

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3876473号

(P3876473)

(45) 発行日 平成19年1月31日(2007. 1. 31)

(24) 登録日 平成18年11月10日(2006. 11. 10)

(51) Int. Cl.

F I

C 3 O B 29/38 (2006. 01)  
C 3 O B 23/00 (2006. 01)

C 3 O B 29/38 C  
C 3 O B 29/38 B  
C 3 O B 29/38 D  
C 3 O B 29/38 Z  
C 3 O B 23/00

請求項の数 17 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願平9-94078	(73) 特許権者	000002130
(22) 出願日	平成9年4月11日(1997. 4. 11)		住友電気工業株式会社
(65) 公開番号	特開平10-53495		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(43) 公開日	平成10年2月24日(1998. 2. 24)	(74) 代理人	100083910
審査請求日	平成15年6月18日(2003. 6. 18)		弁理士 山本 正緒
(31) 優先権主張番号	特願平8-141236	(72) 発明者	田中 素之
(32) 優先日	平成8年6月4日(1996. 6. 4)		兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社 伊丹製作所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	首我部 浩一
			兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社 伊丹製作所内
		審査官	田中 則充

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物単結晶及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ウルツ鉱型結晶構造を有する3B族元素窒化物単結晶もしくは窒化ケイ素単結晶であつて、長さ及び幅が共に10mm以上且つ厚みが300μm以上、又は長さが20mm以上且つ直径が10μm以上であり、遷移金属の含有量が10ppb以上0.1モル%以下であることを特徴とする窒化物単結晶。

【請求項2】

X線回折のロックングカーブの半値幅が5分以下であることを特徴とする、請求項1に記載の窒化物単結晶。

【請求項3】

前記遷移金属がチタンであることを特徴とする、請求項1又は2に記載の窒化物単結晶。

【請求項4】

前記3B族元素がAl、Ga、Inからなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の窒化物単結晶。

【請求項5】

前記ウルツ鉱型結晶構造を有する3B族元素窒化物単結晶の主成分が、 $B_k A_{1-l} N$ 、 $B_k G a_m N$ 、 $B_k A_{1-l} G a_m N$  ( $0.47 < k < 0.53$ 、 $0.47 < l + m < 0.53$ ) のいずれか1種であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の窒化物単結晶。

10

20

## 【請求項 6】

酸素含有量が 500 ppm 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の窒化物単結晶。

## 【請求項 7】

窒化物粉末に該窒化物と加熱下に反応して該窒化物を分解気化させる酸化物の粉末を混合し、得られた混合粉末を窒素雰囲気中か又は水素及び / 又は炭素を含む窒素雰囲気中において、該窒化物の昇華温度又は熔融温度よりも低い温度で加熱することにより窒化物粉末を分解気化せしめ、この分解気化成分を気相から基板上に結晶成長させることを特徴とする窒化物単結晶の製造方法。

## 【請求項 8】

前記窒化物粉末としてアモルファス窒化物の粉末を使用することを特徴とする、請求項 7 に記載の窒化物単結晶の製造方法。

10

## 【請求項 9】

前記窒化物粉末 1 モルに対して 0.01 ~ 10 モルの酸化物粉末を混合することを特徴とする、請求項 7 又は 8 に記載の窒化物単結晶の製造方法。

## 【請求項 10】

前記酸化物粉末が前記加熱温度で気化しない遷移金属元素の酸化物からなることを特徴とする、請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の窒化物単結晶の製造方法。

## 【請求項 11】

前記酸化物粉末が 4 A 族又は 5 A 族元素の酸化物からなることを特徴とする、請求項 10 に記載の窒化物単結晶の製造方法。

20

## 【請求項 12】

前記酸化物粉末が酸化チタンからなることを特徴とする、請求項 11 に記載の窒化物単結晶の製造方法。

## 【請求項 13】

前記酸化物粉末が 3 B 族元素の酸化物からなることを特徴とする、請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の窒化物単結晶の製造方法。

## 【請求項 14】

アモルファス窒化物からなる窒化物粉末を、窒素雰囲気中か又は水素及び / 又は炭素を含む窒素雰囲気中において加熱することにより分解気化せしめ、この分解気化成分を気相から基板上に結晶成長させることを特徴とする窒化物単結晶の製造方法。

30

## 【請求項 15】

結晶を成長させる前記基板が、サファイア、炭化ケイ素、窒化アルミニウムのいずれかであることを特徴とする、請求項 7 ~ 14 のいずれかに記載の窒化物単結晶の製造方法。

## 【請求項 16】

基板周囲の雰囲気中における酸素分圧を  $10^{-2}$  Torr 以下とすることを特徴とする、請求項 7 ~ 15 のいずれかに記載の窒化物単結晶の製造方法。

## 【請求項 17】

基板周囲の雰囲気中における、水素及び炭素以外の酸化物と酸素の分圧  $P_o$  と、水素と炭素の分圧  $P_r$  との比  $P_r / P_o$  が、 $1 \sim 10^6$  であることを特徴とする、請求項 7 ~ 16 のいずれかに記載の窒化物単結晶の製造方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ヒートシンク、半導体等の電気・電子部品、光学部品、電気機器や OA 機器の部品、その他の構造部品として使用される窒化物単結晶、及びその製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

窒化物単結晶の製造方法としては、(a) 金属に高温高圧を負荷して窒化する方法（窒化法）、(b) 金属又はその化合物にフラックス成分を加えて加熱熔融し、冷却して窒化物

50

を析出させる方法（フラックス法）、（c）金属元素の化合物蒸気を輸送反応させて窒化する方法（化学輸送法）、（d）金属又はその化合物を昇華させて気相から窒化物を析出する方法（昇華法）、及び（e）金属化合物気体と窒素や窒素化合物気体とを反応させて窒化物を析出させる方法（化学気相合成法）がある。

【0003】

例えば、“*J. of Crystal Growth*”、Vol.34、(1976)、pp.263~279には、主にAlN、GaN、InNの単結晶について、（b）フラックス法、（c）化学輸送法、及び（d）昇華法による合成が記載されている。しかし、これらの方法によって、ヒートシンクのような電気・電子部品等として有用な大きさの窒化物単結晶が、バルクとして得られたとする記載はない。

10

【0004】

特公平5-12320号公報には、（b）フラックス法によるAlN単結晶の製造方法が記載されている。即ち、AlNにフラックスとしてアルカリ土類金属酸化物を20~70重量%加え、窒素又は不活性ガス雰囲気中にて1750~2100で加熱溶解した後、徐冷して比較的大きな、例えば8mm角のAlN単結晶が得られたとしている。尚、更にPbO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O等の追加添加によりフラックス効果が促進され、良質の単結晶が得られることが記載されている。

【0005】

また、特開平7-277897号公報には、上記と類似の（b）フラックス法であって、AlNをソースとせずAl合金をソースとして、これを直接窒化する方法が記載されている。同公報によれば、0.001~2重量%のアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含むAl合金を、非酸化性雰囲気中にて700~1300で溶解して窒化し、200~1000µm程度の大きさのAlN結晶が得られたとしている。

20

【0006】

この特開平7-277897号公報に記載の方法においては、非酸化性雰囲気は常圧から数万気圧が有効で、同雰囲気中に微量の酸素を含むことが必須であり、その分圧は10<sup>-3</sup>気圧(0.76 Torr)程度が好ましいとされている。また、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の役割は、それらがAl中の不純物酸素をトラップし、自らは揮発性の酸化物として系外に出て、代わりに雰囲気中の窒素が系内に浸透し易くすることにある。従って、上記特公平5-12320号公報の方法に比べ、結晶内の不純物酸素の量は相当少なくなるものと思われる。

