世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6
C30B 29/40, 29/48, 11/12

A1

(11) 国際公開番号 WO99/34037

(43) 国際公開日 1999年7月8日(08.07.99)

(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04924

(22) 国際出願日 1998年10月30日(30.10.98)

(30) 優先権データ

特願平9/358163	1997年12月25日(25.12.97)	JP
特願平9/358178	1997年12月25日(25.12.97)	JP
特願平10/2124	1998年1月8日(08.01.98)	JP
特願平10/2125	1998年1月8日(08.01.98)	JP
特願平10/194216	1998年7月9日(09.07.98)	JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
株式会社 ジャパンエナジー
(JAPAN ENERGY CORPORATION)[JP/JP]
〒105-0001 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
小田 修(ODA, Osamu)[JP/JP]
関 洋二(SEKI, Youji)[JP/JP]
井上孝行(INOUE, Takayuki)[JP/JP]
〒335-8502 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号
株式会社 ジャパンエナジー内 Saitama, (JP)

(74) 代理人
弁理士 荒船博司(ARAFUNE, Hiroshi)
〒162-0832 東京都新宿区岩戸町18
日交神楽坂ビル5階 Tokyo, (JP)

(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

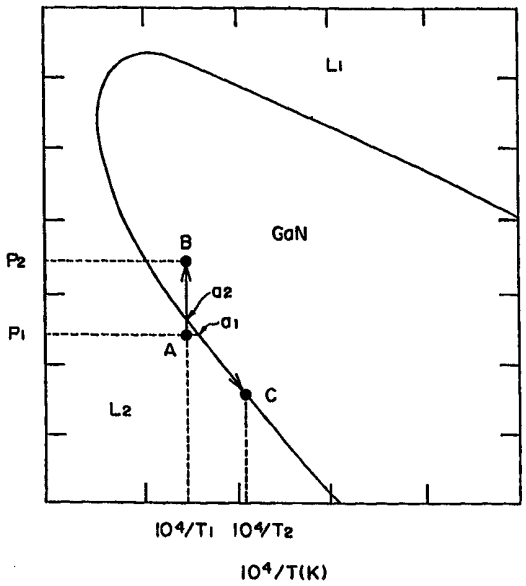
添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: **PROCESS FOR THE PREPARATION OF SINGLE CRYSTALS OF COMPOUND SEMICONDUCTORS, EQUIPMENT THEREFOR, AND SINGLE CRYSTALS OF COMPOUND SEMICONDUCTORS**

(54)発明の名称 化合物半導体単結晶の製造方法及び製造装置並びに化合物半導体単結晶

(57) Abstract

A process for the preparation of single crystals of compound semiconductors $M_m X_n$ (wherein M is a group 12 (2B) element or a group 13 (3B) element; X is a group 15 (5B) element or a group 16 (6B) element; and m and n are each an integer of 1 or above), which comprises the step (1) of introducing a vessel for crystal growth in which an element M is held and a gas containing an element X into a treatment chamber, the step (2) of melting the element M held in the vessel by heating, the step (3) of pressurizing the gas containing the element X to dissolve the gas in the melt of the element M, and the step (4) of growing a single crystal of a compound $M_m X_n$ under the conditions of temperature and pressure regulated so as to fall within the region of the P-T phase diagram of the compound $M_m X_n$ wherein the compound $M_m X_n$ is stably present as solid by further pressuring the gas containing the element X with the melt of the element M containing the gas in a state dissolved therein being kept at a constant temperature.



(57)要約

化合物半導体M_mX_n（但し、Mは第１２（２Ｂ）族元素又は第１３（３Ｂ）族元素、Xは第１５（５Ｂ）族元素又は第１６（６Ｂ）族元素、ｍ，ｎは１以上の整数。）単結晶の製造方法において、（１）処理室内に、元素Ｍを収容した結晶成長用容器と元素Ｘを含有する気体とを導入する工程と、（２）結晶成長用容器内の元素Ｍを、加熱して溶融させる工程と、（３）元素Ｘを含有する気体に圧力を加えて、当該気体を元素Ｍの融液の中に溶解させる工程と、（４）元素Ｘを含有する気体を溶解させた元素Ｍの融液の温度を一定に保ちつつ、元素Ｘを含有する気体を更に加圧し、温度と圧力の条件が、M_mX_nのＰ－Ｔ状態図における固体状態としての安定領域内に収まるように制御して、M_mX_nの単結晶を成長させる工程とを備える。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

ＡＥ　アラブ首長国連邦
ＡＬ　アルバニア
ＡＭ　アルメニア
ＡＴ　オーストリア
ＡＵ　オーストラリア
ＡＺ　アゼルバイジャン
ＢＡ　ボズニア・ヘルツェゴビナ
ＢＢ　バルバドス
ＢＥ　ベルギー
ＢＦ　ブルギナ・ファソ
ＢＧ　ブルガリア
ＢＪ　ベナン
ＢＲ　ブラジル
ＢＹ　ベラルーシ
ＣＡ　カナダ
ＣＦ　中央アフリカ
ＣＧ　コンゴー
ＣＨ　スイス
ＣＩ　コートジボアール
ＣＭ　カメルーン
ＣＮ　中国
ＣＵ　キューバ
ＣＹ　キプロス
ＣＺ　チェッコ
ＤＥ　ドイツ
ＤＫ　デンマーク
ＥＥ　エストニア
ＥＳ　スペイン
ＦＩ　フィンランド
ＦＲ　フランス
ＧＡ　ガボン
ＧＢ　英国
ＧＤ　グレナダ
ＧＥ　グルジア
ＧＨ　ガーナ
ＧＭ　ガンビア
ＧＮ　ギニア
ＧＷ　ギニア・ビサオ
ＧＲ　ギリシャ
ＨＲ　クロアチア
ＨＵ　ハンガリー
ＩＤ　インドネシア
ＩＥ　アイルランド
ＩＬ　イスラエル
ＩＮ　インド
ＩＳ　アイスランド
ＩＴ　イタリア
ＪＰ　日本
ＫＥ　ケニア
ＫＧ　キルギスタン
ＫＰ　北朝鮮
ＫＲ　韓国
ＫＺ　カザフスタン
ＬＣ　セントルシア
ＬＩ　リヒテンシュタイン
ＬＫ　スリ・ランカ
ＬＲ　リベリア
ＬＳ　レソト
ＬＴ　リトアニア
ＬＵ　ルクセンブルグ
ＬＶ　ラトヴィア
ＭＣ　モナコ
ＭＤ　モルドヴァ
ＭＧ　マダガスカル
ＭＫ　マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ＭＬ　マリ
ＭＮ　モンゴル
ＭＲ　モーリタニア
ＭＷ　マラウイ
ＭＸ　メキシコ
ＮＥ　ニジェール
ＮＬ　オランダ
ＮＯ　ノールウェー
ＮＺ　ニュー・ジーランド
ＰＬ　ポーランド
ＰＴ　ポルトガル
ＲＯ　ルーマニア
ＲＵ　ロシア
ＳＤ　スーダン
ＳＥ　スウェーデン
ＳＧ　シンガポール
ＳＩ　スロヴェニア
ＳＫ　スロヴァキア
ＳＬ　シエラ・レオネ
ＳＮ　セネガル
ＳＺ　スワジランド
ＴＤ　チャード
ＴＧ　トーゴー
ＴＪ　タジキスタン
ＴＭ　トルクメニスタン
ＴＲ　トルコ
ＴＴ　トリニダッド・トバゴ
ＵＡ　ウクライナ
ＵＧ　ウガンダ
ＵＳ　米国
ＵＺ　ウズベキスタン
ＶＮ　ヴィェトナム
ＹＵ　ユーゴースラビア
ＺＡ　南アフリカ共和国
ＺＷ　ジンバブエ

