

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C30B 9/00 (2006.01)

C30B 29/40 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380105621.6

[45] 授权公告日 2009年3月25日

[11] 授权公告号 CN 100472000C

[22] 申请日 2003.12.11

[21] 申请号 200380105621.6

[30] 优先权

[32] 2002.12.11 [33] PL [31] P-357697

[32] 2002.12.11 [33] PL [31] P-357698

[32] 2002.12.11 [33] PL [31] P-357699

[32] 2002.12.11 [33] PL [31] P-357700

[32] 2002.12.11 [33] PL [31] P-357701

[32] 2002.12.11 [33] PL [31] P-357702

[32] 2002.12.11 [33] PL [31] P-357703

[32] 2002.12.11 [33] PL [31] P-357705

[86] 国际申请 PCT/JP2003/015904 2003.12.11

[87] 国际公布 WO2004/053206 英 2004.6.24

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.10

[73] 专利权人 阿莫诺公司

地址 波兰华沙

共同专利权人 日亚化学工业株式会社

[72] 发明人 罗伯特·德维林斯基

罗曼·多拉津斯基

耶日·加尔钦斯基

莱谢克·西尔兹普托夫斯基

神原康雄

[56] 参考文献

US6177057B1 2001.1.23

FR2796657A 2001.1.26

审查员 刘冰

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

代理人 刘继富 顾晋伟

权利要求书3页 说明书32页 附图8页

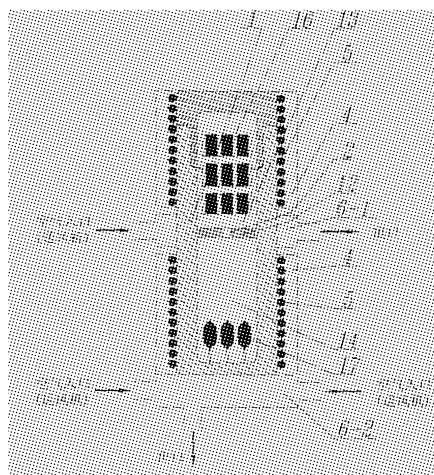
[54] 发明名称

块状单晶含镓氮化物制造方法

[57] 摘要

本发明提出一种用来得到块状单晶含镓氮化物、从所得的结晶去除杂质的方法及制造由块状单晶含镓氮化物构成的衬底的工艺。根据本发明，添加有矿化剂的超临界含氮溶剂中的含镓原料得到单晶含镓氮化物的工艺的特征在于原料为金属镓形式和矿化剂为 I 族元素和/或其混合物，和/或其化合物，尤其是包含氮和/或氢的化合物的形式，而含氮溶剂是矿化剂与氮的形式，在该工艺的每一步骤中有两个温度区域，将原料放在溶解区域，将至少一个单晶品种沉积在结晶区域，随后将溶剂转变成超临界状态，该工艺包括将原料从金属形式转变成多晶含镓氮化物的第一步骤，以及通过原料的逐渐溶解和在高于溶解原料的温度下在至少一个品种上选择性结晶含镓氮化物来结晶含镓氮化物的第二步骤，同时反应系统的所有重要成份(包括原料、晶

种与矿化剂)在整个工艺期间在系统内保持不变，从而得到块状单晶含镓氮化物。本发明还涉及所得结晶的后处理(切片、退火和清洗)。



1. 一种从含镓原料得到单晶含镓氮化物的工艺，其中所述含镓原料在包含添加有矿化剂的超临界含氮溶剂并具有两个区域的高压釜中，一个区域是所述含镓原料溶解于所述超临界含氮溶剂中的溶解区域，另一个区域是所述含镓氮化物从所述超临界含氮溶剂中结晶的结晶区域，其特征在于所述工艺在所述原料溶解和在高于所述原料溶解的温度下在至少一个单晶晶种上选择性结晶所述含镓氮化物以获得块状单晶含镓氮化物的步骤之前，包括将所述原料从金属形式转变成多晶含镓氮化物以提供所述含镓原料的步骤。
2. 根据权利要求1的从含镓原料得到单晶含镓氮化物的工艺，其中所述矿化剂是含有I族元素的化合物。
3. 根据权利要求2的从含镓原料得到单晶含镓氮化物的工艺，其中所述含有I族元素的矿化剂选自氢化物、氮化物、酰亚胺、酰胺-酰亚胺、氮化物和叠氮化物。
4. 根据权利要求3的工艺，其中所述I族元素的叠氮化物是 LiN_3 、 NaN_3 、 KN_3 、 CsN_3 或其混合物。
5. 根据权利要求1的工艺，其特征在于在第一步骤中抑制两区域间的对流与化学传递，并且降低超临界溶液对于可溶镓化合物的饱和度。
6. 根据权利要求1的工艺，其特征在于通过调节位于溶解区域的含金属镓的坩埚开口来获得超临界溶液对于可溶的镓化合物的饱和度的减少。
7. 根据权利要求1的工艺，其特征在于第一步骤开始时溶解区域的升温速率高于 $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ ，且随后保持第一步骤中溶解区域的温度高于 350°C 。
8. 根据权利要求7的工艺，其特征在于第一步骤开始时溶解区域的升温速率高于 $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ ，且随后保持第一步骤中溶解区域的温度高于 400°C 。
9. 根据权利要求1的工艺，其特征在于在第一步骤中，保持溶解区域的温度高于结晶区域的温度，并且在第二步骤中，将结晶区域的温度升至高于溶解区域的温度值。
10. 根据权利要求1的工艺，其特征在于在第二步骤开始时，结晶区域的升温速率使晶种能够有一定程度的溶解。
11. 一种在根据权利要求1的工艺中控制块状单晶含镓氮化物成长速率的工艺，其特征在于该工艺包括第一步骤为将原料从金属形式转变成多晶含镓氮化物，同时抑制对

流与化学传输；以及其后的第二步骤，其中控制原料溶解的条件与超临界溶液对于可溶的镓化合物的饱和度，且在引起对流之后，原料逐渐溶解并且在比溶解原料更高的温度下，在至少一个单晶晶种上进行氮化镓的选择性结晶，在原料已完全或部份耗尽的时候，得到块状单晶含镓氮化物。

12. 一种从利用根据权利要求1的工艺所得的块状单晶含镓氮化物形成衬底的工艺，其特征在于随后将由此获得的块状单晶含镓氮化物层切片和抛光。

13. 根据权利要求12的工艺，其特征在于结晶在晶种上的块状单晶含镓氮化物层的厚度超过1 mm。

14. 根据权利要求13的工艺，其特征在于结晶在晶种上的块状单晶含镓氮化物层的厚度超过3 mm。

15. 根据权利要求12的工艺，其特征在于通过从气相结晶的方法，在所得衬底上沉积保护层。

16. 根据权利要求15的工艺，其特征在于通过使用金属有机化学气相沉积或卤化物气相外延方法，在所得衬底上沉积保护层。

17. 根据权利要求12的工艺，其特征在于在所得衬底上沉积来自 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ，其中 $0 \leq x < 1$ ，的保护层。

18. 根据权利要求12的工艺，其特征在于以单一步骤或多重步骤进行退火工艺直到达到所需的杂质含量。

19. 根据权利要求18的工艺，其特征在于所述杂质为氢和/或氨或由结晶和/或退火工艺期间形成的杂质所形成的离子。

20. 一种从由根据权利要求1的工艺所得的块状单晶含镓氮化物中去除杂质的工艺，其特征在于所得的块状含镓氮化物层的单晶层的厚度超过1 mm，且随后将所述层切成晶片，将其

(a) 在超临界含氨溶剂、水或二氧化碳的环境中清洗或

(b) 在液态含氨溶剂、水或二氧化碳的环境中清洗或

(c) 经历气体氢、氮或氨的作用

至少从单晶氮化物中洗掉某些杂质。

21. 根据权利要求20的工艺，其特征在于所得的块状含镓氮化物层的单晶层的厚度

超过3 mm。

22. 根据权利要求20的工艺，其特征在于，通过

(a) 在超临界含氮溶剂、水或二氧化碳的环境中清洗或

(b) 在液态含氮溶剂、水或二氧化碳的环境中清洗

来去除杂质的工艺是由超声波应用所辅助的。

23. 根据权利要求20的工艺，其特征在于使用线锯来对块状单晶含镓氮化物切片。

24. 一种由超临界含氮溶剂中的含镓原料得到块状单晶含镓氮化物的工艺，其特征在于原料为金属镓或单晶含镓氮化物形式，并且含氮溶剂为氮形式，其添加有I族元素（IUPAC, 1989）和/或其混合物，和/或其化合物，尤其是包含氮和/或氢的化合物的形式的矿化剂，在所述工艺的每一步骤中有两个温度区域，并将原料放在溶解区域，将至少一个单晶晶种沉积在结晶区域，随后将溶剂转变成超临界状态，所述工艺包括在第一温度下将金属镓转变成溶液的第一步骤，和随后在单晶含镓氮化物形式的原料上选择性结晶氮化镓的第二步骤，和随后通过原料的逐渐溶解和在高于溶解原料的温度下在至少一个晶种上选择性结晶含镓氮化物来结晶氮化镓的第三步骤，同时反应系统的所有重要成份，包括原料、晶种与矿化剂，在整个工艺期间在系统内保持不变，从而得到块状单晶含镓氮化物。

块状单晶含镓氮化物制造方法

技术领域

本发明目的是通过从添加有矿化剂的超临界含氮溶剂结晶来从含镓原料得到块状单晶含镓氮化物的方法。在根据本发明的工艺中得到的产物中的杂质至少部份被去除并且该产物被用做，例如，用于制造光电器件的外延衬底。消除杂质和/或减少其在块状单晶含镓氮化物内含量的方法以及获得由块状单晶含镓氮化物制作的衬底也是本发明的目的。

背景技术

基于XIII族元素氮化物，如AlN、GaN的光电器件通常制造在不同于沉积氮化物层（所谓的异质外延）的蓝宝石或SiC衬底上。在最常用的金属有机化学气相沉积（MOCVD）法中，是从气相的氮与金属有机化合物实施GaN的沉积，而所得的生长速率使其不能提供块状层。应用缓冲层减少位错密度，但不大于约 $10^8/\text{cm}^2$ 。提出了另一方法来获得氮化镓块状单晶。其包含使用气相卤化物的外延沉积（卤化物气相外延-HVPE）["Optical patterning of GaN films", M.K. Kelly, O. Ambacher Appl. Phys. Lett. 69 (12) (1996)和 "Fabrication of thin-film InGaN light-emitting diode membranes", W.S. Wrong, T. Sands, Appl. Phys. Lett. 75 (10) (1999)]。该方法能够制备2英寸直径的GaN衬底。然而，其品质不足以用于激光二极管，因为位错密度仍旧为约 $10^7/\text{cm}^2$ - $10^9/\text{cm}^2$ 。最近，侧向外延成长（ELOG）方法已被用来减少位错密度。在该方法中，GaN首先生长在蓝宝石衬底上，接着将SiO₂层以条带或栅格的形式沉积在其上。结果，在所制备的衬底上，可以进行GaN的侧向成长，导致位错密度降至约 $10^7/\text{cm}^2$ 。氮化镓与其它XIII族（IUPAC, 1989）金属的块状晶体的生长极为困难。从熔融和升华结晶的标准方法是无法应用的，因为该氮化物分解成金属与N₂。

在HNP方法["Prospects for high-pressure crystal growth of III-V nitrides", S. Porowski, Inst. Phys. Conf. Series, 137, 369 (1998)]中，利用高压氮气来抑制该分解。在熔融的镓中，即在液相中进行晶体生长，导致产生约10 mm大小的GaN小板。氮在

镓中足够的溶解度需要约1500°C的温度和1500 MPa的压力。

在另一个已知方法中，提出用超临界氨来降低生长工艺期间的温度和压力。已特别指出，如果氨包含I族元素氮化物（ KNH_2 或 LiNH_2 ），则可以通过镓与氨的合成来获得氮化镓晶体。该工艺在最高550°C的温度和500 MPa的压力下，生成约5 μm 大小的晶体["AMMONO method of BN, AlN, and GaN synthesis and crystal growth", R.Dwiliński, Proc. EGW-3, Warsaw, June 22-24, 1998, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, <http://nsr.mij.mrs.org/3/25>]。

超临界氨的使用也使氮化镓可以从由GaN微晶组成的原料再结晶["Crystal Growth of gallium nitride in supercritical ammonia", J.W. Kolis, J. Cryst. Growth 222, 431-434 (2001)]。通过将氮化物（ KNH_2 ）和少量卤化物（KI）引入超临界氨中，使再结晶成为可能。在400°C和340 MPa压力下进行的工艺得到约0.5 mm大小的GaN晶体。然而，在超临界溶液中没有观察到化学传递过程，尤其是没有观察到在晶种上的生长。

用来制备含镓氮化物晶体的氨基金属方法最近已公开在WO 02/101120中。该方法允许在超临界含氨溶液中存在含I族元素化合物（本申请案全部根据1989年IUPAC协议的族号）的条件下生成结晶在至少一个结晶晶种上的单晶含镓氮化物。使用含镓氮化物作为生长所需晶体的原料。所得块状单晶含镓氮化物具有的表面位错密度低于用于该工艺的晶种的位错密度。该块状单晶具有足够大小和规则形状，这增强了该晶体的工业用途-尤其是-作为用于光电器件的外延衬底。所讨论方法的主要优点在于其已能使在所长成的GaN单晶层中的位错密度降低至低于 $10^6/\text{cm}^2$ 。而且，由该方法得到的块状氮化物单晶具有高电阻率（在GaN单晶的情况下，在几 $\Omega\cdot\text{cm}$ 的范围内）和高结晶品质，如来自（0002）平面的X射线摇摆曲线（rocking curve）的低FWHM值所示-对于Cu K α_1 光束小于60角秒（arcsec）。

用来在晶种上生长氮化镓晶体的氨热法（ammonothermal）被描述在法国专利申请FR 2 796 657 A中。鉴于公开在WO 02/101120中的实验和基于其上的经验，根据在该法国专利申请中的教导，既没能成功选择用于有效晶体生长的工艺温度分布，也没能有效防止晶种溶解在超临界溶剂中，而并没有进行深入研究。而且，公开在法国专利申请FR 2 796 657 A中的原料与晶种的配置是不利的。

