



(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權  
 美國 1999年10月6日 09/413,446 有主張優先權

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明（ 1 ）

### 發明背景

本發明係關於形成晶狀氮化鎵的方法。具體而言，本發明係關於晶狀氮化鎵在超臨界溶劑中的高溫成長法。

晶狀氮化鎵可以作為電子裝置（其包括，但不限於，發光二極體及雷射二極體）中的材料。目前，利用習知方法製得的氮化鎵（GaN）晶體尺寸及成長適合某些應用，但是對許多其他的應用而言，氮化鎵晶體尺寸及品質尚嫌不足。

現今有多種方法用於氮化鎵晶狀基材的製備。該等方法包括氮化鎵在基材（例如藍寶石或碳化矽）上的多相外延成長。多相外延成長法常產生缺陷，其包括，但不限於，位錯、空洞及雜質中的至少一種且有高濃度。該等缺陷可能會對外延成長的氮化鎵造成不利且有害的影響，並且可能會對製得的基於氮化鎵之電子裝置的操作產生負面的影響。該等負面的影響包括折衷的電子效能及操作。目前，多相外延的氮化鎵成長法需要複雜且冗長的步驟以降低氮化鎵中的缺陷密度。

習知的氮化鎵成長法無法提供大的氮化鎵晶體，例如直徑大於約 0.8 吋（約 2 公分）或者厚度大於約 0.01 吋（約 250 微米）的氮化鎵晶體。此外，習知方法亦無法製得能夠生成單晶氮化鎵台基之大的氮化鎵晶體，例如適於形成晶圓之直徑約為 1 吋且厚度約為 0.5 吋的氮化鎵晶體。因此，氮化鎵受限於尺寸而限制其應用。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 線

## 五、發明說明(2)

最為人習知的氮化鎵晶體之製法亦無法提供高品質的氮化鎵晶體，即，具有低濃度雜質及位錯且適於電子裝置應用之尺寸及成長速率者。除此之外，咸信習知的氮化鎵晶體之製法無法使氮化物的成長速率達到經濟的規模致無法以適度的成本製得氮化鎵晶體。因此，氮化鎵的應用尚受限於品質與製造成本之因素。

小的氮化鎵晶體（例如片狀及針狀）係藉氮氣（ $N_2$ ）與金屬鎵（Ga）在約10至約20千巴的壓力及約1200℃至約1500℃的溫度下反應而成長。就位錯密度而言，利用此方法製得的氮化鎵晶體品質適於某些氮化鎵應用。然而，利用此方法形成的氮化鎵晶體品質具有高密度之不欲的氮空穴缺陷，其會對某些氮化鎵應用造成負面的影響。除此之外，此方法似乎只能製得最大晶體尺寸為直徑約15毫米（mm）至約20毫米且厚度僅約0.2毫米的氮化鎵。此氮化鎵的製法亦可能使得氮化鎵晶體的成長速率變小，例如約0.1毫米／小時的成長速率。

以往，小的氮化鎵晶體（例如尺寸小於約0.4毫米之晶形片狀物及／或針狀物之型態）係於壓力容器的超臨界氨（ $NH_3$ ）中成長。該等超臨界氨成長法具有緩慢的成長速率，因此無法容易地製得台基或大的氮化鎵晶體。同時，壓力容器亦對該等氮化鎵成長法造成限制。壓力容器將超臨界氨成長法限制在小於約5千巴的壓力下，因而限制了超臨界氨成長法的溫度及反應速率。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 線

### 五、發明說明(3)

氮化鎵在現存基材上的成長係利用化學蒸鍍(CVD)法實施。CVD法可以利用諸如GaCl + NH<sub>3</sub>或Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + NH<sub>3</sub>之反應來實施，但是並不限於彼。咸信該等CVD法至少為下列者之一所限制：成長出大而厚的氮化鎵晶體及基材之能力受到限制；氮化鎵晶體的品質不佳，部份原因來自現存的基材，例如藍寶石及碳化矽，其可能產生不欲的晶格失配；及低的氮化鎵晶體成長速率。該等CVD法的限制可能會使得氮化鎵成長的成本變高，其為不樂見者。

此外，亦有人提出以其他方法實施氮化鎵的成長，例如在提高的壓力下使鎵和NaN<sub>3</sub>反應，大氣壓迴流成長，及置換反應(GaI<sub>3</sub> + Li<sub>3</sub>N)。咸信該等成長法所費不貲，並且咸信其無法製得高品質，無缺陷之結晶型態的氮化鎵。

因此，能夠製得高品質氮化鎵晶體的氮化鎵晶體成長法有其必要性。此外，能夠製得大的氮化鎵晶體的氮化鎵晶體成長法亦有其必要性。

#### 發明概述

氮化鎵成長法生成晶狀氮化鎵。此方法包含以下步驟，即，提供氮化鎵源；提供礦化劑；提供溶劑；提供囊盒；將氮化鎵源、礦化劑及溶劑置於囊盒中；將囊盒密封；將囊盒置於壓力槽中；將壓力槽施以高壓及高溫(HPT)調理以使氮化鎵源溶解並使其再沉澱成至少一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明(4)

個氮化鎵晶體。

用以形成晶狀氮化鎵的另一個氮化鎵成長法包含以下步驟，即，提供氮化鎵源；提供礦化劑；提供溶劑；提供囊盒；將氮化鎵源、礦化劑及溶劑置於囊盒中；將囊盒密封；將囊盒置於壓力槽中；將壓力槽施以高壓及高溫（H P H T）調理以使氮化鎵源溶解並將其再沉澱成至少一個氮化鎵晶體；將高壓及高溫（H P H T）系統冷卻；將高壓及高溫（H P H T）系統中的壓力釋出；將氮化鎵晶體移出高壓及高溫（H P H T）系統；將氮化鎵晶體在至少水及無機酸之一者中施以洗滌。

用以形成晶狀氮化鎵的另一個氮化鎵成長法包含以下步驟，即，提供包含兩個相對端末單元的囊盒；將氮化鎵種晶置於囊盒的一個端末單元中；將氮化鎵源、礦化劑及溶劑共置於囊盒的另一個端末單元中；將溶劑置於各個囊盒端末單元中；將囊盒密封；將囊盒置於壓力槽中；在高壓及高溫（H P H T）系統中將壓力槽施以高壓及高溫（H P H T）調理以使氮化鎵源溶解並將其再沉澱成至少一個氮化鎵晶體。

用以形成晶狀氮化鎵的另一個氮化鎵成長法包含以下步驟，即，提供固態或液化鎵作為鎵源材料；提供包含兩個相對端末單元的囊盒；將氮化鎵種晶置於囊盒的一個端末單元中；將鎵源、礦化劑及溶劑共置於囊盒的另一端末單元中；將溶劑置於各個囊盒端末單元中；將囊盒密封；將囊盒置於壓力槽中；將壓力槽施以高壓及高溫（

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明(5)

H P H T ) 調理以使鎵源和含氮溶劑在 H P H T 成長條件下反應以生成氮化鎵；將囊盒施以高壓及高溫 ( H P H T ) 調理以使生成的氮化鎵溶解並將其再沉澱成至少一個氮化鎵晶體。

本發明亦提供藉上述各個方法形成的氮化鎵晶體。

經由以下的詳細說明 ( 當與附圖共同顯示時 ) ，本發明之該等及其他的面向、優點及特性將變得顯而易見，其中在本發明之附圖，揭示實施例中，類似部份係以類似參考記號指明。