明　細　書

化合物半導体単結晶の製造方法及び製造装置並びに化合物半導体単結晶

技術分野

本発明は、光デバイス，電子デバイスなどの半導体デバイスの製造に用いられる化合物半導体単結晶の製造方法及び製造装置並びに化合物半導体単結晶に関し、特に高圧を印加する溶液成長法に適用して効果的な化合物半導体単結晶の製造技術に関する。

背景技術

昨今、光デバイス（例えば、光導波回路，光集積回路等）や電子デバイス（例えば、レーザーダイオード，ＨＥＭＴ等）などの半導体デバイスを製造するための半導体基板や構成材料として、化合物半導体の単結晶を用いる研究が盛んに行われている。

特に、ＧａＡｓ，ＧａＮ，ＧａＰ，ＩｎＰ，ＡｌＧａＡｓ，ＩｎＧａＡｓＰ，ＣｄＴｅ等の化合物半導体は、Ｓｉに比べて発光性や電子移動度が高いなどの特徴を活かして、レーザーダイオード等の発光素子や超高速・高周波素子として、Ｓｉでは実現できなかった優れた特性を備えた素子が開発され一部実用化されている。

例えば、窒化物系化合物半導体の一つであるＧａＮは、禁制帯幅が広いため、短波長発光素子や耐環境素子として期待され盛んに研究が行われている。

従来において、これらの化合物半導体の単結晶の製造方法は、融液成長法と溶液成長法と気相成長法とに大別される。

融液成長法としては、チョクラルスキー法（ＣＺ法：Czochralski Method），液体封止チョクラルスキー法（ＬＥＣ法：Liquid Encapsulated Czochralski Method），垂直ブリッジマン法（ＶＢ法：Vertical Bridgman Method），水平ブリッジマン法（ＨＢ法：Horizontal Bridgman Method），水平温度勾配徐冷法

（ＨＧＦ法：Horizontal Gradient Freezing Method），垂直温度勾配徐冷法（ＶＧＦ法：Vertical Gradient Freezing Method）などがある。

また、溶液成長法としては、原料元素を所定の溶媒に溶解させた溶液中に種結晶を置いて冷却によって過飽和状態を発生させて単結晶を成長させるという単純な溶液成長法の他にＳＳＤ法（Synthesis by Solute Diffusion Method）やＴＨＭ法（Traveling Heater Method）があり、気相成長法としては、パイパーポリッシュ法、化学的輸送法（ＣＶＤ：Chemical Vapor Deposition）、物理的蒸発法（ＰＶＤ：Physical Vapor Deposition）などがある。

そして、上記ＬＥＣ法は化合物半導体ＧａＰ，ＩｎＰ，ＧａＡｓ等の単結晶成長に、上記ＨＢ法や上記ＨＧＦ法はＧａＡｓ等の単結晶成長に、上記ＶＧＦ法はＧａＡｓやＣｄＴｅ等の単結晶成長に工業的に用いられている。

しかしながら、化合物半導体の構成元素の分解圧が極めて大きい材料の結晶を育成する場合には、高圧を印加する必要があるため従来の単結晶成長方法をそのまま適用できなかったり、或いは適用できたとしても十分な大きさの単結晶を得ることができなかった。

即ち、構成元素の分解圧が１００気圧を超える材料を用いた化合物半導体については、従来における何れの単結晶成長方法によっても十分な大きさの結晶育成に成功した事例は極めて少ない。

例えば、III－Ｖ族化合物半導体のＧａＮ（窒化ガリウム）は、ウルツァイト型構造を有し、エネルギーギャップ３．３９ｅＶの直接遷移型で、青色光を発振可能な発光ダイオード（例えばＭＩＳ構造を有する発光ダイオード）やレーザーダイオード（半導体レーザ）の化合物半導体材料として注目されている。

しかし、ＧａＮは、バルク結晶の成長が困難であり、成長基板（種結晶）となる十分な純度の単結晶を得ることができなかったため、サファイア基板やＳｉＣ基板その他の酸化物基板上にＧａＮを薄膜としてエピタキシャル成長させることが行なわれている。

ところが、上述のようなＧａＮ単結晶の成長方法では、成長速度が遅いのは勿論のこと、10^{9}～10^{10} cm^{-2}程度の多数の結晶欠陥が発生してしまうという難

点を抱えている。

これらの多数の結晶欠陥は、青色発光ダイオードを製造する場合には余り問題とならないが、ダブルヘテロ構造等を必要とする青色半導体レーザを製造する場合には重大な問題となってくる。