光学半导体器件的寿命主要取决于光学有效层的结晶品质,尤其是取决于表面位错密度。在GaN基激光二极管的例子中,最好将GaN衬底层中的位错密度降至低于 $10^6/\text{cm}^2$,并且这在至今所使用的方法中是极为困难的。

工业制造光电器件需要使用具有超过 1cm^2 表面积的含镓氮化物形式的标准模板。由于对用来沉积外延半导体层的衬底的品质与纯度要求很高,通过应用迄今所用的方法来获得该模板相对昂贵与费时。

发明内容

因此,本发明的主要目的是发展一种获得块状单晶含镓氮化物的新方法,其没有迄今所用方法中存在的任何限制。通过根据本发明的工艺的开发达到该目的,其中适当选择原料与矿化剂以及优化工艺过程。而且,本发明涵盖由根据本发明方法得到的块状单晶含镓氮化物的后处理,直至考虑消除杂质和从所述单晶制造衬底。

1. 本发明提供了一种从含镓原料得到单晶含镓氮化物的工艺,其中所述含镓原料在包含添加有矿化剂的超临界含氮溶剂并具有两个区域的高压釜中,一个区域是所述含镓原料溶解于所述超临界含氮溶剂中的溶解区域,另一个区域是所述含镓氮化物从所述超临界含氮溶剂中结晶的结晶区域,其特征在于所述工艺在所述原料溶解和在高于所述原料溶解的温度下在至少一个单晶晶种上选择性结晶所述含镓氮化物以获得块状单晶含镓氮化物的步骤之前,包括将所述原料从金属形式转变成多晶含镓氮化物以提供所述含镓原料的步骤。
2. 根据项1的从含镓原料得到单晶含镓氮化物的工艺,其中所述矿化剂是含有I族元素的化合物。
3. 根据项2的从含镓原料得到单晶含镓氮化物的工艺,其中所述含有I族元素的矿化剂选自氢化物、氮化物、酰亚胺、酰胺-酰亚胺、氮化物和叠氮化物。
4. 根据项3的工艺,其中所述I族元素的叠氮化物是 LiN_3 、 NaN_3 、 KN_3 、 CsN_3 或其混合物。
5. 根据项1的工艺,其特征在于在第一步骤中抑制两区域间的对流与化学传递,并且降低超临界溶液对于可溶镓化合物的饱和度。
6. 根据项1的工艺,其特征在于通过调节位于溶解区域的含金属镓的坩埚开口来获得超临界溶液对于可溶的镓化合物的饱和度的减少。
7. 根据项1的工艺,其特征在于第一步骤开始时溶解区域的升温速率高于 $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$,且随后保持第一步骤中溶解区域的温度高于 350°C 。

8. 根据项7的工艺,其特征在于第一步骤开始时溶解区域的升温速率高于 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$,且随后保持第一步骤中溶解区域的温度高于 400°C 。
9. 根据项1的工艺,其特征在于在第一步骤中,保持溶解区域的温度高于结晶区域的温度,并且在第二步骤中,将结晶区域的温度升至高于溶解区域的温度值。
10. 根据项1的工艺,其特征在于在第二步骤开始时,结晶区域的升温速率使晶种能够有一定程度的溶解。
11. 一种在根据项1的工艺中控制块状单晶含镓氮化物成长速率的工艺,其特征在于该工艺包括第一步骤为将原料从金属形式转变成多晶含镓氮化物,同时抑制对流与化学传输;以及其后的第二步骤,其中控制原料溶解的条件与超临界溶液对于可溶的镓化合物的饱和度,且在引起对流之后,原料逐渐溶解并且在比溶解原料更高的温度下,在至少一个单晶晶种上进行氮化镓的选择性结晶,在原料已完全或部份耗尽的时候,得到块状单晶含镓氮化物。
12. 一种从利用根据项1的方法所得的块状单晶含镓氮化物形成衬底的工艺,其特征在于随后将由此获得的块状单晶含镓氮化物层切片和抛光。
13. 根据项12的工艺,其特征在于结晶在晶种上的块状单晶含镓氮化物层的厚度超过1 mm。
14. 根据项13的工艺,其特征在于结晶在晶种上的块状单晶含镓氮化物层的厚度超过3 mm。
15. 根据项12的工艺,其特征在于通过从气相结晶的方法,在所得衬底上沉积保护层。
16. 根据项15的工艺,其特征在于通过使用MOCVD或HVPE方法,在所得衬底上沉积保护层。
17. 根据项12的工艺,其特征在于在所得衬底上沉积来自 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$,其中 $0 \leq x < 1$,的保护层。
18. 根据项12的工艺,其特征在于以单步骤或多重步骤进行退火工艺直到达到所需的杂质含量。
19. 根据项18的工艺,其特征在于所述杂质为氢和/或氨或由结晶和/或退火工艺期间形成的杂质所形成的离子。
20. 一种从由根据项1的方法所得的块状单晶含镓氮化物中去除杂质的工艺,其特征在于所得的块状含镓氮化物层的单晶层的厚度超过1 mm,且随后将所述层切成晶片,将其

- (a) 在超临界含氮溶剂、水或二氧化碳的环境中清洗或
- (b) 在液态含氮溶剂、水或二氧化碳的环境中清洗或
- (c) 经历气体氢、氮或氨的作用

至少从单晶氮化物中洗掉某些杂质。

21. 根据项20的工艺，其特征在于所得的块状含镓氮化物层的单晶层的厚度超过3 mm。

22. 根据项20的工艺，其特征在于，通过

- (a) 在超临界含氮溶剂、水或二氧化碳的环境中清洗或
- (c) 在液态含氮溶剂、水或二氧化碳的环境中清洗

来去除杂质的工艺是由超声波应用所辅助的。

23. 根据项20的工艺，其特征在于使用线锯来对块状单晶含镓氮化物切片。

24. 一种由超临界含氮溶剂中的含镓原料得到块状单晶含镓氮化物的工艺，其特征在于原料为金属镓或单晶含镓氮化物形式，并且含氮溶剂为氨形式，其添加有I族元素（IUPAC, 1989）和/或其混合物，和/或其化合物，尤其是包含氮和/或氢的化合物的形式的矿化剂，在所述工艺的每一步骤中有两个温度区域，并将原料放在溶解区域，将至少一个单晶晶种沉积在结晶区域，随后将溶剂转变成超临界状态，所述工艺包括在第一温度下将金属镓转变成溶液的第一步骤，和随后在单晶含镓氮化物形式的原料上选择性结晶氮化镓的第二步骤，和随后通过原料的逐渐溶解和在高于溶解原料的温度下在至少一个晶种上选择性结晶含镓氮化物来结晶氮化镓的第三步骤，同时反应系统的所有重要成份，包括原料、晶种与矿化剂，在整个工艺期间在系统内保持不变，从而得到块状单晶含镓氮化物。

用来从添加有矿化剂的超临界含氮溶剂中的含镓原料得到单晶含镓氮化物的工艺的特征在于原料是金属镓形式和矿化剂是I族元素和/或其混合物，和/或其化合物，尤其是含有氮和/或氢的混合物和/或化合物形式，而含氮溶剂是矿化剂和氨的形式，在该工艺的每一步骤中存在两个温度区域，并且将原料放于溶解区域，并且将至少一个单晶晶种沉积在结晶区域中，在将溶剂转变成超临界状态之后，所述工艺包括将原料从金属形式转变成多晶含镓氮化物的第一步骤；和通过原料的逐渐溶解和在比溶解原料更高的温度下在至少一个单晶晶种上选择性结晶含镓氮化物来结晶含镓氮化物的第二步骤，而反应系统的所有重要组分（包括原料、晶种与矿化剂）在整个工艺中在系统内保持不变，从而获得块状单晶含镓氮化物。

可以在密闭系统中实施根据本发明的工艺。

可替代地，在根据本发明的工艺中该反应体系中的气体组分可以在该工艺的第一步骤后被调换。

优选的是，在根据本发明的工艺中，含镓氮化物具有通式 $Al_xGa_{1-x}N$ ，其中 $0 \leq x < 1$ 。

优选的是，将氢化物、氮化物、酰亚胺、酰胺-酰亚胺、氮化物、叠氮化物或其混合物用作包括氮和/或氢的I族元素的化合物。

在根据本发明的工艺中，所制成的含氮溶剂可以包含I族元素的离子，优选钠和

(a) 其它I族元素的离子或

(b) II族元素的离子，优选钙或镁或

(c) 含有引起超临界溶剂的氨基金属特性减弱的无氧物质的一种或多种物质或

(d) II族元素的离子，优选钙或镁和含有引起超临界溶剂的氨基金属特性减弱的无氧物种的一种或多种物质。

优选的是，在根据本发明的工艺中，矿化剂是I族元素的叠氮化物形式。

优选的是，所述I族元素的叠氮化物是 LiN_3 、 NaN_3 、 KN_3 、 CsN_3 或其混合物。

优选的是，引入的I族元素的叠氮化物对氨的摩尔比范围为1:200-1:2。

在根据本发明的工艺中，溶解区域在结晶区域的上方。

根据本发明，两区域间的对流和化学迁移在第一步骤中被抑制，并且减少超临界溶液对于可溶解的镓化合物的饱和度。

通过调节位于溶解区域的含有金属镓的坩埚来降低超临界溶液对于可溶解的镓化合物的饱和度。

根据本发明，在溶解区域的升温速率在第一步骤之初高于 $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ ，然后保持第一步骤中的溶解区域的温度高于 350°C ，优选高于 400°C 。

在第一步骤中的结晶区域所保持的温度导致晶种不溶解或溶解程度可忽略。

在根据本发明的工艺中，在第一步骤中保持溶解区域的温度高于结晶区域的温度，并且在第二步骤中将结晶区域的温度升高至高于溶解区域的温度值。

优选的是，在根据本发明的工艺中，第一步骤中的结晶区域的温度不高于 500°C ，优选不高于 400°C ，最优选不高于 300°C 。

优选的是，根据本发明，在第二步骤之初区域间的温度梯度是反向的并且通过对流在区域间发生质量传递。

在根据本发明的工艺中，第二步骤之初结晶区域的升温速率可以使晶种获得一定的溶解。

在第二步骤之初结晶区域的升温速率高于 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，且在结晶区域中获得超临界溶剂对可溶解形式的镓过饱和之后，结晶区域的温度维持在固定水平。

在根据本发明的工艺中，第二步骤可开始于第一步骤尚未完成之时。

根据本发明，在第二步骤中保持溶解区域的温度低于结晶区域的温度。

优选的是，第二步骤中的结晶区域的温度不低于 350°C ，优选不低于 400°C ，最优选为 500°C - 550°C 。

根据本发明的工艺具有以下特征：

- 将矿化剂引入高压釜中，接着将金属镓形式的原料置于高压釜的溶解区域，将至少一种晶种安装在高压釜的结晶区域，随后将高压釜充满氨；

- 接着，在第一步骤中，发生溶剂转变成超临界状态，而为了获得金属镓与超临界溶剂间的至少部分反应，通过逐渐及选择性增加溶解区域的温度来保持两区域温度的不同，同时保持结晶区域的温度以使其中晶种发生可忽略程度的溶解；

- 接着，升高溶解区域温度值直至得到多晶形式的含镓氮化物，并且保持结晶区域的温度以使其中晶种以可忽略的速率溶解；

- 在溶解区域中至少部分得到多晶含镓氮化物后，将结晶区域的平均温度升高至高于溶解区域平均温度的值，引发通过对流的化学传递和并在晶种上进行含镓氮化物的再结晶。

在根据本发明的工艺中控制块状单晶含镓氮化物的生长速率的工艺特征在于该工艺包括将原料从金属镓形式转变成多晶含镓氮化物的第一步骤，同时抑制对流与化学传递，以及随后的第二步骤，其中控制原料的溶解条件和超临界溶液对于可溶解镓化合物的饱和度，并且在引起对流之后，原料逐渐溶解并在高于溶解原料的温度下在至少一个单晶晶种上进行氮化镓的选择性结晶，在原料完全或部份耗尽时，得到块状单晶含镓氮化物。

优选的是，取决于工艺的压力和温度，通过选择来自I族元素，包括Li、Na、K

及其混合物和化合物，尤其是含有氮和/或氢的化合物的矿化剂来控制第二步骤中原料的溶解速率。

根据本工艺的设定条件使用优选的矿化剂对氮的摩尔比。

优选的是，在根据本发明的工艺中，通过调节溶解区域中含多晶含镓氮化物的坩埚的开口程度来控制第二步骤中原料的溶解速率。

根据本发明，通过降低溶解区域的温度来增加第二步骤中原料的溶解度。

通过区域间的温度差或通过控制区域间彼此的位置来控制对流。

优选的是，通过控制分隔所述两个区域的挡板或多个挡板的开口来控制第二步骤中的对流。

在根据本发明的工艺中，通过增加结晶区域的温度来增加第二步骤中结晶区域的超临界溶液中可溶解含镓化合物的浓度，直至达到相对于氮化镓的最小的过饱和度。

根据本发明，通过增加结晶区域的温度来增加结晶区域中相对于氮化镓的超临界溶液的过饱和度。

由根据本发明的方法所得的从块状单晶含镓氮化物形成衬底的工艺的特征在于随后将所得的块状单晶含镓氮化物层切片和抛光。

根据本发明，结晶在晶种上的块状单晶含镓氮化物层具有超过1 mm的厚度，优选超过3 mm。

在根据本发明的工艺中，通过从气相的结晶方法，优选使用MOCVD或HVPE方法，将保护层沉积在所得的衬底上。

优选的是，所述保护层具有 $Al_xGa_{1-x}N$ 的形式，其中 $0 \leq x < 1$ 。

由根据本发明的方法得到的用来减少块状单晶含镓氮化物中杂质含量的工艺的特征在于所得的块状单晶含镓氮化物在惰性气体气氛中，其中可加入氧，于约600-1050°C温度下经历退火，因而制造出具有比退火前更高的结晶品质的材料。