### 附圖概述

圖 1 係例舉說明如本發明所具體化之氮化鎵成長法的流程圖；

圖 2 係例舉說明如本發明所具體化之另一個氮化鎵成長法的流程圖；

圖 3 係例舉說明如本發明所具體化之另一個氮化鎵成長法的流程圖；

圖 4 係例舉說明如本發明所具體化之另一個氮化鎵成長法的流程圖；

圖 5 係本發明所具體化之用於氮化鎵成長法之高壓高溫壓力槽的部份截面示意圖；

圖 6 係未經處理，來源氮化鎵粉末的掃瞄式電子顯微照片；並且

圖 7 係具有六面體特性之經過處理之氮化鎵的掃瞄式

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( 6 )

電子顯微照片，其具有六方（纖維鋅礦）晶格結構之特徵，其係以本發明所具體化的氮化鎵成長法施以成長。

### 主要元件對照表

1	壓力槽
1 0	囊盒
1 1	端末單元
1 2	端末單元
1 5	氮化鎵源
1 6	熱源
1 7	溶劑及礦化劑
1 8	擋板結構
1 9	孔徑
2 5	箭號
5 0	氮化鎵晶體
1 0 0	H P H T 系統
1 0 1	沖壓裝置
1 0 2	沖模
1 0 3	沖頭
1 1 9	壓力介質

### 發明詳述

利用氮化鎵成長法得到的結晶化氮化鎵（G a N）包括將來源或者起始氮化鎵（在下文稱為“來源”氮化鎵）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明(7)

結晶(沉澱)成晶狀氮化鎵的步驟。如本發明所具體化的氮化鎵成長法係在高(提高的)壓力及高(提高的)溫度下(如下所述)於超臨界流體溶劑(例如含氮溶劑,如氨、胛中的至少一者)或者有機溶劑(例如,但不限於,甲基胺或乙二胺)中實施。名詞超臨界流體係指維持在其臨界溫度以上的緻密氣體,而臨界溫度則是高於彼氣體即無法藉加壓而液化的溫度。超臨界流體與液體相較,其通常具有較低的黏度並且更易於擴散,但是溶解能力卻與液體者類似。室溫下為固體的含氮有機溶劑(例如蜜胺)在反應構造下亦可以提供適宜的超臨界溶劑。名詞結晶不良的氮化鎵及結晶良好的氮化鎵界定來源氮化鎵中的結晶度。舉例而言,結晶不良的氮化鎵缺乏可辨認的小平面(facet)並具有以下的特徵,即,x-光繞射峰寬廣並且缺乏可偵測的較高次繞射峰(d-間距在約1埃至約1.6埃的範圍內)。

如本發明所具體化的氮化鎵成長法製得高品質的氮化鎵,其本質上為無缺陷的氮化鎵所以氮化鎵缺陷不會對其各種應用造成不利的影響。如本發明所具體化的氮化鎵成長法將參考圖1-4做說明,其為本發明之範圍內的氮化鎵成長法及步驟的流程圖。例舉說明的氮化鎵成長法及步驟僅用於示範而非對本發明造成限制。

如圖1所例舉說明的氮化鎵成長法包含在步驟S1中提供的氮化鎵源、溶劑、及礦化劑。氮化鎵源可以包含結晶不良之氮化鎵,結晶良好之氮化鎵,非晶形氮化鎵,多

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明(8)

晶形氮化鎵中的至少一者，或者其組合。氮化鎵源可以其原有形態提供。或者，氮化鎵源可以在步驟 S 1 . 1 中壓製成“丸劑”。

然後氮化鎵源可以和礦化劑及溶劑中的至少一者結合以形成步驟 S 2 中的混合物。步驟 S 2 係視需要實施，並且在步驟 S 4 中，氮化鎵、溶劑、及礦化劑可以分離且不同的未經結合之材料的型態個別提供至囊盒。混合物（其可以包含氮化鎵及溶劑與礦化劑中的至少一者）可以視需要在步驟 S 3 中壓製成丸劑，然而，混合物在步驟 S 3 中的壓製不需要在如本發明所具體化的氮化鎵成長法中實施。

然後，在步驟 S 4 中，將氮化鎵源、溶劑、及礦化劑（不論是否為經過壓製或者未經壓製的混合物）置於囊盒內。更多的礦化劑可以視需要在步驟 S 4 . 1 中加至囊盒。然後，在步驟 S 5 中，將於下文中說明的囊盒可以填入含氮溶劑，例如氨或胼中的至少一者，或者有機溶劑，包括，但不限於，甲基胺、蜜胺、或乙二胺。繼而將囊盒在步驟 S 6 中密封，在步驟 S 7 中，將囊盒置於壓力槽中，並在適宜的 H P H T 系統中施以高壓及高溫（H P H T）調理。H P H T 調理所維持的時間足以使氮化鎵源溶解並將其再沉澱成氮化鎵結晶、氮化鎵台基或氮化鎵種晶中的至少一者。維持 H P H T 調理可以製得大的氮化鎵單晶，例如直徑及厚度在約 0 . 0 2 吋（約 0 . 0 5 厘米）至約 1 2 吋（約 3 0 厘米）之範圍內，例如尺寸在約 2 吋至約

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明(9)

6吋之範圍內的氮化鎵單晶。如本發明所具體化的步驟7中的壓力在大於約5千巴至約80千巴的範圍內，並且用於氮化鎵晶體成長法之步驟S7的溫度在約550℃至約3000℃的範圍內。

H P H T系統在步驟S8中冷卻並且高壓在步驟S9中釋出。在步驟S10中，將氮化鎵晶體移出H P H T系統及壓力槽，例如藉水及無機酸的洗滌。用於洗滌氮化鎵晶體的無機酸包括，但不限於，鹽酸(H C l)及硝酸(H N O<sub>3</sub>)。

如本發明所具體化的礦化劑包含鹼金屬及鹼土金屬氮化物中的至少一者，例如L i<sub>3</sub>N、M g<sub>3</sub>N<sub>2</sub>、及C a<sub>3</sub>N<sub>2</sub>中的至少一者；醯胺類，例如，但不限於，L i N H<sub>2</sub>、N a N H<sub>2</sub>、及K N H<sub>2</sub>；尿素及相關化合物；銨鹽，例如，但不限於，N H<sub>4</sub>F及N H<sub>4</sub>C l；鹵化物，硫化物，及硝酸鹽，例如，但不限於，N a C l、L i<sub>2</sub>S、及K N O<sub>3</sub>；鋰(L i)鹽；及其組合物。礦化劑可以固體或者以溶解於流體(例如溶劑)中的添加劑之型態提供。

現在將針對分別為步驟S5及S6的填充及密封步驟做說明。囊盒係填充含氮溶劑，例如氮或肼中的至少一者，或者有機溶劑，包括，但不限於，甲基胺、蜜胺、或乙二胺，且不允許空氣或水(其在氮化鎵形成法中為不樂見者)的進入。為了在不允許空氣或水進入的條件下將囊盒在步驟S5中施以填充，囊盒係填充並連接至負壓力源(

## 五、發明說明 ( 10 )

例如真空歧管) 並施以真空。然後將囊盒驟冷至室溫以下的溫度(例如 72 °F) 並使蒸汽相溶劑得以進入歧管。然後蒸汽相溶劑冷凝於囊盒中。舉例而言, 如果含氮溶劑包含氮, 則冷凝作用可在乾冰或液氮溫度下實施。