また、酸化物基板上にエピタキシャル成長させたＧａＮを用いて青色発光ダイオードを作製する場合には、酸化物基板自体が絶縁体であるため、エピタキシャル膜上に電極を形成する必要がある。

そのため、一素子当たりの面積が大きくなってしまい、素子の小型化や高集積化が図れないという不都合があり、また、製造プロセスが複雑になるため製造コストが嵩み、青色発光ダイオード等の低廉化を図ることのできない要因の一つともなっていた。

さらにまた、酸化物基板上にエピタキシャル成長させたＧａＮを用いて青色半導体レーザを作製する場合には、へき開面が得られないため、共振面を作るためのプロセスが複雑化してしまうという難点がある。

また、上記発光ダイオードの場合と同様に、エピタキシャル膜上に電極を形成する必要があるため一素子当たりの面積が大きくなり、素子の小型化や高集積化が図れないという問題を抱えていた。

このような理由から、上記問題を解消して各種特性に優れた青色光を発振可能な発光ダイオードや半導体レーザを作製するために、サファイア等の酸化物基板に代えて、ＧａＮの単結晶からなる基板を用いて上記のような素子を作製したいという強い要望がある。

ところが、Ｇａ（ガリウム）の融液にＮ（窒素）を溶解させた溶液における構成元素の分解圧は１０，０００気圧を超えるため、ＧａＮ結晶の育成は困難を極める。

このような高圧条件に阻まれてＧａＮ単結晶の直接的な育成は中々実現できないため、急場を凌ぐかたちで、サファイア基板上にＧａＮを厚く（例えば厚さ２０μｍ）エピタキシャル成長させて基板とする試みが行われている。

しかし、この方法では、サファイア基板からの結晶の転位の伝播は避けられな

い。そこで、転位密度の低減のためにＳｉO_2でストライプ状のマスク・パターン（例えば、レーザの共振方向に沿って４μｍの間隔で厚さ０．１μｍ，幅８μｍのパターン）を形成させ、ＧａＮの横方向（ラテラル方向）の成長を行うことにより、転位密度の低減を図り、サファイア基板とＧａＮ膜の格子定数の差などに起因する貫通転位が殆どない平滑な表面を得ることが行なわれている。

実際、上記の方法によって得たＧａＮのエピタキシャル膜上に形成したＧａＮ系の青色半導体レーザでは、１０，０００時間以上の長寿命化の効果が確認されている。

しかしながら、このようなＧａＮの厚膜エピタキシャル膜は、製造プロセスが煩雑かつ複雑であるためプロセスコストが嵩むという問題がある。また、エピタキシャル膜上に電極を形成しなければならないという点は、従来と何等変わらず、一素子当たりの面積が大きくなり、素子の小型化や高集積化が図れないという先に掲げた問題も依然未解決のままである。

このように、ＧａＮ基板について様々な改良が成されてはいるものの、上述の種々の問題を本質的に解決するためには、やはりＧａＮの単結晶を育成してこれを基板にするという技術開発が不可欠である。

ＧａＮの単結晶を育成する試みとして、例えば気相成長法やＮａフラックス法が試行されているが、未だ十分に大きな結晶を得るには到っていないのが実状である。

また、１０，０００気圧前後の超高圧の溶液成長法によりＧａＮの単結晶を成長させる試みもなされ、既に１０ｍｍ角程度の基板が得られてはいるものの、発光ダイオードや半導体レーザを効率よく製造するために必要な十分な大きさの結晶は未だ得られてはおらず、Ｇａ溶液からＧａＮ単結晶を僅かに生成することができるという実験的レベルの域を出ないものである。

溶液成長法の最大の問題点は、溶液から当該化合物半導体の結晶が育成してくると、その組成が変化して溶液の温度が下がってしまい、組成的過冷却によって結晶育成が困難になってしまうことである。

また、ＧａＮを育成する際には、Ｇａ溶液の一部だけが結晶となり、多量のＧ

aが残留物として残るため材料の歩留まりが悪く、工業的な実用化には程遠いというのが現状である。

以上、III－V族化合物半導体のＧａＮを例にして述べたように、化合物半導体の構成元素の分解圧が１００気圧を越える材料の結晶育成は極めて重要であるが、従来の結晶育成技術では実用レベルに達した十分な大きさのバルク単結晶を得ることができかった。

さらに、超高圧下の溶液成長法により得られるＧａＮバルク単結晶には、結晶性の点でも問題があった。

即ち、成長した結晶中には様々な欠陥が存在して、デバイスの特性に影響を与える。そして、不純物に起因する欠陥に注目すると、例えば酸素はナノパイプと呼ばれる欠陥の原因になるといわれ、酸素原子が結晶成長を部分的に終端させることにより、そこから先に成長する結晶中にナノスケールの中空のパイプができてしまうとの報告がある。

一方、Ｇａ溶液からのバルクＧａＮ成長において、Ｍｇを混入させたＧａ溶液から成長したＧａＮ結晶は、Ｇａのみの溶液から成長させたものよりも結晶性が向上するとの報告もある。

上記事象を検討した結果、本発明者等は、Ｍｇが酸素をゲッタリングしてしまうために、酸素がＧａ溶液中に存在していても結晶中に取り込まれなかったのではないかと考えた。

そしてさらに考察を進めた結果、Ｇａ溶液中に取り除きたい不純物と反応しやすい元素を微量存在させた状態で結晶を育成することにより、成長する結晶中への不純物の取り込みを防止できるとの推論に達した。

しかし、成長したＧａＮ結晶中にＭｇが取り込まれた場合、ＧａＮ結晶は高抵抗となるため、導電性の基板として用いることができない。即ち、Ｍｇは必ずしも良いゲッタリング剤とはいえない面がある。したがって、ゲッタリング剤を単に成長溶液中に混入させることは、却って悪影響を招来するおそれが多分にあり、有効な不純物除去方法とはいえなかった。

そこで、本発明は上述のような事情に鑑みた研究の結果案出されたものであり、

従来の結晶育成技術の壁を打破して、化合物半導体の構成元素の分解圧が１００気圧を越える材料についても十分な大きさでかつ高純度の単結晶を成長させることができる新規な化合物半導体単結晶の製造方法および製造装置並びに実用上十分な大きさの化合物半導体の単結晶を提供することを主目的とするものである。