30

【0007】

しかし、この方法では、同公報に記載されるようにAlの直接窒化による自己発熱で結晶が崩壊することを避けるため、アルカリ金属やアルカリ土類金属の量を微量に調整する必要がある。また、その実施例に記載のごとく、常圧窒素雰囲気で上記の程度の大きさの結晶を合成するのに、50時間もの長時間を要している。更に、600µm程度の結晶を得るためには5000気圧もの高圧が必要である。このように、特開平7-277897号公報に記載の方法は製造効率に大きな問題がある。

【0008】

“*Physica Scripta.*”、Vol.T39、(1991)、pp.242~249には、（a）高圧法により、主にGaN、AlN、InNの3B-5族の窒化物単結晶を、最高1800の温度と最高15kbの窒素圧力下に、又はピストンシリンダー加圧装置で最高20kbまで加圧して合成する方法が記載されている。しかしながら、この方法では、結晶中への十分な窒素の溶解と温度制御の点で問題があり、高圧窒素下での合成によりバルク結晶として得られるものは1mm角以下のものである。又、“*Microscope*”、22、(1974)、p.279には、（a）高圧法により、1800の高温と15000Torrの高圧で、55µm×0.1mm×10mm以下の窒化ケイ素単結晶を合成したことが記載されている。

40

【0009】

また、“*J. Appl. Phys.*”、Vol.61、(1987)、pp.2822~2

50

825には、(a) 高圧法と (b) フラックス法とを組み合わせた、高温高圧下での溶融析出による窒化物単結晶の合成方法が記載されている。これによれば、約55 kBar (5400気圧、 $4 \times 10^7$  Torr) で約1700 の高温高圧下においてLiCaBN<sub>2</sub> 溶媒を介して原料BNを溶融し、原料部よりも低温にした結晶成長部に配置した種結晶上にBN単結晶を析出させ、30時間で最大幅3mm及び厚さ1mmのBN単結晶を得ている。しかし、この方法は高温高圧を必要とするが、高温高圧体積の大型化は難しく、従って成長できる単結晶の大型化に限界がある。また、高温高圧の発生には大型の装置が必要であり、製造コストが高くなるという欠点もある。

#### 【0010】

1995年5月の国際学会Electronic Material Symposiumでの講演予稿集の第45～47頁において、徳島大学のKurairaは、(d) 昇華法によるサファイア上へのGaN単結晶の合成を紹介している。それによると、石英管内にサファイア基板と結晶ソースとしてのGaN粉末とを配置し、アンモニア雰囲気中において1100 で加熱することによって、基板上に厚さ30 μmのGaN単結晶を成長させている。

#### 【0011】

特公平3-53277号公報には、同じく(d) 昇華法の一例として、結晶ソースであるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSiCを炭素製又はW製の坩堝内に置き、一定間隔を置いてサファイア、W、SiC等の基板を配置し、窒素ガス85%及び水素ガス15%の混合気流中にて1900～2020 に加熱し、基板上に組成が(SiC)<sub>x</sub>(AlN)<sub>1-x</sub> (但しxは0.2～0.5) の単結晶をエピタキシャル成長させる方法が記載されている。この場合の水素ガスは結晶の成長を促進する役目を果すものであり、ガスの流動方向は結晶ソースから基板方向とし、基板温度は結晶ソースよりも10～100 低く保つ。この方法で得られる結晶の大きさは、面積で1 cm<sup>2</sup>程度、厚みで1～10 μm程度とされている。

#### 【0012】

更に、特公昭62-51240号公報には、SiC単結晶に関するものであるがやはり(d) 昇華法による方法が記載されている。この方法は、黒鉛坩堝内にSiC90～40重量%と例えばケイ砂のようなケイ素材10～60重量%の混合物を装填し、100～1500 mm水柱(754～870 Torr) の不活性ガス雰囲気中にて2300 以下に加熱し、坩堝内にSiC単結晶を再析出させるものである。同公報によれば、2～9 mm角程度の平板状結晶が得られるが、上記ガス圧範囲以外では結晶育成が難しくなるとされている。

#### 【0013】

窯業協会誌81、(1973)、441～444頁には、(d) 昇華法の一例として、高純度Siを窒化して得たSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末から黒鉛容器の壁にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層をコーティングし、これを1700 で7時間昇華させることにより、容器の蓋内面にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>単結晶を得たことが記載されている。しかし、この方法により得られたSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>単結晶は、長さ100 μm程度で外径20 μm程度の淡褐色をなす六角柱状単結晶であり、非常に小さなものに過ぎない。

#### 【0014】

上記以外にも、“J. of Crystal Growth”、21、(1974)、pp.317～318には、高純度のシリコンを1気圧の窒素気流下に1650 で6～12時間溶融し、融液からSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の単結晶を合成したことが記載されている。しかし、得られたSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>単結晶は、直径が0.1～0.3 mm及び長さが数mmの針状のものである。

#### 【0015】

また、“Powrer Metallurgy International”、vol. 16、No.5、pp.223～226には、(e) 化学気相合成法により、SiCl<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>の原料ガスを50 Torrで供給し、1500 に加熱した黒鉛上に幅2 mm、長さ3 mm及び厚み0.5 mmの窒化ケイ素単結晶を合成したことが記載されている。

J. Mater. Sci.”、14、(1979)、p.1952には、 $\text{NH}_3 + \text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ の混合ガスを用いたCVD法により、1400～1600の温度と1.5～7.5 Torrの圧力で、大きさが $2 \times 3 \times 0.5$  mm程度の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 単結晶を合成したことが記載されている。

#### 【0016】

上記以外にも、(e)化学気相合成法による $\text{Si}_3\text{N}_4$ 単結晶の合成も報告されている。例えば、“J. of Crystal Growth”、24/25、(1974)、pp.183～187には、 $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4 + \text{N}_2$ の混合ガスを用いたCVD法により、黒鉛上に1250で多結晶 $\text{Si}_3\text{N}_4$ を析出させ、昇温して単結晶に成長させたことが記載されている。この方法では、1気圧のCVD法で $\text{Si}_3\text{N}_4$ 単結晶を合成しているが、得られた単結晶は長さ数mm×直径0.1～0.3 mm程度の小さいものに過ぎない。また、“J. Am. Ceram. Soc.”、79(8)、(1996)、pp.2065～2073には、 $\text{NH}_3 + \text{HSiCl}_3 + \text{H}_2$ の混合ガスを用いたCVD法により、1300～1500の温度と0.5 Torrの圧力で、長さ及び直径が数mmの $\text{Si}_3\text{N}_4$ 単結晶を合成したことが記載されている。

10

#### 【0017】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上記のように、窒化物単結晶の製造方法としては、(a)高圧法、(b)フラックス法、(c)化学輸送法、(d)昇華法、(e)化学気相合成法などがある。しかし、(a)高圧法では、結晶中の窒素量の制御が難しく、実用に供し得る大きさのバルク結晶が得られず、しかも製造コストが高いという欠点があった。(b)フラックス法では、8 mm角程度の比較的大きな結晶が得られるが、フラックスによる結晶の純度低下、例えば特に結晶中への酸素の混入が避けられず、実用特性を満たし得る良質な結晶が得られない。また、特開平7-277897号公報に記載のフラックス法に類似の方法では、酸素の混入を少量に抑えられるが、前記のごとく製造効率に問題が残る。更に、(c)化学輸送法では、原料コスト及び製造管理コストがかさむと共に、得られる結晶の配向性が劣るため実用性に乏しく、実用できるとしても極めて薄いものに限られる。

20

#### 【0018】

(d)昇華法では、比較的大きく良質な結晶が得られるが、結晶成長部の条件制御が難しいという、昇華の効率が低いために単結晶の大型化が難しく、ヒートシンク、光学部品、半導体、構造材などとして実用可能な大きさの窒化物単結晶をバルク材として得ることができなかった。また、(e)化学気相合成法では、活性の高い原料ガスを高温で長時間取り扱うという安全上の困難さを伴う問題があった。