然後將囊盒施以隔離並藉關閉通至負壓力源的閥在步驟 S 6 中將囊盒施以密封。再利用本技藝中熟知的冷鐸裝置藉封接步驟將囊盒自至少歧管之一或閥分離。如果囊盒為銅, 則封接步驟特別具有效用。密封的完整性可以視需要以電弧鐸來加強。

囊盒及壓力槽可以包含任何適宜的形態只要其能使氮化鎂成長法耐得住如本發明所具體化的高壓及高溫。施加高溫及高壓的 H P H T 系統可以包含沖壓裝置, 其可以包括沖模及沖頭中的至少一者。舉例而言(但絕非限制本發明), 沖壓裝置包含活塞缸式沖床; 皮帶式沖床; 四面體、立方體、或八面體一砧式沖床; 槽砧式沖床; 及圓環型沖床之一, 各個沖床對爛於本技藝之人士而言均為習知。

如本發明所具體化的另一個氮化鎂成長法將就圖 2 做討論。囊盒係於步驟 S 2 1 中提供。囊盒包含兩個相對的末端單元, 其係以具有一或多個孔徑的擋板施以隔離。氮化鎂種晶係於步驟 S 2 2 中提供, 並在步驟 S 2 3 中置於囊盒之一個末端單元中。在步驟 S 2 4 中, 氮化鎂源係與礦化劑及溶劑一同提供, 並在步驟 S 2 5 中置於囊盒之另一個末端單元中。在步驟 S 2 6 中, 如本發明所具體化的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明（ 11）

溶劑係置於各個囊盒末端單元中。然後，氮化鎵成長法再接再續步驟 S 6 實施，如圖 1 所示。

氮化鎵種晶可以包含氮化鎵晶體。另外，氮化鎵種晶可以包含以下型態的氮化鎵晶體，即，氮化鎵種晶上具有適宜保護材料（例如鉑）之薄膜者。薄的保護膜可以防止在如本發明所具體化之提高的壓力及提高的溫度下所實施的氮化鎵成長法之前氮化鎵種晶的溶解。使用於圖 1 之氮化鎵成長法中的氮化鎵亦可以包含在步驟 S 1 中作為起始氮化鎵的氮化鎵晶體。

如本發明所具體化的另一個氮化鎵成長法包含來自氮化鎵源（例如氮化鎵粉末）的氮化鎵晶體自發成核作用。此氮化鎵晶體自發成核法可以製得氮化鎵晶核，進一步的氮化鎵晶體成長會在其上發生。來源氮化鎵粉末係提供至壓力槽的“熱端單元”，其為置於 H P H T 系統中熱源處之壓力槽的末端單元。在如本發明所具體化之提高的壓力及提高的溫度下，壓力槽之冷端及熱端單元間的溫差在約 5 °C 至約 3 0 0 °C 的範圍內。因此，來源氮化鎵粉末在 H P H T 調理下會溶解及再結晶由是形成自發性氮化鎵晶體。

如本發明所具體化的氮化鎵成長法可以使用固體或者液化鎵作為壓力槽熱端中的來源材料。鎵源和含氮溶劑在如本發明所具體化的 H P H T 成長調理下反應以形成氮化鎵。如本發明所具體化的此氮化鎵成長法將參考圖 3 做說明。在圖 3 中，步驟 S 3 1 包含在壓力槽的熱端單元處提

## 五、發明說明（12）

供鎵。接著，在步驟 S 3 2 中，鎵與氨（ $NH_3$ ）反應以形成氮化鎵（ $GaN$ ）。然後，如圖 3 所具體化的方法再進行至步驟 S 7 中的 H P H T 調理。

如本發明所具體化的另一個氮化鎵成長法包含在壓力槽內建立溫差，其中此方法使用兩區囊盒。在步驟 S 7 中，提供囊盒的一個端末單元較囊盒的另一端末單元為多的熱可以建立溫差。此另一氮化鎵成長法述於圖 4 的流程圖中。例舉於圖 4 中的步驟與圖 1 中者類似，該等方法間的差異將於下文中說明。在圖 4 的成長法中，於 H P H T 調理期間，熱源係以微差的方式施加至壓力槽，如步驟 S 7 . 1 所示。此種施用方式改變加諸至壓力槽的溫度並在其中建立溫差。壓力槽的端末單元可以固定在一個溫度（例如室溫），而壓力槽的中央部份則加熱至適當的 H P H T 溫度。以不同加熱區實施的氮化鎵成長法之操作（例如在壓力槽內界定溫差者）提供不同的氮化鎵成長速率。

如本發明所具體化之 H P H T 調理期間的微差加熱，包括，但不限於，以下步驟：氮化鎵源在壓力槽中壓力槽較低溫度端內的非對稱置換；使用輔助加熱器將壓力槽之較高溫度端末單元中的氮化鎵源施以加熱；及在壓力槽之氮化鎵源端末單元處使用可以產生熱差的加熱源。

H P H T 調理期間的另一微差加熱包含提供較弱的加熱元件予壓力槽的氮化鎵源端末單元，所以壓力槽的此部份更容易將其內容物升溫以建立溫差。

## 五、發明說明（ 13）

如本發明所具體化的示範壓力槽 1 例舉說明於圖 5 中。囊盒 1 0 係置於 H P H T 系統 1 0 0 中。囊盒 1 0 包含兩個配套的端末單元，其分別為 1 1 及 1 2。密封襯材料（為便於例舉說明其未顯示）係置於一或多個端末單元處以防止囊盒 1 0 在 H P H T 系統 1 0 0 中的 H P H T 調理下發生洩露現象。在圖 5 中，氮化鎵源 1 5 係置於端末單元 1 2 中。端末單元 1 2 係置於加熱源 1 6 的鄰近處，其以圖示例舉說明於圖 5 中。

加熱源 1 6 可以包括石墨管。加熱源 1 6 係置於壓力槽 1 中以與囊盒內容物熱傳遞，壓力介質 1 1 9 可置於其間。囊盒 1 0 係置於 H P H T 系統 1 0 0 之沖壓裝置 1 0 1 中。沖壓裝置包括環繞壓力槽周遭的沖模 1 0 2，及環繞壓力槽端末單元（1 1 及 1 2）之相對的沖頭 1 0 3。氮化鎵成長法實施期間，各個沖模 1 0 2 及相對的沖頭 1 0 3 會對壓力槽施加壓力，且施加量足以形成如本發明所具體化的氮化鎵晶體。

端末單元 1 2 包含填入其中的溶劑及礦化劑 1 7。囊盒 1 0 進一步包括置於端末單元（1 1 及 1 2）間的擋板結構 1 8。擋板結構 1 8 係作為部份阻擋物並阻礙端末單元（1 1 及 1 2）間的自由對流。擋板結構 1 8 包括至少一個且可能包括多個孔徑 1 9，並且可由篩孔形成，只要其能夠阻礙端末單元間的自由對流。各個端末單元（1 1 及 1 2）中的對流係屬自由並攪動 H P H T 調理下的反應，因而使得氮化鎵晶體的成長速率，氮化鎵晶體的均勻性

## 五、發明說明（14）

，及氮化鎵晶體的均質性提高。

此外，端末單元 11 係以含有氮化鎵晶體 50 之型態顯示。晶體 50 代表氮化鎵種晶，其上有進一步的氮化鎵成長，或者可以代表在如本發明所具體化之 H P H T 調理下形成的氮化鎵晶體。箭號 25 例舉說明咸信在 H P H T 調理下於壓力槽 10 之端末單元（11 及 12）中形成的流動樣式。