在根据本发明工艺中，将氮和/或氢用做惰性气体。

根据本发明，在加入10-30体积%氧的惰性气体气氛中进行退火。

以单一步骤或多个步骤进行退火直至达到所需的杂质含量（如从结晶和/或退火工艺期间形成的杂质所形成的氢和/或氮或离子）。

由根据本发明的方法得到的用来减少块状单晶含镓氮化物中杂质含量的工艺的

特征在于所获得的块状单晶含镓氮化物层具有超过1 mm的厚度，优选超过3 mm，且随后该层被切割成晶片，其是

- (a) 在超临界含氮溶剂、水或二氧化碳的环境中清洗或
- (b) 在液态含氮溶剂、水或二氧化碳的环境中清洗或
- (c) 经受气态氢、氮或氨的作用

从氮化物单晶洗掉至少某些杂质。

优选的是，通过

- (a) 在超临界含氮溶剂、水或二氧化碳的环境中清洗或
- (b) 在液态含氮溶剂、水或二氧化碳的环境中清洗

来去除杂质的工艺是应用超声波辅助的。

优选的是，通过暴露于电子束中来辅助用来在气态氢、氮或氨中去除杂质的工艺。

优选的是，使用线锯来将块状单晶含镓氮化物切片。优选的是，消除应力退火先于切片并且切片所得的晶片也可任选经历消除应力退火。

根据本发明，所制成的含氮溶剂包含至少I族元素的离子和受体离子（II族与IV族）并且所得的块状单晶含镓氮化物在不含氢但含氧的气氛中退火。

优选的是，将如镁（Mg）、锌（Zn）或镉（Cd）的元素用做受体。

从超临界含氮溶剂中的含镓原料得到块状单晶含镓氮化物的工艺的特征在于所述原料是金属镓或含镓氮化物的形式，并且该含氮溶剂为氨中加有I族元素和/或其混合物，和/或其化合物，尤其是包含氮和/或氢的化合物形式的矿化剂的形式，在该工艺的每一步骤中有两个温度区域，并将原料置于溶解区域且将至少一个单晶晶种沉积在结晶区域，随后将溶剂转变成超临界状态，该工艺包括在第一温度下将金属镓转变成溶液的第一步骤，和随后以单晶含镓氮化物形式在原料上选择性结晶氮化镓的第二步骤，以及随后通过逐渐溶解原料和在高于溶解原料温度的温度下在至少一种晶种上选择性结晶含镓氮化物来结晶氮化镓的第三步骤，而反应体系的所有重要组分（包括原料、晶种与矿化剂）经过整个工艺在体系内保持不变，且因此得到块状单晶含镓氮化物。

前述工艺可以在密闭系统内实施。

可替代地，在根据本发明地的前述工艺中，反应体系中的气体组分可以在工艺的

第一步骤后被调换。

具有以上特征的获得块状单晶含镓氮化物的工艺确保可以在单一工艺中得到单晶含镓氮化物，其体积足够得到更多用于极低位错密度和整体均匀性质的外延的衬底，该工艺可以使衬底标准化。作为根据本发明的切片工艺的结果，可以从块状单晶含镓氮化物厚层得到多个用来外延的衬底，其均具有类似性质与均一的参数。而且，根据本发明，通过在经切片和抛光的用来外延的衬底上沉积保护层，优选通过从气相结晶方法，来防止杂质从衬底可能渗入后来沉积在衬底上的外延层的威胁。在用线锯将单晶层切割成晶片后，将该晶片再次引入超临界含氮溶剂、水或二氧化碳的环境中以去除杂质，这样从而确保其可用做外延用衬底。

同时，在根据本发明工艺中，有关原料的纯度与可用性的限制被大大减低。根据本发明，可用金属镓做起始原料来得到块状单晶含镓氮化物，而与HVPE GaN比较，高纯度金属镓相对便宜且容易得到。

由于在根据本发明的工艺中使用改性矿化剂，因而得到含镓氮化物晶体的高生长速率，而且，由于选择I族元素，因而工艺参数得到进一步改善。而且，使用具有受体的I族元素，接着通过退火工艺，活化了块状单晶含镓氮化物中的受体且因而使所得的块状单晶含镓氮化物能够具有改进的电性质，优选p-型掺杂。

由根据本发明的方法得到的最佳衬底具有接近 $10^4/\text{cm}^2$ 的表面位错密度同时来自(0002)平面的X射线摇摆曲线的半宽度低于60角秒(对于Cu $K\alpha_1$)。

所进行的实验表明由根据本发明的方法得到的最佳块状单晶含镓氮化物具有接近 $10^4/\text{cm}^2$ 的表面位错密度同时来自(0002)平面的X射线摇摆曲线的半宽度低于60角秒(对于Cu $K\alpha_1$)，这保证了用其制造的光学半导体器件的合适的品质和耐久度。

附图说明

本发明的目的说明于附图中，其中

图1是高压釜和用于本发明的炉组的截面图，

图2示出用来根据本发明获得块状单晶含镓氮化物的设备的透视图，

图3示出在 $T=400^\circ\text{C}$ 及 $T=500^\circ\text{C}$ 的温度下，含氮化钾(KNH_2 : $\text{NH}_3=0.07$)的超临界氨中GaN的溶解度对压力的依赖性，

图4示出在根据本发明的工艺的优选实施方案（实施例I）中温度的瞬时改变，
图5示出在根据本发明的工艺的另一优选实施方案（实施例III）中温度的瞬时改变，
图6示出实施例IV中高压釜内温度随时间的变化，
图7示出实施例V及VI中高压釜内温度随时间的变化，
图8示出实施例VII中高压釜内温度随时间的变化，
图9表示实施例VIII中高压釜内温度随时间的变化，
图10表示实施例IX中高压釜内温度随时间的变化，
图11表示实施例X-XII中高压釜内温度随时间的变化，
图12表示实施例XIII中高压釜内温度随时间的变化，以及
图13表示实施例XV中高压釜内及时的温度改变。

具体实施方式

在本发明中，通过在含一种或多种氨基金属特性的矿化剂的超临界溶剂中的化学传递来获得单晶含镓氮化物的生长。因此，这是从氨基金属特性溶液中结晶的技术。本文所用任何术语均应根据以下定义来理解。

XIII族元素氮化物指单独或任意组合的XIII族元素，即铝、镓及铟的氮化物。含镓氮化物是最优选的氮化物。

含镓氮化物指镓和任意其它XIII族元素的氮化物。其包括，但不仅限于二元化合物-GaN，三元化合物-AlGa_nN、InGa_nN或四元化合物AlInGa_nN，优选包含无论如何皆高于掺杂物含量水平的主要部份的镓。相对于镓的其它元素的组成可在其结构中改进直至其不抵触氨基金属结晶技术的特性。（所述通式仅试图给出氮化物的成分。其并不打算指出其相对量。）

块状单晶含镓氮化物指由含镓氮化物制成的单晶—尤其是用作外延衬底，其将被用来制造各种光电子器件，如可由诸如MOCVD和HVPE方法的外延方法形成的LED或LD，其中所述单晶的厚度优选至少1mm，更优选至少3mm。

C-、A-或M-平面指六方的XIII族元素氮化物晶体的C-、A-、M-平面的表面。

含镓氮化物的前体是包含至少镓的物质或混合物，其也可以包含I族元素、XIII

族元素、氮和/或氢，以及金属镓、其合金或金属化合物、氢化物、酰胺、酰亚胺、氨基酰亚胺和叠氮化物，其可以在如下所定义的超临界含氮溶剂中形成镓化合物。

含镓原料是含镓氮化物或其前体。原料的形式可以是：由任意方法得到的GaN，例如，熔融方法、HNP方法、HVPE方法，或由超临界含氮溶剂中的化学反应所导致的从金属镓原位得到的多晶GaN。

超临界含氮溶剂是至少由用来溶解含镓原料的氮组成的超临界溶剂，其含有一种或多种类型的I族元素离子。该超临界含氮溶剂也可以含有氮的衍生物和/或其混合物，尤其是胂。

矿化剂是传递一种或多种类型的I族元素离子到超临界含氮溶剂，支持含镓氮化物溶解的物质。

含有引起超临界溶液的氮基金属特性减弱的不含氧物种的物质选自：

a) $A_m B_n$ 化合物，其中A指 H^+ 和/或金属，优选为I族元素、 NH_4^+ 、Si、S、P，而B指卤素、S、P，且n与m指对应的不小于1的化学计量系数和/或

b) 物种如：

- S_4N_4 , S_2N_2 , SN , S_4N_2 , $S_{11}N_2$, P_3N_5 , P_4N_6 , PN ,
- PN_2^- , PN_3^{4-} , PN_4^{7-} , PN^- , PN^{2-} ,
- $PNCl_2$, $P(NH)_2NH_2$, P_4S_{10} , $NP(SNH_4)_2$, $NPSNH_4SH$, $NP(SH)_2$, PNS ,

植入含镓氮化物的结晶晶格的硫或硅物种用作给体；镁、锌或镉是受体；在结晶的氮化镓晶格中的掺杂物如锰或铬提供其具有磁性；而磷原子相对于氮原子是等电子的，因此其使能隙比在纯含镓氮化物中要窄。所述物种不仅引起超临界溶剂的氮基金属特性减弱，而且还改变含镓氮化物的光、电及磁性质。

含镓原料的溶解是通过原料形成的可溶于超临界溶剂的镓化合物，例如镓配合物的可逆或不可逆的过程。镓配合物是化学配合物，其中处于中心的镓原子被 NH_3^- 类型配位基或其衍生物，如 NH_2^- 、 NH^{2-} 所包围。

超临界含氮溶液指在超临界含氮溶剂中溶解含镓原料所得的溶液。

溶解度：我们的经验指出在足够高温及压力下含镓氮化物的固体与超临界溶液之间可达到平衡。因此，含镓氮化物的溶解度可以被定义为在上述含镓氮化物的溶解过程中所得的可溶镓化合物的平衡浓度。在该过程中，平衡浓度，亦即溶解度，可以

通过改变溶剂的组成、温度和/或压力来控制。

溶解度的负温度系数(负TCR)指如果所有其它参数保持恒定,各化合物的溶解度是温度的单调递减函数。相似地,溶解度的正压力系数(正PCS)指,如果所有其它参数保持恒定,溶解度是压力的单调递增函数。在我们的研究中已显示在超临界含氮溶剂中的含镓氮化物的溶解度在至少 300°C-550°C的温度范围和 100-550 MPa压力下具有负温度系数和正压力系数。这意味着例如在高压釜中溶解原料并于温度 400°C下保持几天后,(亦即,溶解步骤后),如果高压釜中的温度升至 500°C并保持 200 MPa的恒定压力就可以得到氮化镓的再结晶(结晶步骤)。可替代地,在保持 350 MPa数天下于高压釜中加压溶解之后(即,溶解步骤后),可以通过降低压力至 200 MPa同时保持 500°C的恒定温度来得到氮化镓的再结晶(结晶步骤)。

过饱和:如果在超临界含氮溶剂中可溶镓化合物的浓度高于在特定物理化学条件下的含镓氮化物的溶解度,那么对于在该条件下的含镓氮化物的超临界含氮溶液的过饱和可以定义为实际浓度与溶解度之间的差。当在密闭系统中溶解含镓氮化物时,例如通过提高温度或降低压力可得到过饱和状态。

在超临界含氮溶液中含镓氮化物的化学传递是包括含镓原料在超临界溶液中溶解、通过超临界溶液转移可溶的镓化合物、以及含镓氮化物从过饱和超临界溶液中结晶的连续过程。通常,化学传递可由溶解的原料与结晶产物之间的温度差、压力差、浓度差或其它化学或物理的差异所引起。由于根据本发明的工艺,导致可以由于在温差的条件下的化学转移得到块状单晶含镓氮化物,但需要在结晶区域维持比在溶解区域更高的温度。根据本发明,化学转移优选由对流引起。

如上所述,晶种对于在根据本发明的工艺中得到所需的块状含镓氮化物单晶非常重要。鉴于晶种的品质对于由根据本发明的工艺得到的块状含镓氮化物单晶的结晶质量至关重要的事实,工艺所选用的晶种应该具有尽可能高的品质。也可以使用具有改性表面的各种结构或晶片。例如配置在主衬底上并且易于结晶氮化物的侧向过度生长的具有许多彼此适当间隔的表面的结构可被用做晶种。而且,可以使用具有均相外延表面、呈现n型导电性(例如, Si掺杂)的晶种。该晶种可以使用气相生长含镓氮化物晶体的工艺来制造,如HVPE或MOCVD亦或MBE。在 10^{16} 至 $10^{21}/\text{cm}^3$ 水平的生长工艺期间掺杂Si来确保n型导电性。而且,可以使用复合晶种并且该晶种可以直接沉

积在主衬底上或在由例如AlN制作的缓冲层上-由掺杂Si的GaN制造的层。此外,对于特殊的未来用途,块状单晶可以通过根据本发明的工艺生长在均相晶种上,该晶种具有相对于特定XIII族元素氮化物的六方闪锌矿型的结晶晶格的限定取向,如各氮化物的C-平面、A-平面或M-平面。

从过饱和超临界含氮溶液自发结晶指除了在晶种表面上,在高压釜内任何位置发生含镓或含铝氮化物晶体的任何不需要的成核与生长过程。该定义也包括在晶种表面上的生长,其中所生长晶体具有不同于该晶种的取向。

在晶种上的选择性结晶指发生在没有自发结晶的晶种表面上的结晶过程,但也包括发生可忽略程度的自发结晶情况。要得到块状单晶,该过程是绝对必要的,同时,其也是本发明的要素之一。

反应温度与压力:在本说明书提出的实施例中,利用空高压釜测量高压釜内的温度曲线,而无需超临界含氮溶液。因此,这不是在超临界条件下所进行的过程的真实温度。直接测量压力或对假设的工艺温度和高压釜体积根据含氮溶剂的物理化学数据来计算压力。