30

#### 【0019】

特に(e)昇華法において大型の単結晶を成長させるためには、成長用の基板として大型の種結晶を用いることが好ましいが、現状では種結晶として利用できる窒化物の大型結晶はなく、代替として他の単結晶を用いている。しかし、窒化物の成長条件である高温下で利用可能な単結晶は少なく、利用可能でも大きな窒化物単結晶を成長させるために必要な、大型の単結晶を得ることは困難な場合が多かった。また、従来の昇華法では高温窒化雰囲気での成長を行うため、窒化物以外の単結晶では反応が起こりやすく、種結晶として利用できない場合が多かった。例えば、炭化ケイ素を種結晶にして窒化アルミニウムの成長を試みると、炭化ケイ素が反応分解して昇華してしまう。このように、従来の昇華法では温度が高すぎるため、種結晶の利用が困難であった。

40

#### 【0020】

本発明は、このような現状に鑑み、上記した従来方法における種々の欠点を解決して、良質で実用特性を満たすことができ、且つバルク素材として十分実用に供し得る大きさの窒化物単結晶を提供すること、及びそのための窒化物単結晶の簡単で効率的な製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0021】

【課題を解決するための手段】

50

上記目的を達成するため、本発明は、窒化物の粉末を出発原料とする昇華法によって、新たな窒化物単結晶の製造方法を提供するものである。その第一の製造方法は、窒化物の粉末に該窒化物と加熱下に反応して該窒化物を分解気化させる酸化物の粉末を混合し、得られた混合粉末を窒素雰囲気中か又は水素及び/又は炭素を含む窒素雰囲気中において、該窒化物の昇華温度又は熔融温度よりも低い温度で加熱することにより窒化物粉末を分解気化せしめ、この分解気化成分を気相から基板上に結晶成長させることを特徴とする。

#### 【0022】

また、本発明が提供する窒化物単結晶の第2の製造方法は、出発原料の窒化物の粉末としてアモルファス窒化物の粉末を選び、このアモルファス窒化物の粉末のみを窒素雰囲気中か又は水素及び/又は炭素を含む窒素雰囲気中において加熱することにより分解気化せしめ、この分解気化成分を気相から基板上に結晶成長させることを特徴とする。

10

#### 【0023】

上記した本発明の窒化物単結晶の製造方法により、初めて、バルク素材として実用に供し得る大きさの窒化物単結晶が得られたものであり、具体的には長さ及び幅が共に10mm以上で且つ厚みが300 $\mu$ m以上の窒化物単結晶、又は長さ20mm以上で且つ直径が10 $\mu$ m以上の窒化物単結晶を提供することができたものである。

#### 【0024】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の窒化物単結晶の大きさは、長さ及び幅が共に10mm以上且つ厚みが300 $\mu$ m以上、又は長さ20mm以上且つ直径が10 $\mu$ m以上の極めて大型のものである。このように大型の窒化物単結晶の提供により、初めてヒートシンク等の大きな機能素材の作製が可能となるばかりでなく、この大型単結晶から小さなサイズの素材を一度に多数確保することが可能となる。また、サイズが大きくなるほど結晶軸方位の乱れの小さい結晶が得られ、結晶特有の配向性を最大限に生かした実用特性に優れた機能素材とすることができ、逆にサイズが小さくなる程これらのメリットは得られない。

20

#### 【0025】

かかる本発明の窒化物単結晶の結晶性は、X線回折のロックンブの半値幅が5分以下であることが好ましい。このように結晶性の良い単結晶は、結晶中の転位や欠陥が少なく、熱伝導率、電気特性、光学特性が向上する。ロックンブの半値幅が5分を上回ると、結晶中の転位や欠陥が多くなり、優れた特性を安定して発揮することが難しくなる。

30

#### 【0026】

また、本発明の窒化物単結晶は、遷移金属、具体的にはチタン等を10ppb以上0.1モル%以下の割合で含有することが好ましい。遷移金属を微量含有することによって、遷移金属が単結晶中の酸素を結合捕獲し、単結晶中に均一に分布している酸素量を減らして酸素混入による特性の劣化を改善でき、例えば熱伝導率を向上させることができる。この遷移金属の含有量が10ppb未満では特性向上の効果が乏しく、逆に0.1モル%を越えると単結晶中に遷移金属やその酸化物、窒化物等の異物が析出するため、特性が劣化する。

#### 【0027】

かかる本発明の窒化物単結晶において、特に窒素以外の成分の90モル%以上が、3B族元素、具体的にはAl、Ga、Inからなる群から選ばれた少なくとも1種であるか、又はケイ素であることが好ましい。これらの3B族元素が窒素以外の成分の90モル%未満では、例えばAlNにおける熱伝導性、絶縁性、誘電特性や、GaNにおける発光特性、半導体特性のような、各窒化物に固有の特性が薄められたり、場合によってはその特性が失われるからである。また、ケイ素が窒素以外の成分の90モル%未満では、窒化ケイ素固有の特性、例えば高強度、耐熱衝撃性が薄められたり、場合によってはその特性が失われる。尚、各3B族元素の窒化物又は窒化ケイ素の特性に基づいて固有の機能を得るためには、単結晶中の窒素以外の成分の95モル%以上が3B族元素か又はケイ素であることが更に好ましい。

40

50

## 【0028】

特に、窒化物単結晶の主成分が、 $B_k A l_l N$ 、 $B_k G a_m N$ 、 $B_k A l_l G a_m N$ （ただし、 $0.47 \leq k \leq 0.53$ 、 $0.47 \leq l+m \leq 0.53$ ）のいずれか1種であって、ウルツ鉱型結晶構造を有する場合、ヒートシンク、青色-紫外発光素子、高温半導体、光学部品、機械部品、工具等として優れた機能が期待できる。これらの単結晶では、 $k$ が上記の $0.47 \sim 0.53$ の範囲内にあるときウルツ鉱型のものが得られるが、この範囲を外れるとグラファイト型の六方晶BNが混入するため、上記のような用途向けとしては望ましくない。

## 【0029】

また、窒化物単結晶に含まれる酸素含有量は500ppm以下であることが好ましく、300ppm以下が更に好ましい。酸素含有量を上記のごとく低く抑えることにより、熱伝導性、光吸収、及び半導体特性において更に好ましい物性が得られるからである。逆に酸素含有量が500ppmを越えると、熱伝導率及び半導体特性が低下する傾向があり、特に酸素による不純物エネルギーレベルの影響が現れ易いため、 $n$ 型半導体の作製が不可能になることもある。

## 【0030】

次に、本発明の窒化物単結晶の製造方法について説明する。本発明の第1の製造方法においては、原料粉末として窒化物粉末と酸化物粉末の混合粉末を使用する。この混合粉末を加熱して気化させる際に、窒化物と酸化物の反応を利用することにより、窒化物の昇華温度又は熔融温度よりも低い温度で窒化物粉末を分解気化させることができる。この分解気化成分を窒素の雰囲気中で気相から基板上に結晶成長させることによって、上記のごとく例えば長さ及び幅が共に10mm以上で且つ厚みが300 $\mu$ m以上、又は長さが20mm以上且つ直径が10 $\mu$ m以上という、大型の窒化物単結晶が合成できるのである。

## 【0031】

また、本発明の第2の製造方法においては、窒化物の粉末としてアモルファス窒化物の粉末を単独の原料粉末として使用する。この第2の製造方法においては、アモルファス窒化物が結晶質の窒化物に比べて昇華し易いため、低温で高速の昇華が可能である。この分解気化成分を窒素の雰囲気中で気相から基板上に結晶成長させることによって、上記のごとく大型の窒化物単結晶を効率良く合成できる。尚、アモルファス窒化物の粉末を用いる第2の製造方法では、酸化物粉末を混合しなくても窒化物単結晶の結晶成長が可能となるが、前記第1の製造方法の原料粉末としてアモルファス窒化物粉末を使用すれば、更に酸化物粉末の介在によって、アモルファス窒化物の粉末の昇華を一層促進させることができ、より一層効率的な窒化物単結晶の製造が可能となる。

