

發明人 2 :

姓 名 : (中文/英文)

森 勇介

住居所地址 : (中文/英文)

日本大阪府吹田市山田丘 2-1 大阪大學工學研究科內

國 籍 : (中文/英文)

日本 / Japanese

發明人 3 :

姓 名 : (中文/英文)

吉村 政志

住居所地址 : (中文/英文)

日本大阪府吹田市山田丘 2-1 大阪大學工學研究科內

國 籍 : (中文/英文)

日本 / Japanese

發明人 4 :

姓 名 : (中文/英文)

川村 史朗

住居所地址 : (中文/英文)

日本大阪府吹田市山田丘 2-1 大阪大學工學研究科內

國 籍 : (中文/英文)

日本 / Japanese

發明人5：

姓 名：(中文/英文)

大前 邦途

住居所地址：(中文/英文)

日本大阪府吹田市山田丘 2-1 大阪大學工學研究科內

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japanese

發明人6：

姓 名：(中文/英文)

岩橋 友也

住居所地址：(中文/英文)

日本大阪府大阪市東成區神路 4-1-25-326

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japanese

發明人7：

姓 名：(中文/英文)

森下 昌紀

住居所地址：(中文/英文)

日本大阪府吹田市山田丘 2-1 大阪大學工學研究科內

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japanese

肆、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： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2002.07.31；2002-223190
2. 日本；2002.11.22；2002-339875
3. 日本；2002.12.27；2002-382610
4. 日本；2003.02.05；2003-027888
5. 日本；2003.03.20；2003-078680
6. 日本；2003.03.27；2003-088482

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 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】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於 III 族元素氮化物的單結晶之製造方法。

【先前技術】

III 族元素氮化物的半導體，被使用於，例如，異質接合高速電子元件與光電子元件(半導體雷射、發光二極體、感應器等)領域，尤其是氮化鎵(GaN)特別受到矚目。過去，為了得到氮化鎵的單結晶，係使鎵與氮氣直接進行反應來製得(J. Phys. Chem. Solids, 1995, 56, 639)。然而，此場合，須 1300~1600℃，8000~17000atm(約 800~約 1700MPa)的超高溫高壓。為了解決此問題，而有在鈉(Na)助熔劑中進行氮化鎵單結晶的成長之技術(以下，稱為「Na 助熔劑法」)的開發(例如，美國專利公報第 5868837 號)。使用此方法，加熱溫度可大幅下降至 600~800℃，且壓力亦可降低至約 50atm(約 5MPa)的程度。然而，用此方法得到的單結晶會黑化，於品質上有問題。又，此方法與直接合成的場合相比，雖說溫度及壓力可大幅降低，惟，條件嚴苛，尤其是壓力之再降低是所企盼的。再者，於習知的技術中，並無法製得透明且缺陷密度低且為高品質、並為塊狀的大的氮化鎵之單結晶，並且產率差。亦即，於習知的技術中，由於成長速度相當慢，為例如數 μm /小時的程度，故即使成長 1000 小時也不過只能得到數毫米程度的

氮化鎵，迄今經報告之氮化鎵單結晶之最大者，其最大徑也不過 1cm 程度，這樣的狀況下，氮化鎵的實用化仍有其困難。例如，雖曾有使氮化鋰(Li_3N)與鎵反應以生成氮化鎵單結晶的方法被提出(Journal of Crystal Growth 247(2003) 275~ 278)，惟，得到之結晶大小為 1~4mm 的程度。此等問題，不僅限於氮化鎵，於其他的 III 族元素氮化物的半導體亦同。

【發明內容】

本發明，係有鑑於上述之情況而提出者，其目的在於提供可在良好的產率下製得透明且差排密度低且為高品質、並為塊狀的大的氮化鎵之單結晶的製造方法。

為達成前述目的，本發明之第 1 製造方法為一種 III 族元素氮化物單結晶之製造方法，其係在鈉(Na)和選自鹼金屬(Na 除外)及鹼土金屬中至少一者而組成的混合助熔劑(Flux)中，使得選自鎵(Ga)、鋁(Al)及銦(In)所構成群中至少 1 種的 III 族元素與氮(N)進行反應，來生成 III 族元素氮化物單結晶。

如此般，在鈉(Na)和擇自鹼金屬(Na 除外)及鹼土金屬中至少一者而組成的混合助熔劑中，使鎵等之 III 族元素氮化物與氮進行反應，則可製得差排密度低且為高品質、並為大的塊狀的氮化鎵之單結晶。而且，反應時的壓力可較過去者減低。又，於前述的美國專利中，雖記述有使用鈉的單獨助熔劑與作為觸媒之鹼土金屬，惟，前述第 1 製

造方法，係鈉和鹼金屬(Na 除外)及鹼土金屬中至少一者的混合助熔劑，鹼土金屬並非作為觸媒而使用。此點乃前述第 1 製造方法與前述美國專利之重大差異處，因為此相異處，藉由此製造方法，可得到高品質、並為大的透明塊狀的 III 族元素氮化物之單結晶。

本發明之第 2 製造方法，係在鹼金屬及鹼土金屬中至少一者的金屬助熔劑中，使選自鎵(Ga)、鋁(Al)及銦(In)所構成群中至少 1 種的 III 族元素與氮(N)進行反應來生成 III 族元素氮化物單結晶；其中，預先準備 III 族元素氮化物，使其與該金屬助熔劑接觸，而以該 III 族元素氮化物為核生成新的 III 族元素氮化物單結晶。

藉由此方法，亦可製造高品質、並為大的塊狀透明的 III 族元素氮化物之單結晶。而且，其反應條件可較習用者更穩定。而且，此製造方法的最重要的特徵在於可快速地製造大尺寸的單結晶。亦即，於此方法中，只要使作為核之 III 族元素氮化物儘量的大，則可快速得到大的 III 族元素氮化物之單結晶。例如，若核使用薄膜狀氮化鎵，則與此相同的面積之氮化鎵單結晶會沿厚度方向成長，故，例如，若使用最大徑為 5cm 的前述薄膜，使與此相同面積的氮化鎵單結晶沿厚度方向成長數 μm 至數 mm ，則可得到相當大的塊狀氮化鎵。此情形，於其他的 III 族元素氮化物亦同。

【實施方式】

用以實施發明之最佳形態

以下，就本發明舉例進一步詳細地加以說明。

本發明中，III 族元素為鎵(Ga)、鋁(Al)、銦(In)，其中，以鎵為佳。又，III 族元素氮化物單結晶以氮化鎵(GaN)單結晶為佳。以下所示之條件，雖特別是用以製造氮化鎵單結晶之較佳者，惟亦同樣地適用於其他的 III 族元素氮化物單結晶的製造。

本發明之第 1 製造方法中，鹼金屬為鋰(Li)、鉀(K)、銣(Rb)、銫(Cs)及鈾(Fr)，鹼土金屬為鈣(Ca)、鎂(Mg)、鋇(Ba)及鐳(Ra)。此等可單獨使用，亦可至少 2 種併用。其中，以 Li、Ca、K、Rb、Cs 為佳，更佳者為 Li 及 Ca。鹼金屬(Na 除外)及鹼土金屬的添加比例(莫耳%)對鈉(Na)和鹼金屬(Na 除外)及鹼土金屬的合計宜為例如 0.1~99 莫耳%的範圍，而以 0.1~50 莫耳%的範圍為佳，以 0.1~35 莫耳%的範圍更佳，尤以 0.1~30 莫耳%的範圍為特佳。又，於單獨使用鈣(Ca)的場合，鈣(Ca)對鈉(Na)與鈣(Ca)的合計之比例(莫耳%)宜為例如 0.1~99 莫耳%的範圍，而以 0.1~50 莫耳%的範圍為佳，以 0.1~35 莫耳%的範圍更佳，尤以 0.1~30 莫耳%的範圍為特佳。又，鈉(Na)對鎵(Ga)與鈉(Na)的合計之比例(莫耳%)宜為例如 0.1~99.9 莫耳%的範圍，而以 30~99 莫耳%的範圍為佳，以 60~95 莫耳%的範圍更佳。鎵：鈉：鈣之莫耳比以 3.7：9.75：0.25 或 27：51：22 為特佳，惟，本發明並非限定於此等。

本發明之第 1 製造方法中，前述熔融的條件為例如溫

配管 23 則進入到電爐 4 中與耐壓耐熱容器 3 連接著。又，如圖 1(B)所示般，於耐壓耐熱容器 3 中，配置有坩堝 6，於其中放置著鎔及鈉、與擇自鹼金屬(Na 除外)及鹼土金屬之任一者或兩者。作為前述坩堝可使用例如 BN 坩堝。

使用此裝置之 III 族元素氮化物的單結晶之製造，可用例如下述的做法進行。首先，將鎔等 III 族元素、鈉、鈣等之材料置入坩堝 6 中，將其配置於耐壓耐熱容器 3 內。將此耐壓耐熱容器 3，在與配管 23 的前端部連接的狀態下，配置到電爐 4 內。在此狀態下，自氣體鋼瓶 1 透過配管(21、22、23)將含有氮之氣體送到耐壓耐熱容器 3 內，並同時以電爐 4 進行加熱。耐壓耐熱容器 3 內的壓力，經由壓力調節器 5 進行調節。並且，藉由一定時間之加熱、加壓，使前述材料熔融而使氮化鎔等之 III 族元素氮化物的單結晶進行成長。然後，將得到之單結晶自坩堝取出。

其次，如前述般，本發明之第 2 製造方法，係在鹼金屬及鹼土金屬中至少一者的金屬助熔劑中，使選自鎔(Ga)、鋁(Al)及銦(In)所構成群中至少 1 種的 III 族元素與氮(N)進行反應，來生成 III 族元素氮化物單結晶；其中，預先準備 III 族元素氮化物，使其與該助熔劑接觸，以該 III 族元素氮化物為核進行新的 III 族元素氮化物單結晶之成長。

作為核之 III 族元素氮化物，可為單結晶、多結晶及非晶質(amorphous)之任一者，而以單結晶或非晶質為佳。又，核的形態，並無特別限制，以例如基板或薄膜的形態

，亦有使用本發明之單結晶之半導體裝置，例如只由 p 型半導體與 n 型半導體接合的單純的構造之半導體裝置中，前述半導體使用本發明之單結晶者（例如，pnp 型電晶體、nnp 型電晶體、npnp 型閘流電晶體等），與導電性層、導電性基板或導電性半導體、絕緣性層、絕緣性基板或絕緣性半導體使用本發明之單結晶之半導體裝置等。本發明之半導體裝置，可組合本發明之製造方法與習知的方法來製造。例如，藉由本發明之製造方法製造 GaN 基板，在其上，藉由 MOCVD 法等，進行半導體層之積層亦可。在藉由本發明之製造方法所製造之 GaN 基板上，以 MOCVD 法等生成之 GaN 薄膜等，由於是高品質者，故其特性優異。此外，亦可藉由本發明之製造方法來形成半導體層。亦即，將既定的材料置入坩堝中，在含有氮氣的環境氣氛下，藉由本發明之製造方法形成 n 型 GaN 層，在其上，除了改變材料之外，以與前述相同的做法來形成 p 型 GaN 層，則可製造 pn 接合的半導體裝置。如此做法，亦可製造如下所示之場效電晶體、LED、LD、半導體光感應器及其他的半導體裝置。惟，本發明之半導體裝置，並非限定於上述所示之製造方法，亦可用其他的製造方法製造。

圖 11 中所示者，為使用本發明之 III 族元素氮化物透明單結晶之場效電晶體的一例。如圖所示般，此場效電晶體 30 係在絕緣性半導體層 31 上形成導電性半導體層 32，在其上形成有源極 33、閘極 34 及汲極 35。該圖中，37 表示高濃度 2 維電子。於此場效電晶體中，用以生成絕緣性

半導體層 31 的基板、前述絕緣性半導體層 31 及前述導電性半導體層 32 之至少一者須由本發明之 III 族元素氮化物透明單結晶所形成。本發明之透明單結晶，缺陷少，只要不摻雜入雜質其半絕緣性或絕緣性優異，故前述絕緣性半導體層 31 以本發明之單結晶來形成亦可。例如，GaN 單結晶，雖於理論上有優異的高頻特性，惟，由於習知的 GaN 單結晶有缺陷，欲實現高頻特性優異之場效電晶體有其困難。然而，本發明之 GaN 單結晶，幾乎沒有差排，為高品質者，故若使用此 GaN 單結晶，可得到所預期之高頻特性優異之場效電晶體。