MOCVD方法(金属有机化学气相沉积)指从气相沉积外延层的工艺,其中在氮化镓的情况下,使用氮和有机金属镓化合物作为试剂。

HVPE方法(卤化物气相外延)指从气相沉积外延层的工艺,其中在氮化物的情况下,使用金属卤化物和氮作为试剂。

高压釜指密闭的加压反应器,其具有实施根据本发明的氮基金属工艺的反应腔。

用来实施根据本发明工艺的设备示意于图1及图2中,然而已注意到只要符合列举在本说明书中的原则与权利要求,就可以在不同结构的压力反应器中实现本发明的工艺。

设备的主要部份是用来将溶剂转变为超临界状态的高压釜1。该高压釜配备了装置2,其增强高压釜1内超临界溶液的化学传递。高压釜1位于配备有加热单元5及冷却装置6的炉子4的腔体3内。高压釜1在腔体3内的位置由螺钉闭锁装置7固定。炉子4埋入床架8并以钢带9紧密包覆固定炉子4及床架8。具有炉子4的床架8作为枢轴固定在基座10上利用销固定装置11固定在所需的位置。通过在结晶工艺期间倾斜高压釜可以影响对流流动与化学传递。置于炉子4中的高压釜1中的对流流动通过尺寸对应于不小于

70%高压釜1的水平横截面面积水平挡板12的形式的装置2来建立。挡板12分隔溶解区域13与结晶区域14。水平挡板12位于高压釜1纵向维度的中间附近。通过由控制单元15设定炉子4的各温度来控制高压釜1中各区域的温度值处于100°C-800°C范围内。在高压釜1中，对应于炉子4的低温区域的溶解区域13位于水平挡板12的上方。将原料16放入溶解区域13并且原料16的量不超过溶解区域13体积的50%。同时，当将金属镓作为原料16引入坩埚时，坩埚的总体积不应超过溶解区域13体积的80%并且金属镓原料16的量应该匹配前者的要求（溶解区域体积的50%）。结晶区域14对应于炉子4的高温区域并位于分隔挡板12的下方。在结晶区域14中，放置晶种17且放置晶种17的特定位置位于升降对流流束交点的下方，但依然在结晶区域14底部的上方。分隔挡板12位于冷却装置6的区域内。作为冷却挡板12区域的结果，可以控制溶解区域13与结晶区域14之间的温差。在结晶区域14的底部高度上，有另一冷却装置18，其用来在工艺完成后冷却该区域，从而明显减少在冷却期间所生长的晶体在工艺结束后的溶解。

假如超临界氨包含I族和任意的II族元素或其化合物，如 KNH_2 ，则氮化镓在超临界氨中表现出良好的溶解度。图3表示对于400°C-500°C温度，超临界溶剂中的GaN溶解度如何随压力而变。在此，该溶解度被定义为摩尔百分比：

$S_m = [\text{GaN}^{\text{solution}} : (\text{KNH}_2 + \text{NH}_3)] \times 100\%$ 。在该实施例中 KNH_2 的所用摩尔比 $\text{KNH}_2:\text{NH}_3=0.07$ 。在此， S_m 仅为三个参数：温度（T）、压力（p）和矿化剂摩尔比（x）的平滑函数，即 $S_m = S_m(T, p, x)$ 。 S_m 的微小改变可以表示如下：

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

其中偏导数（例如 $(\partial S_m / \partial T)_{p,x}$ ）决定 S_m 随其参数（例如T）而变的行为。在本说明书中，这些导数称作“系数”（例如， $(\partial S_m / \partial T)_{p,x}$ 是“溶解度温度系数-TCS”）。

来自示于图3的结果，溶解度是温度的递减函数和压力的递增函数。基于这些关系，可以通过在较高溶解度条件下溶解和在较低溶解度条件下结晶来得到块状单晶含镓氮化物。溶解度负温度系数指在温度梯度存在下，发生从较低温度的溶解区域至较高温度的结晶区域的含镓氮化物的化学传递。

因此，根据本发明用来得到块状单晶含镓氮化物的工艺包括：

将原料放入反应器（高压釜）的上部区域13，同时将至少一种（含镓氮化物的）单晶晶种17放入反应器的下部区域14。根据本发明，该原料包含金属镓。也将该高压

釜装入矿化剂，充满氨并密闭。

在该工艺的第一步骤中，升高高压釜内的平均温度并且在高压釜内生成两个温度区域。温度上升，氨转变成超临界状态并与矿化剂反应，形成超临界含氨溶剂。该溶剂使金属镓与超临界含氨溶液能够在反应器的上部区域反应。因为保持反应器上部区域的温度高于下部区域，抑制对流。在该条件下，金属镓形式的原料变成结晶氮化镓的反应进行完成。该反应是局部的，因为其仅发生在高压釜的上部（较高温度）区域。结晶氮化镓在超临界含氨溶剂的环境中具有比金属镓更好的溶解度特性。同时，大大降低了放在较低温度区域的晶种的溶解。

在第一步骤的最后阶段由于将下部区域的温度升至高于反应器上部区域的温度值造成温度梯度反转之后开始根据本发明工艺的第二步骤，上部区域可能有小的温度降。这在工艺的第二步骤中引起区域间对流化学传递。在工艺的第一步骤期间，晶种不溶解或其溶解程度可忽略。然而，在高压釜内温度梯度反转期间，晶种可以溶解至某种程度。晶种的部份溶解甚至可以带来正面结果，因其使表面额外纯化。

由于在超临界含氨溶剂中GaN的负TCS，在本工艺第一步骤得到的多晶氮化镓形式的原料，直接在反应器上部区域溶解并且将含镓氮化物选择性结晶在单晶晶种17上。因此，在作为实际再结晶步骤的根据本发明工艺的第二步骤中，反应器的上部区域（具较低温度）成为溶解区域13，而下部区域（具较高温度）成为结晶区域14。

可替代地，根据本发明用来得到块状单晶含镓氮化物的工艺可以由三个步骤组成。在本例中，将金属镓和氮化镓晶体形式的原料引入高压釜。首先，将金属镓转移至溶液，接着，在第二步骤中，在受控温度条件下，从溶解区域的超临界含氨溶剂中沉积结晶氮化镓，优选沉积在以氮化镓晶体形式引入的原料上。最后，在第三步骤中，在受控条件下，该原料（部份经处理）逐渐溶解并选择性结晶在结晶区域的单晶含镓氮化物晶种上。

优选在GaN再结晶工艺（工艺的第二步骤）中使用多晶氮化镓形式的原料，因为其可以成功取代相对昂贵且不易得到的单晶晶片形式的原料（例如从HVPE方法）。多晶材料的缺点在于难以将其纯化除去所吸附的杂质。根据本发明的工艺消除了该不便，因为从金属镓得到多晶GaN（第一步骤）和再结晶（第二步骤）作为连续工艺的一部分而发生，因此最大程度消除了杂质。使用金属镓作为起始材料是很方便的，因

为与HVPE GaN相比，高纯度金属镓相对便宜且容易得到。

在根据本发明用来得到块状单晶含镓氮化物的三步骤工艺的情况下，同时使用两种形式的原料-金属镓与单晶含镓氮化物形式-具有的主要好处是因为其使得溶解于第三步骤所造成的单晶含镓氮化物的损失显著降低。

可以利用任意方法获得用于根据本发明工艺的晶种。优选使用利用HVPE方法得到的GaN。其能够获得相对大表面积晶片形式的GaN单晶。在根据本发明的工艺中，应用该晶种可以获得极低位错密度且同时很厚的块状单晶含镓氮化物。在根据本发明工艺中得到的晶体是用于外延沉积半导体层的完美衬底材料。同时，其可以用来制备用于根据本发明实施的进一步工艺的晶种。

矿化剂可以是I族元素、其化合物，尤其是包含氮和/或氢的化合物及其混合物的形式。I族元素可以选自Li、Na、K、Rb及Cs，而其化合物可以选自氢化物、氨化物、酰亚胺、酰胺-酰亚胺、氮化物及叠氮化物。可同时在一个过程中使用一种或多种I族元素。根据本发明，矿化剂也可以包含导致超临界溶液氨基金属特性减弱的不含氧物种。特别地，它们以带有硫物种的化合物形式被引入：I族元素的硫化物 M_2S 、 H_2S 、 $(NH_4)_2S_x$ 。该物质的优选实施例也是 PH_3 。共同引入的含导致溶液的氨基金属特性减弱的不含氧物种物质对I族元素的摩尔比为1:100-1:10。可将受体离子，优选镁、锌与铬，任意选择引入超临界含氨溶液。这些离子以相应的金属、氨化物或金属叠氮化物形式被引入。受体离子对I族元素离子的摩尔比为1:100-1:5，优选1:30-1:10。

联合使用一种或多种I族元素形式的矿化剂、任选受体和任选来自含导致超临界溶剂氨基金属特性减弱的不含氧物种的物质的矿化剂，促进了含镓氮化物的溶解，和块状单晶含镓氮化物的生长速率。而且，同时应用I族元素和受体，以及适当后处理的所得晶体，活化了所得含镓块状单晶中的受体。

当I族元素叠氮化物对氨的摩尔比在1:200-1:2范围内时，已证明根据本发明工艺使用I族与任选的II族元素叠氮化物在各方面均有益。固体形式的极高纯度的I族与II族元素叠氮化物可商业购得。而且，它们很容易被纯化。一旦纯化，该叠氮化物保持高纯度相当长时间，因为其为非反应性的且几乎不吸潮，因此其不会从空气吸收杂质。该叠氮化物可以被储存，操作和（尤其是）放进高压釜内，而无需特别的防范措施或设备（例如手套箱），这在处理例如金属锂、钠或钾时是绝对必要的。

I族与II族元素叠氮化物溶于超临界含氮溶液中。本研究探讨针对在根据本发明工艺中使用叠氮化物矿化剂，研究发现在本工艺条件下，该叠氮化物氮溶液在一定温度以下是化学稳定的，在该温度下叠氮化物开始分解（对于 NaN_3 为约 250°C ）。低于该温度，叠氮化物氮溶液几乎不与原料反应并且该等叠氮化物不用作氮基金属矿化剂。然而，当超临界含氮溶液的温度足够高（对于 NaN_3 -超过 300°C ）时，叠氮化物离子 N_3^- 发生强烈分解并释放出分子氮 N_2 。仅在此步骤，叠氮化物开始作为矿化剂，并增进原料溶解和含镓氮化物在晶种上结晶。因此，在以金属镓作为原料来实现的根据本发明的工艺期间，使用叠氮化物使控制过饱和和不溶解的镓含量更容易。

使用叠氮化物的主要缺点是过高压力，起因于叠氮化物分解期间释放的气体氮。压力的增加是明显的且常常是不需要的，因为这样需要更耐压的高压釜。然而，可以去除这种影响。有许多方式可用。以下提出一种-作为实施例-不应构成限制。该叠氮化物可以首先密闭在空高压釜（或充满惰性气体的高压釜）内，连同其它起始材料（原料、晶种等）并且通过加热到高于所用的叠氮化物的分解温度进行分解。该高压釜接着充入含（不需要的）气体氮的混合物。随后温度应该将回到该混合物的临界温度以下，该高压釜应该至少部份抽真空并装入溶剂（氮）。可替代地，将所有起始材料（包括叠氮化物形式的矿化剂）和氮在工艺开始时放入高压釜。随后加热该高压釜，以将氮转变成超临界状态。在适当控制的温度分布中，矿化剂与超临界氮反应，形成具有I族元素离子的超临界含氮溶剂且释放出分子氮 N_2 。含在原料中的金属镓与超临界溶剂反应，生成多晶含镓氮化物。接着应将该高压釜冷却回该含氮溶液的临界点以下，完全抽真空（将所有反应系统重要成分，包括多晶 GaN 形式的原料、晶种与I族元素氮化物的形式矿化剂，不变地保留在高压釜内）。接着应该将该高压釜再装入溶剂（氮）并且继续进行用来得到根据本发明的块状单晶含镓氮化物的如上所述的工艺的两步骤或三步骤变体。注意，I族与任选的II族元素氮化物在其叠氮化物分解后仍保留在高压釜内，其可以具有很高的纯度，几乎不可以其它方式得到。

根据本发明方法得到的含镓氮化物具有通式 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ ，其中 $0 \leq x < 1$ ， $0 \leq y < 1$ ， $0 \leq x+y < 1$ 。优选 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ，其中 $0 \leq x < 1$ ，且根据应用其可以包含给体型、受体型或磁性型的掺杂物。

如由于根据本发明工艺的含I族元素离子的超临界含氮溶剂的环境也可以包含其

它金属离子和可溶解形式的其它元素,其被故意引入来改进所得单晶含镓氮化物的性质。然而,该环境也包含偶然与起始材料一起引入的杂质,并在工艺期间从所用设备的组件释放到环境。在根据本发明的工艺中,通过使用极高纯度的试剂,或甚至为了根据本发明工艺的需要额外纯化,可以减少偶然的杂质。根据本领域技术人员的公知原理,通过选择构造材料,使来自设备的杂质收到控制。而且,假设在本工艺的环境下,块状单晶含镓氮化物可以接收浓度为 10^{17} - $10^{21}/\text{cm}^3$ 的给体型掺杂物(例如, Si、O)和/或受体型掺杂物(例如, Mg、Zn)和/或磁性型掺杂物(例如, Mn、Cr)。这些掺杂物改进了含镓氮化物的光、电及磁性质。

在根据本发明工艺的一个优选实施方案(实施例I)中,示于图4,在含氨溶液转变成超临界状态后,第一步骤中上部区域-高压釜13的溶解区域-的温度升高到 450°C 水平并保持设定的一段时间(图4)。同时,高压釜下部区域-结晶区域14-的温度保持在约 250°C 的水平。在这些条件下,将金属镓在溶解区域转变成多晶氮化镓,而在溶解区域发生晶种的溶解其速率可忽略。

在本实施例中,实施本工艺的第一步骤直到金属镓反应完全并得到GaN结晶,或更长时间。在该条件下,在溶解区域所得的GaN具有多晶形式和已发展的表面。

接着,约3天后,开始工艺的第二步骤并且加热该结晶区域至超过溶解区域的温度,其大致保持与第一步骤结束时相同的温度。在得到区域间温差且相对于保持在工艺第一步骤的温度梯度被反转之后-在溶解区域发生原料溶解,并且通过对流发生区域间的化学传递,且当得到超临界含氨溶液对GaN的过饱和时,在结晶区域发生GaN选择性结晶在晶种上。