## 【0032】

原料粉末であるアモルファス窒化物を含む窒化物の粉末としては、3B族元素の窒化物、具体的にはAl、Ga、Inからなる群から選ばれた少なくとも1種の窒化物か、又はケイ素の窒化物であることが好ましい。目的とする窒化物単結晶の種類に応じて、これらの窒化物粉末を単独で、又は2種以上組み合わせ使用することができる。特にAlNやSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>は通常では昇華させるのに高温が必要であるが、本発明の第1又は第2の製造方法では、これらの原料でも低温で高速の昇華が可能となるため、従来に比べて遥かに効率的に単結晶の合成を行うことができる。

## 【0033】

一方、第1の製造方法で用いる酸化物粉末は、加熱下で窒化物と反応してその窒化物を分解気化させる作用を有するものであれば良い。この窒化物と酸化物の反応によって、窒化物粉末と酸化物粉末を混合して加熱したとき、その窒化物本来の昇華温度又は熔融温度（以下、分解温度と称する）よりも低い温度で窒化物粉末が分解し、その含有金属と窒素及び酸素とからなる分解気化成分を生成させることができる。この分解気化成分が、後述する窒素の雰囲気中での気相反応により、基板上に含有金属の窒化物を結晶成長させるのである。

## 【0034】

10

20

30

40

50

第1の製造方法で窒化物の分解点を低下させる作用を有する好ましい酸化物としては、上記加熱温度で気化しない遷移金属元素の酸化物があり、その中でも4A族又は5A族元素の酸化物が好ましい。遷移金属元素の酸化物粉末を使用することによって、上記の3B族元素又はケイ素の窒化物をその分解温度より低い温度で分解気化させることができると共に、その反応温度で酸化物自らは気化しないため、高純度の窒化物単結晶を育成できる。中でも4A族及び5A族元素の酸化物を使用すれば、窒化物との反応により生成する新たな酸化物、窒化物、酸窒化物もその反応温度で気化しないため、酸素の含有量が極めて少ない窒化物単結晶が得られ、しかもその結晶成長速度を更に速めることができる。これらの点から、酸化物粉末としては酸化チタン粉末が特に好ましい。

**【0035】**

また、上記酸化物粉末として、3B族元素の酸化物の粉末を使用することもできる。3B族元素の酸化物は、上記遷移金属元素の酸化物と同様に、3B族元素又はケイ素の窒化物と反応して上記分解気化成分を形成するので、同様に気相から窒化物単結晶を成長させることができる。ただし、3B族元素の酸化物を使用すると、窒化物との反応時に酸化物自体から気化成分が生じる場合がある。しかし、その場合でも、基板に3B族元素が積極的に供給されることになるので、3B族元素の窒化物の結晶成長が促進されて成長速度を早めることができ、得られる窒化物単結晶の結晶品質への悪影響もなく、好都合である。

**【0036】**

窒化物粉末と酸化物粉末の混合割合は、窒化物粉末1モルに対して酸化物粉末を0.01~10モルの割合とすることが好ましく、0.1~5モルの割合とすることが更に好ましい。この混合割合とすることによって、目的組成の窒化物単結晶が得られるばかりか、酸化物から窒化物単結晶への混入酸素量を500ppm以下に抑え、且つ窒化物単結晶の成長速度を早めることができる。その原因は明らかではないが、上記混合割合とすることで酸化物自体の気化が抑えられ、窒化物単結晶への酸素や不純物金属の取り込みが抑制されると共に、窒化物との反応による分解気化成分の発生速度が高まることによるものと考えられる。

**【0037】**

次に、第1及び第2の製造方法における原料粉末の加熱、即ち窒化物粉末と酸化物粉末の混合粉末又はアモルファス窒化物の粉末の加熱は窒素雰囲気中で行うが、水素及び/又は炭素を含む窒素雰囲気を使用することもできる。これらの原料粉末は、上記のごとく当該窒化物の昇華温度又は熔融温度よりも低い温度で加熱するだけで、窒化物粉末が酸化物粉末と反応して分解気化し又はアモルファス窒化物の粉末が単独で分解気化し、この分解気化成分が上記の雰囲気において気相反応により窒化物として基板上に結晶成長する。しかも、酸素の混入量が少なく抑えられるので、優れた品質であって、良好な特性を示す窒化物単結晶が得られる。

**【0038】**

また、基板周囲の雰囲気中における酸素分圧を $10^{-2}$ Torr以下とすることにより、単結晶中への酸素混入量を300ppm以下に抑えることができ、一層優れた窒化物単結晶が得られる。更に、基板周囲の雰囲気を制御して、水素及び炭素以外の酸化物と酸素の分圧 $P_o$ と、水素と酸素の分圧 $P_r$ との比( $P_r/P_o$ )を、 $1\sim 10^6$ の範囲とすることによって、酸素混入量が200ppm以下で、炭素や水素の混入も抑えられた高品質の窒化物単結晶を得ることができる。上記 $P_r/P_o$ 比が1未満では酸素の混入抑制効果が小さくなる場合があり、また $10^6$ を越えると結晶中への炭素や水素の混入が避けられない。

**【0039】**

窒化物単結晶を成長させるための基板としては、本発明では上記のごとく従来よりも低い温度で窒化物の分解気化が可能となるので、この分解気化の温度に耐え得る材質であれば使用が可能である。具体的には、サファイア、炭化ケイ素などの単結晶基板を使用することができ、特にこれらは窒化物に比べて大型の基板が得やすいので、大型の窒化物単結晶の製造に有効である。

10

20

30

40

50

【0040】

【実施例】

実施例 1

原料粉末としてAlN粉末と酸化物粉末を使用して、下記のごとく昇華法によりAlN単結晶の合成を行った。即ち、純度99%のAlN粉末20.5gに純度99%のTiO<sub>2</sub>粉末8.0g (AlNに対するTiO<sub>2</sub>のモル比0.2)を添加し、これに炭素雰囲気気源となるフェノール9g (AlNに対するモル比1.0)を加えてエタノール中で超音波混合を行い、その後乾燥することによりエタノールを除去して混合粉末とし、これを圧縮成形した。一方、結晶成長用の基板として、10mm角のc面カットされた6H型SiC単結晶板を準備した。

10

【0041】

上記混合粉末からなる原料粉末と基板を、図1に示すように加熱炉内に配置した。即ち、加熱炉1は、誘導加熱コイル2と断熱材マッフル3とを備え、断熱材マッフル3内には蓋を備えた容器状のMo坩堝4が備え付けてある。また、この加熱炉1の上部には、雰囲気ガスの入口5と出口6を設けてある。この加熱炉1のMo坩堝4内に上記の圧縮成形した原料粉末7を配置し、この原料粉末7の上方に対向させて上記SiC単結晶板からなる基板8をAlN焼結体板9で支持してセットした。

【0042】

この加熱炉1の内部を一旦真空に排気した後、入口5から窒素ガスを導入して炉内を1気圧(760 Torr)とし、誘導加熱コイル2によりMo坩堝4内の混合粉末7の周囲を1800 (AlNの分解温度2200)に加熱すると共に、加熱部制御により基板8の周囲を1700 に昇温して24時間保持した。この時のMo坩堝4内の気相成分を分光分析した結果、酸素分圧は0.005 Torrであり、炭素分圧(P<sub>r</sub>)と酸素分圧(P<sub>o</sub>)の比P<sub>r</sub>/P<sub>o</sub>は2であった。