本發明之場效電晶體，亦可進一步具有基板，在此基板上形成前述場效電晶體元件。此場合，該基板可由本發明之 III 族元素氮化物透明單結晶所形成，又，SiC 基板、AlN 基板、藍寶石等之其他材質的基板亦可。

其次，使用本發明之單結晶之發光二極體(LED)，係依序積層 n 型半導體層、活性區域層及 p 型半導體層所構成者，前述三層之至少一層，係由本發明之 III 族元素氮化物透明單結晶所形成。n 型或 p 型半導體，可摻雜適當的雜質藉由本發明之製造方法來製造單結晶而製得。本發明之 LED 的一例示如圖 12。如圖示般，此 LED 40，係於 n 型 GaN 層 41 與 p 型 GaN 層 43 之間形成有作為活性層之 InGaN 層 42。又，於 n 型 GaN 層 41 之下配置有 n 電極 44，於 p 型 GaN 層 43 之上配置有 p 電極 45，成為簡潔的構造。相對於此，於習知的構造中，由於基板所使用的材質為絕緣

體，故須使 n 型半導體層形成為 L 字狀，使 n 電極形成於橫向伸出的部分上，因此，無法作成為簡潔的構造。

本發明之 LED，亦可進一步具有基板，在此基板上形成前述發光二極體元件。此場合，該基板可由本發明之 III 族元素氮化物透明單結晶所形成，又，SiC 基板、AlN 基板、藍寶石等之其他材質的基板亦可。然而，若用本發明之單結晶來形成，由於可賦予導電性，其結果，電極可配置於基板之下。

於本發明之 LED 中，p 型半導體層、活性區域層及 n 型半導體層可為單層構造，亦可為積層構造。例如，於圖 12 的半導體裝置中，以形成 p 型 AlGa_N 層與 p 型 Ga_N 層的積層體來代替 p 型 Ga_N 層 43 亦可。

其次，使用本發明之單結晶之半導體雷射(LD)，係依序積層 n 型半導體層、活性區域層及 p 型半導體層所構成者，前述三層之至少一層係由本發明之 III 族元素氮化物透明單結晶所形成。其一例示如圖 13。如圖所示般，此 LD 50，係於 n 型 Ga_N 層 51 與 p 型 Ga_N 層 53 之間形成有作為活性層之 InGa_N 層 52。又，於 n 型 Ga_N 層 51 之下配置有 n 電極 54，於 p 型 Ga_N 層 53 之上配置有 p 電極 55，成為簡潔的構造。相對於此，於習知的構造中，由於基板所使用的材質為絕緣體，故須使 n 型半導體層形成為 L 字狀，使 n 電極形成於橫向伸出的部分上，因此，無法作成為簡潔的構造。

本發明之 LD，亦可進一步具有基板，在此基板上形成

前述半導體雷射元件。此場合，該基板可由本發明之 III 族元素氮化物透明單結晶所形成，又，SiC 基板、AlN 基板、藍寶石等之其他材質的基板亦可。然而，若用本發明之單結晶來形成，由於可賦予導電性，其結果，電極可配置於基板之下。

於本發明之 LD 中之 p 型半導體層、活性區域層及 n 型半導體層可為單層構造，亦可為積層構造。例如，於圖 13 的半導體裝置中，可形成依序積層 p 型 AlGaIn 頂蓋 (capping) 層、p 型 GaN 導波 (waveguiding) 層、p 型 AlGaIn/GaN MD-SLS 包覆 (cladding) 層及 p 型 GaN 層之積層體，來代替 p 型 GaN 層 53，形成依序積層 n 型 AlGaIn/GaN MD-SLS 包覆 (cladding) 層及 n 型 GaN 導波 (waveguiding) 層的積層體，來代替 n 型 GaN 層。

其次，本發明之半導體光感應器，係 p 型半導體層與 n 型半導體層所接合而成者，前述兩半導體層之至少一層係由本發明之 III 族元素氮化物透明單結晶所形成。此半導體光感應器之一例示如圖 14。如圖所示般，此半導體光感應器 60，係於具有 3 個突起部之 GaN 基板 65 的前述各個突起上依序積層有 n 型 GaN 層 61 及 p 型 GaN 層 62，此等之中之至少一層係由本發明之單結晶所形成。於前述基板 65 的下側形成有 n 電極 (Au/Ti 電極)，於 p 型 GaN 層 62 的上側形成有 p 電極 (Au/Ti 電極)。

本發明之半導體光感應器，亦可進一步具有基板，在此基板上形成前述半導體光感應器。此場合，該基板可由

本發明之 III 族元素氮化物透明單結晶所形成，又，SiC 基板、AlN 基板、藍寶石等之其他材質的基板亦可。然而，若用本發明之單結晶來形成，由於可賦予導電性，其結果，電極可配置於基板之下。

實施例

其次，就本發明之實施例併同比較例加以說明。

(實施例 1)

用圖 1 所示之裝置，以與上述同樣做法，製得氮化鎵的單結晶。亦即，將鎵、鈉、鈣置入 BN 坩堝中，在氮氣(N₂)環境氣氛下，以下述的條件進行加熱加壓熔融，生成氮化鎵的單結晶。又，鈉與鉀的配合比，係作為如下所示之 6 種的配合比。

(製造條件)

成長溫度：800℃

成長壓力(N₂)：30atm(3.04MPa)

成長時間：96 小時

使用坩堝：BN 坩堝

(配合比例)

對 1g 的鎵(Ga)以下表的比例來配合鈉(Na)與鈣(Ca)：

樣品編號	Na : Ca(莫耳比)	Na(g)	Ca(g)
1.	9.75:0.25	0.85956	0.038422
2.	9:1	0.79344	0.153688
3.	8.5:1.5	0.74936	0.230531
4.	8:2	0.70528	0.307375
5.	7.5:2.5	0.6612	0.384219
6.	7:3	0.61712	0.461063

對如此得到之 6 種的氮化鎔之單結晶(樣品 1~6)，使用下述的方法，確認其是否為氮化鎔，並就氮化鎔的生成量進行測定。又，單結晶的黑化，經由目視觀察及光學顯微鏡觀察進行評價。其結果示如後述。又，作為比較例，除了將壓力作成為 5MPa，未添加鈣以外，係與實施例同樣的做法(Ga:Na(質量比)=3:7)製得氮化鎔的單結晶。

(氮化鎔之確認)

氮化鎔之確認，係經由元素分析(EDX)、光致發光(PL)進行。元素分析，係一邊以電子顯微鏡進行試料的位置之確認，一邊以加速電壓 15kV 的電子束照射而進行。光致發光測定，係在常溫下以氬-鎘雷射光照射來進行。

(氮化鎔生成量之測定方法)

就得到之結晶求出其體積，由體積換算成生成量。

樣品編號	Na:Ca(莫耳比)	對 Ga 1.00(g)之
		氮化鎔的生成量(g)
1.	9.75:0.25	0.09102
2.	9:1	0.16016
3.	8.5:1.5	0.11704
4.	8:2	0.13543
5.	7.5:2.5	0.13827
6.	7:3	0.01699
比較例	(只有 Na)	0.01549

如上述般，於實施例的場合，可在低壓力下得到氮化鎔的單結晶，且與只使用鈉的比較例相比，生成量為同等或其以上。

圖 2 顯示實施例之氮化鎔的單結晶之照片。該圖中，上方為樣品編號 1 的單結晶之照片，下方為樣品編號 2 的

單結晶之照片。該圖中，左方為光學顯微鏡照片，倍率為上下皆為 245 倍，右方為 SEM 照片，上方為 6000 倍，下方為 15000 倍的倍率。如該圖中所示般，此等單結晶為無色透明且高品質者。其他樣品亦同樣地為無色透明且高品質者。相對於此，比較例的單結晶則有黑化的情形。

(實施例 2)

將成長壓力設定為 15atm，製得氮化鎵的單結晶。又，對鎵 (Ga)1g，配合以鈉 (Na) 0.74936g、鈣 (Ca) 0.156388g (Na : Ca=9 : 1)。除此之外，係以與實施例 1 同樣的做法製得氮化鎵的單結晶。其結果，所得之氮化鎵的生成量為 0.06902g。

(實施例 3)

備妥在長方形的藍寶石基板 (長 4mm、寬 15mm、厚 0.3mm) 上形成有氮化鎵單結晶的薄膜 (厚 $3\mu\text{m}$) 者。將其置入 BN 坩堝 (內徑 19mm、深 5mm) 中，再置入鎵 (Ga)、鈉 (Na)、鈣 (Ca)。然後，將其安裝至圖 1 所示之裝置的耐壓耐熱容器內。接著將氮氣注入前述容器內，進行加熱，在前述薄膜上進行氮化鎵的單結晶之生成。此條件示如下述。又，得到之單結晶的 SEM 照片示如圖 3。

(製造條件)

成長溫度：800℃

成長壓力：30atm (3.04MPa)

成長時間：24 小時

Na : Ca=9 : 1 (對鎵 1g 之莫耳比)

於圖 3 中，(A)為 500 倍的 SEM 照片，(B)為 6000 倍的 SEM 照片。如圖示般，可確認得知在藍寶石基板 12 上生成有氮化鎵單結晶 11。

(實施例 4)

用圖 1 的裝置，以下述般的做法製得氮化鎵單結晶。將裝入有原料(鎵 1.0g)與助熔劑(鈉及鈣)的氮化硼坩堝置入耐壓用不銹鋼容器內，將各不銹鋼容器昇溫至成長溫度之 800℃。於昇溫之同時亦以氮氣昇壓至 30 大氣壓，維持溫度、壓力為恆定達 96 小時。此處，助熔劑成分之鈣與鈉，係設定為下表之比例。又，鎵對助熔劑之組成比係以經常保持於莫耳比 3.7:10 的方式而調整。氮化鎵單結晶的產率示如下表。又，得到之單結晶(Na:Ca=9:1)的 SEM 照片示如圖 4。

Na:Ca	氮化鎵的產率(%)
9.75:0.25	7.58%
9.5:0.5	13.94%
9:1	13.34%
8.5:1.5	9.75%
8:2	11.28%
7.5:2.5	11.51%
7:3	1.41%
Na 單獨之助熔劑の場合	1.29%

如上表所示般，可於高產率下製得氮化鎵。又，如圖 4 所示般，所得之氮化鎵為透明者，其最大徑為 2cm 以上，藉由蝕刻法加以調查之結果為大致沒有差排存在。

(實施例 5)

用圖 1 的裝置，以下述般的做法製得氮化鎵單結晶。

將裝入有原料(鎔 1.0g)與助熔劑(鈉 0.50g 及鈣 0.10g)的氮化硼坩堝置入耐壓用不銹鋼容器內，將各不銹鋼容器昇溫至成長溫度之 800°C 。於昇溫之同時亦以氮氣昇壓至既定的氣壓，維持溫度，壓力為恆定達 96 小時。此處，所用之鎔對助熔劑之組成比為莫耳比 3.7:10，鈉對鈣為 9:1。作為比較例，為鈉單獨之助熔劑，亦以與前述同樣的做法製得氮化鎔單結晶。此等之結果示如圖 5。

如圖 5 所示般，於鈉單獨的場合，生成 GaN 結晶原本須 25 氣壓以上的氮氣壓力，藉由鈣之混入，降低至 15 氣壓。

(實施例 6)

用圖 1 的裝置，以下述般的做法製得氮化鎔單結晶。將裝入有原料(鎔 1.0g)與助熔劑(鈉及鋰)的氮化硼坩堝置入耐壓用不銹鋼容器內，將各不銹鋼容器昇溫至成長溫度之 850°C 。於昇溫之同時亦以氮氣昇壓至 50 大氣壓，維持溫度，壓力為恆定達 96 小時。此處，助熔劑成分之鋰與鈉，係由 0:1 至 1:0 作變化。又，鎔對助熔劑之組成比係以經常保持於莫耳比 3.7:10 的方式而調整。其結果，氮氣壓力 50 氣壓之 GaN 塊狀結晶的產率由於鋰之添加而大幅地增加。又，生成之 GaN 塊狀結晶的顏色如圖 6 之光學顯微鏡照片所示般為透明的，其最大徑為 2cm 以上，經由蝕刻法加以調查之結果為大致沒有差排存在。