根据本发明,第二步骤中区域间的温差可以大范围改变,优选在摄氏几百-一百一几十度之间。并且,根据本发明,区域间的温差可以在工艺期间改变。这样,可以控制所得块状单晶含镓氮化物的生长速率和品质。

根据本发明的工艺可以进行某些更改。

在本发明的另一实施例(实施例III)中,示于图5,更改的特征在于第二步骤可以在第一步骤完成之前开始,亦即,在一部份金属镓尚未完全与超临界含氨溶剂反应时。在本发明的该实施例中,在溶解区域达到约 450°C 水平的恒温之后立刻开始高压釜结晶区域的加热。当大部份金属镓已转变成多晶氮化镓时,同时金属镓转变成溶液

的过程持续一段时间，随后开始区域间的化学传递。在其它方面，本发明的该实施例与上述实施例没有不同。

在实施例IV（三步骤工艺），实施例V-VII（包含矿化剂）中给出根据本发明用来得到块状单晶含镓氮化物工艺的其优选变体，包括工艺的三步骤实施方案和使用所含矿化剂。使用叠氮化物形式的矿化剂示于实施例VIII-XIII。

在根据本发明工艺中得到的块状单晶含镓氮化物具有很低的位错密度。由根据本发明方法得到的最佳衬底具有接近 $10^4/\text{cm}^2$ 的表面位错密度，同时来自（0002）平面的X射线摇摆曲线的半宽度低于60 arcsec（对Cu K α_1 ）。其可以包括I族元素，其中I族元素浓度为约0.1 ppm或大于0.1 ppm—超过1.0 ppm，或甚至大于10 ppm的I族元素。而且，即使I族元素的浓度在500 ppm水平，也可满足在根据本发明工艺中得到的块状单晶含镓氮化物的品质。直接通过本发明工艺得到的产品样品的SIMS曲线（二次离子质谱）显示I族元素以 10^6 counts/s水平存在，其指出钾以约500 ppm量级存在。而且，某些存在于反应环境中的过渡金属（Fe、Cr、Ni、Co、Ti），至少在接近表面的层中产生可测量的信号。为了比较，由HPVE方法得到的GaN晶种晶体类似曲线显示钾仅以约1 ppm水平存在。然而，过渡金属的曲线处于噪声水平，其证明在由HPVE方法得到的晶种晶体中含有极少量的这些元素。

在根据本发明工艺中得到的块状单晶含镓氮化物经历特定的后处理，以使其可以被用做外延衬底。该后处理包括：

- a) 优选使用线锯将块状单晶切片。
- b) 用各种介质，如超临界含氮溶液、水或二氧化碳来清洗得自超临界溶液的单晶含镓氮化物，以除去来自晶体的杂质。
- c) 在惰性气体，任选添加氧的气氛下，于约600°C-1050°C温度下，将从超临界溶液得到的单晶含镓氮化物退火，因而得到具有比退火前更好的结晶品质的材料和/或活化块状单晶含镓氮化物中的受体。

切片：通常使用线锯来将块状晶体切片，但为了使用线锯，晶体厚度应该超过1 mm，优选3 mm。由于晶种的弯曲，由HVPE方法在蓝宝石衬底上得到的块状单晶的厚度不足以用线锯切片。在本申请中所述的方法可以得到具有高结晶品质的块状单晶含镓氮化物，即使该单晶厚度不超过1 mm，也可将其切片成晶片。而且，所得的块

状单晶含镓氮化物含有少量杂质，如氧，使其可被用在基于含氮半导体如激光二极管的光电器件中。随后将用线锯将晶体切片后得到的衬底双面抛光。由于意图将衬底用于从气相生长工艺的事实，故将其置于相对于晶体主轴为0.05-0.2度偏角的位置。因为从超临界含氮溶液得到的块状单晶含有尤其是I族元素形式的杂质，优选使用MOCVD方法形成缓冲层或保护层以防止杂质从本发明所述的工艺得到的衬底渗透到通过外延方法（如MOCVD方法）沉积在该衬底上的层。该工艺示于实施例XIV。

清洗：该清洗工艺示于实施例XV。

退火：可以在惰性气体，任选添加氧的气氛下，于约600°C-1050°C温度下，使块状单晶含镓氮化物经历退火，因而得到具有比退火前更好的结晶品质的材料。该退火工艺可以从所得的块状单晶含镓氮化物，至少在近表面层，除去在第一步骤中进行的反应所形成的杂质，如氢与氨，以及来自结晶和/或退火期间形成杂质的离子。在退火工艺期间，氢、氨与形成在生长工艺期间的其它离子可以经历进一步变化而有利于将其从块状单晶含镓氮化物中去除。形成在生长工艺期间发生的反应环境中的块状单晶含镓氮化物的杂质，如I族元素或II族元素的掺杂物，其被引入系统作为矿化剂，其中可能具有微量II族元素，以及来自所用设备的其它元素如Ti、Fe、Co、Cr与Ni，在退火过程中不被移除。

而且，假设在超临界条件下，含氮溶剂自动分解成尤其是氢离子（ H^+ ）及氮化物离子（ NH_2^- ）。在此，在超临界被分解溶剂中，受体离子可被引入单晶含镓氮化物的结构中。含镓氮化物中的受体被氢钝化。它们可以通过退火工艺被活化。

以上处理描述于公开在日本专利公告的专利No.5-183189中。通常，其可以在无氢惰性气体环境或含氧惰性气体环境中实施。在此，可以较短退火来达到正活化效果。通常，在退火工艺中可以使用用于退火半导体的炉子或使用具有电子束的设备。该退火工艺示于实施例XIV。实施例XVI与实施例VI给出其中退火被用来活化块状单晶含镓氮化物中的受体的工艺。

以下实施例说明本发明而未限制其范围。

实施例I（用来获得块状单晶氮化镓的两步骤工艺）

在体积36.2 cm³的高压釜1的溶解区域中装入3.16 g（约45 mmol）6N纯度的金属镓形式的原料，并且在结晶区域装入通过HVPE方法得到的氮化镓形式的三个晶种晶

体，每个约200 μm 厚并具有3.6 cm^2 的总表面积。在高压釜中装入1.36 g（约59 mmol）金属钠（4N）。接着，在高压釜中装入15.4 g的氨（5N），密闭并放入炉组中。

通过缓慢加热（以0.4°C/min）将溶解区域的温度升至450°C，同时，维持结晶区域温度在250°C。1天（图4）后在溶解区域达到450°C的温度。3天时间后，当镓部份转变成溶液且未溶解的镓完全反应成多晶GaN时，结晶区域的温度升至500°C（以约2°C/min），同时高压釜内的压力达到约260 MPa。在此条件下（工艺的第二步骤），高压釜持续保持8天（图4）。作为本工艺的结果，在溶解区域发生原料（即，多晶GaN）的部份溶解以及在晶种上形成总厚度约220 μm 双面单晶层形式的氮化镓结晶。

实施例II（用来获得氮化镓块状单晶的两步骤工艺）

随实施例I进行相同的步骤，唯一例外是替换1.36 g金属钠而使用：a) 0.4 g金属锂（4N），b) 2.3 g金属钾（4N）或c) 0.68 g金属钠（4N），d) 1.92 g叠氮化钠（4N），工艺进行11天后，所得块状单晶含镓氮化物层分别生长为约a) 70 μm ，b) 200 μm ，c) 360 μm ，及d) 400 μm 。

实施例III（用来获得氮化镓块状单晶的两步骤工艺）

随实施例I进行相同的步骤，唯一例外是当溶解区域达到450°C的目标温度时开始加热-结晶区域第二步骤开始（约2°C/min速率），亦即，从工艺开始（图5）约4小时后。又几小时后，结晶区域温度达到500°C。保持该状态（即溶解区域450°C和结晶区域500°C）直到工艺结束。8天后，与实施例I相类似，得到块状单晶含镓氮化物层的生长。

实施例IV（用来获得氮化镓块状单晶的三步骤工艺）

在体积90 cm^3 的高压釜的溶解区域中装入4.51 g（约65 mmol）6N纯度的金属镓形式的原料，并装入通过HVPE方法得到的单晶含镓晶圆片形式的1.5 g（约18 mmol）原料，而将每个约200 μm 厚且具有总表面积1.9 cm^2 的氮化镓形式的三个晶种晶体放在结晶区域。高压釜中也装入5.9 g（约151 mmol）的金属钾（4N）。接着，在高压釜中充入39.3 g氨（5N），密闭并放入炉组中。

通过2°C/min的加热，使溶解区域的温度升至175°C，同时结晶区域温度升至225°C。该温度设定再保持3天（图6）。在此期间，金属镓完全反应成溶液，而沉积在溶解区域的单晶GaN形式的原料未明显溶解，晶种也未置于结晶区域。第一步骤中，

设定温度下，在区域间实际上不存在对流质量交换。在工艺的第二步骤中，溶解区域温度在3天内（图6）缓慢升至500°C，维持在该温度下直至进行工艺8天。结晶区域的温度保持在225°C不变。这能够使氮化镓从超临界溶剂结晶到沉积在溶解区域的原料上。结晶（下方）区域中的晶种未明显溶解。在工艺的第三步骤中，在高压釜内（溶解区域的温度设定在425°C，而结晶区域在500°C）将温度梯度反转（约2°C/min）。由此，导致在溶解区域中多晶GaN开始溶解，开始向结晶区域化学传递材料，并且在晶种上发生GaN的结晶。在本工艺步骤中，高压釜内的压力约260 MPa。高压釜保持该条件持续又8天（图6）。作为本工艺的结果，原料在溶解区域发生部分溶解（即，第二步骤中所得层完全溶解，以及作为由HVPE方法结晶的晶片形式的原料引入的单晶含镓氮化物部分溶解），并且氮化镓结晶发生在具有总厚度约300 μm的双面单晶层的晶种上。

实施例V（包含矿化剂）

在内径40 mm和长度480 mm的具有600 cm³溶解区域的高压釜中，装入53.0 g的金属镓（6N）形式的原料。在同一高压釜的结晶区域装入由HVPE方法所得的氮化镓晶片（具有约1英寸直径和2.0 g质量）形式的一个晶种晶体。将12.0 g，4N的金属钠和19.5 g，4N的金属钾放入高压釜中作为矿化剂。接着，在高压釜中充入255.0 g氨（5N），密闭并放入炉组中。将溶解区域温度升至450°C（图7，以1°C/min），而不加热结晶区域且其温度不超过250°C。这样，获得的超临界含氨溶液具以下摩尔比： $\text{KNH}_2:\text{NH}_3=0.035$ ； $\text{NaNH}_2:\text{NH}_3=0.035$ 。该温度分布在高压釜中保持4天（图7），期间发生镓的部分溶解且未溶解的镓完全反应成多晶GaN。

接着，将溶解区域的温度升至500°C（以1°C/min），结晶区域的温度缓慢上升到550°C（图7，以0.1°C/min），高压釜内的压力达到约280 MPa。将高压釜保持在此条件下（工艺的第二步骤）持续20天（图7）。作为本工艺的结果，在溶解区域观察到原料（亦即，多晶GaN）部分溶解并且在结晶区域发生氮化镓结晶在HVPE晶体上。该氮化镓结晶在总厚度约2 mm的单晶层形式的晶种的两面上。

实施例VI（包含矿化剂）

随实施例V进行相同的步骤，唯一例外是使用4N的39.0 g金属钾与3N的1.2 g金属镁来替代12.0 g金属钠与19.5 g金属钾，工艺进行24天后，得到生长约2mm的块状单晶

含镓氮化物层。

实施例VII（包含矿化剂）

具有直径40 mm，长度480 mm与603 cm³体积的高压釜，在溶解区域装入53 g（约750 mmol）、6N纯度的金属镓形式的原料，并在结晶区域装入氮化镓形式的晶种-重0.74 g与直径1英寸-由HVPE方法得到。而且，将38 g（约1000 mmol）金属钾（4N）及5 g（50 mmol）的ZnS（4N）加入高压釜。接着，在高压釜中充入260 g氨（5N），密闭并放进炉组中。

通过2°C/min加热，使高压釜溶解区域的温度升至425°C（图8）。当溶解区域达到425°C的目标温度时开始加热结晶区域（约2°C/min速率），亦即，从工艺开始约4小时后。再过几小时后，结晶区域的温度达到500°C，高压釜内的压力约260 MPa。这样，获得超临界含氨溶液，其中矿化剂对氨的摩尔比是KNH₂:NH₃=0.07，而S物种对I族元素离子的摩尔比是1:20。保持该平衡（即溶解区域425°C和结晶区域500°C）直至工艺最后，即约8天（图8）。

作为本工艺的结果，在溶解区域发生原料的部分溶解并且氮化镓以总厚度约510 μm双面单晶层形式结晶在晶种上。

实施例VIII（叠氮化合物矿化剂）

在84 cm³高压釜的溶解区域（图1与2）中，装入由HVPE方法得到的每个厚200 μm的氮化镓晶片形式的原料6 g，以及0.27 g、6N的金属镓，并且将也由HVPE方法得到的0.5 g GaN晶种放入同一高压釜的结晶区域。接着将5N的9.8 g叠氮化钠和5N的39 g氨放入高压釜中。将高压釜密闭，放入炉腔中并加热至300°C。在高压釜内再保持该温度两天。在此期间，叠氮化合物分解并生成氨基金属溶剂，其使金属镓能够完全溶解。2天后，高压釜内溶解区域的温度增加到400°C，而结晶区域的温度增加到500°C。高压釜内的温度分布再保持14天（图9）。在此条件下，高压釜内期望的压力为约230 MPa。实际压力证实为约330 MPa且所观察到的增加是在叠氮化合物分解期间产生的气体氮的效应。作为该工艺的结果，在溶解区域中原料部分溶解且在结晶区域每个晶种的两面上观察到氮化镓单晶层的生长。再结晶层的总厚度为约800 μm。