20

【0043】

上記24時間の反応後、SiC単結晶板からなる10mm角の基板8の下側表面に、10mm角で厚み7100 μmの透明琥珀色の塊が成長していた。X線回折による結晶性評価の結果、この結晶の結晶構造は窒化アルミニウムに一致し、その単結晶であることが確認できた。また、この結晶の組成分析の結果、3B族であるAlの含有量は窒素以外の成分の92モル%であり、酸素量は460 ppm、炭素が8モル%及びTiが0.06モル%であった。この結晶の窒化アルミニウム(0002)面のロックングカーブをCu-K線によるガリウム(110)面を用いた4結晶法で測定した半値幅は36秒であった。

30

【0044】

実施例 2

上記実施例1と同一のAlN粉末とTiO<sub>2</sub>粉末、及び同一材料で同一サイズのSiC単結晶板からなる基板を用いて、実施例1と同様に窒化アルミニウム単結晶の合成を実施した。ただし、実施例1と同量のAlN粉末に対して混合するTiO<sub>2</sub>粉末のモル比(TiO<sub>2</sub>/AlN)を下記表1のように変化させ、炭素雰囲気気源であるフェノールを添加せずにエタノール中で混合し、乾燥して各々原料粉末とした。また、TiO<sub>2</sub>粉末に代えて、ZrO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の各粉末を使用し、同様に混合して原料粉末を準備した。

40

【0045】

使用した加熱炉1は実施例1と基本的に同じものであるが、図2に示すように断熱材マッフル3の内側に蓋を備えた容器状の黒鉛坩堝10を配置し、その内側に蓋のないBN坩堝11をセットした。このBN坩堝11内に、上記の各原料粉末7を入れ、その上方に対向させ黒鉛坩堝10の蓋の内側にSiC単結晶板の基板8を配置した。この状態で、実施例1と同様にして窒化アルミニウム単結晶の育成を行った。また、比較例として、原料粉末7を窒化アルミニウムの分解温度以上の2300 に昇温し、基板8の周囲の温度を2100 にセットした以外は、上記と同様にして窒化アルミニウム単結晶の育成を行った。

【0046】

表1に各試料ごとに単結晶の育成条件を、及び表2に得られた窒化アルミニウム単結晶の

50

サイズと成分量をまとめて示した。尚、参考のために、実施例 1 のものを試料 1 として表 1 に併記した。また、表 1 の実施例 2 における試料 2 ~ 9 の炭素分圧 (Pr) は、黒鉛坩堝 10 に由来するものである。

【0047】

【表 1】

試料	酸化物	モル比 (対AlN)	雰囲気 (Torr)	加熱温度 (°C)	O <sub>2</sub> 分圧 (Torr)	Pr/Po 分圧比	基板温度 (°C)
1	TiO <sub>2</sub>	0.2	N <sub>2</sub> (760)	1800	0.005	2.0	1700
2	TiO <sub>2</sub>	0.005	N <sub>2</sub> (760)	1800	0.05	2.0	1700
3	TiO <sub>2</sub>	0.75	N <sub>2</sub> (760)	1800	0.05	2.0	1700
4	TiO <sub>2</sub>	5.0	N <sub>2</sub> (760)	1800	0.05	2.0	1700
5	TiO <sub>2</sub>	12.0	N <sub>2</sub> (760)	1800	0.05	2.0	1700
6	ZrO <sub>2</sub>	0.2	N <sub>2</sub> (760)	1800	0.05	2.0	1700
7	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.2	N <sub>2</sub> (760)	1800	0.05	2.0	1700
8	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	N <sub>2</sub> (760)	1800	0.05	2.0	1700
9*	TiO <sub>2</sub>	0.2	N <sub>2</sub> (760)	2300	0.0002	1000	2100

(注) 表中の\*を付した試料は比較例である。

【0048】

【表 2】

試料	長さ×幅 (mm)	厚み (μm)	成分含有率(モル%)			酸素量 (ppm)
			Al	炭素	Al以外金属	
1	10×10	7100	92	8	Ti 0.06	460
2	10×10	320	92	8	Ti 0.01	120
3	10×10	8200	92	8	Ti 0.02	350
4	10×10	6400	92	8	Ti 0.1	410
5	10×10	5800	92	8	Ti 0.2	610
6	10×10	4300	92	8	Zr 0.03	230
7	10×10	9600	92	8	V 0.1	390
8	10×10	6100	90	8	Cr 2.0	470
9*	4×4	1900	100	0	Ti 0.05	110

(注) 表中の\*を付した試料は比較例である。

【0049】

上記の結果から分かるように、本発明方法によれば、原料とした AlN の分解温度 (2200) よりも低い温度で、且つ 10 時間という極めて短い保持時間で、高純度の AlN 単結晶を合成することができる。しかも、得られる AlN 単結晶はいずれも 10 mm 角以上で且つ厚みが 300 μm 以上であって、バルク材として十分大型であることが分かる。

【0050】

しかし、比較例の試料 9 に示すごとく、AlN の分解温度以上に加熱すると、極めて小さ

10

20

30

40

50

なサイズの単結晶しか得られない。また、窒化物粉末に対する酸化物粉末のモル比が0.01未満の試料2では、結晶の成長速度が低下するため厚みが薄くなり、逆にこのモル比が10を越える試料5では酸素の含有量が500ppmを越え、結晶の純度が低下することが分かる。更に、試料8では酸化物粉末としてCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を用いたので、加熱時に一部が気化して結晶中のCr含有量が多くなっている。

【0051】

### 実施例3

原料粉末として前記実施例1と同一のAlN粉末とTiO<sub>2</sub>粉末を用い、TiO<sub>2</sub>/AlNのモル比を実施例1と同じ0.2とし、ただし炭素雰囲気気源としてのフェノールを添加しない以外は、実施例1と同様にして原料粉末を準備した。また、実施例1と同一材料で同一サイズのSiC単結晶板を基板として用いた。

10

【0052】

使用した加熱炉1は、図3に示すように基本的に実施例2のものと同じであるが、黒鉛坩堝10の内側に配置するBN坩堝11を蓋付きの容器状のものとし、誘導加熱コイル2は加熱炉1の下側半分にはのみ配置した。この加熱炉1の容器状のBN坩堝11内に上記原料粉末7を入れ、実施例1と同様にして窒化アルミニウム単結晶の合成を実施した。ただし、導入する雰囲気ガスとその圧力を、下記表3に示すごとく試料ごとに变化させた。

【0053】

下記表3に各試料ごとに単結晶の育成条件をまとめ、下記表4に得られた各窒化アルミニウム単結晶のサイズと成分量をまとめて示した。尚、表3の実施例3における各試料の分圧Prは、雰囲気ガスとして導入した水素ガスによるものである。

20

【0054】

【表3】

試料	雰囲気ガス	ガス圧力 (Torr)	加熱温度 (℃)	O <sub>2</sub> 分圧 (Torr)	Pr/Po 分圧比	基板温度 (℃)
10	N <sub>2</sub> +30%H <sub>2</sub>	760	1800	0.0005	500000	1700
11*	Ar+30%H <sub>2</sub>	760	1800	0.0005	500000	1700
12	N <sub>2</sub> +2%H <sub>2</sub>	760	1800	0.5	30	1700
13	N <sub>2</sub> +10%H <sub>2</sub>	0.05	1800	0.01	0.5	1700
14	N <sub>2</sub> +90%H <sub>2</sub>	10	1800	0.0002	50000	1700
15	N <sub>2</sub> +90%H <sub>2</sub>	100	1800	0.0002	500000	1700
16	N <sub>2</sub> +90%H <sub>2</sub>	760	1800	0.0002	3000000	1700