(實施例 7)

用圖 1 的裝置，以下述般的做法製得氮化鎔單結晶。

(實施例 9)

用圖 1 的裝置，以下述般的做法製得氮化鎵單結晶。將裝入有原料(鎵 1.00g)與助熔劑(鈉 0.881g)的氮化硼坩堝置入耐壓用不銹鋼容器內，將各不銹鋼容器昇溫至成長溫度之 800℃。於昇溫之同時亦以原料氣體昇壓至規定的氣壓，維持溫度、壓力為恆定達 96 小時。原料氣體係使用混合氨氣的氮氣，氮氣與氨氣的混合比係在 0%至 100%間做變化。其結果示如下表。

NH3 比例(%)	氮化鎵單結晶生成壓力(atm)
0	25
4	20
10	15
15	15
25	10
40	10
100	10

由前表的結果可知：藉由使用氨氣，於低壓力下可得到氮化鎵的單結晶。所得之氮化鎵單結晶為透明者，其最大徑為 2cm 以上，經由蝕刻法加以調查之結果，大致沒有差排存在。

(實施例 10)

將 Ga 1.0g、助熔劑成分、藍寶石基板配置於 BN 坩堝內。前述藍寶石基板，係在其表面上，藉由 MOCVD 法形成厚度 3 μ m 的 GaN 薄膜。Ga 與助熔劑的莫耳比為 Ga：助熔劑=2.7：7.3。助熔劑成分，係設定為 Na97%Ca3%與 Na100%這兩種。然後，用圖 1 的裝置，導入氮氣，於壓力 50 氣

壓、加熱溫度 800°C 下進行 96 小時的結晶生成。於成長結束後，用乙醇與水對殘留物進行處理，得到 2 種的 GaN 單結晶。對此等單結晶進行光致發光(PL)之測定。PL 測定係藉由 He-Cd 雷射(波長 325nm)作為抽運光(pumping light)，以 10mW 的輸出對前述單結晶表面進行照射而施行。其結果示如圖 15。於該圖中，上方之曲線，為作為對照基準之前述藍寶石基板上的 GaN 薄膜的 PL 測定結果；中間的曲線，為用 Na100%助熔劑所生成之 GaN 單結晶的 PL 測定結果；下方的曲線，為 Na-Ca 混合助熔劑的測定結果。如該圖所示般，與對照基準比較，Na100%助熔劑的 GaN 單結晶之 PL 強度為 47 倍，而 Na-Ca 混合助熔劑的 GaN 單結晶之 PL 強度為 86 倍。又，於 Na-Ca 混合助熔劑之 GaN 單結晶中，看不到如同 Na 單獨的助熔劑之 GaN 單結晶所能見到之由 400nm 至 570nm 的區域的寬廣的波峰。由此可認定：Na 單獨的助熔劑之 GaN 單結晶的品質較習知品為高，而 Na-Ca 混合助熔劑之 GaN 單結晶，則可說是更高品質者。

其次，對 Na-Ca 混合助熔劑的 GaN 單結晶，藉由 2 次離子質量分析(SIMS)就雜質加以調查。其結果示如圖 16 的曲線。於該圖中，上方的曲線為背景(background)，下方為 SIMS 的結果。如圖示般，於此單結晶可偵測出 Ca，而 Na、K 則未能偵測出。又，由於偵測出之 Ca 為微量且為 p 型摻質，故對 GaN 單結晶的品質沒有影響。

(實施例 11)

將 Ga 1.0g 、助熔劑成分(Na)、摻質(Si)、藍寶石基

板配置於 BN 坩堝內。前述藍寶石基板，係在其表面上，藉由 MOCVD 法形成厚度 $3\mu\text{m}$ 的 GaN 薄膜者。Ga 與 Na 的莫耳比為 $\text{Ga}:\text{Na}=2.7:7.3$ ，Ga 與 Si 的莫耳比為 $\text{Ga}:\text{Si}=100:0.1$ 。然後，用圖 1 的裝置，導入氮氣，於壓力 50 氣壓、加熱溫度 800°C 下進行 15 小時的結晶生成。於成長結束後，用乙醇與水對殘留物進行處理，得到摻雜著 Si 的 GaN 單結晶。對此 GaN 單結晶，用測試器測定電阻之結果，於電極間距離 5mm 時為 150Ω 。由此可知摻雜著 Si 之 GaN 單結晶可說是極低電阻者。又，作為對照組，除未摻雜 Si 之外係以與前述同樣的做法製造 GaN 單結晶，以與前述同樣的做法測定其電阻之結果，其電阻為 1010Ω 以上，幾乎是絕緣體。

(實施例 12)

將 Ga 的秤取值固定為 1.0g。並將 Ga 與助熔劑的莫耳比固定為 $\text{Ga}:\text{助熔劑}=2.7:7.3$ ，其中係以助熔劑之 Na 與 Ca 的莫耳比 (Ca/Na) 連續地由 0 至 1 變化而進行秤取。將秤取之材料置入坩堝中，將其藉由圖 1 的裝置導入氮氣進行加熱加壓而進行 GaN 單結晶之生成。前述生成條件為加熱溫度 800°C 、壓力 15 氣壓、成長時間為 96 小時。於成長結束後，用乙醇與水對殘留物進行處理，得到 GaN 單結晶。Ca 的比例與 GaN 單結晶的產率之關係示如圖 17 的曲線。於該圖中，橫軸為 Ca 的比例，縱軸為 GaN 單結晶的產率。如圖示般，氮氣壓力 15 氣壓之 GaN 塊狀結晶的產率於鈣比例為 30% 時 (Na70%) 達到 29%。

(實施例 13)

於前述實施例 10 中以鈉單獨的助熔劑所製作之 GaN 單結晶之上，進一步藉由下述條件之 MOVPE 法形成 GaN 單結晶薄膜。

(MOVPE 條件)

氣體： $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 、 NH_3 、 H_2

成長溫度：1100℃

成長膜厚：約 $2\ \mu\text{m}$

對藉由前述 MOVPE 法製得之 GaN 薄膜，使用穿透型電子顯微鏡(TEM)，就其截面加以調查。其結果，如圖 18 的 TEM 照片所示般，在以鈉助熔劑所形成之 GaN 單結晶上可確認有 GaN 單結晶薄膜之存在，前述兩 GaN 單結晶的界面亦得到確認。

其次，對藉由前述 MOVPE 法製得之 $\text{GaN}(\text{Mo-GaN/NF-GaN/Mo-GaN})$ 進行了 PL 測定。PL 測定之條件，係與實施例 10 相同。又，作為對照組，亦對在此實施例中所使用之藍寶石基板上以 MOVPE 法形成之 GaN 單結晶薄膜(MO-GaN)、與在其上以 Na 單獨之助熔劑所形成之 GaN 單結晶(NF-GaN/MO-GaN)做了 PL 測定。其結果示如圖 19 之曲線。如圖示般，相對於形成在藍寶石基板上之 GaN 單結晶薄膜(MO-GaN)，在以 Na 助熔劑形成之 GaN 單結晶(NF-GaN/MO-GaN)上用 MOVPE 法所形成之 GaN 單結晶薄膜(Mo-GaN/NF-GaN/Mo-GaN)顯示出 4 倍強度的 PL 發光強度。由其結果可知：若將本發明之 Na 助熔劑所得之 GaN 單結晶作為基板使

用，在其上藉由 MOVPE 法可形成高品質的 GaN 單結晶薄膜。

產業上之可利用性

如上述般，本發明之氮化鎵單結晶，為高品質者，且為體積大的透明塊狀物，其實用價值極高。

【圖式簡單說明】

(一) 圖式部分

圖 1(A)及(B)為顯示用以製造氮化鎵的單結晶的裝置之一例之構成的概略圖。

圖 2 為藉由本發明之製造方法的一例所得之氮化鎵的單結晶之掃描式電子顯微鏡(SEM)的照片。

圖 3 為藉由本發明之製造方法的其他例子所得之氮化鎵的單結晶之掃描式電子顯微鏡(SEM)的照片，(A)為 500 倍的照片，(B)為 6000 倍的照片。

圖 4 為藉由本發明之製造方法的其他例子所得之氮化鎵的單結晶之光學顯微鏡的照片(倍率 245)。

圖 5 為顯示本發明之製造方法的其他例子中之反應壓力與氮化鎵單結晶的產率之關係的曲線圖。

圖 6 為藉由本發明之製造方法的其他例子所得之氮化鎵的單結晶之光學顯微鏡的照片(倍率 245)。

圖 7 為藉由本發明之製造方法的其他例子所得之氮化鎵的單結晶之照片。

圖 8 為顯示本發明之製造方法的其他例子之發光強度

的曲線圖。

圖 9 為藉由本發明之製造方法的其他例子所得之氮化鎵的單結晶之掃描式電子顯微鏡(SEM)的照片，圖 9A 為倍率 1000 倍，圖 9B 為倍率 130 倍。

圖 10 為藉由本發明之製造方法的其他例子所得之氮化鎵的單結晶之掃描式電子顯微鏡(SEM)的照片(倍率 7000 倍)。

圖 11 為顯示本發明之場效電晶體元件的一例之截面圖。

圖 12 為顯示本發明之 LED 的一例之截面圖。

圖 13 為顯示本發明之 LD 的一例之截面圖。

圖 14 為顯示本發明之半導體感應器的一例之截面圖。

圖 15 為顯示藉由本發明之製造方法之又一其他的例子所得之 GaN 單結晶的 PL 測定之結果的曲線圖。

圖 16A 為 SIMS 分析的背景圖(background)，圖 16B 為顯示藉由前述例子所得之 GaN 單結晶的 SIMS 分析之結果的曲線圖。

圖 17 為顯示本發明之製造方法的又一其他的例子之 Na-Ca 混合助熔劑中之 Ca 比例與 GaN 單結晶的產率之關係的曲線圖。

圖 18 為顯示本發明之製造方法的又一其他的例子中之用 MOVPE 法製作之 GaN 單結晶薄膜的截面之 TEM 的照片。

圖 19 為用前述 MOVPE 法製作之 GaN 單結晶薄膜的 PL 測定結果之圖。

(二) 元件代表符號

1	氣體鋼瓶
3	耐壓耐熱容器
4	電爐
5	壓力調節器
6	坩堝
7	材料
11	氮化鎵單結晶
12	藍寶石基板
21、22、23	配管
24	洩漏閥
25	壓力調節閥
30	場效電晶體
31	絕緣性半導體層
32	導電性半導體層
33	源極
34	閘極
35	汲極
37	高濃度 2 維電子
40	LED
41、51、61	n 型 GaN 層
42、52	InGaN 層
43、53、62	p 型 GaN 層
44、54	n 電極

45、55	p 電極
50	LD
60	半 導 體 光 感 應 器
65	GaN 基 板

伍、中文發明摘要：

本發明為 III 族元素氮化物單結晶之製造方法，係在鈉(Na)和選自鹼金屬(Na 除外)及鹼土金屬中至少一者而組成的混合助熔劑(Flux)中，使得選自鎵(Ga)、鋁(Al)及銦(In)所構成群中至少 1 種的 III 族元素與氮(N)進行反應，來生成 III 族元素氮化物單結晶。依據本發明，可製得透明且高品質的塊狀單結晶。