实施例IX（叠氮化合物矿化剂）

在84 cm³高压釜的溶解区域（图1与2）中，装入由HVPE方法得到的每个厚200 μm

的氮化镓晶片形式的原料6 g，以及1.05 g、6N的金属镓，并且将也由HVPE方法得到的0.7 g GaN晶种放入同一高压釜的结晶区域。接着将5N的4.9 g叠氮化钠和5N的38 g氨放入高压釜中。将高压釜密闭，放入炉腔中并加热至300°C。在高压釜内再保持该温度两天（图10）。在此期间，叠氮化合物分解并生成氨基金属溶剂，其使金属镓能够完全溶解。2天后，将高压釜内的温度一天内增加到500°C。接着，将溶解区域的温度降到450°C，而将结晶区域的温度增加到550°C。高压釜内的温度分布再维持7天（图10）。在此条件下，高压釜内期望的压力为约260 MPa。实际压力证实为约310 MPa且所观察到的增加是在叠氮化合物分解期间产生的气体氮的效应。作为该工艺的结果，在溶解区域中原料部分溶解且在结晶区域每个晶种的两面上观察到氮化镓单晶层的生长。再结晶层的总厚度为约700 μm。

实施例X（叠氮化合物矿化剂）

在84 cm³高压釜的溶解区域（图1与2）中，装入由HVPE方法得到的每个厚250 μm的氮化镓晶片形式的原料8.0 g，并且将也由HVPE方法得到的0.5 g GaN晶种放入同一高压釜的结晶区域。接着将5N的4.9 g叠氮化钠和5N的38 g氨放入高压釜中。将高压釜密闭，放入炉腔中。将高压釜内溶解区域的温度缓慢加热（0.35°C/min）升温至500°C，而结晶区域的温度维持在300°C的水平。再约一天内达到溶解区域500°C的目标温度（图11）。高压釜内的温度分布再维持2天。在此期间，叠氮化合物分解并生成氨基金属溶剂，其使金属镓能够部分溶解且所有不溶解的镓反应成多晶GaN。3天后结晶区域的温度升（2°C/min）到550°C。高压釜内的温度分布再维持14天（图11）。在此条件下高压釜内期望的压力为约270 MPa。实际压力证实为约330 MPa并且所观察到的增加是在叠氮化合物分解期间产生的气体氮的效应。作为该工艺的结果，在溶解区域中原料（即多晶GaN）部分溶解并且在结晶区域每个晶种的两面上观察到氮化镓单晶层的生长。再结晶层的总厚度为约1.6 mm。

实施例XI（叠氮化合物矿化剂）

除了使用拥有表面易于侧向过度成长（ELOG结构）的晶种外，如实施例VIII-X的步骤已被重复。在此，该ELOG结构具有脊状形式，高约10 μm且宽约7 μm。观察到在结晶区域中的晶种上生长氮化镓单晶层且沉积的GaN层具有良好的结晶品质。

实施例XII（叠氮化合物矿化剂）

除了使用摩尔比 $\text{NaN}_3:\text{Mg}(\text{N}_3)_2=20:1$ 的叠氮化钠与叠氮化镁的混合物之外，如实施例VIII-X的步骤已被重复。得到相似的结果且沉积在晶种上的GaN块状单晶具有良好品质。

实施例XIII（叠氮化合物矿化剂）

在 84 cm^3 高压釜的溶解区域（图1与2）中，装入氮化铝片形式的原料0.5g和6N的0.28 g金属镓，并且将也由HVPE方法得到的1.6 g GaN晶种放入同一高压釜的结晶区域。接着将5N的4.9 g叠氮化钠和5N的38 g氨放入高压釜中。将高压釜密闭，放入炉腔中，并且将高压釜内的温度一天内增加至 325°C （在结晶区域）和 275°C （在溶解区域）。叠氮化合物分解并生成氨基金属溶剂，其使金属镓能够全部溶解。接着将溶解区域的温度增加到 400°C ，而将结晶区域的温度增加到 500°C （图12）。又一天后，非常缓慢地将溶解与结晶区域的温度分别（近似 $2^\circ\text{C}/\text{h}$ ）增加到 450°C 与 550°C 。在此条件下高压釜内期望的压力为约260 MPa。实际压力证实为约360 MPa并且所观察到的增加是在叠氮化合物分解期间产生的气体氮的效应。将高压釜再保持在此条件下两天（图12）。作为该工艺的结果，在溶解区域中原料（即AlN片）部分溶解并且在结晶区域每个晶种的两面上观察到AlGa_{0.2}N单晶层的生长。再结晶层的总厚度为约 $10\ \mu\text{m}$ 。该混合氮化物的沉积层具有良好品质并且用两种独立的测量技术（SEM-EDX及X射线衍射）发现所述层的组成是 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 。

实施例XIV（切割与退火）

使以与上述实施例I-XIII相似的方式得到的晶体经历以下工艺，以将其用作衬底：

1) 将沉积在具有HVPE-GaN的晶种上的5 mm单晶层放入炉中并在含有少量氧的氮气气氛中于 600°C - 900°C 温度下经历1-5小时的退火。

2) 接着，将样品放在由Takatori公司制造的线锯上。将样品放在角度低于1度的位置上，以给予其相对于晶体主轴适当的偏角。接着，用线锯将样品切成5片晶片，因而得到具有偏角为 0.05 - 0.2 度的样品。

3) 接着，将样品放在炉中并再次在含有少量氧的氮气气氛中于 600°C - 900°C 温度下经历1-5小时的退火。（如此制备的样品称为：GaN衬底）

4) 接着，将GaN衬底固定在工作台上，放入由Logitech公司制造的抛光机中连续双面抛光。在抛光工艺中，使用钻石工具以及二氧化硅、或氧化铝浆液（pH值为3-6

或者9-11)。所得表面的粗糙度低于10Å。

5) 接着, 在以下特定条件下使用HVPE方法将GaN或AlGaIn保护层(几微米厚)加到GaN衬底表面, 由此得到模板型衬底。

6) 任选地, 使用HVPE方法在具有前述保护层的GaN衬底上, 或在不具有保护层的GaN衬底上制成3 mm厚GaN层。在根据前述方法切片及抛光之后, 得到用于光电器件的0.5 mm厚的模板型衬底。

实施例XV(清洗)

将由从超临界含氮溶液成长方法得到的GaIn形式直径1英寸和重15g的十片晶片放入直径40 mm, 长度480 mm与体积600 cm³的高压釜(图1与2)中。接着, 将255.0g的氮(5N)引入高压釜中并密闭该高压釜。然后将该高压釜放入炉系统中并且将溶解区域加热直至450°C的温度以及将结晶区域加热直至550°C。因而, 将该含氮溶液转变成超临界状态。3天后, 断开炉子的电源。在此条件下, 让高压釜自行冷却(图13)。该工艺的结果, 由SIMS标示的衬底GaIn层中的杂质含量显著减少。

由于其高结晶品质, 因此由根据本发明方法得到并后处理的块状单晶含镓氮化物可被用做氮化物基的光电半导体器件, 尤其是激光二极管的衬底材料。

上面实施例旨在说明根据本发明工艺的优选实施方案。本领域技术人员可很容易地设计本工艺的进一步修改, 并且意图将该修改包括在如所附权利要求书所限定的本发明的范围内。

根据本发明的优选实施方案如下。

1. 从添加有矿化剂的超临界含氮溶剂中的含镓原料得到单晶含镓氮化物的工艺, 其特征在于原料为金属镓形式并且矿化剂为I族元素(IUPAC, 1989)和/或其混合物, 和/或其化合物, 尤其是包含氮和/或氢的化合物的形式, 而含氮溶剂是矿化剂和氮的形式, 在本工艺的每一步骤中有两个温度区域, 并将原料放在溶解区域, 将至少一个单晶晶种沉积在结晶区域, 随后将溶剂转变成超临界状态, 本工艺包括将原料从金属形式转变成多晶含镓氮化物的第一步骤, 和通过原料的逐渐溶解和于高于溶解原料的温度下在至少一个单晶晶种上选择性结晶含镓氮化物的第二步骤, 同时所有反应系统的重要成份(包括原料、晶种与矿化剂)在整个工艺期间在系统内保持不变, 随后得到块状单晶含镓氮化物。

2. 根据项1的工艺,其特征为在密闭系统中进行。
3. 根据项1的工艺,其特征为可以在工艺的第一步骤之后调换反应系统内的气体成份。
4. 根据项1的工艺,其特征为所述含镓氮化物具有通式 $Al_xGa_{1-x}N$,其中 $0 \leq x < 1$ 。
5. 根据项1的工艺,其特征为将氢化物、氮化物、酰亚胺、酰胺-酰亚胺、氮化物、叠氮化物或其混合物用做所述包括氮和/或氢的I族元素的化合物。
6. 根据项1或2或3的工艺,其特征为所生成的含氮溶剂包含I族元素的离子,优选钠和
 - (a) 另一I族元素的离子或
 - (b) II族元素的离子,优选钙或镁或
 - (c) 包含引起超临界溶剂中氮-碱特性减弱的不含氧物种的一或更多物质或
 - (d) II族元素的离子,较佳地是钙或镁及引起超临界溶剂中氮-碱特性减弱的不含氧物种的一或更多物质。
7. 根据项1或2或3的工艺,其特征为矿化剂是I族元素的叠氮化物形式。
8. 根据项7的工艺,其特征为所述I族元素的叠氮化物是 LiN_3 、 NaN_3 、 KN_3 、 CsN_3 或其混合物。
9. 根据项7的工艺,其特征为引入的I族元素的叠氮化物对氮的摩尔比范围为1:200-1:2。
10. 根据项1或2或3的工艺,其特征为溶解区域在结晶区域上方。
11. 根据前述项1-3的任一项的工艺,其特征为在第一步骤中抑制两区域间的对流与化学传递,以及减少超临界溶液相对于可溶的镓化合物的饱和度。
12. 根据项11的工艺,其特征为通过调节位于溶解区域的含金属镓的坩埚开口来获得超临界溶液对于可溶的镓化合物的饱和度的减少。
13. 根据项11的工艺,其特征为第一步骤开始时溶解区域的升温速率高于 $0.1^\circ C/min$,且随后保持第一步骤中溶解区域的温度高于 $350^\circ C$,优选高于 $400^\circ C$ 。
14. 根据项11的工艺,其特征为在第一步骤中所保持的溶解区域温度导致晶种不溶解或溶解程度可忽略。
15. 根据项11的工艺,其特征为在第一步骤中溶解区域的温度维持高于结晶区

域的温度，以及在第二步骤中结晶区域的温度升至高于溶解区域的温度值。

16. 根据项15的工艺，其特征在于在第一步骤中结晶区域的温度不高于500°C，优选不高于400°C，最优选不高于300°C。

17. 根据前述项1-3的任一项的工艺，其特征在于第二步骤开始时区域间的温度梯度反转并且在区域间发生经对流的质量传递。

18. 根据项17的工艺，其特征在于第二步骤开始时结晶区域的升温速率使晶种获得一定程度的溶解。

19. 根据项17的工艺，其特征在于在第一步骤尚未完成时，开始第二步骤。

20. 根据项17的工艺，其特征在于在第二步骤中保持溶解区域的温度低于结晶区域的温度。

21. 根据项20的工艺，其特征在于在第二步骤中溶解区域的温度不低于350°C，优选不低于400°C，最优选范围为500°C-550°C。

22. 根据项20的工艺，其特征在于

- 将矿化剂引入高压釜中，接着将金属镓形式的原料置于高压釜的溶解区域中，并将至少一个晶种安装在高压釜的结晶区域，随后将高压釜充满氨；
- 接着，在第一步骤中，发生溶剂向超临界状态的转变，而通过逐渐和选择性增加溶解区域的温度以获得金属镓与超临界溶剂间的至少部份反应来维持两区域的温度不同，并且同时保持结晶区域的温度以使其中所发生的晶种溶解的程度可忽略；
- 接着，升高溶解区域的温度至得到含镓氮化物形式的多晶的温度值，并且保持结晶区域的温度以使其中晶种溶解程度可忽略；
- 在溶解区域中至少部份地获得含镓氮化物多晶之后，将结晶区域的平均温度升高至高于溶解区域平均温度的值，引起经对流的化学传递和在晶种上进行含镓氮化物的再结晶。

23. 一种控制根据前述项1-3中任一项的工艺中的块状单晶含镓氮化物生长速率的工艺，其特征在于所述工艺包括第一步骤为将原料从金属形式转变成多晶含镓氮化物，同时抑制对流与化学传输；以及其后的第二步骤，其中控制原料溶解的条件与超临界溶液相对于可溶的镓化合物的饱和度，且在引起对流之后，原料逐渐溶解并且在比溶解原料更高的温度下，在至少一个单晶晶种上进行氮化镓的选择性结晶，在原料

已完全或部份耗尽的时候，得到块状单晶含镓氮化物。

24. 根据项23的工艺，其特征在于在第二步骤中通过选择来自I族元素，包括锂、钠、钾及其混合物与化合物，尤其是包含氮和/或氢的化合物的矿化剂，依据工艺压力和温度来控制原料的溶解速率。

25. 根据项24的工艺，其特征在于根据工艺的设定条件使用矿化剂对氮的优选摩尔比。

26. 根据项23的工艺，其特征在于通过调节含镓氮化物多晶的坩埚的开启程度来控制第二步骤中原料的溶解速率。

27. 根据项23的工艺，其特征在于在第二步骤中通过降低溶解区域的温度来增加原料的溶解度。

28. 根据项23的工艺，其特征在于通过区域间的温差来控制对流。

29. 根据项23的工艺，其特征在于通过控制区域彼此间相对位置来控制对流。

30. 根据项23的工艺，其特征在于在第二步骤中通过控制分隔两区域的挡板的开口来控制对流。

31. 根据项23的工艺，其特征在于通过增加结晶区域的温度来增大第二步骤中结晶区域内超临界溶液中可溶的含镓化合物的浓度直至其达到相对于氮化镓的最小过饱和度。

32. 根据项31的工艺，其特征在于通过增加结晶区域温度来增大结晶区域内超临界溶液相对于氮化镓的过饱和度。

33. 一种由根据前述项1-3的任一项的方法得到的块状单晶含镓氮化物形成衬底的工艺，其特征在于随后将该所得块状单晶含镓氮化物层切片和抛光。

34. 根据项33的工艺，其特征在于结晶在晶种上的块状单晶含镓氮化物层的厚度超过1 mm，优选超过3 mm。

35. 根据项33的工艺，其特征在于通过从气相结晶的方法，优选使用MOCVD或HVPE方法，在所得衬底上沉积保护层。

36. 根据项35的工艺，其特征在于在所得衬底上沉积来自 $Al_xGa_{1-x}N$ ，其中 $0 \leq x < 1$ ，的保护层。

37. 一种减少根据前述项1-3的任一项的方法所得的块状单晶含镓氮化物中杂质

含量的工艺，其特征在于所得的块状单晶含镓氮化物在可加有氧的惰性气体气氛中，于600-1050°C的温度下经历退火，因而制造出比退火前更高结晶品质的材料。

38. 根据项37的工艺，其特征在于将氮和/或氩作为惰性气体。

39. 根据项37或38的工艺，其特征在于在加有10-30体积%的氧的惰性气体气氛中进行退火。

40. 根据项37的工艺，其特征在于以单一步骤或多重步骤进行退火工艺直到达到所需的杂质含量（如氢和/或氮或由结晶和/或退火工艺期间形成的杂质所形成的离子）。

41. 一种从根据前述项1-3的任一项的方法得到的块状单晶含镓氮化物中去除杂质的工艺，其特征在于所得的块状单晶含镓氮化物层的厚度超过1 mm，优选超过3 mm，随后将所述层切成晶片，将其