発明の開示

上記目的を達成するために、本発明は、元素Mの融液の中に、元素Xを含有する気体を高圧下で溶解させて化合物半導体M_mX_n（但し、Mは周期表第１２（２Ｂ）族元素又は第１３（３Ｂ）族元素、Xは周期表第１５（５Ｂ）族元素又は第１６（６Ｂ）族元素、ｍ，ｎは１以上の整数である。）の単結晶を製造する化合物半導体単結晶の製造方法において、

（１）加熱手段および加圧手段を備えた所定の処理室内に、所定量の上記元素Mを収容した結晶成長用容器と上記元素Xを含有する気体とを導入する工程と、

（２）上記結晶成長用容器内の上記元素Mを、上記加熱手段によって所定温度に加熱して溶融させる工程と、

（３）上記元素Xを含有する気体に、上記加圧手段によって所定の圧力を加えて、当該気体を元素Mの融液の中に溶解させる工程と、

（４）上記元素Xを含有する気体を溶解させた元素Mの融液の温度を一定に保ちつつ、前記元素Xを含有する気体を上記加圧手段によって更に加圧し、温度と圧力の条件が、化合物半導体M_mX_nの圧力－温度状態図（Ｐ－Ｔ状態図）における固体状態としての安定領域内に収まるように上記加熱手段および上記加圧手段を制御して、化合物半導体M_mX_nの単結晶を成長させる工程と、

を少なくとも備えるようにしたものである。

また、上記工程（４）に代えて、「上記元素Xを含有する気体を溶解させた元素Mの融液の温度を下げるとともに、化合物半導体M_mX_nの圧力－温度状態図（Ｐ－Ｔ状態図）における固体状態としての安定領域内において、上記元素Xを含有する気体の圧力が少なくとも平衡蒸気圧を超える圧力に、望ましくは圧力が一定に保持されるように上記加熱手段および上記加圧手段を制御して化合物半導

体M_mX_nの単結晶を成長させる工程」とすることもできる。

ここで、上記元素Mが不純物Ｙを含有する場合、上記処理室内に、前記不純物Ｙのゲッタリング剤として働くＺを配置させることが望ましい。

上記元素Mについては、周期表第１２（２Ｂ）族元素のＺｎ，Ｃｄ，Ｈｇの何れか、或いは、周期表第１３（３Ｂ）族元素のＡｌ，Ｇａ，Ｉｎの何れかであるようにすることができる。

また、上記元素Ｘについては、周期表第１５（５Ｂ）族元素のＮ，Ｐ，Ａｓの何れか、或いは、周期表第１６（６Ｂ）族元素のＯ，Ｓ，Ｓｅ，Ｔｅの何れかであるようにすることができる。

このとき、上記元素Ｘを含有する気体としては、N_2，NH_3，O_2の何れかであるようにしてもよい。

さらに、上記化合物半導体M_mX_nは、ＧａＮ，ＡｌＮ，ＩｎＮ，ＺｎＯの何れかであるようにすることができる。

上記不純物ＹはH_2OまたはＯであり、上記不純物Ｙのゲッタリング剤として働くＺは、化合物半導体単結晶の導電性に関して影響を与えない若しくは欲しい導電形のキャリアになるであろうＣａ，Ｍｇ，Ｌｉ，Ａｌ，Ｔｉ，Ｓｉ，Ｖ，Ｍｎ，Ｃｒ，Ｎａ，Ｚｎ及びＦｅの何れかであるようにすることができる。

この場合、例えばＡｌはＧａＮ中では導電性に関して影響を与えず、Ｓｉはドナーとして、Ｚｎはアクセプタとして作用するので、所望の導電形に合わせてこれらを適宜選択すればよい。

また、上記の元素をゲッタリング剤として使用する際、Ｇａメルト中に混入させることは必ずしも必要ではなく、取り除きたい不純物と充分に接触可能であるならば、結晶成長雰囲気中に設置してもゲッタリング効果を有効に得ることができる。

この場合、成長する結晶中へのこれらの元素の取り込みは起こらないので、成長する結晶の導電形によらずにゲッタリング剤を選択することができる。したがって、上記のように結晶成長雰囲気中に設置する場合には、Ｍｇを用いることも可能である。

また、上記化合物半導体M_mX_nを成長させるための種結晶として、成長させる前記化合物半導体MmXnの結晶の成長温度より高い融点を有すると共に、前記化合物半導体M_mX_nの結晶と異なる組成を有し、かつ上記元素Mの融液への溶解度が小さい単結晶基板を用いるようにすることが可能である。この場合、上記単結晶基板を複数枚用いることも可能である。

このとき、上記単結晶基板は、サファイア基板（酸化アルミニウム：Al_2O_3）、SiC基板、$MgAl_2O_4$，MgO，ZnO，$LiGaO_2$，$LiAlO_2$，$LiNbO_3$，$LiTaO_3$，$YAlO_3$，$ScAlMgO_4$および$LaSrGaO_4$の何れかで構成されるようにできる。

また、$NdGaO_3$，$LaAlO_3$，$LaTaO_3$，$SrAlO_3$および$SrTaO_3$のようなペロブスカイト結晶基板としてもよい。

さらに、$Ca_8La_2(PO_4)_6O_2$基板のようなアパタイト結晶基板とすることもできる。

また、上記元素Mの融液の温度を、上記元素X又は元素Xを含有する気体の前記元素Mの融液に対する溶解度が所定の溶解度となるときの平衡温度よりも５０℃以上高温に保持するか、あるいは前記平衡温度において１２時間以上保持することにより、上記化合物半導体M_mX_nのクラスタの大きさを縮小化するようにしてもよい。