陸、英文發明摘要：

拾壹、圖式：

如次頁

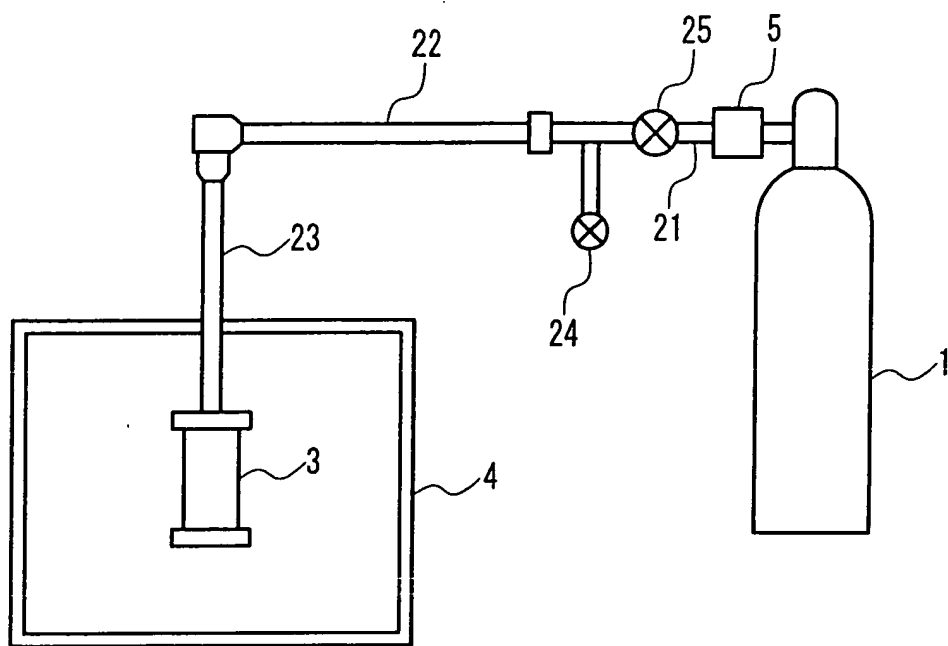


圖 1A

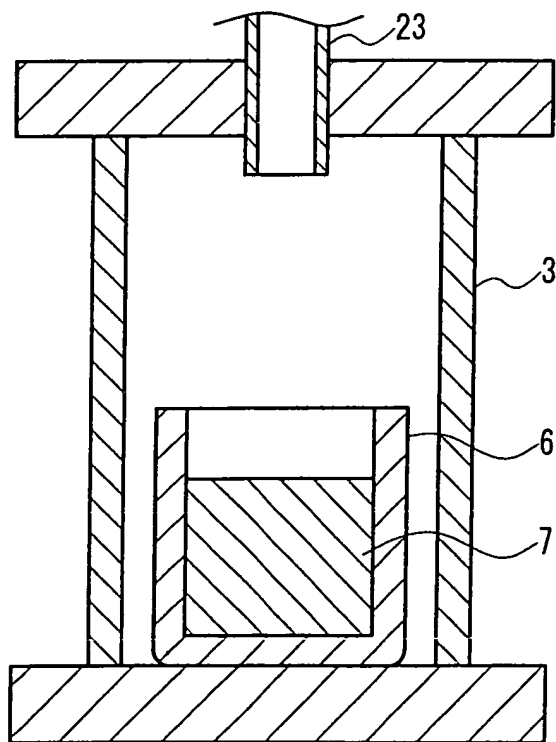
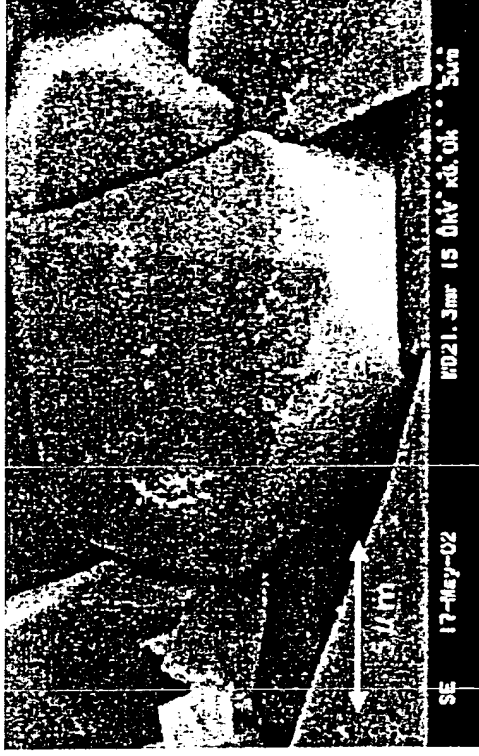


圖 1B



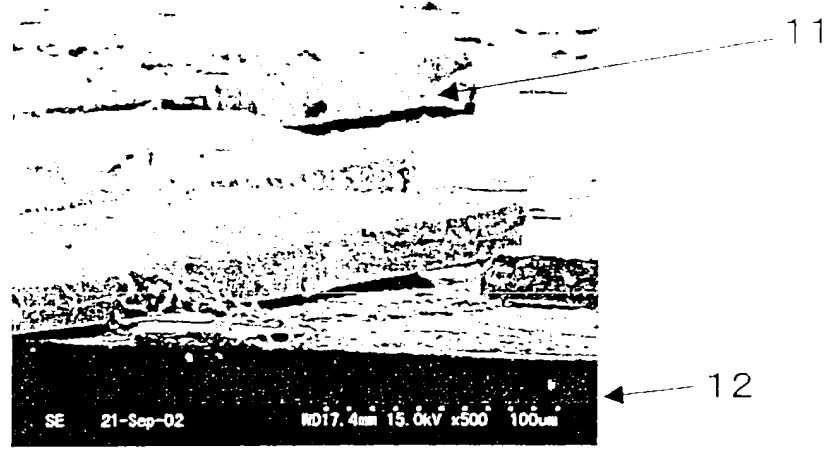
9.75:0.25



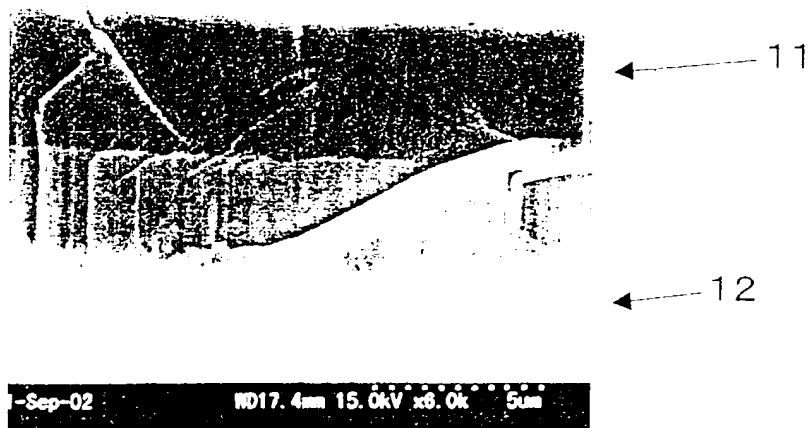
9:1



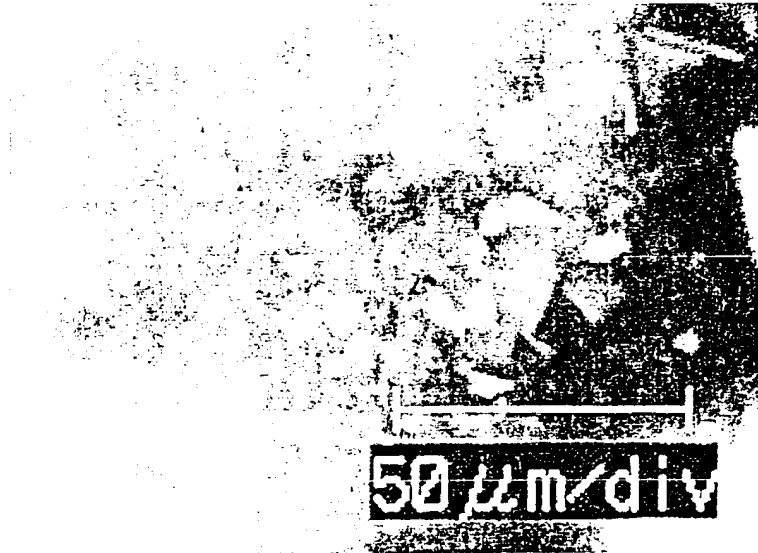
112



3A



3B



4

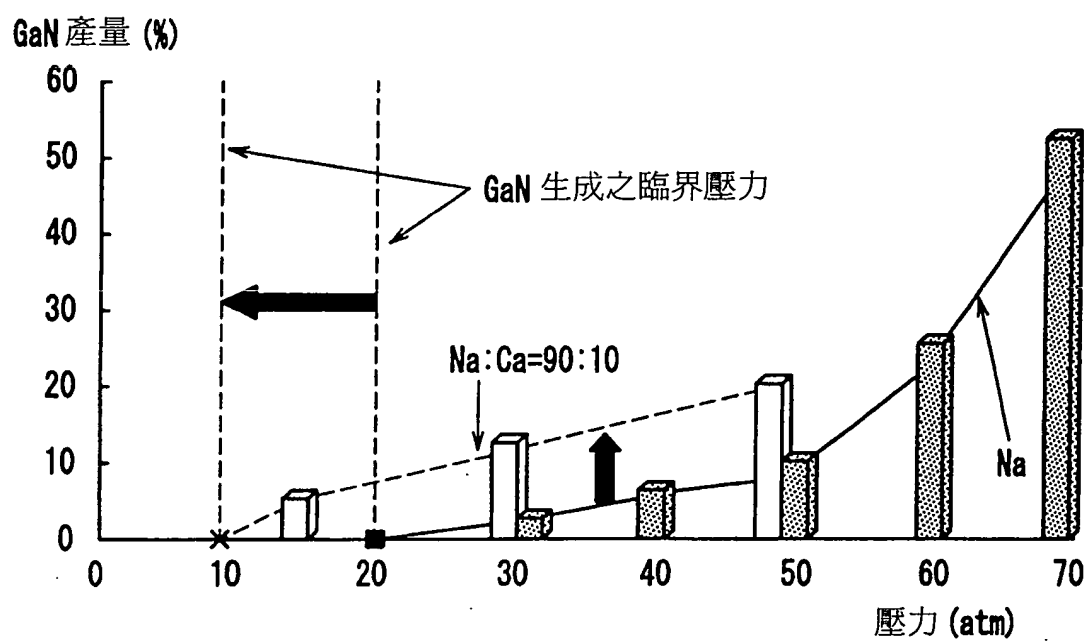
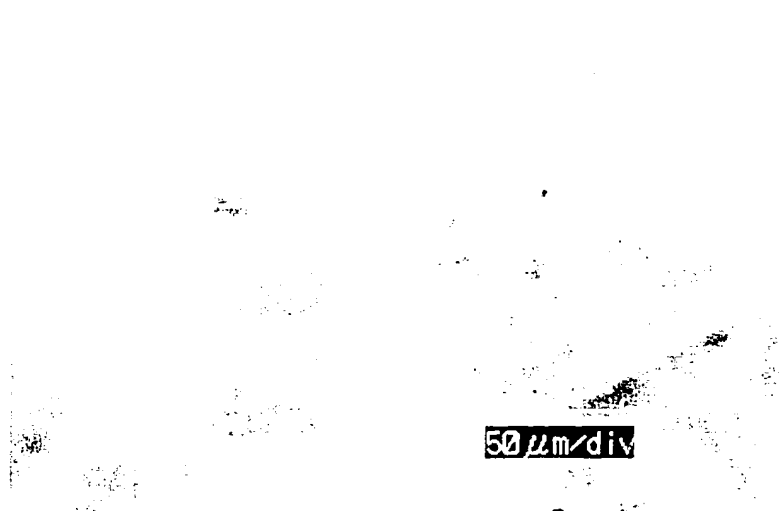
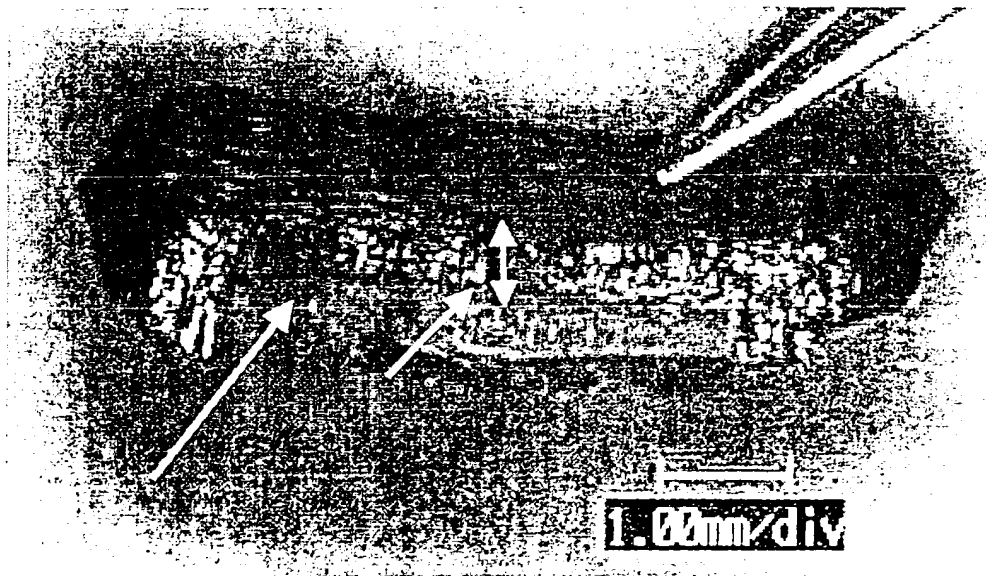