30

(注) 表中の\*を付した試料は比較例である。

【0055】

【表4】

40

試料	長さ×幅 (mm)	厚み ( $\mu\text{m}$ )	成分含有率(モル%)				酸素量 (ppm)
			Al	水素	Al以外金属		
10	10×10	8700	95	5	Ti	0.06	450
11*	結晶析出せず		—	—	—	—	—
12	10×10	9800	97	3	Ti	0.06	650
13	10×10	9700	99	1	Ti	0.06	560
14	10×10	8800	95	5	Ti	0.06	470
15	10×10	7500	93	7	Ti	0.06	210
16	10×10	6800	85	15	Ti	0.06	130

10

(注) 表中の\*を付した試料は比較例である。

## 【0056】

上記の結果から分かるように、水素を含む窒素ガス雰囲気を用いても大型サイズで高純度のAlN単結晶が得られるが、窒素を含まない雰囲気を用いた試料11では結晶の析出が起らない。また、雰囲気中の酸素分圧が0.01 Torrを越える試料12及びPr/Po分圧比が1未満の試料13では、得られるAlN単結晶中の酸素量が共に500 ppm

20

## 【0057】

## 実施例4

実施例1で使用したAlN粉末69.6gと純度99%のGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末46.9g (AlNに対するGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル比0.15)をエタノール中で混合し、乾燥して圧縮成形し、原料粉末とした。結晶成長用の基板は、実施例1と同じSiC単結晶板とした。加熱炉は実施例3で用いものと同じ図3に示す加熱炉1を使用し、成形した原料粉末7はBN坩堝11の底部に配置し、基板8は実施例1と同様にAlN焼結体板で支持して原料粉末7の上方に保持した。

30

## 【0058】

この状態で、加熱炉1の内部を真空引きし、その後窒素70%と水素30%の混合ガスを導入して内部の圧力を10 Torrに保持しながら、原料粉末7を1500 及び基板8を1100 まで昇温して5時間保持した。このとき、実施例1と同様の方法により基板8の周囲の雰囲気ガスを分析したところ、酸素分圧は0.005 Torr、及びPr/Po分圧比は600であった。

## 【0059】

その結果、SiC単結晶板からなる基板8には、長さ×幅が10×10mmで且つ厚みが710 $\mu\text{m}$ のAlGa<sub>2</sub>N単結晶が形成された。この結晶のAl量とGa量の合計は、同結晶中の窒素以外の成分の95モル%であり、水素量は5モル%、酸素量は150 ppmであった。

40

## 【0060】

## 実施例5

純度99%のGaN粉末41.9gと実施例1で使用したTiO<sub>2</sub>粉末40.0g (GaNに対するTiO<sub>2</sub>のモル比1)をエタノール中で混合し、乾燥して圧縮成形し、原料粉末とした。また、結晶成長用の基板として、10mm角のc面カットされたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶板を用意した。

## 【0061】

使用した加熱炉1は、図4に示す筒状の石英容器12であり、その外周に誘導加熱コイル2を備えると共に、石英容器12の両端にはそれぞれ雰囲気ガスの入口5と出口6が設け

50

である。この石英容器 12 の内側下部に黒鉛ポート 13 を配置し、その上に成形した原料粉末 7 を載せると共に、原料粉末 7 の上方に基板 8 を対向させてセットした。尚、原料粉末 7 の表面と基板 8 の表面の間隔は 5 mm とした。

【0062】

この状態で、石英容器 12 の内部を真空引きした後、窒素 90% と水素 10% の混合ガスを導入して内部の全ガス圧力を 760 Torr とし、原料粉末 7 を GaN の分解温度 1100 より低い 1000 に昇温し、且つ基板 8 は 900 に昇温して 12 時間保持した。このとき、実施例 1 と同様の方法により基板 8 の周囲の雰囲気ガスを分析したところ、酸素分圧は 0.0002 Torr、及び Pr / Po 分圧比は 300, 000 であった。

【0063】

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶板からなる基板 8 の上に形成された GaN 単結晶は、長さ×幅が 10×10 mm で且つ厚みが 800 μm であり、この結晶中の窒素以外の成分に対する Ga 量は 95 モル% であり、水素量は 5 モル%、酸素量は 100 ppm であった。

【0064】

実施例 6

実施例 1 と同じ AlN 粉末 40.5 g に対して純度 99% の B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を下記表 5 に示すモル比でそれぞれ配合し、エタノール中で混合した後、乾燥して圧縮成形し、それぞれ原料粉末とした。結晶成長用の基板としては、実施例 1 と同じ SiC 単結晶板を用いた。また、加熱炉は図 2 のものを使用し、原料粉末 7 及び基板 8 の配置も図 2 と同様とした。

【0065】

この状態で、加熱炉 1 の内部を真空引きした後、窒素ガスを導入して内部の全ガス圧力を 760 Torr とし、原料粉末 7 を AlN の分解温度である 2200 より低い 1800 に昇温し、且つ基板 8 は 1700 に昇温して 24 時間保持した。このとき、実施例 1 と同様の方法により基板 8 の周囲の雰囲気ガスを分析したところ、酸素分圧は 0.008 Torr であり、Pr / Po 分圧比は 2 であった。

【0066】

この結果、いずれの試料も、基板 8 上に長さ×幅が 10×10 mm の BAlN 単結晶が得られた。得られた各結晶の評価結果を表 5 に併せて示した。尚、いずれの結晶も、Al と B の合計量は同結晶中の窒素以外の成分の 96 モル% (両者のモル比は表 5 に示す) で、Al と B 以外の金属成分は 0 モル% であった。下記表 5 の結果から、B<sub>k</sub>Al<sub>l</sub>N 系結晶では、0.47 k 0.53 の範囲においてウルツ鉱型単相の単結晶が得られ、それ以外ではグラファイト型 BN が混入することが分かる。このことは、B<sub>k</sub>Ga<sub>m</sub>N 系及び B<sub>k</sub>Al<sub>l</sub>Ga<sub>m</sub>N 系の結晶においても同様である。

【0067】

【表 5】

試料	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> モル比 (対AlN)	結晶厚み (μm)	結晶構造	酸素量 (ppm)	炭素 (%)	Al:B (%)
17	1.4	9400	ウルツ鉱型AlN	400	4	51:49
18	0.9	9200	ウルツ鉱型AlN+グラファイト型BN	390	4	54:46
19	1.8	9500	ウルツ鉱型AlN+グラファイト型BN	410	4	46:54

【0068】

尚、上記各実施例では、結晶成長用の基板として全て 10 mm 角の大きさのものを使用したが、基板の大きさを 10 mm 角よりも大きくすることによって、更に大型の窒化物単結晶を合成することが可能である。

【0069】

実施例 7

原料粉末として純度 99% のアモルファス AlN の粉末を用いて、昇華法により AlN 単

10

20

30

40

50

結晶の合成を行った。即ち、図5に示すように、20gのアモルファスAlN粉末からなる原料粉末7を単結晶成長用のAlN焼結体容器14中に入れ、加熱炉1内に設置した。

【0070】

この図5の加熱炉1は、基本的に図2と同じであり、誘導加熱コイル2と断熱材マッフル3とを備え、断熱材マッフル3内には蓋を備えた容器状の黒鉛坩堝10が備え付けてある。また、加熱炉1の上部には、雰囲気ガスの入口5と出口6を設けてある。この加熱炉1の黒鉛坩堝10内に蓋のないBN坩堝11を配置し、このBN坩堝11内に上記アモルファスAlN粉末の原料粉末7を入れたAlN焼結体容器14を収納した。

【0071】

この加熱炉1内を一度真空引きした後、入口5から窒素ガスを導入して炉内を1気圧(760 Torr)の窒素雰囲気とし、誘導加熱コイル2によりAlN焼結体容器14及びその中の原料粉末7を1850に加熱し、6時間保持した。この時のAlN焼結体容器14内の気相成分を分光分析した結果、酸素分圧は0.0001 Torrであり、炭素分圧(Pr)と酸素分圧(Po)の比Pr/Poは10000であった。