一方、本件出願に係る化合物半導体単結晶の製造装置の発明は、上述の化合物半導体単結晶の製造方法を適用して、元素Mの融液の中に元素Xを含有する気体を高圧下で溶解させて化合物半導体M_mX_n（但し、Mは周期表第１２（２B）族元素又は第１３（３B）族元素、Xは周期表第１５（５B）族元素又は第１６（６B）族元素、m，nは１以上の整数である。）の単結晶を製造する化合物半導体単結晶の製造装置であって、高圧シリンダで形成される処理室と、当該処理室内に設置され、所定量の上記元素Mを収容した結晶成長用容器と、上記処理室の上部に係合される閉塞部材と、当該閉塞部材に接続されて上記処理室内に上記元素Xを含有する気体を導入する気体圧送手段と、上記結晶成長用容器を所定温度まで加熱して上記結晶成長用容器内の元素Mを溶融させる加熱手段と、上記処

理室内を所定圧力まで加圧して、上記元素Ｘを含有する気体を元素Ｍの融液の中に溶解させる加圧手段と、上記結晶成長用容器内の温度と圧力の条件が、化合物半導体M_mX_nの圧力－温度状態図（Ｐ－Ｔ状態図）における固体状態としての安定領域内に収まるように上記加熱手段および上記加圧手段を制御する制御手段とを少なくとも備えるように構成したものである。

なお、上記結晶成長用容器はｐＢＮ製のルツボ，上記閉塞部材は高圧ガス導入口を備える上部プラグ，上記気体圧送手段は圧力調整器とガス供給系を備えるコンプレッサ，上記加熱手段はグラファイトヒータ，上記加圧手段は昇降装置を備えるピストン，上記制御手段はマイクロコンピュータを備える制御装置で構成することができる。

また、本件出願に係る化合物半導体単結晶の発明の一つは、化合物半導体M_mX_n（ただし、元素Ｍは第１３（３Ｂ）族元素で元素Ｘは窒素又は元素Ｍは第１２（２Ｂ）族元素で元素Ｘは酸素であり、ｍ，ｎは１以上の整数である。）の単結晶であって、前記化合物半導体M_mX_nの構成元素Ｍ又は構成元素Ｘのいずれかのイオン半径よりイオン半径が小さいか、あるいは当該構成元素Ｍ又は構成元素Ｘの何れかのイオン半径に近似したイオン半径を有する元素が不純物として添加されてなる実用上十分な大きさを備えたインゴット状の形状を呈する化合物半導体単結晶である。

ここで、上記元素ＭはＧａであり、上記不純物はＢｅ，Ｍｇ，Ｚｎ，Ｂ，Ａｌ，Ｃ，Ｓｉ，Ｇｅの少なくとも一つであるようにしたり、上記元素ＸはＮであり、上記不純物はＯ又はＦの何れかの元素であるようにしたりすることができる。

また、上記元素ＭはＺｎであり、上記不純物はＬｉ，Ｂｅ，Ｂ，Ａｌ，Ｇａ，Ｃ，Ｓｉ，Ｇｅの少なくとも一つであるようにしたり、上記元素ＸはＯであり、上記不純物はＦであるようにしてもよい。

また、他の化合物半導体単結晶の発明は、化合物半導体M_mX_n（ただし、元素Ｍは第１３（３Ｂ）族元素で元素Ｘは第１５（５Ｂ）族元素であり、ｍ，ｎは１以上の整数である。）の単結晶であって、不純物としてＩｎが添加されている実用上十分な大きさを備えたインゴット状の形状を呈する化合物半導体単結晶で

ある。

特に、上記化合物半導体M_mX_nがＧａＮ又は窒化物系の化合物である場合、上記不純物はＩｎとするとよい。

なお、本発明に係る化合物半導体単結晶から得られるウェハは、例えば青色光を発振可能な発光ダイオードや半導体レーザ等の各種半導体デバイスを量産する場合に好適である。

以下に、本発明者等が、本発明の完成に到るまでの考察内容及び研究経過について概説する。

本発明者等は、上述のように化合物半導体の構成元素の分解圧が１００気圧を越える材料について十分な大きさの単結晶を成長させることができないという実状を打開すべく研究を行った。

従来、溶液成長法などの結晶成長法では、一般的に系全体を所定の温度に一定に保った後、系を冷却して結晶を析出させることを結晶育成の原理としている。

そして、この結晶育成の原理は、前述の従来の結晶成長法であるチョクラルスキー法（ＣＺ法）、液体封止チョクラルスキー法（ＬＥＣ法）、垂直ブリッジマン法（ＶＢ法）、水平ブリッジマン法（ＨＢ法）、水平温度勾配徐冷法（ＨＧＦ法）、垂直温度勾配徐冷法（ＶＧＦ法）などや、単純な溶液成長法、ＳＳＤ法やＴＨＭ法等の全ての結晶成長法に共通して利用されている。

実際に、１０，０００気圧前後の超高圧の溶液成長法によるＧａＮ単結晶の成長においても、系全体が一定の温度に保持された後、系の温度を下げることにより、飽和状態まで溶解していたＮ（窒素）を過飽和状態として結晶を析出させることにより結晶を育成している。

このような原理に基づく結晶成長法の最大の欠点は、一定温度で系全体が安定化していても、温度を下げる過程において系全体の温度環境に変化を及ぼしてしまうため、結晶の育成状態が不安定となり、原子が結晶全体にわたって規則正しく配列する必要のある単結晶を育成することが困難となってしまうことである。

こうして結晶中に歪みを生じたり、転移のような結晶欠陥が発生したりしてしまい、素子の性能や寿命が低下する要因となっていた。

また、溶液成長法で系の温度を下げていくと、結晶成長に伴い溶液の組成が変化して融点が下がっていくので、組成的過冷却が起こり易くなるという問題や、結晶が成長するにしたがって成長速度が指数関数的に減少し、ある時点から実質的な結晶成長は殆ど止まってしまい、大半の溶媒原料が残留して無駄になるという問題もある。

本発明は、このような従来の原理に基づいた化合物半導体単結晶の成長方法の限界を打ち破るべく研究，考察を続けた結果、単結晶を成長させる過程において、系の温度を下げるのではなく、系の圧力を上昇させるという新たな原理に基づいた結晶成長法（方法１）又は系の圧力を平衡蒸気圧を超える圧力、望ましくは一定の圧力に保持した状態で、系の温度を下げるという新たな原理に基づいた結晶成長法（方法２）等を提案するものである。