圖 5



6



7

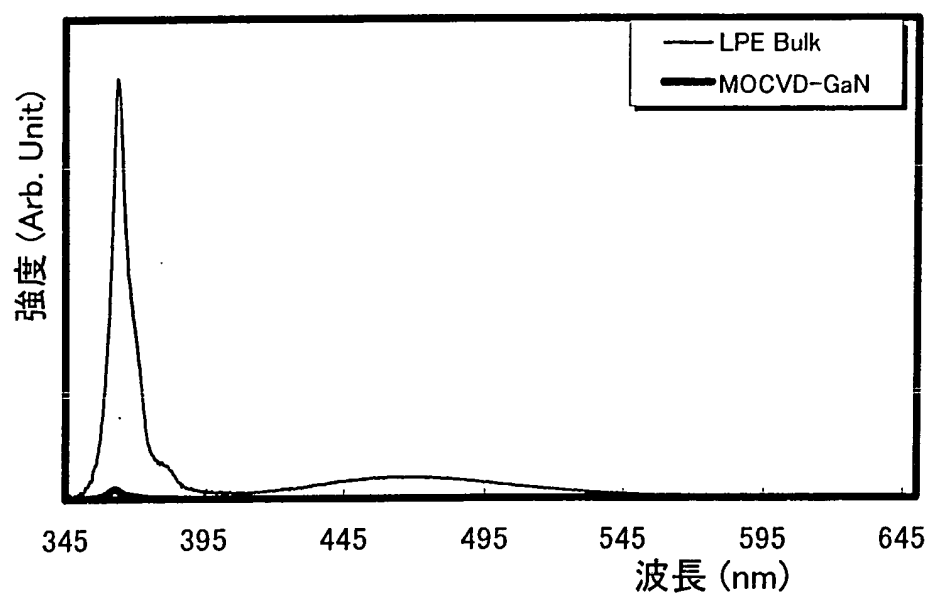
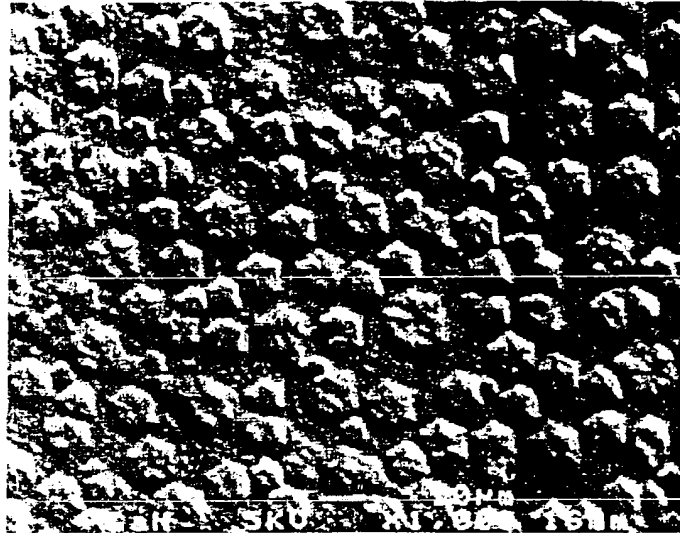
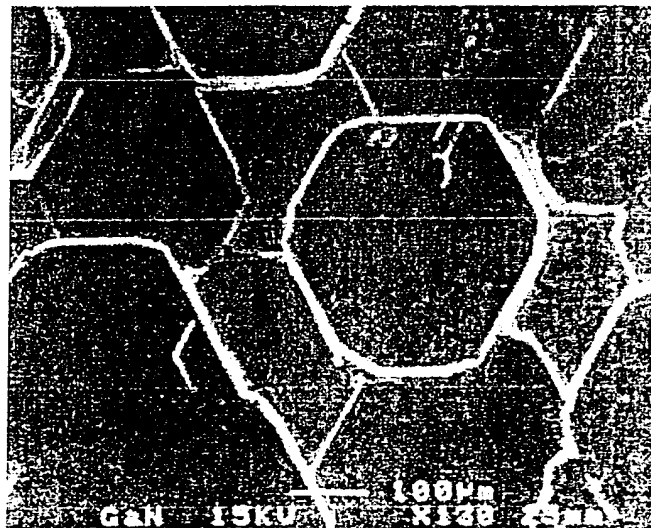