囊盒 10 通常由銅形成或者是具有惰性金屬襯裡的銅囊盒，因為銅在 H P H T 反應條件下不易腐蝕或變脆，並且亦具有所欲的冷鐸性質。此外，對囊盒 10 而言，銅亦為所欲的材料因為氫不易透過，如果氫自囊盒滲透，則其將對 H P H T 裝置造成有害的影響。另外，囊盒 10 亦可以由鉑形成，因為鉑具有如上述之關於銅的類似優勢。

如本發明所具體化的氮化鎵成長法將參考實例做進一步的說明。該等實例不以任何方式限制本發明。尺度、用量、體積、重量、及量測變數係以近似單位提供。

### 實例 I

將內體積為約 0.04 立方厘米的銅囊盒填入約 0.017 克（g）之結晶不良的來源氮化鎵粉末，約 0.012 克之  $Li_3N$ （礦化劑），及約 0.022 克之冷凝氨（溶劑）。然後，利用諸如冷鐸將囊盒密封。再將密封的囊盒置於 H P H T 系統中之活塞式沖壓裝置的壓力槽內。壓力槽包括氯化鈉（ $NaCl$ ）及氧化鎂（ $MgO$ ）

## 五、發明說明 ( 15 )

) 壓力介質中的至少一者。將石墨間接加熱管置於 H P H T 系統的壓力槽中。壓力槽在約 8 0 0 °C 的提高溫度下及約 2 5 千巴的提高壓力下被施以約 1 小時的處理。

在提高的溫度及提高的壓力下調理完畢之後，將壓力槽冷卻，並將壓力槽內的壓力降低。以上述方式將壓力槽的內容物施以回收及洗滌。最終的氮化鎵產物包含微細的白色氮化鎵粉末。如本發明所具體化之氮化鎵成長法之前及之後的氮化鎵粉末的掃描式電子顯微照片提供於圖 4 及圖 5 中。圖 4 顯示未經處理的氮化鎵粉末。圖 5 顯示具有六面體特性的氮化鎵，其以六方（纖維鋅礦）晶格結構為特徵，其中氮化鎵係於如本發明所具體化的氮化鎵成長法下成長。

### 實例 II

如本發明所具體化之氮化鎵成長法的第二個示範例使用壓力槽並提供溫度梯度予壓力槽及其內容物以使氮化鎵晶體成長。在此方法中，內體積為約 0 . 0 6 立方厘米的鉑囊盒係每單位囊盒裝入一個反應丸劑。反應丸劑包含約 0 . 0 1 7 克之結晶不良的氮化鎵粉末、約 0 . 0 1 2 克的  $Li_3N$ 、及約 0 . 0 0 1 克的  $NH_4Cl$ 。

部份阻擋物（或擋板）係置於位置在丸劑上的囊盒內。當壓力槽以本發明所具體化的方式施以加熱時，擋板會妨礙囊盒熱端與冷端間的自由對流。約 0 . 0 3 2 克的氨會凝結至囊盒內。然後，在擋板上方的近距離處將囊盒施

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 · 線

## 五、發明說明 ( 16 )

以密封。

將囊盒置於壓力槽內，其包括  $\text{NaCl}$  及  $\text{MgO}$  壓力介質與石墨間接加熱管。壓力槽係置於 H P H T 系統的活塞式沖壓裝置中。將囊盒置於鄰近壓力槽的上端處可以建立溫度梯度。此囊盒位置使得囊盒的上端較下端為冷。壓力槽的末端係維持在室溫下而壓力槽的中央部份則藉石墨間接加熱管加熱至 H P H T 溫度。

在具有不同熱區溫度的 H P H T 調理下實施的氮化鎵成長法提供不同的氮化鎵成長速率及成長結果。例如，含有結晶不良之氮化鎵粉末、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  及氮的壓力槽在溫度約為  $800^\circ\text{C}$  的 H P H T 調理下實施約 1 小時可以在擋板的上方及下方製得大的白色氮化鎵多晶形塊。類似的壓力槽在約  $600^\circ\text{C}$  的 H P H T 調理下實施約 1 小時可以在壓力槽的頂端單元中製得大的白色氮化鎵多晶形塊，並且在另一端末單元中製得類似於上述之起始氮化鎵的氮化鎵粉末。

雖然此處已對多個實施例做說明，但是嫻於本技藝之人士仍可對此處的要素、變化或改善行多種組合，並且其亦在本發明的範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：晶狀氮化鎵及形成晶狀氮化鎵的方法)

形成晶狀氮化鎵的氮化鎵成長法。該方法包含以下步驟：提供氮化鎵源(15)；提供礦化劑(17)；提供溶劑(17)；提供囊盒(10)；將氮化鎵源、礦化劑及溶劑置於囊盒中；將囊盒密封；將囊盒置於壓力槽(1)中；並將壓力槽施以高壓及高溫(HPHT)調理且實施時間足以使氮化鎵源溶解並將氮化鎵源再沉澱成至少一個氮化鎵晶體。本發明亦提供藉本發明之方法形成的氮化鎵晶體。

## 英文發明摘要(發明之名稱：

CRYSTALLINE GALLIUM NITRIDE AND METHOD  
FOR FORMING CRYSTALLINE GALLIUM NITRIDE

A gallium nitride growth process forms crystalline gallium nitride. The process comprises the steps of providing a source gallium nitride (15); providing mineralizer (17); providing solvent (17); providing a capsule (10); disposing the source gallium nitride, mineralizer and solvent in the capsule; sealing the capsule; disposing the capsule in a pressure cell (1); and subjecting the pressure cell to high pressure and high temperature (HPHT) conditions for a length of time sufficient to dissolve the source gallium nitride and re-precipitate the source gallium nitride into at least one gallium nitride crystal. The invention also provides for gallium nitride crystals formed by the processes of the invention.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