- (a) 在超临界含氮溶剂、水或二氧化碳的环境中清洗或
- (b) 在液态含氮溶剂、水或二氧化碳的环境中清洗或
- (c) 经历气体氢、氮或氩的作用

至少从单晶氮化物中洗掉某些杂质。

42. 根据项41的工艺，其特征在于，通过

- (a) 在超临界含氮溶剂、水或二氧化碳的环境中清洗或
- (b) 在液态含氮溶剂、水或二氧化碳的环境中清洗

来去除杂质的工艺是由超声波应用所辅助的。

43. 根据项41的工艺，其特征在于通过暴露于电子束中来辅助在气体氢、氮或氩中去除杂质的工艺。

44. 根据前述项33或41-43项的工艺，其特征在于使用线锯来将块状单晶含镓氮化物切片。

45. 根据项6的工艺，其特征在于所生成的含氮溶剂包括至少I族元素的离子及受体离子（II族与IV族，IUPAC 1989）并且将所得的块状单晶含镓氮化物在不含氢但含氧的气氛中退火。

46. 根据项6的工艺，其特征在于将元素如镁（Mg）、锌（Zn）或镉（Cd）用作受体。

47. 从超临界含氮溶剂中的含镓原料得到单晶含镓氮化物的工艺，其特征在于所述原料是金属镓或单晶含镓氮化物形式，并且含氮溶剂为氮形式，其添加有I族元素（IUPAC, 1989）和/或其混合物，和/或其化合物，尤其是包含氮和/或氢的化合物的形式的矿化剂，在所述工艺的每一步骤中有两个温度区域，并将原料放在溶解区域，将至少一个单晶晶种沉积在结晶区域，随后将溶剂转变成超临界状态，所述工艺包括在第一温度下将金属镓转变成溶液的第一步骤，和随后在单晶含镓氮化物形式的原料上选择性结晶氮化镓的第二步骤，和随后通过原料的逐渐溶解和在高于溶解原料的温度下在至少一个晶种上选择性结晶含镓氮化物来结晶氮化镓的第三步骤，同时反应系统的所有重要成份（包括原料、晶种与矿化剂）在整个工艺期间在系统内保持不变，从而得到块状单晶含镓氮化物。