圖8



9A



9B



圖 10

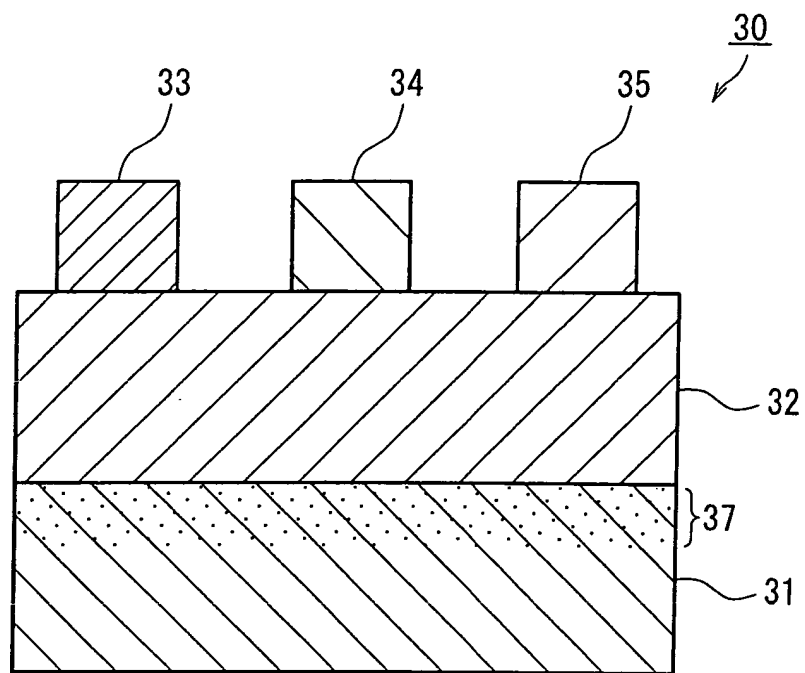


圖 11

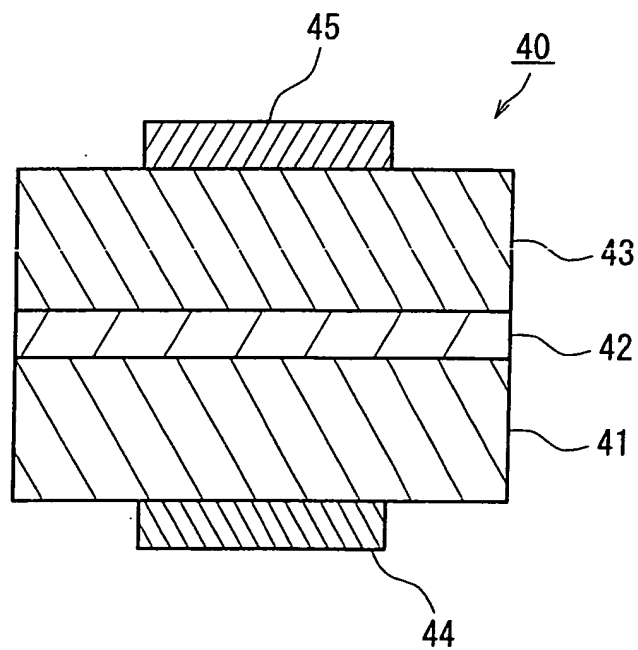


圖 12

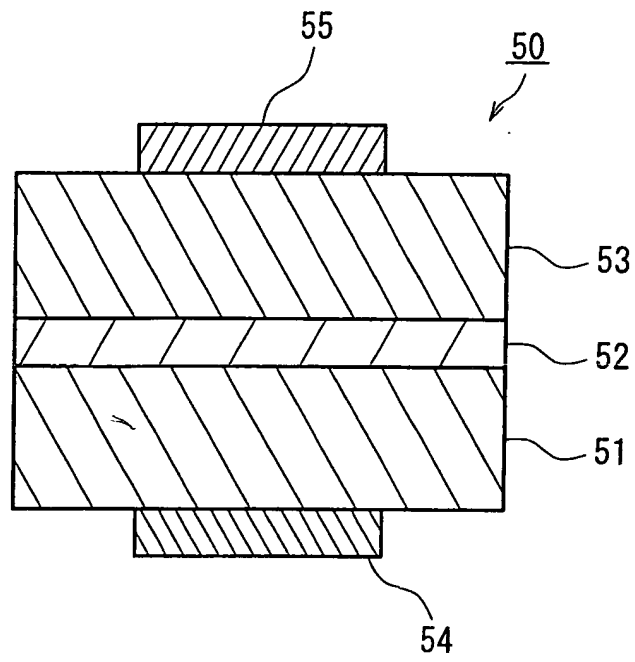


圖 13

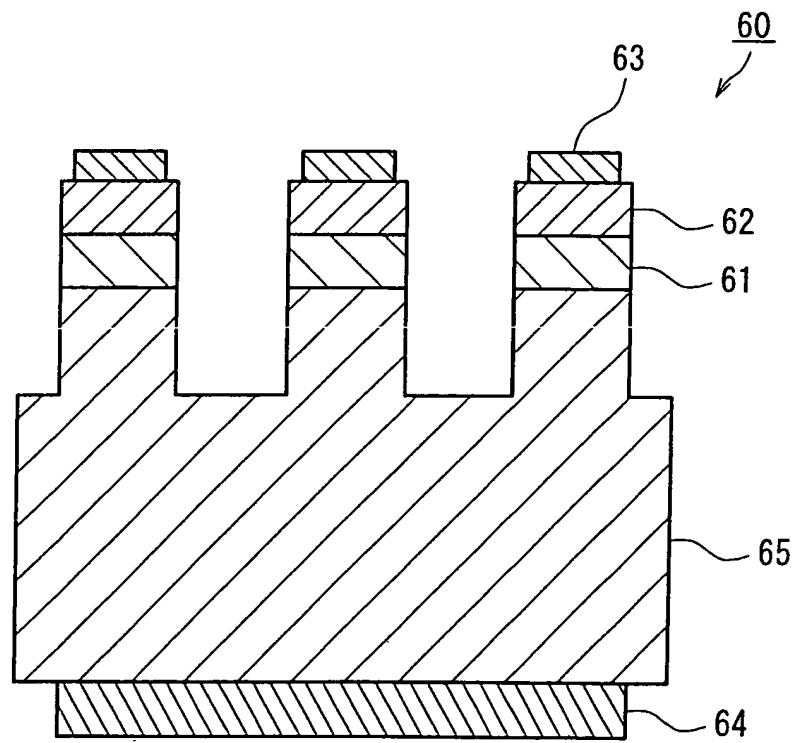


圖 14

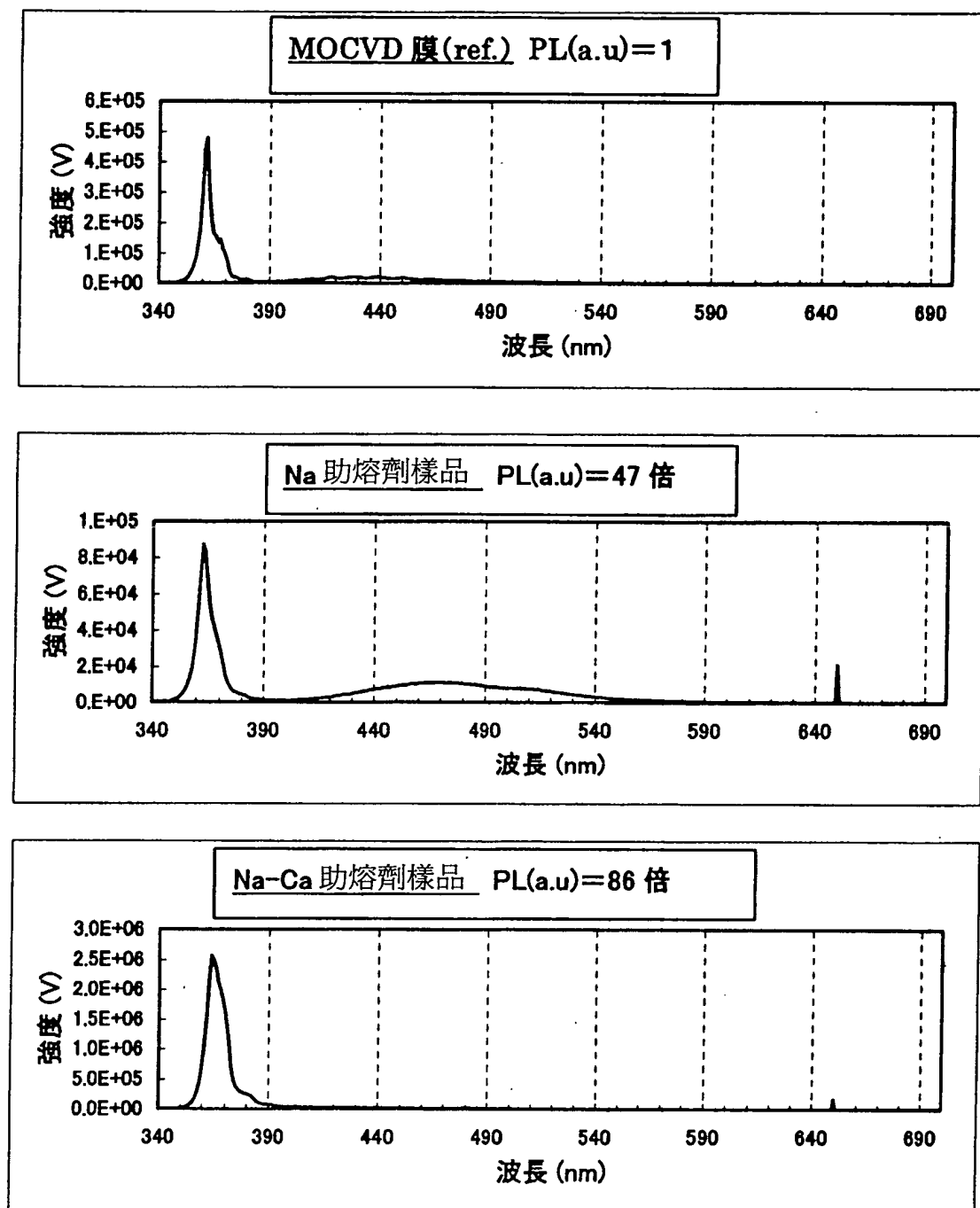


圖 15

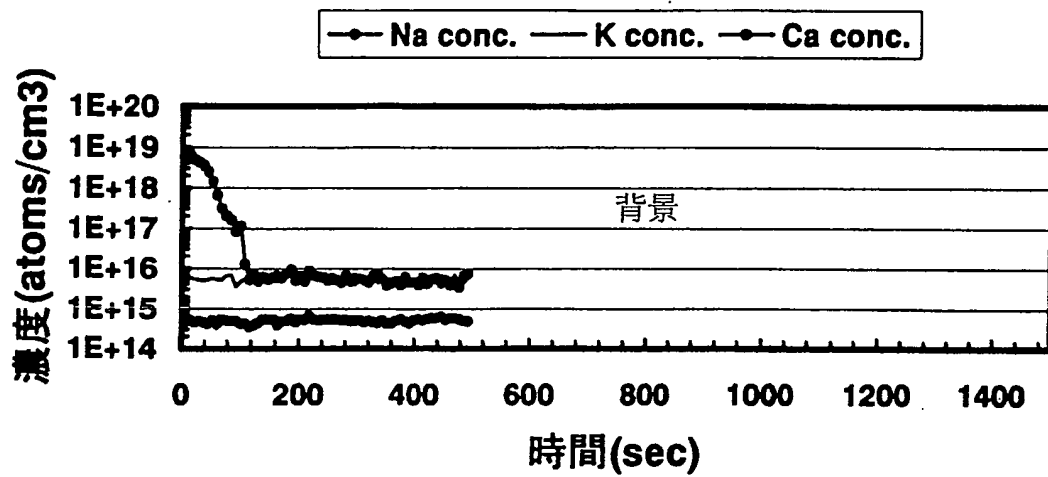


圖 16A

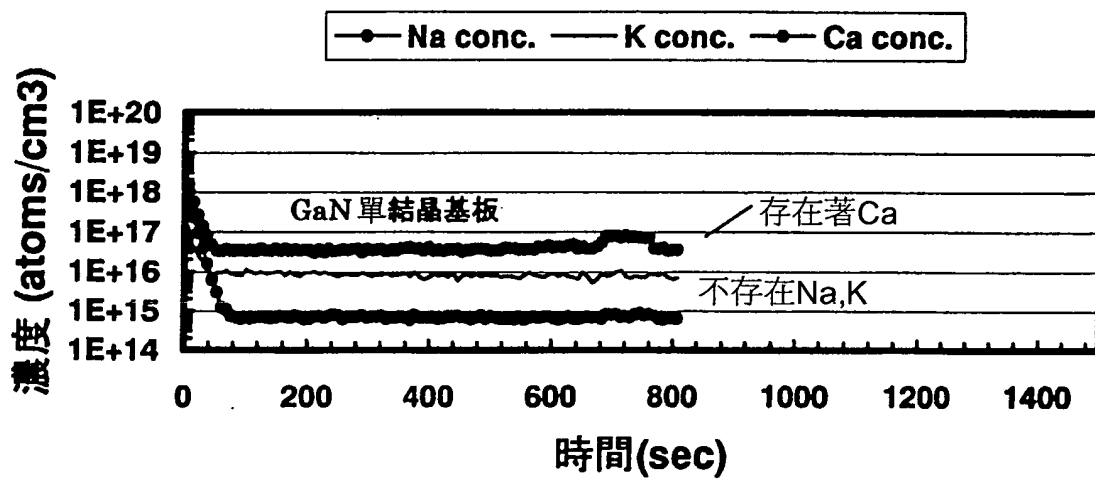


圖 16B

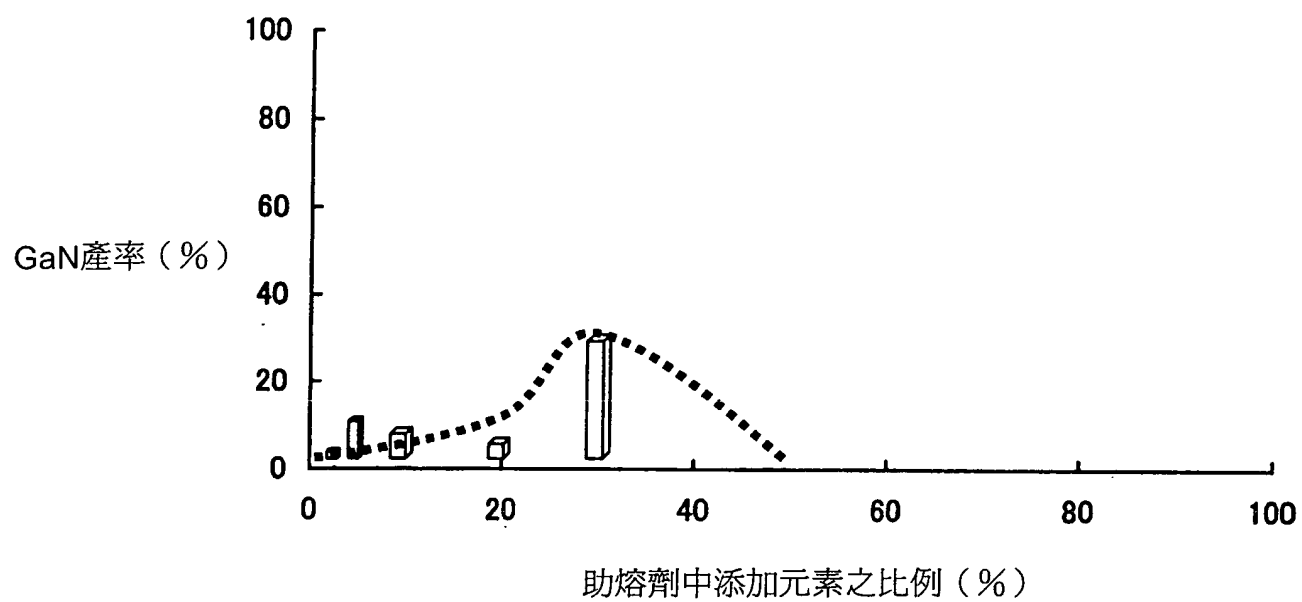
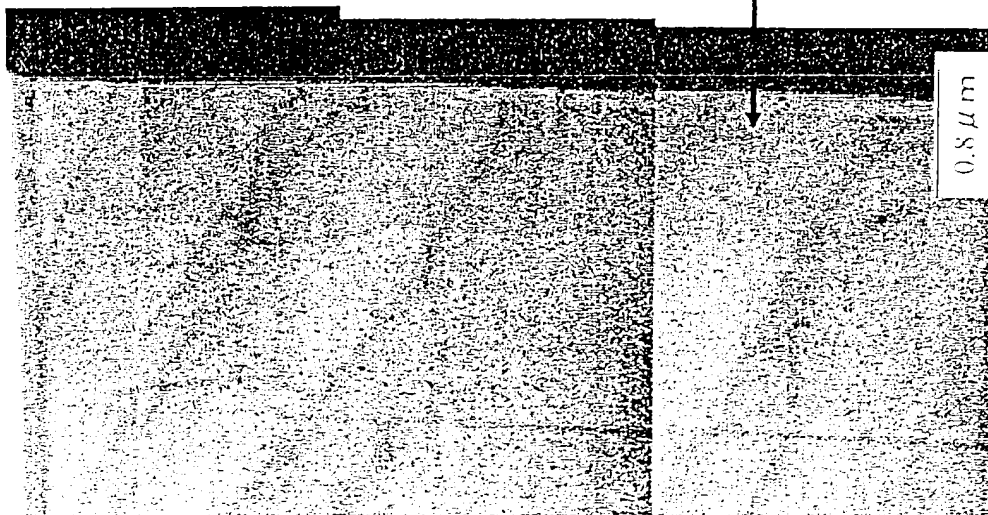