さらに、上記２つの結晶成長法に加えて、原料溶液中に取り除きたい不純物がある場合、ゲッタリング剤を前記不純物と十分接触可能な位置に配置し結晶欠陥密度の低減を図ることを提案するものである。

またさらに、上記の結晶成長法において、結晶欠陥密度を低減する効果のある不純物を原料溶液に添加して製造された化合物半導体単結晶を提案するものである。

ここで、図１から図３を参照して発明者等が提案する結晶成長法の原理を説明する。

図１および図２は、ＧａＮの圧力－温度状態図（Ｐ－Ｔ状態図）の模式図であり、図３は、実測された窒化物系のＰ－Ｔ状態図である（Porowski 等 J.Cryst.Growth 178,174(1997)）。

図１のＧａＮのＰ－Ｔ状態図において、ＧａＮを融解し得る所定温度Ｔ１で、一定圧力Ｐ１に保って、系をＧａＮが溶液状態にある所定のＡ点の状態（初期状態）に置くものとする。

ここで、従来の結晶育成法の原理では、系の圧力Ｐ１を保つことなく、系の温度を温度Ｔ１から温度Ｔ２に下げることにより、時間の経過と共に系の状態を図１上における初期状態のＡ点からＣ点へと変移させる。即ち、Ａ点からａ１点～

Ｃ点へ変移する間のある点でＧａＮの固相線に達した後、固相線に沿って結晶が成長するというものであった。

ところが、発明者等はＧａＮのＰ－Ｔ状態図に基づいて圧力状態と温度状態の関係を再検討した結果、系を過飽和状態にするためには、今までの常識に従って温度を下げなくとも、系の圧力を上昇させることによっても達成し得るということに気付いた。

即ち、図１において、ＧａＮを融解し得る所定温度Ｔ１で、一定圧力Ｐ１に保って、系をＧａＮが溶液状態にある所定のＡ点の状態（初期状態）に一旦置いた後、温度Ｔ１を保ちつつ更に圧力を加えて、圧力Ｐ１から系がＧａＮの固体状態としての安定領域内に収まる所定の圧力Ｐ２まで上昇させる。これにより、時間の経過と共に系の状態を図１上における初期状態のＡ点からａ２点を経てＢ点へと変移させる。そして、系はａ２点でＧａＮの固相線に達した後、ＧａＮの固体状態としての安定領域内に保持されることによりＧａＮの結晶が成長するという原理である。

また同時に、発明者等はＧａＮのＰ－Ｔ状態図に基づいて圧力状態と温度状態の関係を再検討した結果、系を過飽和状態にするためには、系の圧力を保持した状態で、系の温度を下げても同様の効果が得られるということにも気付いた。

即ち、図２において、ＧａＮを融解し得る所定温度Ｔ３で、一定圧力Ｐ３に保って、系をＧａＮが溶液状態にある所定のＸ点の状態（初期状態）に一旦置いた後、圧力をＰ３に保ちながら、系の温度を温度Ｔ４まで下げていく。

これにより、時間の経過と共に系の状態を図２上における初期状態のＸ点からｘ１点を経てＹ点へと変移させる。そして、系はｘ１点でＧａＮの固相線に達した後、過飽和状態（Ｙ点）となり、ＧａＮの固体状態としての安定領域内に保持されることによりＧａＮの単結晶が成長するという原理である。

次に、結晶欠陥密度の低減について説明する。

従来の超高圧下の溶液成長法により成長した結晶中には、様々な欠陥が存在し、デバイスの特性にいろいろな影響を与えている。

上記欠陥には原料溶液中に含有される不純物に起因するものもある。即ち、先

にも述べたように、例えば原料溶液中に酸素が含有される場合、酸素原子が結晶成長を部分的に終端させることにより、そこから先に成長する結晶中にナノスケールの中空パイプ（ナノパイプ）が形成され、結晶欠陥の原因となる。

そこで、原料溶液中の取り除きたい不純物と反応しやすい元素を所定量配置させることにより、成長する結晶中への不純物の取り込みを防止することができるようにしたものである。これにより、結晶欠陥密度の低減を一層図ることができる。

なお、ゲッタリング剤を除去したい不純物と十分接触可能な範囲で結晶雰囲気中に配置すれば、ゲッタリング剤自身が結晶中へ取り込まれることはないため、ゲッタリング剤の種類は除去したい不純物と反応しやすい物質であれば制限はない。しかし、ゲッタリング剤を原料溶液中に配置する場合には、結晶の導電性に関して影響を与えない物質を選択するか、目的とする導電形のキャリアになる元素を選択することが望ましい。

また、上記のように結晶欠陥密度を原料溶液中の不純物を除去することで低減する方法があるが、逆に原料溶液中に故意に不純物を添加して結晶の格子定数を調節することにより結晶欠陥密度を低減する方法もある。

この方法について、本発明者は、III-V族化合物半導体における結晶欠陥密度の低減手段についての考察を行なった。

それによれば、従来よりIII-V族化合物半導体においては、結晶を硬くする効果のある不純物を添加することにより結晶欠陥密度を低減できることが報告されている。例えば、ＧａＡｓに対しては、Ｓｉの添加が欠陥密度低減に効果があり、ＩｎＰに対しては、ＳやＺｎの添加が効果的であり、育成条件を最適化することで無転位結晶を育成可能であるとの報告がある。

ところが、この不純物硬化には、添加された不純物による結晶の格子定数の変化を伴うことが明らかとなってきた。

また、結晶を硬くするためには、イオン半径が小さく結合エネルギーの大きい不純物が用いられるため、格子定数が小さくなることが解っている。

ここで、例えば、窒素空孔が存在するＧａＮの格子定数は、完全結晶に期待さ

れているものよりも大きくなってしまっていることが判明した。

そこで、本発明者は、ＧａＮ等の化合物半導体にも、上記不純物硬化に用いられるようなイオン半径が小さく結合エネルギーの大きい元素を添加するならば、格子定数を調節して、完全結晶と格子定数を一致させることができ、結晶中に歪みや転位を生じることなくホモエピタキシーを行なうことのできるバルク結晶を得ることができるのではないかとの推論の下に研究を進めた。

