封以實質上防止蒸氣通過它(當該結晶生長艙的內部及外部蒸氣壓非機械平衡時)及准許蒸氣通過它(當蒸氣壓非機械平衡時)。

15