10

【0072】

その結果、AlN焼結体容器14の内側に、長さ60mm及び直径2mmの棒状の透明琥珀色の塊が成長していた。X線回析による結晶性評価の結果、その結晶構造は窒化アルミニウムに一致し、単結晶であることが確認できた。また、組成分析の結果、アルミニウムの含有率は66重量%、窒素34重量%であり、酸素量は200ppmで、実施例1と同様に測定したX線回析ピークの半価幅は40秒であった。

20

【0073】

尚、比較例として、原料にAlNの結晶質粉末を用いた以外は、上記実施例7と同様にしてAlN単結晶の合成を試みたが、加熱炉内のどこにも析出物は全く認められなかった。

【0074】

実施例8

実施例7と同じアモルファスAlN粉末20.5gに、純度99%のTiO<sub>2</sub>粉末29.96gを添加し、イソプロパノール中で超音波混合を行った後、乾燥させてイソプロパノールを除去して原料粉末とした。この原料粉末を、図5に示すように実施例7と同様に、AlN焼結体容器14に入れ、加熱炉1のBN坩堝11内に収納した。

【0075】

この加熱炉1内を一度真空引きした後、炉内に窒素ガスを導入して1気圧の窒素雰囲気とし、AlN焼結体容器14を1900に加熱し、6時間保持した。この時のAlN焼結体容器14内の酸素分圧は0.01 Torrであり、炭素分圧(Pr)と酸素分圧(Po)の比Pr/Poは10であった。

30

【0076】

その結果、AlN焼結体容器14の内側に、長さ100mm及び直径4mmの棒状の塊が成長していた。この結晶を、実施例7と同様に評価したところ、窒化アルミニウム単結晶であり、酸素量が450ppm、及びX線回析ピークの半価幅は56秒であった。

【0077】

また、アモルファスAlN粉末の代わりにAlNの結晶質粉末を用いた以外は上記実施例8と同様にして、AlN単結晶の合成を行った結果、AlN焼結体容器の内側に、長さ20mm及び直径0.8mmのAlN単結晶の塊が析出した。

40

【0078】

実施例9

前記実施例7と同じアモルファスAlN粉末25gを原料粉末とし、基板としてサファイア(0001)面基板を用意した。図2に示す加熱炉1を用い、その黒鉛坩堝10内に配置した蓋のないBN坩堝11内に上記アモルファスAlN粉末の原料粉末7を直接入れ、この原料粉末7から20mm離して、黒鉛坩堝10の蓋の内側に上記基板8を配置した。

【0079】

その後、加熱炉1内を一度真空引きした後、炉内に窒素ガスを導入して1気圧の窒素雰囲気

50

気とし、BN坩堝11を1600に加熱して6時間保持した。この時のBN坩堝11内の酸素分圧は0.0001 Torrであり、炭素分圧(P<sub>r</sub>)と酸素分圧(P<sub>o</sub>)の比P<sub>r</sub>/P<sub>o</sub>は10であった。

【0080】

その結果、サファイア単結晶からなる10×10mmの基板8の全面に、AlN単結晶膜が厚み400μmで成長していた。このAlN単結晶は、酸素量が480ppmで、X線回析ピークの半価幅は76秒であった。

【0081】

比較例として、BN坩堝11の温度を1800とした以外は上記実施例9と同様にして単結晶の合成を行ったところ、6時間保持後のサファイア基板の表面は侵食されて荒れており、大型で健全な単結晶は得られなかった。

10

【0082】

#### 実施例10

純度99%のアモルファスSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末35.07gと純度99%のTiO<sub>2</sub>粉末14.98gをエタノール中で超音波混合し、乾燥させてエタノールを除去し、原料粉末とした。この原料粉末を、図5に示すように、加熱炉1の蓋のないBN坩堝11内に配置したAlN焼結体容器14に収納した。

【0083】

この加熱炉1内を一度真空引きした後、窒素ガスを導入して1気圧の窒素雰囲気とし、BN坩堝11内を1550に加熱して6時間保持した。この時のBN坩堝11内の気相成分を分光分析した結果、酸素分圧は0.005 Torrであり、炭素分圧(P<sub>r</sub>)と酸素分圧(P<sub>o</sub>)の比P<sub>r</sub>/P<sub>o</sub>は5であった。

20

【0084】

その結果、AlN焼結体容器14内に、長さ30mm、幅0.1mm、厚み10μmのリボン状の窒化ケイ素単結晶が得られた。このSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>単結晶の酸素量は490ppmで、X線回析ピークの半価幅は85秒であった。

【0085】

尚、比較のために、原料粉末としてAlNの結晶質粉末のみを用いた以外は上記実施例10と同様にして単結晶の生成を試みたが、析出物は全く得ることができなかった。

【0086】

30

#### 実施例11

上記実施例10と同じアモルファスSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末とTiO<sub>2</sub>粉末とからなる原料粉末を使用し、図2に示すように、この原料粉末7を加熱炉1の蓋のないBN坩堝11内に配置した。また、炭化ケイ素(0001)面基板からなる基板8を用意し、この基板8を原料粉末7の上方に20mm離して設置した。

【0087】

次に、加熱炉1内を一度真空引きした後、窒素ガスを導入して1気圧の窒素雰囲気とし、BN坩堝11を1550に加熱して6時間保持した。この時のBN坩堝11内の気相成分を分光分析した結果、酸素分圧は0.005 Torrであり、炭素分圧(P<sub>r</sub>)と酸素分圧(P<sub>o</sub>)の比P<sub>r</sub>/P<sub>o</sub>は5であった。

40

【0088】

その結果、SiC単結晶からなる10mm×10mmの基板8の全面に、窒化ケイ素単結晶膜が350μmの厚みに成長していた。この単結晶膜は、酸素量が470ppmで、X線回析ピークの半価幅は90秒であった。

【0089】

尚、比較例として、加熱炉内の温度を1800とした以外は上記実施例11と同様にして単結晶を合成したところ、6時間の保持後にはSiC単結晶の基板が昇華して無くなっていた。

【0090】

#### 実施例12

50

純度99%のAlN粉末と純度99%のTiO<sub>2</sub>粉末を用いて、図2に示す加熱炉1を用いて実施例2と同様に窒化アルミニウム単結晶の合成を行った。ただし、AlN粉末に対して添加するTiO<sub>2</sub>粉末のモル比(TiO<sub>2</sub>/AlN)又は加熱温度を下記表6に示すように変化させた。各試料ごとの結晶育成条件を表6に、及び得られた各窒化アルミニウム単結晶のサイズと成分量及び特性を表7にまとめて示した。

【0091】

【表6】

試料	酸化物	モル比 (対AlN)	雰囲気 (Torr)	加熱温度 (°C)	O <sub>2</sub> 分圧 (Torr)	Pr/Po 分圧比	基板温度 (°C)
20	TiO <sub>2</sub>	0.2	N <sub>2</sub> (760)	1900	0.005	2.0	1700
21	TiO <sub>2</sub>	0.2	N <sub>2</sub> (760)	1950	0.005	2.0	1700
22	TiO <sub>2</sub>	0.2	N <sub>2</sub> (760)	2000	0.005	2.0	1700
23	TiO <sub>2</sub>	0.001	N <sub>2</sub> (760)	1900	0.001	10.0	1700
24	TiO <sub>2</sub>	10.0	N <sub>2</sub> (760)	1900	0.01	1.0	1700