その結果、ＧａＮについては、イオン半径が小さく結合エネルギーの大きい元素として、Ｇａの同族元素であるＢやＡｌ等を不純物として添加することが格子定数の調節に有効であることを発見した。

また、ｎ型結晶を作製する場合には、Ｇａを置換する元素としてＣ，Ｓｉ，Ｇｅ等の添加、あるいは、Ｎを置換する元素としてＯ，Ｆの添加が結晶中の歪みや転位の防止に有効であることも発見した。

さらに、ｐ型結晶を作製する場合には、Ｂｅ，Ｍｇ，Ｚｎ等の添加が結晶中の歪みや転位の防止に有効であることも発見した。

そして、上記の発見に基づいてさらに研究を続けた結果、上述のような不純物の添加がＧａＮ以外の窒化物系化合物半導体やその他の化合物半導体結晶の格子定数の調節にも効果的であるとの確信を得て、本発明の完成に到ったものである。

そして、本発明の一つに係る化合物半導体単結晶は、格子定数が調節されることにより、完全結晶と格子定数を一致させることが可能となり、結晶中に歪みや転位を生じることなくホモエピタキシーを行なうことのできるバルク結晶（例えば、ＧａＮのバルク単結晶）を得ることができる。

よって、本発明に係る化合物半導体単結晶から成る基板を用いて例えば青色光を発振可能な発光ダイオードや半導体レーザ等の各種半導体デバイスを製造するならば、素子の歩留まりや生産効率を飛躍的に向上させることが期待でき、製造コストを低減してそれらの素子の低廉化を促進することが可能となる。

さらに、上記の不純物の添加は、ＧａＮに関してのみ有効であるわけではなくＧａＮ以外の窒化物形化合物半導体単結晶やその他の化合物半導体単結晶の格子定数の調節にも有効である。

このように本発明者等が発見した上記原理に基づいて完成された本発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法および製造装置によれば、系全体の不安定化を回避することができ、安定した状態で化合物半導体の単結晶を成長させることが可能となった。

したがって、従来の結晶育成法では達成できなかった実用上十分な大きさで高純度の化合物半導体単結晶（例えば、ＧａＮの単結晶）を成長させることが期待できる。

また、本発明では、一定の圧力を印加する又は圧力を一定に保持するため、常に溶液（例えばＮを溶解したＧａ融液）内の組成を一定に保つことができる。

したがって、溶液の融点は常に一定となるから組成的過冷却は起きることがなく、また、結晶育成中に溶液の組成を一定に保つことができるため、原理的には溶媒（例えばＧａ融液）の全てを化合物半導体単結晶にすることができ、化合物半導体材料の歩留まりを高めることが期待できる。

よって、本発明に係る化合物半導体単結晶を用いて例えば青色光を発振可能な発光ダイオードや半導体レーザ等の各種半導体デバイスを製造するならば、生産効率を飛躍的に向上させることが期待でき、製造コストを低減してそれらの素子の低廉化を促進することができる。

図面の簡単な説明

図１は、ＧａＮの圧力－温度状態図（Ｐ－Ｔ状態図）の模式図である。

図２は、ＧａＮの他の圧力－温度状態図（Ｐ－Ｔ状態図）の模式図である。

図３は、実測された窒化物系の圧力－温度状態図（Ｐ－Ｔ状態図）である。

図４は、発明を実施するための最良の形態に係るＧａＮの単結晶の製造方法を適用した超高圧装置としての結晶成長装置の第１実施例の概略構成を示す構成図である。

図５は、発明を実施するための最良の形態に係るＧａＮの単結晶の製造方法を適用した超高圧装置としての結晶成長装置の第２実施例の概略構成を示す構成図である。

図６は、発明を実施するための最良の形態に係るＧａＮの単結晶の製造方法を適用した超高圧装置としての結晶成長装置の第３実施例の概略構成を示す構成図である。

図７は、種結晶である単結晶基板を複数枚用いる場合の構成例を示す概略構成図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施例について説明する。

（第１実施例）

本実施例では、現在最も重要な化合物半導体の一つに位置づけられるＧａＮ（窒化ガリウム）を例にして説明する。なお、本発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法および製造装置は、このＧａＮ単結晶の成長に限定されるものではなく、構成元素の分解圧が１００気圧を越えるような各種化合物半導体の単結晶の育成にも適用可能である。

まず、図４を参照して、本発明に係るＧａＮの単結晶の製造方法を適用した超高圧装置としての結晶成長装置の第１実施例の構成について説明する。

ここに図４は、超高圧装置の一例としての結晶成長装置の概略構成を示す構成図である。

図中、符号Ａは結晶成長装置本体を示す。この結晶成長装置本体Ａは、超高圧に耐えるシリンダＳからなる処理室１と、その処理室１の上部に係合する閉塞部材としての上部プラグ２と、処理室１の下方から昇降可能に係合される加圧手段としてのピストン３を備えている。

前記上部プラグ２には、高圧ガス導入口としての高圧窒素導入口４が穿設され、この高圧窒素導入口４には、圧力調整器５を介して気体圧送手段としてのコンプレッサ６が配管７により接続されている。なお、コンプレッサ６にはガス供給系が接続されている。

また、前記ピストン３の下方には、駆動部としてのピストン昇降装置８が設けられている。ピストン昇降装置８には、処理室１内のガスを除去する真空ポンプ

９，昇降装置８に電源を供給する電源装置１０および昇降を制御する例えばマイクロコンピュータを備えた制御手段としての制御装置１１が接続されている。

この制御装置１１は、前記ピストン昇降装置８，後述のグラファイトヒータ１５等の作動状況を適宜制御できるようになっている。

処理室１内には、結晶成長用容器として例えばｐＢＮ製の内径４８ｍｍのルツボ１２が収容され、前記ピストン３の上面に絶縁物１３を介して載置されている。

なお、このルツボ１２内には、例えば化合物半導体原料１４として１００ｇのＧａが投入されている。

ルツボ１２の周囲には加熱手段として例えば円筒状の２段のグラファイトヒータ１５が設置されており、このグラファイトヒータ１５にはピストン３および絶縁物６を貫通する電極（図示省略）が接続されている。