圖17



由成長速度所預測之

MO-GaN與NF-GaN之界面

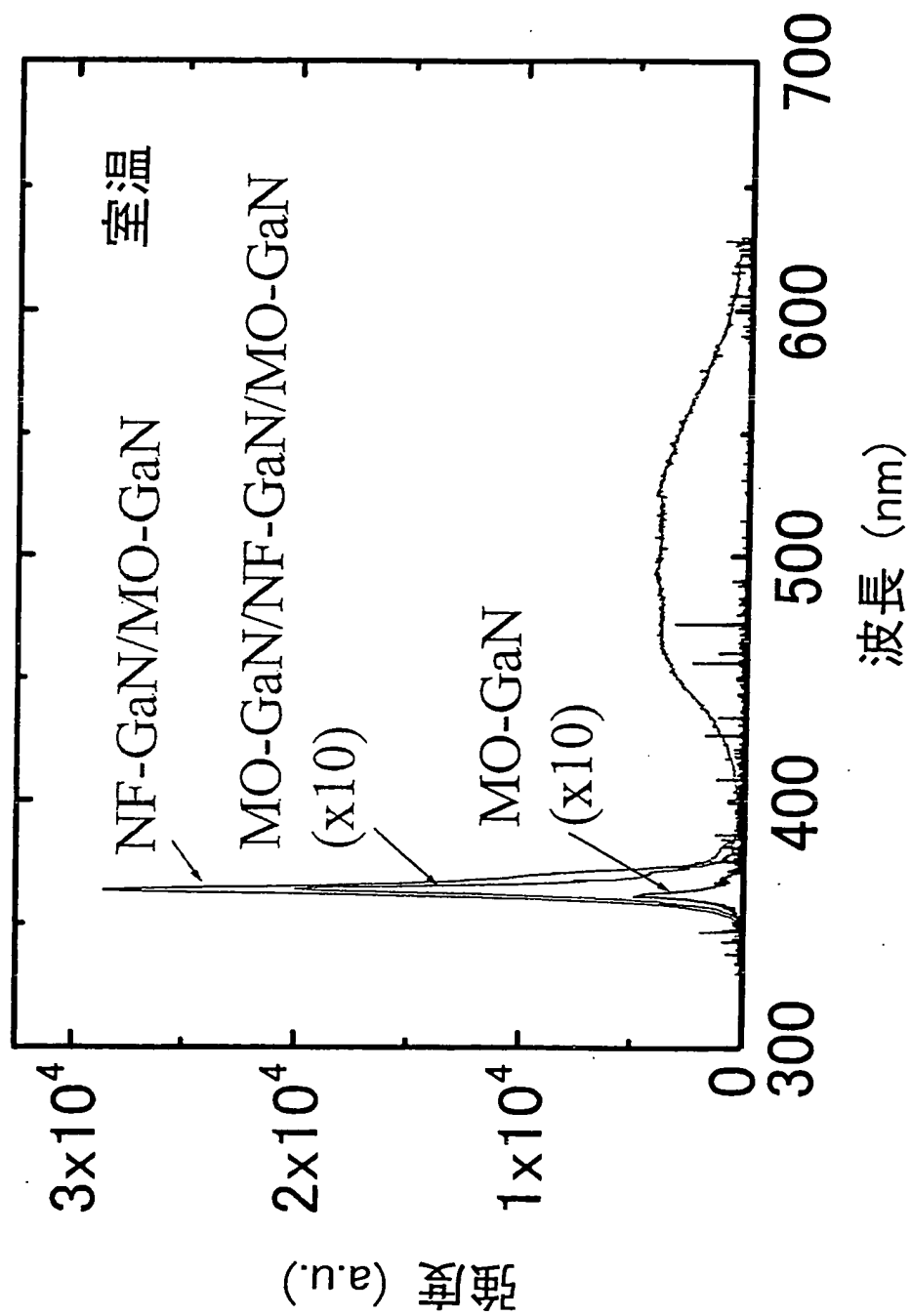


圖 19

柒、指定代表圖：

(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：

1	氣體鋼瓶
3	耐壓耐熱容器
4	電爐
5	壓力調節器
6	坩堝
7	材料
21、22、23	配管
24	洩漏閥
25	壓力調節閥

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

96年9月5日(第)正替換頁
發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92120632

※ 申請日期：92.7.29

※IPC 分類：C30B 29/38 (2006.01)

壹、發明名稱：(中文/英文)

Ⅲ族元素氮化物單結晶之製造方法及該方法所製得之Ⅲ族元素氮化物
透明單結晶

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

財團法人大阪產業振興機構 / Osaka Industrial Promotion Organization

代表人：(中文/英文)

末吉 徹

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本大阪府大阪市中心區本町橋 2 番 5 號

2-5, Honmachibashi, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 540-0029, Japan.

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japanese

參、發明人：(共 7 人)

發明人 1：

姓 名：(中文/英文)

佐佐木 孝友

住居所地址：(中文/英文)

日本大阪府吹田市山田丘 2-1 大阪大學工學研究科內

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japanese

度 $100\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 、壓力 $100\text{Pa}\sim 200\text{MPa}$ ，而以溫度 $300\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 、壓力 $0.01\text{MPa}\sim 50\text{MPa}$ 為佳，尤以溫度 $500\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 、壓力 $0.1\text{MPa}\sim 6\text{MPa}$ 更佳。

本發明之第 1 製造方法中，前述含有氮(N)之氣體為例如氮(N_2)氣體、氨(NH_3)氣體等，此等亦可混合使用，混合比例並無限制。尤其是使用氨氣體由於可減低反應壓力，是較佳者。

本發明之第 1 製造方法中，亦可與後述之第 2 製造方法組合使用。亦即，亦可預先準備氮化鎵等之 III 族元素氮化物，使其與該混合助熔劑接觸，以該 III 族元素氮化物為核來生成新的 III 族元素氮化物單結晶。此場合的條件等，係與後述之第 2 製造方法相同。

前述第 1 製造方法中之前述混合助熔劑中，亦可存在有欲摻雜的雜質。如此，則可製造含有雜質之氮化鎵單結晶。前述之雜質，為碳(C)、氧(O)、矽(Si)、氧化鋁(Al_2O_3)、銦(In)、鋁(Al)、氮化銦(InN)、氧化矽(SiO_2)、氧化銦(In_2O_3)、鋅(Zn)、鎂(Mg)、氧化鋅(ZnO)、氧化鎂(MgO)及鍺(Ge)等。

本發明之第 1 製造方法，可使用例如圖 1 所示之裝置來實施。如圖 1(A)所示般，此裝置具有氣體鋼瓶 1、電爐 4、與配置於電爐 4 中的耐壓耐熱容器 3。於氣體鋼瓶 1 連接有配管 21，於此配管 21，配置有壓力調節器 5 及壓力調節閥 25，又於中途裝設有洩漏管，於其前端則配置有洩漏閥 24。配管 21 與配管 22 相連，配管 22 與配管 23 相連

為佳。此薄膜，可為形成於基板上者。作為基板的材質，可為例如：非晶質氮化鎵(GaN)、非晶質氮化鋁(AlN)、藍寶石、矽(Si)、砷化鎵(GaAs)、氮化鎵(GaN)、氮化鋁(AlN)、碳化矽(SiC)、氮化硼(BN)、氧化鋰鎵(LiGaO₂)、硼化鋯(ZrB₂)、氧化鋅(ZnO)、各種玻璃、各種金屬、磷化硼(BP)、MoS₂、LaAlO₃、NbN、MnFe₂O₄、ZnFe₂O₄、ZrN、TiN、磷化鎵(GaP)、MgAl₂O₄、NdGaO₃、LiAlO₂、ScAlMgO₄、Ca₈La₂(PO₄)₆O₂等。薄膜狀的核之厚度，並無特別限制，宜為例如 0.0005~100000 μ m 的範圍，而以 0.001~50000 μ m 的範圍為佳，尤以 0.01~5000 μ m 的範圍更佳。薄膜狀的核，可藉由例如有機金屬氣相成長法(MOCVD 法)、鹵素氣相生成法(HVPE 法)、分子束磊晶法(MBE 法)等形成於基板上。又，在基板上形成氮化鎵薄膜者，有市售者，故可使用市售品。又，如前述般，亦可用基板作為核。前述薄膜或基板的最大徑，宜為 2cm 以上，而以 3cm 以上為佳，以 4cm 以上更佳，尤以 5cm 以上為特佳，愈大愈佳，其上限並無限定。又，由於塊狀化合物半導體的規格為 2 吋，就此觀點考量，前述最大徑的大小以 5cm 為佳，此場合，前述最大徑的範圍宜為例如 2~5cm，而以 3~5cm 為佳，以 4~5cm 更佳，尤以 5cm 為最適。又，前述之最大徑，係指前述薄膜或基板的表面的外周之一點與其他的點之連結線之最長的線之長度。

於此製造方法中，藉由前述助熔劑，會有於氮濃度上昇之前預先準備的氮化鎵等之 III 族元素氮化物(核)即已

溶解的顧慮。為了防止此情形，以至少於反應初期即令氮化物存在於前述助熔劑中為佳。前述氮化物為例如： Ca_3N_2 、 Li_3N 、 NaN_3 、 BN 、 Si_3N_4 、 InN 等，此等可單獨使用，亦可至少 2 種併用。又，前述氮化物在助熔劑中之比例，宜為例如 0.0001~99 莫耳%，而以 0.001~50 莫耳%為佳，尤以 0.005~5 莫耳%為更佳。又，於第 1 製造方法中，為了防止作為核之氮化鎵等之 III 族元素氮化物之溶解，亦以使氮化物存在於助熔劑中為佳，其種類與比例等之條件係與第 2 製造方法相同。

與前述第 1 製造方法同樣地，於第 2 製造方法中，於前述助熔劑中亦可能存在有雜質，其種類等係與前述者相同。

於前述第 2 製造方法中，鹼金屬為鋰(Li)、鈉(Na)、鉀(K)、銣(Rb)、鉯(Cs)及鈾(Fr)，鹼土金屬為鈣(Ca)、銦(Sr)、鋇(Ba)及鐳(Ra)，此等可單獨使用(單獨助熔劑)，亦可至少 2 種併用(混合助熔劑)。又，與前述第 1 製造方法同樣地，亦可為鈉與其他金屬之混合助熔劑，其種類及條件等係與前述者相同。

前述第 2 製造方法，除了預先準備 III 族元素氮化物，使其與助熔劑接觸之外，可與前述第 1 製造方法同樣地施行。例如，於圖 1 的裝置中，將形成有氮化鎵等 III 族元素氮化物薄膜的基板配置於坩堝中，使 III 族元素氮化物在助熔劑中與氮進行反應即可。

如上述般的做法，可得到本發明之 III 族元素氮化物

透明單結晶，惟，本發明之單結晶亦可藉由此等方法以外的方法製造。本發明之 III 族元素氮化物透明單結晶，其差排密度為 $10^5/\text{cm}^2$ 以下，最大徑的長度為 2cm 以上，為透明且為塊狀的 III 族元素氮化物單結晶。於本發明之單結晶中，差排密度以 $10^4/\text{cm}^2$ 以下為佳，而以 $10^3/\text{cm}^2$ 以下更佳，尤以 $10^2/\text{cm}^2$ 以下為特佳，最適者則為幾乎沒有差排(例如， $10^1/\text{cm}^2$ 以下)者。又，其最大徑的長度宜為例如 2cm 以上，而以 3cm 以下為佳，以 4cm 以上更佳，尤以 5cm 以上為特佳，愈大愈佳，其上限並無限定。又，由於塊狀化合物半導體的規格為 2 吋，就此觀點考量，前述最大徑的大小以 5cm 為佳，此場合，前述最大徑的範圍宜為例如 2~5cm，而以 3~5cm 為佳，以 4~5cm 更佳，尤以 5cm 為最適。又，前述之最大徑，係指單結晶的外周之一點與其他的點之連結線之最長的線之長度。又，本發明之 III 族元素氮化物中，GaN 單結晶，亦如實施例中所顯示般，係不含 Na 之雜質，且可提高電阻(半絕緣性或絕緣性)，藉由進行雜質之摻雜亦可作為優異的導體。而且，本發明之 GaN 單結晶，光致發光 (PL) 強度亦高，再者，於其上若藉由 MOVPE 法等形成 GaN 單結晶薄膜，該薄膜可作為高品質者，是其優點。

其次，就使用本發明之 III 族元素氮化物透明單結晶之半導體裝置舉例加以說明。又，雖下述列舉的裝置為場效電晶體、發光二極體(LED)、半導體雷射(LD)及光感應器，惟本發明之裝置並非限定於此等裝置。除了此等之外