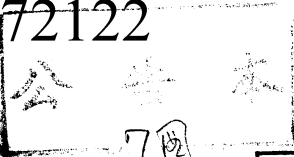


圖 1

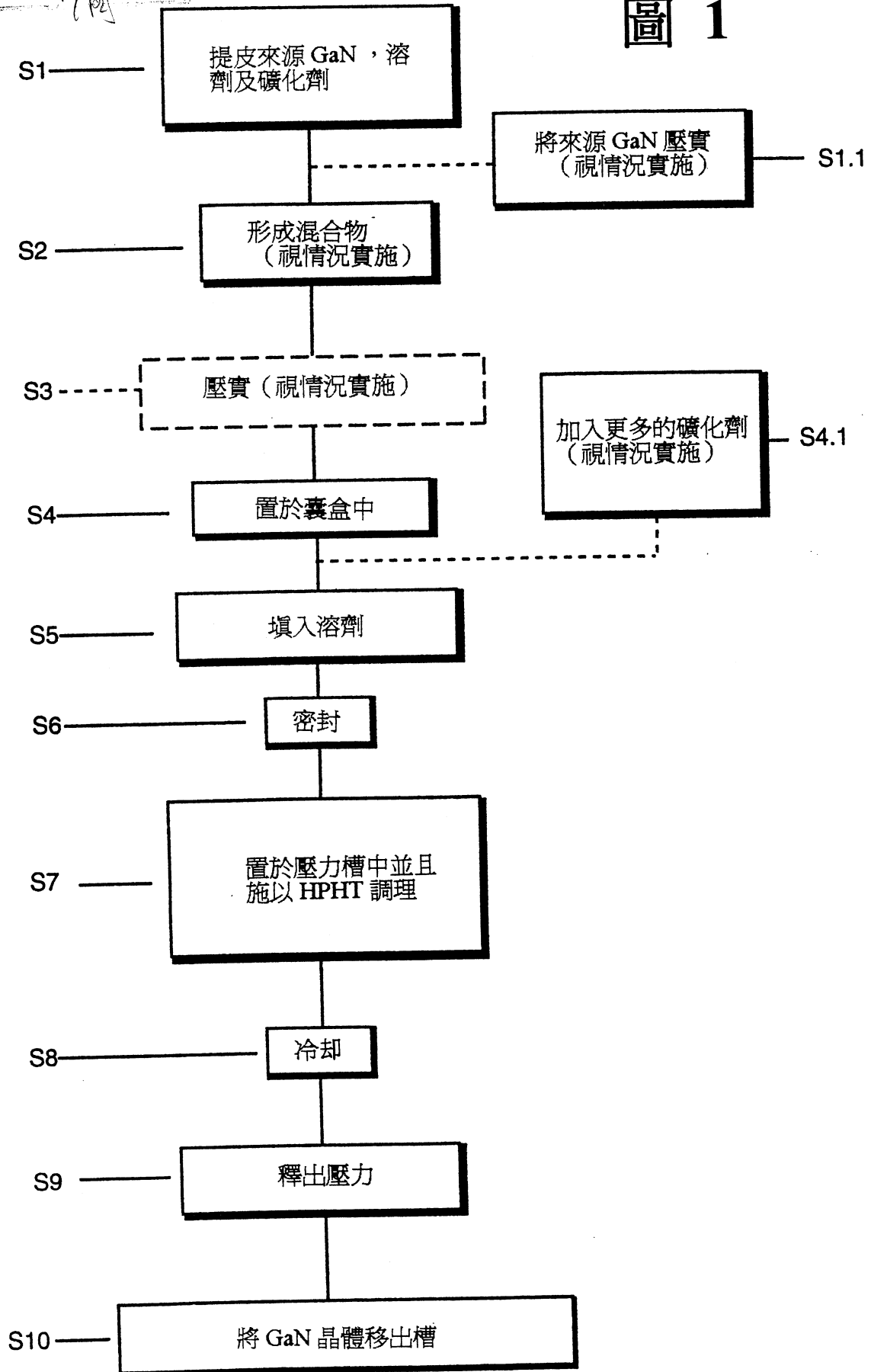
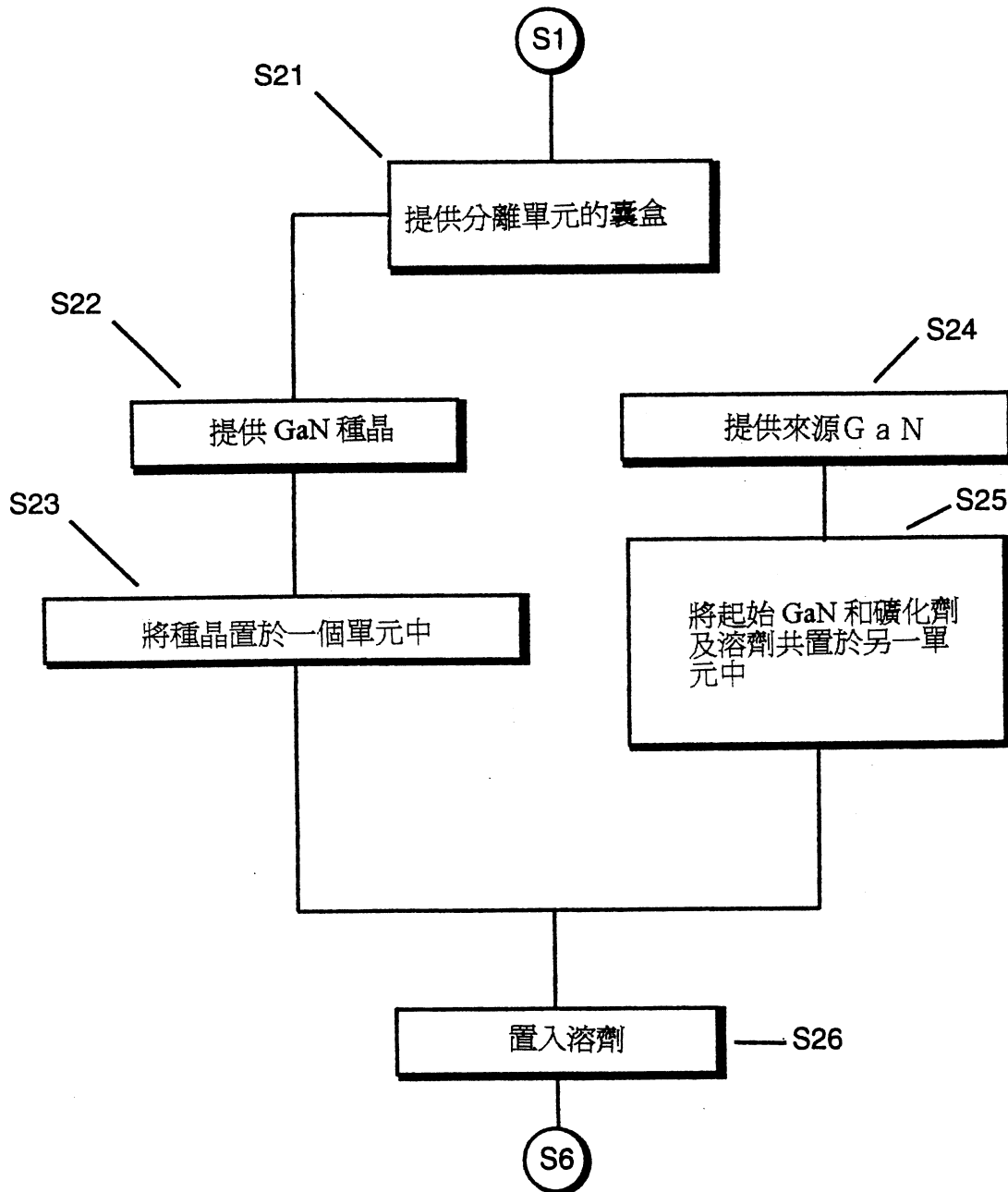