10

【0092】

【表7】

試料	長さ×幅 (mm)	厚み (μm)	成分含有率(モル%)			酸素量 (ppm)	ロックン カーブ(分)	熱伝導率 (W/mK)
			Al	炭素	Al以外金属			
20	10×10	8400	92	8	Ti 0.06	460	0.9	310
21	10×10	9300	92	8	Ti 0.06	460	4.7	280
22	10×10	10100	92	8	Ti 0.06	460	5.2	200
23	10×10	310	92	8	Ti 8ppb	250	5.1	220
24	10×10	6100	92	8	Ti 0.15	649	5.5	190

20

30

【0093】

上記の結果から分かるように、X線回折におけるロックンカーブの半値幅が5分を上回ると熱伝導率が低下する傾向にあり、安定した特性を得るためには半値幅が5分以下であることが好ましい。また、遷移金属であるチタンの含有量が10ppb未満であったり、0.1モル%を越えても熱伝導率が低下する傾向があり、安定した特性を得るためには遷移金属の含有量を10ppb以上0.1モル%以下の範囲とすることが好ましいことが分かる。

【0094】

実施例13

原料粉末として純度99%のアモルファス窒化アルミニウム粉末を使用し、酸化物粉末を混合せずに、下記表8に示す結晶育成条件の下で実施例2と同様の方法により窒化アルミニウム単結晶の合成を行った。また、比較のために、純度99%の結晶質の窒化アルミニウム粉末のみを用いて(酸化物粉末使用せず)、同様に結晶の合成を行った。得られた各窒化アルミニウム単結晶のサイズと成分量を表9に示した。

40

【0095】

【表8】

試料	原料粉末	雰囲気 (Torr)	加熱温度 (℃)	O <sub>2</sub> 分圧 (Torr)	Pr/Po 分圧比	基板温度 (℃)
25	アモルファスAlN	N <sub>2</sub> (760)	1850	0.0005	500000	1700
26*	結晶質AlN	N <sub>2</sub> (760)	1850	0.0002	500000	1700

(注) 表中の\*を付した試料は比較例である。

【0096】

【表9】

試料	長さ×幅 (mm)	厚み (μm)	成分含有率(モル%)			酸素量 (ppm)
			A1	炭素	Al以外金属	
25	10×10	450	98	2	無し	460
26*	結晶析出せず					

(注) 表中の\*を付した試料は比較例である。

【0097】

上記の結果から、原料粉末としてアモルファス窒化物の粉末を使用することによって、結晶質窒化物の粉末を用いる場合に比べて、低温で窒化物単結晶の合成が可能であることが分かる。

【0098】

実施例14

純度99%のアモルファス窒化ケイ素の粉末20gに、純度99%のTiO<sub>2</sub>粉末2.1g (TiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のモル比0.1)を添加し、エタノール中で超音波混合を行い、その後乾燥することによりエタノールを除去し、得られた混合粉末を圧縮成形して原料粉末とした。一方、結晶成長用の基板として、10mm角のc面カットされた6H型SiC単結晶板を準備した。

【0099】

この原料粉末と基板を、図6に示すように、加熱炉1内に配置した。即ち、加熱炉1は、誘導加熱コイル2の内側にセラミックスの真空容器15を備え、この真空容器15内に断熱材マッフル3、その内側に蓋を備えた黒鉛坩堝10、更にその内側に蓋のないBN坩堝11が配置されている。このBN坩堝11内に前記原料粉末7を入れ、その上方に対向させて前記基板8を配置した。

【0100】

この加熱炉1内を一旦真空にした後、雰囲気ガスの入口5から窒素ガスを導入して炉内を1気圧(760Torr)とし、誘導加熱により黒鉛坩堝10内の原料粉末7の周囲を1600 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の分解温度1750)に加熱する一方、加熱部制御により基板8の周囲を1500に昇温して、24時間保持した。このときの黒鉛坩堝10内の気相成分を分光分析した結果、酸素分圧は0.005Torr、炭素分圧(Pr)と酸素分圧(Po)の比Pr/Poは50000であった。

【0101】

上記24時間の反応後、SiC単結晶からなる10mm角の基板8の下側表面に、10mm角で厚み450μmの透明な塊が成長していた。X線回折の結果、この結晶は窒化ケイ素単結晶であることが確認できた、また、この結晶の組成分析の結果、ケイ素の含有量は窒素以外の成分の98モル%であり、酸素量は180ppm、炭素量が2モル%、チタンが0.02モル%であった。

【0102】

【発明の効果】

10

20

30

40

50

本発明によれば、酸素等の不純物含有量が少なく高品質であって、寸法的に極めて大きなバルクとしての窒化物単結晶を、昇華法を用いた簡単な方法により短時間で合成することができる。従って、本発明により、ヒートシンク、半導体等の電気・電子部品、光学部品、電気機器やOA機器の部品として有用な窒化物単結晶を、大型バルク材として安価に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で用いた加熱炉を示す概略の断面図である。

【図2】実施例2、6、9、11、12、13で用いた加熱炉を示す概略の断面図である。

【図3】実施例3、4で用いた加熱炉を示す概略の断面図である。

10

【図4】実施例5で用いた石英容器からなる加熱炉を示す概略の断面図である。

【図5】実施例7、8、10で用いた加熱炉を示す概略の断面図である。

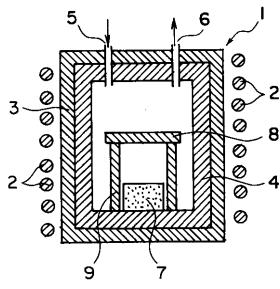
【図6】実施例14で用いた加熱炉を示す概略の断面図である。

【符号の説明】

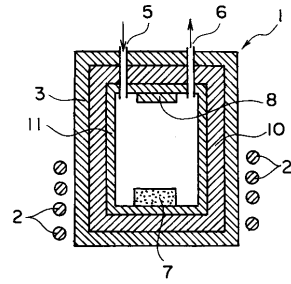
- 1 加熱炉
- 2 誘導加熱コイル
- 3 断熱材マッフル
- 4 Mo坩堝
- 5 雰囲気ガスの入口
- 6 雰囲気ガスの出口
- 7 原料粉末
- 8 基板
- 9 AlN焼結体板
- 10 黒鉛坩堝
- 11 BN坩堝
- 12 石英容器
- 13 黒鉛ボート
- 14 AlN焼結体容器
- 15 真空容器

20

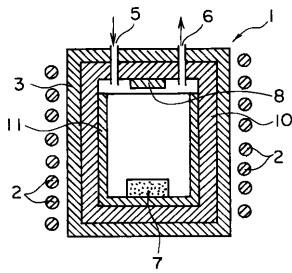
【 図 1 】



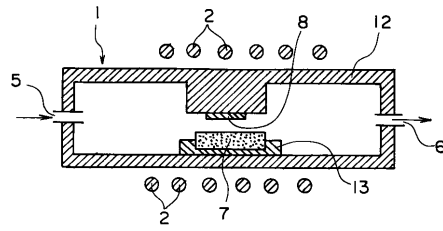
【 図 3 】



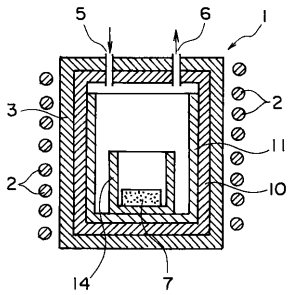
【 図 2 】



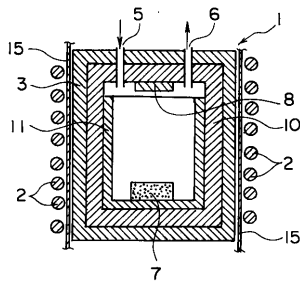
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07-267796(JP,A)

特開平02-192494(JP,A)

特開平07-273048(JP,A)

末松 久幸,窒化ケイ素単結晶の高温変形とじん性,高温材料基礎討論会講演要旨集,1994年,第14頁-第18頁

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C30B 1/00-35/00