對氮化硼坩堝裝入原料(鎵 1.00g)、助熔劑(鈉 0.881g)、以及藉 MOVCD 法於藍寶石基板上形成膜厚 $3\mu\text{m}$ 的 GaN 薄膜者，然後置入耐壓用不銹鋼容器內，將各不銹鋼容器昇溫至成長溫度之 800°C 。於昇溫之同時亦以氮氣昇壓至 50 大氣壓，維持溫度、壓力為恆定達 96 小時。其結果，如圖 7 之光學顯微鏡照片所示般，在使用 MOCVD 法進行成膜之 GaN 基板上生成膜厚 $800\mu\text{m}$ 的 GaN 塊狀結晶。對此 GaN 塊狀結晶進行光致發光(PL)測定之結果，如圖 8 之曲線圖所示般，對於做為生成底膜之使用 MOCVD 所形成 GaN 膜，可觀測到強度比為 43 倍的發光。又，藉由蝕刻法測定差排密度，結果使用 MOCVD 法所成膜之 GaN 基板上可觀測到 $10^6/\text{cm}^2$ 程度的差排，而 GaN 塊狀結晶部位則大致沒有差排存在(參照圖 9 的 SEM 照片)。

(實施例 8)

用圖 1 的裝置，以下述般的做法製得氮化鎵單結晶。對氮化硼坩堝裝入原料(鎵 1.00g)、助熔劑(鈉 0.50g 及鈣 0.10g)以及藉 MOVCD 法於藍寶石基板上形成膜厚 $3\mu\text{m}$ 的 GaN 薄膜者，然後置入耐壓用不銹鋼容器內，將各不銹鋼容器昇溫至成長溫度之 800°C 。於昇溫之同時亦以氮氣昇壓至 5 大氣壓，維持溫度、壓力為恆定達 96 小時。其結果，在使用 MOCVD 法進行成膜之厚度 $3\mu\text{m}$ 之 GaN 基板上生成出厚 $2\mu\text{m}$ 的無色透明之 GaN 塊狀結晶(參照圖 10 之 SEM 照片)。又，前述氮化鎵之最大徑為 2cm 以上，藉由蝕刻法加以調查之結果為大致沒有差排存在。

98年12月2日修(更)正本

拾、申請專利範圍：

1.一種 III 族元素氮化物單結晶之製造方法，係在鈉(Na)和選自鹼金屬(Na 除外)及鹼土金屬中至少一者而組成的混合助熔劑(Flux)中，使得選自鎵(Ga)、鋁(Al)及銦(In)所構成群中至少 1 種的 III 族元素與氮(N)進行反應，來生成 III 族元素氮化物單結晶。

2.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，III 族元素為鎵(Ga)，III 族元素氮化物單結晶為氮化鎵(GaN)單結晶。

3.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，鹼金屬係選自鋰(Li)、鉀(K)、銣(Rb)、鉯(Cs)及釷(Fr)所構成群中至少 1 種，鹼土金屬係選自鈣(Ca)、銦(Sr)、鋇(Ba)及鐳(Ra)所構成群中至少 1 種。

4.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，該混合助熔劑係鈉與鈣的混合助熔劑。

5.如申請專利範圍第 4 項之製造方法，其中，鈣(Ca)對於鈉(Na)與鈣(Ca)的合計之比例為 0.1~99 莫耳%的範圍。

6.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，該混合助熔劑係鈉(Na)與鋰(Li)的混合助熔劑。

7.如申請專利範圍第 6 項之製造方法，其中，鋰(Li)對於鈉(Na)與鋰(Li)的合計之比例為 0.1~99 莫耳%的範圍。

8.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，該反應條件為溫度 100~1200℃、壓力 100Pa~200MPa。

9.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，作為氮源係使用含有氮(N)之氣體。

10.如申請專利範圍第 9 項之製造方法，其中，含有氮(N)之氣體係氮(N_2)氣及氨(NH_3)氣中至少一者。

11.如申請專利範圍第 9 項之製造方法，其中，含有氮(N)之氣體係氨(NH_3)氣或其與氮(N)氣之混合氣體。

12.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，係預先準備 III 族元素氮化物，使其與該混合助熔劑接觸，以該 III 族元素氮化物為核來生成新的 III 族元素氮化物單結晶。

13.如申請專利範圍第 12 項之製造方法，其中，作為核之 III 族元素氮化物係單結晶或非晶質者。

14.如申請專利範圍第 12 項之製造方法，其中，作為核之 III 族元素氮化物係薄膜的形態。

15.如申請專利範圍第 14 項之製造方法，其中，該薄膜係形成於基板上。

16.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，係於該混合助熔劑中存在有欲摻雜的雜質。

17.如申請專利範圍第 16 項之製造方法，其中，該雜質係選自碳(C)、氧(O)、矽(Si)、氧化鋁(Al_2O_3)、銦(In)、鋁(Al)、氮化銦(InN)、氧化矽(SiO_2)、氧化銦(In_2O_3)、鋅(Zn)、鎂(Mg)、氧化鋅(ZnO)、氧化鎂(MgO)及鍺(Ge)所構成群中至少 1 種。

18.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，係生成透明單結晶。

19.一種 III 族元素氮化物單結晶之製造方法，係在鹼金屬及鹼土金屬中至少一者的金屬助熔劑中，使選自鎵(Ga)、鋁(Al)及銦(In)所構成群中至少 1 種的 III 族元素與氮(N)進行反應來生成 III 族元素氮化物單結晶；係預先準備 III 族元素氮化物，使其與該金屬助熔劑接觸，而以該 III 族元素氮化物為核生成新的 III 族元素氮化物單結晶。

20.如申請專利範圍第 19 項之製造方法，其中，III 族元素為鎵(Ga)，III 族元素氮化物單結晶係氮化鎵(GaN)單結晶。

21.如申請專利範圍第 19 項之製造方法，其中，作為核之 III 族元素氮化物係單結晶或非晶質者。

22.如申請專利範圍第 21 項之製造方法，其中，作為核之 III 族元素氮化物係薄膜的形態。

23.如申請專利範圍第 22 項之製造方法，其中，該薄膜係形成於基板上。

24.如申請專利範圍第 19 項之製造方法，其中，作為核之 III 族元素氮化物的最大徑為 2cm 以上。

25.如申請專利範圍第 19 項之製造方法，其中，作為核之 III 族元素氮化物的最大徑為 3cm 以上。

26.如申請專利範圍第 19 項之製造方法，其中，作為核之 III 族元素氮化物的最大徑為 4cm 以上。

27.如申請專利範圍第 19 項之製造方法，其中，作為核之 III 族元素氮化物的最大徑為 5cm 以上。

28.如申請專利範圍第 19 項之製造方法，係至少在反

應初期使氮化物存在於該助熔劑中。

29.如申請專利範圍第 28 項之製造方法，其中，氮化物為選自 Ca_3N_2 、 Li_3N 、 NaN_3 、 BN 、 Si_3N_4 及 InN 所構成群中至少 1 種。

30.如申請專利範圍第 19 項之製造方法，係於該混合助熔劑中存在有欲摻雜的雜質。

31.如申請專利範圍第 30 項之製造方法，其中，該雜質係選自碳(C)、氧(O)、矽(Si)、氧化鋁(Al_2O_3)、銦(In)、鋁(Al)、氮化銦(InN)、氧化矽(SiO_2)、氧化銦(In_2O_3)、鋅(Zn)、鎂(Mg)、氧化鋅(ZnO)、氧化鎂(MgO)及鍺(Ge) 所構成群中至少 1 種。

32.如申請專利範圍第 19 項之製造方法，其中，鹼金屬係選自鋰(Li)、鈉(Na)、鉀(K)、銣(Rb)、鉯(Cs)及釷(Fr)所構成群中至少 1 種，鹼土金屬係選自鈣(Ca)、銦(Sr)、鋇(Ba)及鐳(Ra)所構成群中至少 1 種。

33.如申請專利範圍第 19 項之製造方法，係生成透明單結晶。

34.一種 III 族元素氮化物單結晶，其特徵在於，差排密度為 $10^5/\text{cm}^2$ 以下，最大徑的長度為 2cm 以上，為透明之塊狀物。

35.如申請專利範圍第 34 項之單結晶，其差排密度為 $10^4/\text{cm}^2$ 以下。

36.如申請專利範圍第 34 項之單結晶，其差排密度為 $10^3/\text{cm}^2$ 以下。

37.如申請專利範圍第 34 項之單結晶，其差排密度為 $10^2/\text{cm}^2$ 以下。

38.如申請專利範圍第 34 項之單結晶，其差排密度為 $10^1/\text{cm}^2$ 以下。

39.一種 III 族元素氮化物單結晶，其特徵在於，差排密度為 $10^5/\text{cm}^2$ 以下，最大徑的長度為 3cm 以上，為透明之塊狀物。

40.如申請專利範圍第 39 項之單結晶，其最大徑的長度為 4cm 以上。

41.如申請專利範圍第 39 項之單結晶，其最大徑的長度為 5cm 以上。

42.一種 III 族元素氮化物單結晶，其特徵在於，差排密度為 $10^4/\text{cm}^2$ 以下，最大徑的長度為 5cm 以上，為透明之塊狀物。

43.如申請專利範圍第 42 項之單結晶，其差排密度為 $10^3/\text{cm}^2$ 以下。

44.如申請專利範圍第 42 項之單結晶，其差排密度為 $10^2/\text{cm}^2$ 以下。

45.如申請專利範圍第 42 項之單結晶，其差排密度為 $10^1/\text{cm}^2$ 以下。

46.一種半導體裝置，其特徵在於，係由 p 型半導體層與 n 型半導體層接合而成者，且該兩半導體層之至少一層係由申請專利範圍第 34 至第 45 項中任一項之 III 族元素

氮化物透明單結晶所形成。

47.一種半導體裝置，其特徵在於，選自 npn 型電晶體元件、pnp 型電晶體元件及 npnp 開流電晶體中至少一種半導體元件中，所使用之半導體層中至少一層係由申請專利範圍第 34 至第 45 項中任一項之 III 族元素氮化物透明單結晶所形成。

48.一種半導體裝置，係包含場效電晶體元件，係在絕緣性半導體層上形成導電性半導體層、且於該導電性半導體層上形成源極、閘極及汲極而構成該場效電晶體；其特徵在於，該絕緣性半導體層及該導電性半導體層中至少一者係由申請專利範圍第 34 至第 45 項中任一項之 III 族元素氮化物透明單結晶所形成。

49.如申請專利範圍第 48 項之半導體裝置，係進一步具有基板，在此基板上形成該場效電晶體元件，該基板係由申請專利範圍第 34 至第 45 項中任一項之 III 族元素氮化物透明單結晶所形成。

50.一種半導體裝置，係含有依序積層 n 型半導體層、活性區域層及 p 型半導體層所構成之發光二極體(LED)元件者；其特徵在於，該三層中至少一層係由申請專利範圍第 34 至第 45 項中任一項之 III 族元素氮化物透明單結晶所形成。

51.如申請專利範圍第 50 項之半導體裝置，係進一步具有基板，在此基板上形成該發光二極體元件，該基板係由申請專利範圍第 33 至第 37 項中任一項之 III 族元素氮

化物透明單結晶所形成。

52.一種半導體裝置，係含有依序積層 n 型半導體層、活性區域層及 p 型半導體層所構成之半導體雷射(LD)元件者；其特徵在於，該三層中至少一層係由申請專利範圍第 34 至第 45 項中任一項之 III 族元素氮化物透明單結晶所形成。

53.如申請專利範圍第 52 項之半導體裝置，係進一步具有基板，在此基板上形成該半導體雷射元件，該基板係由申請專利範圍第 34 至第 45 項中任一項之 III 族元素氮化物透明單結晶所形成。

54.一種半導體裝置，係含有由 p 型半導體層與 n 型半導體層所接合而成之光感應元件者；其特徵在於，該兩半導體層中至少一層係由申請專利範圍第 34 至第 45 項中任一項之 III 族元素氮化物透明單結晶所形成。

55.如申請專利範圍第 54 項之半導體裝置，係進一步具有基板，在此基板上形成該光感應元件，該基板係由申請專利範圍第 34 至第 45 項中任一項之 III 族元素氮化物透明單結晶所形成。

56.如申請專利範圍第 46 至第 55 項中任一項之半導體裝置，係含有將申請專利範圍第 34 至第 45 項中任一項之 III 族元素氮化物透明單結晶用於基板所生成之 III 族元素氮化物薄膜。

57.如申請專利範圍第 56 項之半導體裝置，其中，基板上之 III 族元素氮化物係藉由 MOVPE 法所生成者。