圖 2



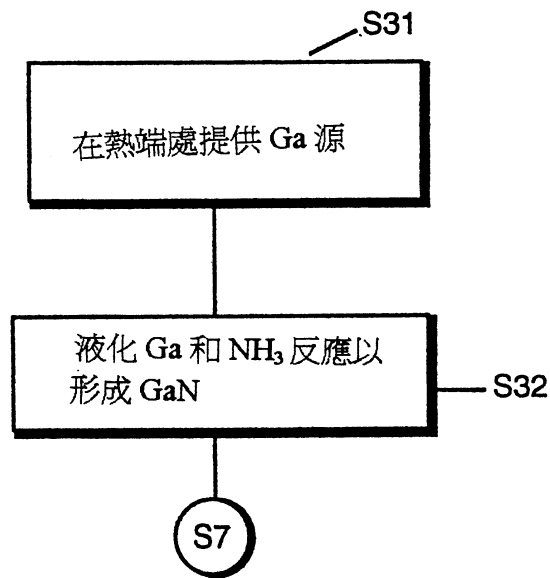
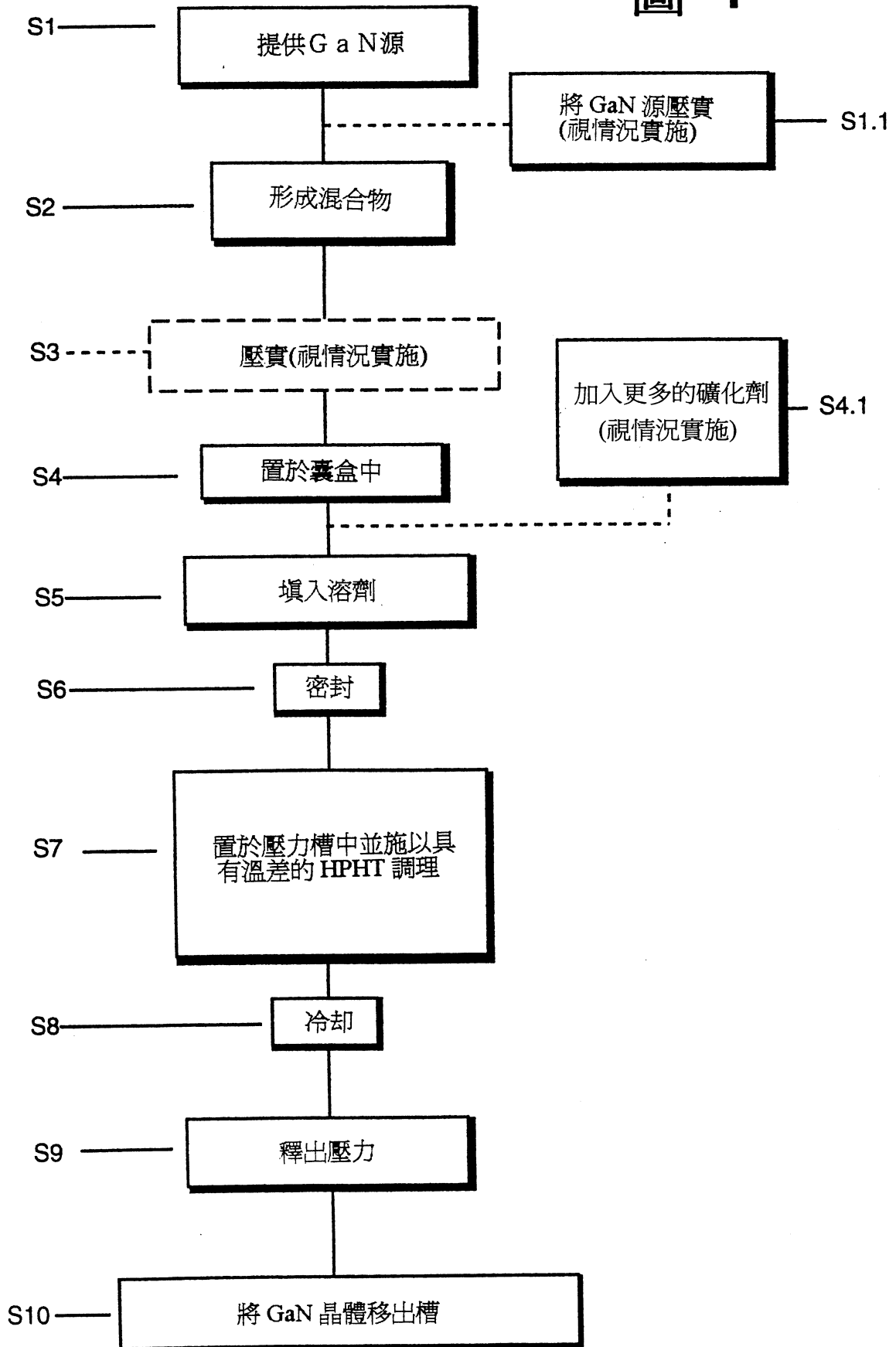


圖 3

圖 4



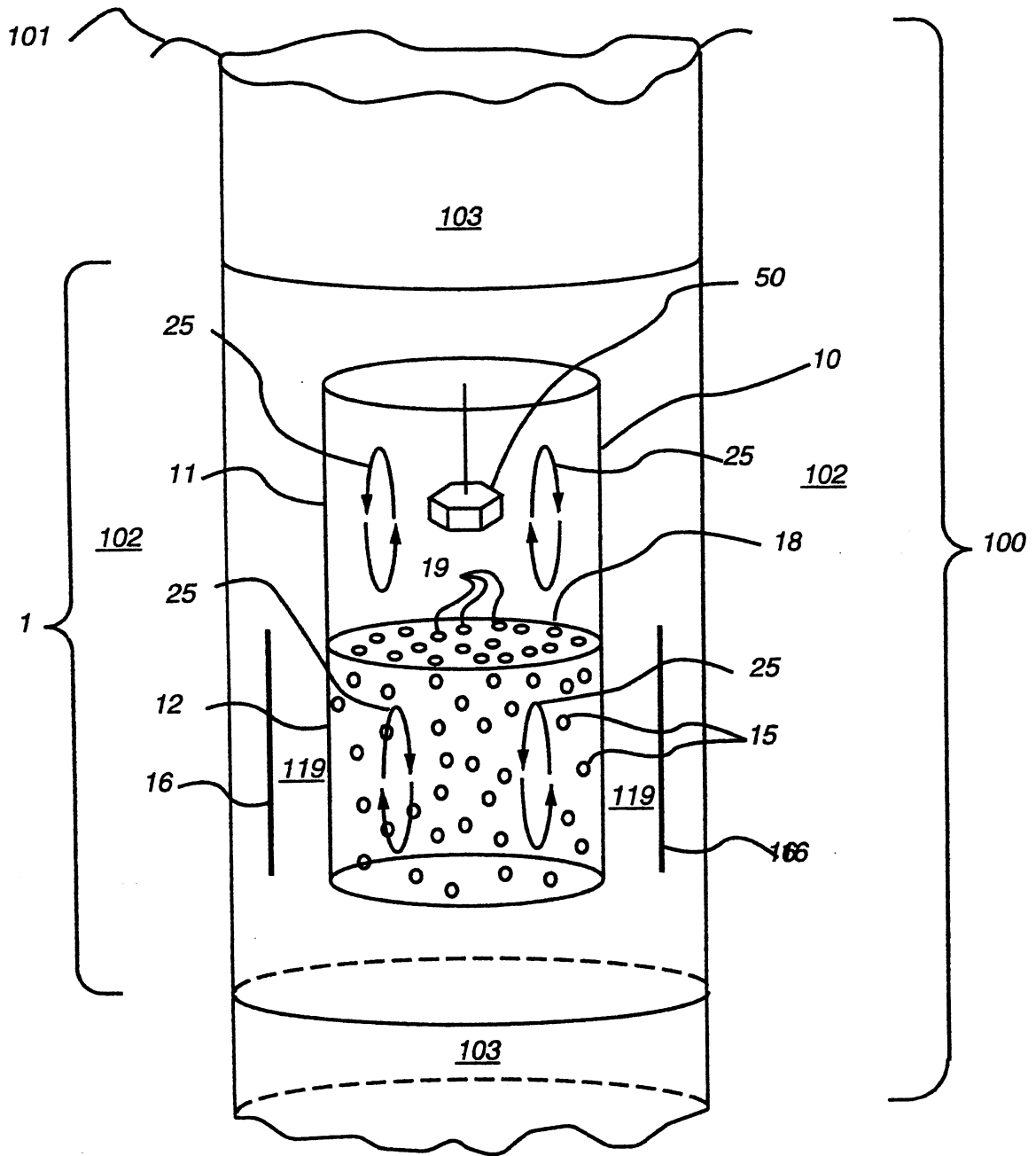


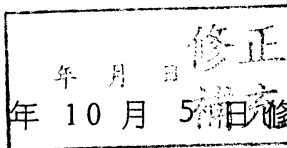
圖 5

## 六、申請專利範圍

附件 2A： 第 89120475 號 專利 申請 案

中文 申請 專利 範圍 替換 本

民國 95 年 10 月 5 日 修正



1 . 一種 形成 晶狀 氮化 鎵的 氮化 鎵成 長方 法， 其特 徵為 該方 法包 含：

提供 氮化 鎵源 ( 1 5 ) ， 此氮 化鎵 源包 括氮 化鎵 ；

提供 一或 多種 礦化 劑 ( 1 7 ) ， 其選 自鹼 金屬 及鹼 土金 屬氮 化物 ； 醯胺 ； 尿素 ； 鉍鹽 ； 鹵化 鹽、 硫化 鹽、 鋰鹽 ； 及硝 酸鹽 ； 及其 組合 物；