48. 根据项47的工艺，其特征在于其在密闭系统中进行。

49. 根据项47的工艺，其特征在于在工艺得第一步骤之后可以调换反应系统中的气体成分。

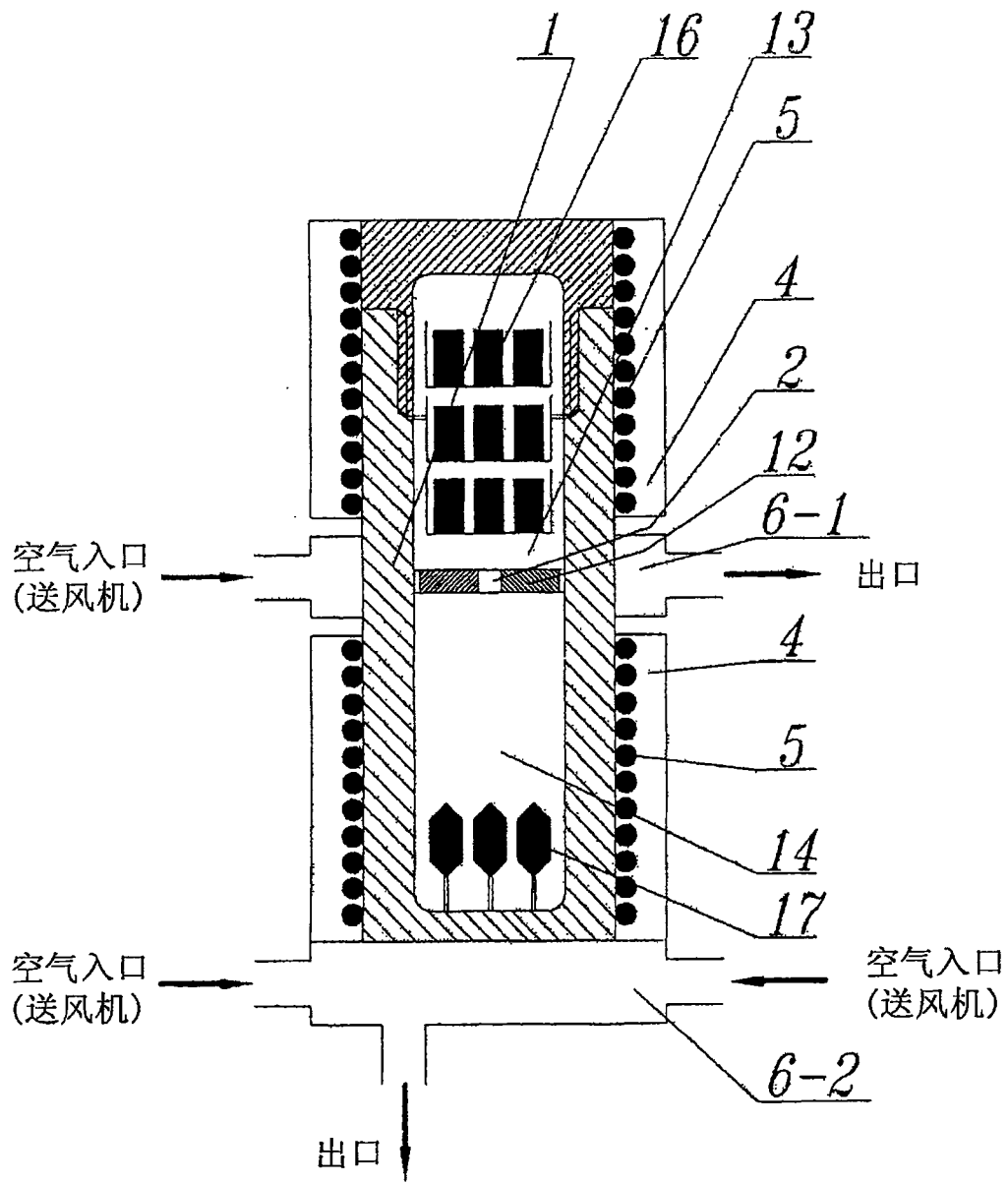


图1

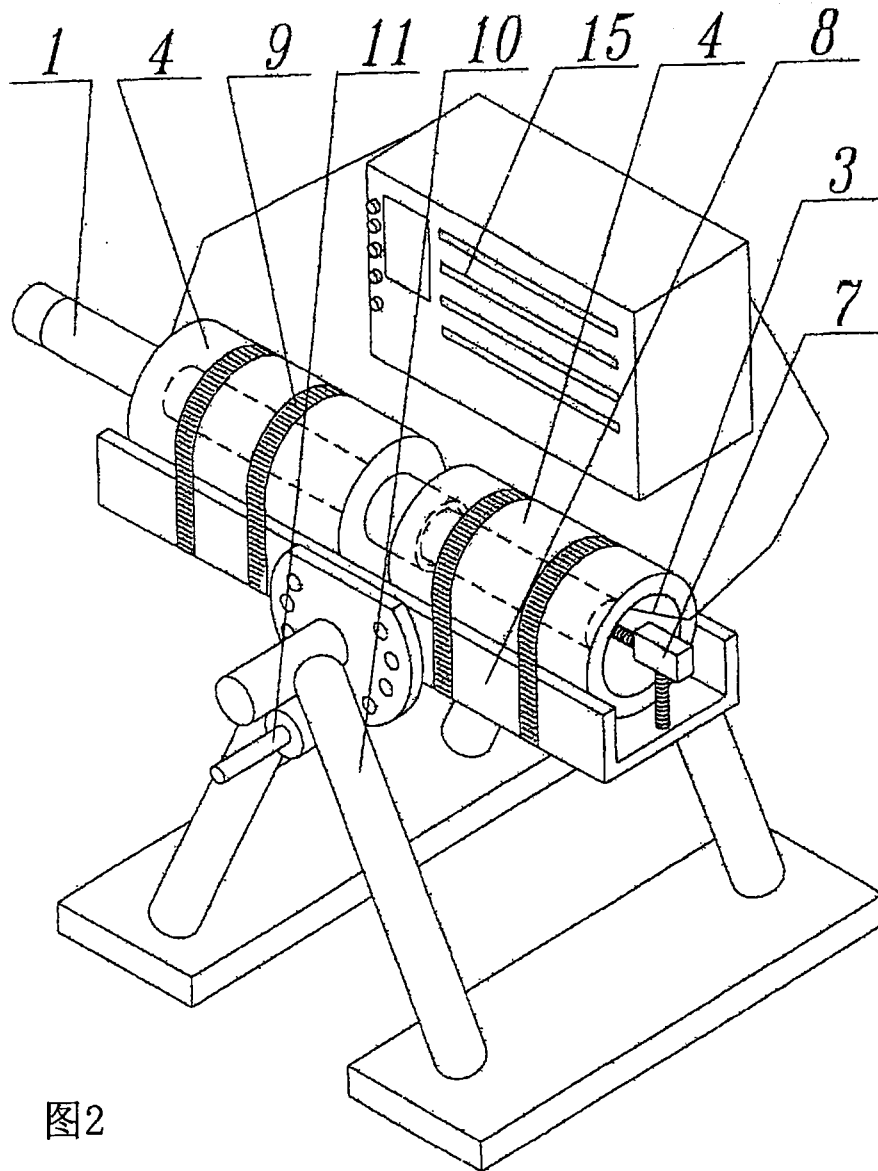


图2

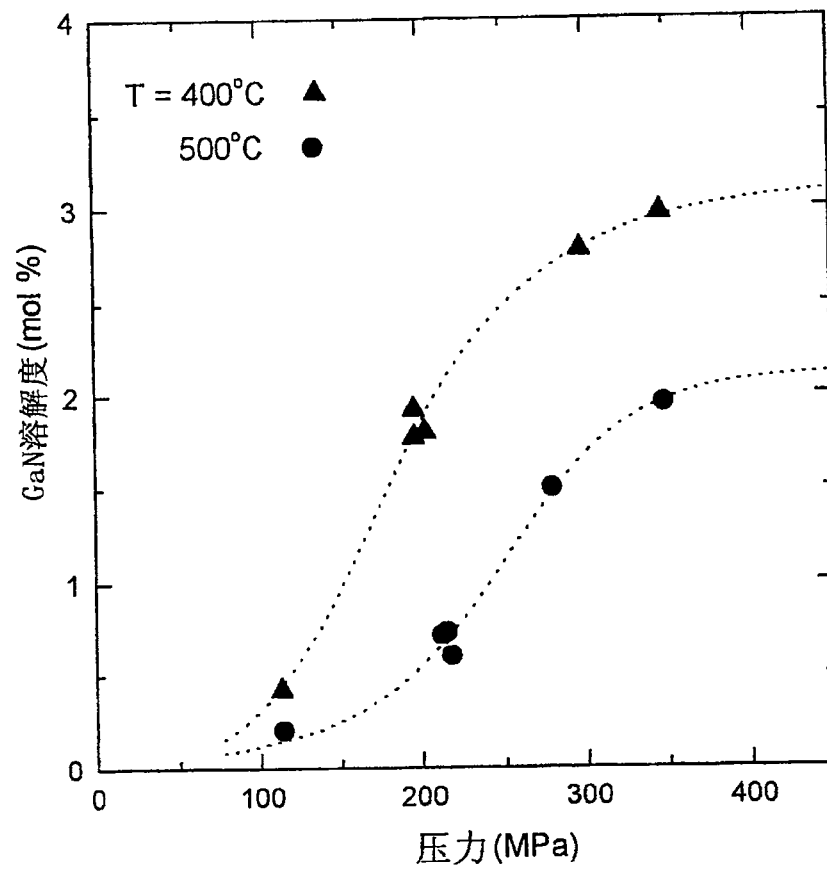


图3

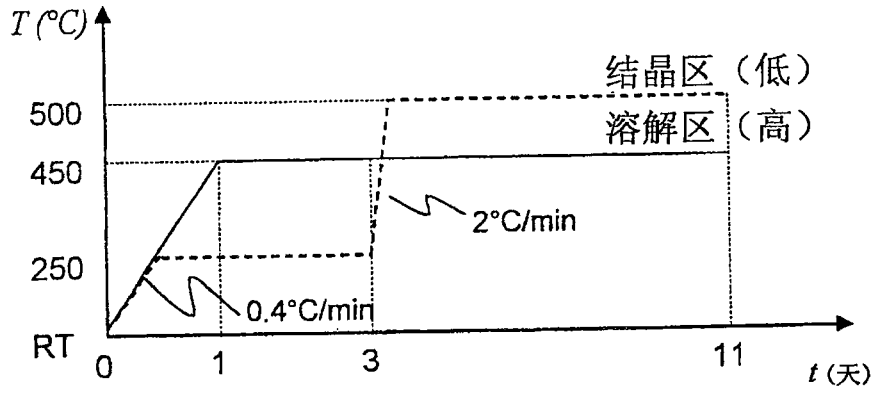


图4

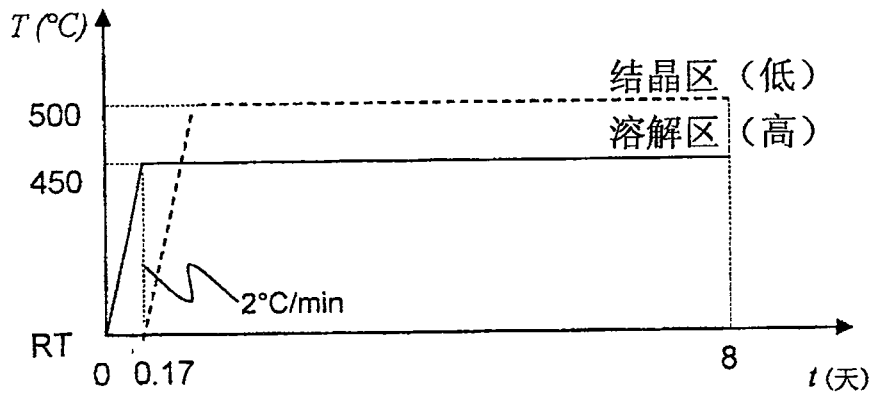


图5

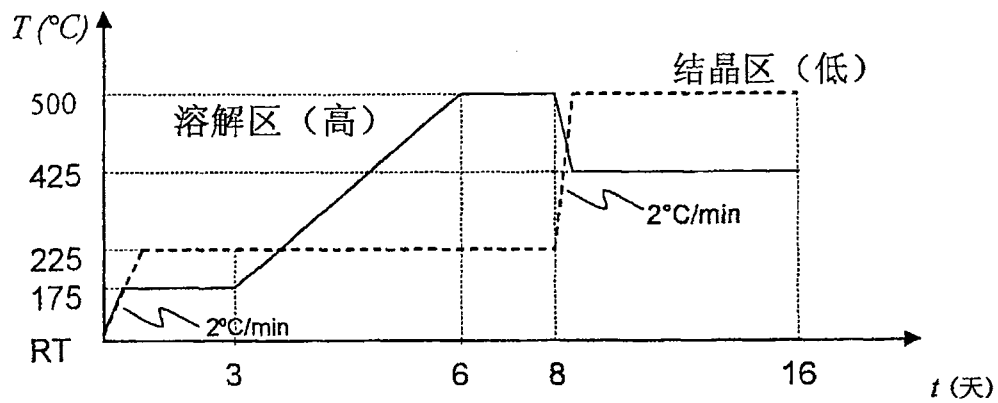


图6

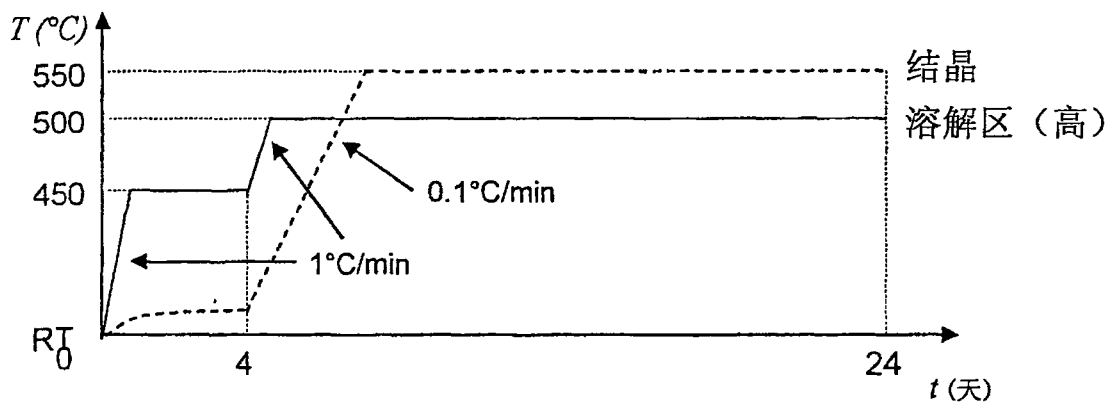


图7

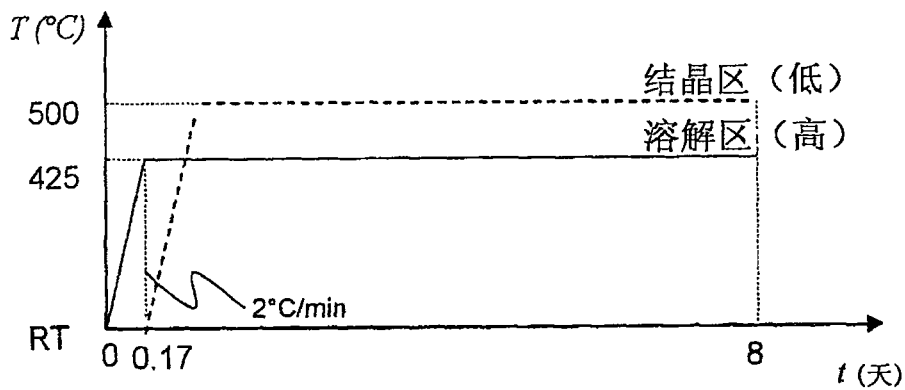


图8

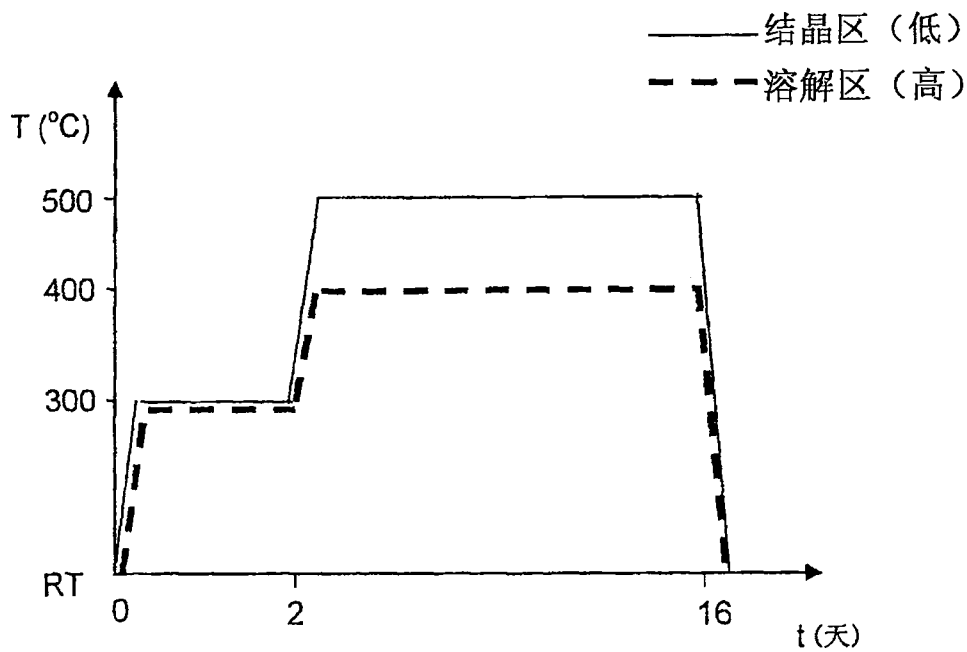


图9

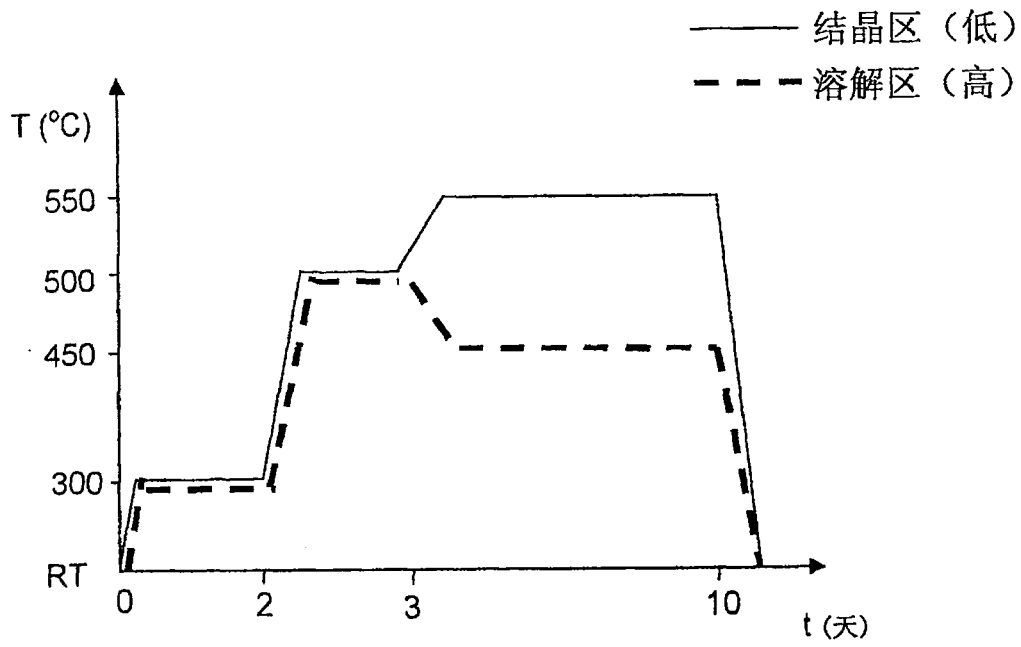


图10

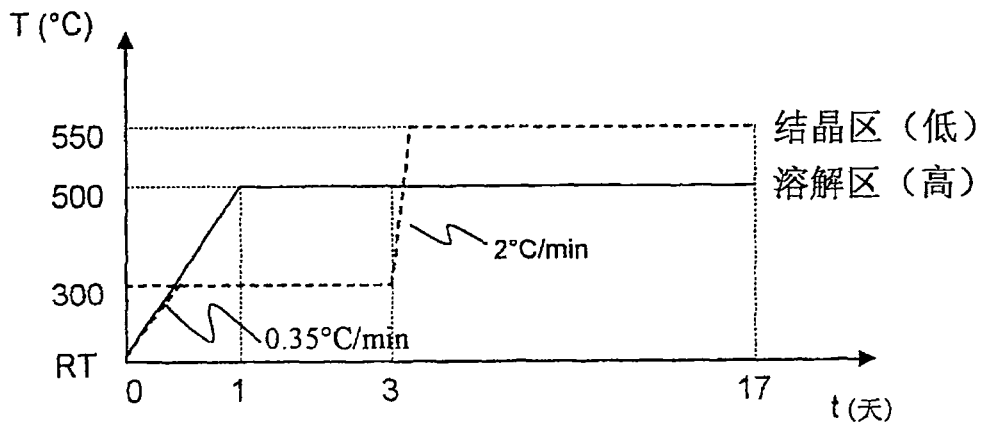


图11

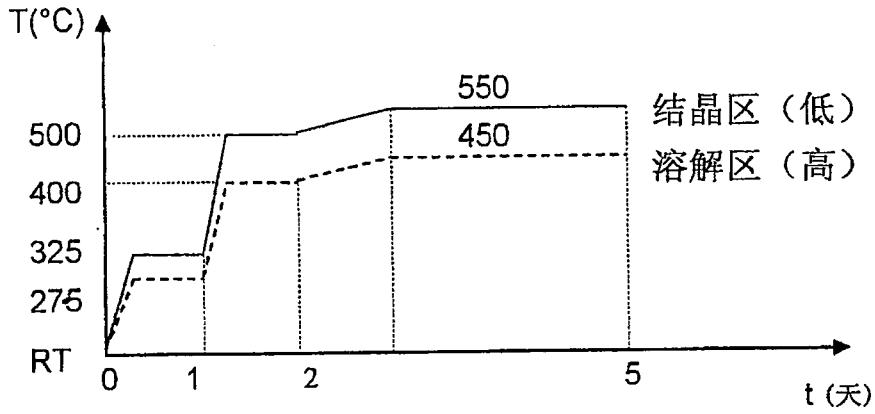


图12

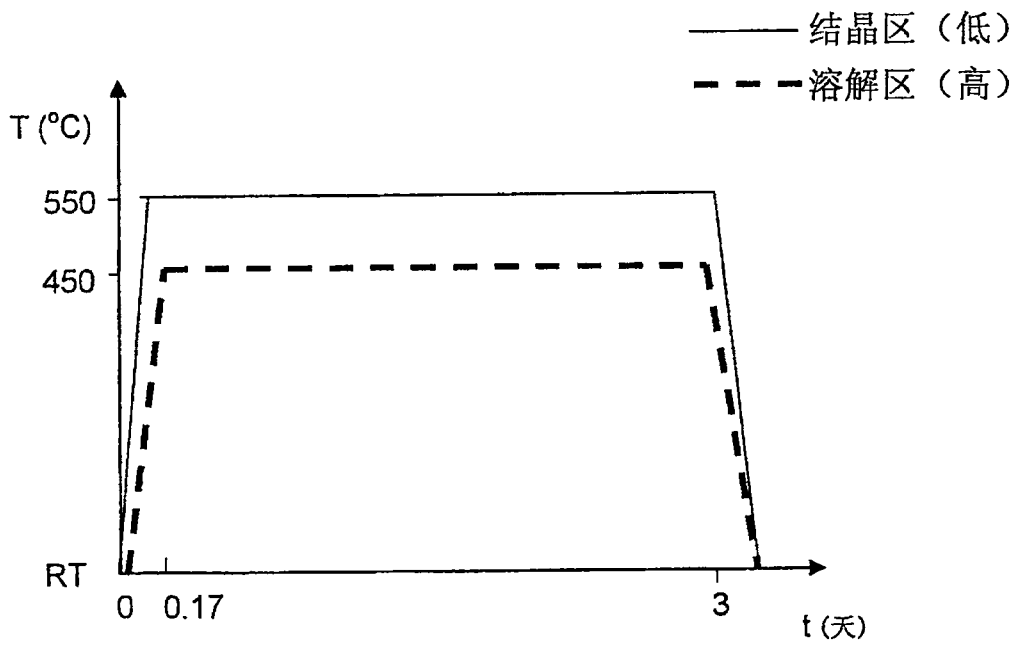


图13