提供 溶劑 ( 1 7 ) ；

提供 囊盒 ( 1 0 ) ， 此囊 盒包 括第 一端 末單 元與 第二 端末 單元 ， 該第 一端 末單 元與 該第 二端 末單 元係 為相 對；

將氮 化鎵 源、 礦化 劑及 溶劑 置於 囊盒 中的 第一 端末 單元 中；

將囊 盒的 第一 端末 單元 密封 至該 第二 端末 單元 ；

將囊 盒置 於壓 力槽 ( 1 ) 中； 並且

將壓 力槽 施以 高壓 及高 溫 ( H P H T ) 調理 ， 其中 對囊 盒的 第一 端末 單元 施以 大於 5 千巴 的壓 力以 及大 於 5 5 0 ° C 的溫 度， 其中 在囊 盒的 第一 端末 單元 與第 二端 末單 元建 立壓 差， 且其 中第 一端 末單 元與 第二 端末 單元 的溫 差介 於約 5 ° C 至約 3 0 0 ° C 之間 ， 且實 施時 間足 以使 氮化 鎵源 溶解 並使 氮化 鎵源 在至 少一 個氮 化鎵 晶體 上沉 澱。

2 . 如申 請專 利範 圍第 1 項之 方法 ， 其中 ， 將壓 力槽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

施以高壓及高溫（H P H T）調理的步驟包含將壓力槽置於高壓及高溫（H P H T）系統（1 0 0）中。

3．如申請專利範圍第2項之方法，其中，該方法尚包含以下步驟：

令高壓及高溫（H P H T）系統冷卻；

將高壓及高溫（H P H T）系統中的壓力釋出；

並且

將氮化鎵晶體移出高壓及高溫（H P H T）系統。

4．如申請專利範圍第3項之方法，其中，將氮化鎵晶體移出高壓及高溫（H P H T）系統的步驟包含：

將氮化鎵晶體在水及無機酸的至少一者中施以洗滌。

5．如申請專利範圍第4項之方法，其中，無機酸係選自鹽酸（H C l）或硝酸（H N O<sub>3</sub>）。

6．如申請專利範圍第1項之方法，其中，該方法尚包含以下步驟：

形成包含氮化鎵源與礦化劑及溶劑中之至少一者的混合物，然後將混合物置於囊盒中。

7．如申請專利範圍第6項之方法，其中，該方法尚包含將混合物壓實的步驟。

8．如申請專利範圍第1項之方法，其中，該至少一個氮化鎵晶體包含氮化鎵晶體或氮化鎵台基中的至少一者。

9．如申請專利範圍第8項之方法，其中，氮化鎵晶體或氮化鎵台基的直徑在1吋至6吋的範圍內。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

編

## 六、申請專利範圍

1 0 . 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中，該氮化鎵晶體或氮化鎵台基中之至少一者的厚度在 0 . 0 2 吋至 1 2 吋的範圍內。

1 1 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，溶劑包含含氮溶劑或有機溶劑之一。

1 2 . 如申請專利範圍第 1 1 項之方法，其中，含氮溶劑包含氨（ $NH_3$ ）或胼中的至少一者，並且有機溶劑係選自甲基胺、蜜胺、或乙二胺。

1 3 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，將壓力槽施以實施時間足以使氮化鎵源溶解並將氮化鎵源沉澱成至少一個氮化鎵晶體的高壓及高溫（ $HPHT$ ）調理的步驟包含：

將壓力槽施以大於 5 千巴且最高約 8 0 千巴的壓力。

1 4 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，將壓力槽施以實施時間足以使氮化鎵源溶解並將氮化鎵源沉澱成至少一個氮化鎵晶體之高壓及高溫（ $HPHT$ ）調理的步驟包含：

將壓力槽施以大於 5 5 0 °C 至小於約 3 0 0 0 °C 的溫度。

1 5 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，鹼金屬及鹼土金屬氮化物係選自  $Li_3N$ 、 $Mg_3N_2$ 、或  $Ca_3N_2$ ；醯胺係選自  $LiNH_2$ 、 $NaNH_2$ 、或  $KNH_2$ ；銨鹽係選自  $NH_4F$  及  $NH_4Cl$ ；且鹵化鹽、硫化鹽、鋰鹽、及硝酸鹽係選自  $NaCl$ 、 $Li_2S$ 、及

## 六、申請專利範圍

K N O<sub>3</sub>。

1 6 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，礦化劑係溶解於溶劑中。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，提供氮化鎂源的步驟包含提供晶狀氮化鎂。

1 8 . 如申請專利範圍第 1 7 項之方法，其中，提供氮化鎂源的步驟包含提供氮化鎂種晶（5 0），氮化鎂種晶則包含保護膜，而保護膜可在壓力槽施以高壓及高溫（H P H T）調理之前防止氮化鎂的溶解，另 H P H T 調理的實施時間足以使氮化鎂源溶解並將氮化鎂源沉澱成氮化鎂晶體。

1 9 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，在壓力槽內建立溫差的步驟包含將熱源（1 6）及壓力槽置於鄰近處。

2 0 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，在壓力槽內建立溫差的步驟藉由將壓力槽中的氮化鎂源非對稱配置在壓力槽的較高溫度端；或是提供輔助加熱器以將壓力槽的一端加熱；或是提供熱源（1 6）以使壓力槽中的氮化鎂源產生熱差。

2 1 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，在壓力槽內建立溫差的步驟包含提供較弱的加熱元件予壓力槽中鄰近氮化鎂源的加熱器（1 6），由是較弱的加熱元件在壓力槽的內部產生較多的熱並使氮化鎂源升溫以建立溫差。

## 六、申請專利範圍

2 2 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，提供囊盒的步驟包含：

提供包含兩個配套末端單元（1 1，1 2）及該末端單元間之擋板結構（1 8）的囊盒，末端單元之一係適合置於熱源（1 6）的鄰近處。

2 3 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，將壓力槽施以實施時間足以使氮化鎵源溶解並將氮化鎵源沉澱成至少一個氮化鎵晶體的高壓及高溫（H P H T）調理步驟包含將壓力槽置於施加高壓調理的沖壓裝置（1 0 0）中。

2 4 . 如申請專利範圍第 2 3 項之方法，其中，將壓力槽置於沖壓裝置中的步驟包含將壓力槽置於包含施加高壓之沖模（1 0 2）及沖頭（1 0 3）之至少一者的沖壓裝置中。

2 5 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該方法尚包含以下步驟：

將氮化鎵源，包含氮化鎵與溶劑、氮化鎵與礦化劑之混合物，或者包含氮化鎵與溶劑及礦化劑之混合物中的至少一者壓實；

令高壓及高溫（H P H T）系統冷卻；

將高壓及高溫（H P H T）系統中的壓力釋出；

將氮化鎵晶體移出高壓及高溫（H P H T）系統；並

且

將氮化鎵晶體在水及無機酸的至少一者中施以洗滌。

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

26. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，囊盒包含銅囊盒或具有惰性金屬襯裡的銅囊盒中的一者，並且將氮化鎵源、礦化劑及溶劑置於囊盒中的步驟包含：

將囊盒（10）連接至負壓歧管；

將囊盒施以真空；

將囊盒驟冷至室溫以下的溫度；

令汽相溶劑進入歧管；

令汽相溶劑在囊盒中凝結。

27. 如申請專利範圍第26項之方法，其中，將囊盒密封的步驟包含：

利用至少一個囊盒區的封接關閉囊盒以使囊盒密封並關閉通至負壓歧管的閥。

28. 一種形成晶狀氮化鎵的氮化鎵成長方法，其特徵為該方法包含：

提供氮化鎵源（15），此氮化鎵源包括氮化鎵；

提供一或多種礦化劑（17），其選自鹼金屬及鹼土金屬氮化物；醯胺；尿素；鉍鹽；鹵化鹽、硫化鹽、鋰鹽、及硝酸鹽；及其組合物；

提供溶劑（17）；

提供囊盒（10），此囊盒包括第一末端單元與第二末端單元，該第一末端單元與該第二末端單元係為相對；

將氮化鎵源及礦化劑與溶劑中的至少一者施以結合以形成混合物；

將混合物壓實；

## 六、申請專利範圍

將混合物置於囊盒的第一末端單元中；

將礦化劑及溶劑（17）中的至少一者置於囊盒的第一末端單元中，以使囊盒中的混合物包含氮化鎵源、礦化劑及溶劑；

將囊盒的第一末端單元密封至該第二末端單元；

將囊盒置於壓力槽（1）中；並且

將壓力槽施以高壓及高溫（HPHT）調理，其中對囊盒的第一末端單元施以大於5千巴的壓力以及大於550℃的溫度，其中在囊盒的第一末端單元與第二末端單元建立壓差，且其中第一末端單元與第二末端單元的溫差介於約5℃至約300℃之間，且實施時間足以使氮化鎵源溶解並將氮化鎵源沉澱成至少一個氮化鎵晶體；

令高壓及高溫（HPHT）系統（100）冷卻；

將高壓及高溫（HPHT）系統中的壓力釋出；

將氮化鎵晶體移出高壓及高溫（HPHT）系統；並

且

將氮化鎵晶體在水及無機酸之至少一者中施以洗滌。

29. 一種形成晶狀氮化鎵的氮化鎵成長方法，其特徵為該方法包含：

提供包含兩個相對之末端單元（11，12）的囊盒

；

將來源氮化鎵種晶置於囊盒的一個末端單元中；

將氮化鎵源和礦化劑及溶劑中的至少一者置於囊盒的另一末端單元中，其中該氮化鎵源包括氮化鎵，該礦化劑

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

係選自鹼金屬及鹼土金屬氮化物；醯胺；尿素；銨鹽；鹵化鹽、硫化鹽、鋰鹽、及硝酸鹽；及其組合物；

將溶劑置於囊盒的各個端末單元中；

將囊盒施以高壓及高溫（H P H T）調理，其中對囊盒的第一端末單元施以大於5千巴的壓力以及大於550℃的溫度，其中在囊盒的第一端末單元與第二端末單元建立壓差，且其中第一端末單元與第二端末單元的溫差介於約5℃至約300℃之間，且實施時間足以使氮化鎵源溶解並使氮化鎵源在至少一個氮化鎵晶體上沉澱。

30. 如申請專利範圍第29項之方法，其中，該方法尚包含以下步驟：

令高壓及高溫（H P H T）系統冷卻；

將高壓及高溫（H P H T）系統中的壓力釋出；

將氮化鎵晶體移出高壓及高溫（H P H T）系統；並且

將氮化鎵晶體在水及無機酸之至少一者中施以洗滌。

31. 一種形成晶狀氮化鎵的氮化鎵成長方法，其特徵為該方法包含：

提供鎵源（15），其中鎵源包含液態或固態鎵中的至少一者；

提供包含兩個相對之第一與第二端末單元（11，12）的囊盒（10）；

將鎵源置於囊盒的第一端末單元中；

將鎵源與礦化劑及溶劑（17）中的至少一者共置以

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

## 六、申請專利範圍

形成混合物，其中該礦化劑係選自鹼金屬及鹼土金屬氮化物；醯胺；尿素；銨鹽；鹵化鹽、硫化鹽、鋰鹽、及硝酸鹽；及其組合物，且礦化劑及溶劑係以如下的方式與氮化鎵源共置：

將礦化劑及溶劑以個別的方式置於氮化鎵源處；或者

將溶劑及礦化劑以分離的方式置於氮化鎵源處；

將囊盒的第一末端單元施以大於 5 千巴且小於約 8 0 千巴的壓力以及大於 5 5 0 °C 且小於約 3 0 0 0 °C 的溫度，第一末端單元與第二末端單元的溫差介於約 5 °C 至約 3 0 0 °C 之間，且實施時間足以使液化鎵和氮在上述 H P H T 成長條件下反應以形成氮化鎵；並且

將囊盒施以高壓及高溫（H P H T）調理且實施時間足以使形成的氮化鎵溶解並將氮化鎵源沉澱成至少一個氮化鎵晶體。

3 2 . 如申請專利範圍第 3 1 項之方法，其中，該方法尚包含以下步驟：

令高壓及高溫（H P H T）系統冷卻；

將高壓及高溫（H P H T）系統中的壓力釋出；

將氮化鎵晶體移出高壓及高溫（H P H T）系統；並且

將氮化鎵晶體在水及無機酸之至少一者中施以洗滌。

3 3 . 一種形成晶狀氮化鎵的氮化鎵成長方法，其特徵為該方法包含：

提供氮化鎵源（1 5），此氮化鎵源包括氮化鎵；

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

## 六、申請專利範圍

提供一或多種礦化劑（17），其選自鹼金屬及鹼土金屬氮化物；醯胺；尿素；銨鹽；鹵化鹽、硫化鹽、鋰鹽、及硝酸鹽；及其組合物；

提供溶劑（17）；

提供囊盒（10），此囊盒包括第一末端單元與第二末端單元，該第一末端單元與該第二末端單元係為相對；

將氮化鎵源及礦化劑與溶劑中的至少一者施以結合以形成混合物；

將混合物置於囊盒的第一末端單元中；

將礦化劑及溶劑（17）中的至少一者置於囊盒的第一末端單元中以使囊盒中的混合物包含氮化鎵源、礦化劑及溶劑；

將囊盒的第一末端單元密封至該第二末端單元；

將囊盒置於壓力槽（1）中；並且

將壓力槽施以高壓及高溫（HPHT）調理，其中對囊盒的第一末端單元施以大於5千巴的壓力以及大於550℃的溫度，其中在囊盒的第一末端單元與第二末端單元建立壓差，且其中第一末端單元與第二末端單元的溫差介於約5℃至約300℃之間，且實施的時間足以使氮化鎵源溶解並將氮化鎵源沉澱成至少一個氮化鎵晶體；

令高壓及高溫（HPHT）系統（100）冷卻；

將高壓及高溫（HPHT）系統中的壓力釋出；

將氮化鎵晶體移出高壓及高溫（HPHT）系統；並

且

將氮化鎵晶體在水及無機酸之至少一者中施以洗滌。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