また、グラファイトヒータ１５の外面に沿って温度測定手段としての熱電対１６が設けられている。

以上が本実施例に係るＧａＮの単結晶の製造方法を適用した超高圧装置としての結晶成長装置Ａの第１実施例の概略構成である。

ここで、当該結晶成長装置Ａにより、ＧａＮの単結晶を成長させる工程を簡単に説明する。

まず、上述のようにルツボ１２内に化合物半導体原料１４として１００ｇのＧａを入れて、処理室１内にセッティングする。次いで、コンプレッサ６を起動し、高圧窒素導入口４を介して２，０００気圧に昇圧したN_2ガスを処理室１内に導入する。続いて制御装置１１の制御によりピストン昇降装置８を駆動させてピストン３を上昇させ、処理室１内の圧力を７，０００気圧まで上昇させる。

その後、グラファイトヒータ１５に通電して、１，８００Ｋまで加熱し、ルツボ１２内のＧａを完全に融解させて溶液（融液）状態とする。

この時点で、処理室１内の圧力は、加熱に伴う圧力上昇により１０，０００気圧に達する。

ここで、Ｇａの溶液の内圧が所定の圧力となるように昇降装置８の駆動を制御してピストン３の昇降を微調整し、ＧａＮ結晶の析出が始まらない条件とする。

即ち、前出のＰ－Ｔ状態図（図１）において、温度Ｔ１（１，８００Ｋ）でＧａＮが溶液状態となるＡ点の状態（初期状態）に設定する。

この状態で、一定時間保持してＮ（窒素）をＧａの溶液中に充分溶解させる。この後、ピストン３の上昇を制御装置１１により制御して、処理室１の圧力を１，０００気圧上昇させて、処理室１内の総圧力を１１，０００気圧とした。

この際に、処理室１の温度は、熱電対１６から温度測定情報に基づいて１，８００Ｋの一定状態に保たれるようにグラファイトヒータ１５による加熱が制御装置１１のマイクロコンピュータにより制御される。

これにより、Ｐ－Ｔ状態図（図１）において、Ｇａを融解し得る所定温度Ｔ１（１，８００Ｋ）で、一定圧力Ｐ１（１０，０００気圧＋α）に保って、系をＧａＮが溶液状態にある所定のＡ点の状態（初期状態）に一旦置いた後、温度Ｔ１（１，８００Ｋ）を保ちつつ更に圧力（１，０００気圧）を加えて、圧力Ｐ１から系がＧａＮの固体状態としての安定領域内に収まる所定の圧力Ｐ２（１１，０００気圧）まで上昇させるという結晶成長に必要な条件を達成する。

その結果、Ｎが溶解したＧａ融液の状態は、図１において、所定時間の経過と共に初期状態のＡ点からａ２点を経てＢ点へと変移することとなり、ＧａＮの固体状態としての安定領域内に保持されることによって、充填したＧａの原料溶液はすべてＧａＮの単結晶となった。

なお、上記の例では、処理室１内の圧力調整をピストン３によって行う場合について述べたが、加圧する条件によってはコンプレッサ６によってN_2ガスの圧力を調整するようにしてもよい。

このようにしてＧａＮ単結晶を成長させることにより、従来のようにＧａ融液の温度を変化させる必要がなくなり、結晶成長条件の不安定化を回避することができるため、安定した状態でＧａＮ単結晶を成長させることが可能となった。

したがって、従来の結晶育成法では達成できなかった十分な大きさ（本実施例では約４８ｍｍ径で長さ１００ｍｍ）のインゴット状のＧａＮの単結晶を成長させることができる。

また、本実施例では、一定の圧力Ｐ２を印加するため、Ｎが溶解したＧａ融液

内の組成を一定に保つことができる。したがって、Ｇａ溶液の融点は常に一定となるから組成的過冷却は起きることがなく、また、結晶育成中に溶液（Ｎを溶解したＧａ融液）の組成を一定に保つことができる。よって、Ｇａ融液の全てを無駄無くＧａＮ単結晶にすることができる。

従って、本実施例に係る製造方法によって得られるＧａＮ単結晶を用いて例えば青色光を発振可能な発光ダイオードや半導体レーザ等の各種半導体デバイスを製造するならば、従来に比して生産効率を飛躍的に向上させることが期待でき、製造コストを低減して青色半導体レーザ等の低廉化を図ることが期待できる。

なお、本実施例では、Ｇａを加熱して溶解させる工程と、N_2ガスを導入して加圧する工程を別々に行う場合について説明したが、これに限らずこれらの工程を同時並行的に行うようにしてもよい。

また、N_2ガスを窒素源としてＧａＮ単結晶を成長させる場合について説明したが、これに限らず、窒素源として例えば液体窒素又はNH_3のような化合物を用いることも可能である。

また、本実施例では、ＧａＮのＰ－Ｔ状態図（図１）において、温度Ｔ１（１，８００Ｋ）で融液状態となるＡ点の状態（初期状態）に一旦設定した後に、更に加圧して、最終的にＧａＮの固体状態としての安定領域内に収まるＢ点に移行するように制御する場合について説明したが、これに限らず、本発明の原理および趣旨に反しない範囲で、初期状態をいきなりＧａＮの固体状態としての安定領域内に収まるＢ点に設定するように制御して結晶成長を開始するようにしてもよい。

また、ＧａＮを結晶化させるための異種種結晶として、成長させるＧａＮの結晶の成長温度より高い融点を有すると共に、ＧａＮ結晶と異なる組成を有し、かつＧａ融液への溶解度が小さい単結晶基板であるサファイア（酸化アルミニウム：Al_2O_3）基板を用いるようにしてもよい。なお、その場合には、サファイアはＧａより比重が小さいので、Ｇａ融液中へサファイア基板が浮上しないように、ルツボ５の底部に適当なサファイア基板の保持手段（例えば、底部にネジ止可能な種結晶室を形成する）を設けることが望ましい。

また、上記単結晶基板を複数枚用いることも可能である。

即ち、例えば概略構成図（図７）に示すように、成長容器５２内に複数の異種単結晶基板５４を載置できる基板保持具５３が配置され、原料溶液５１中に浸漬されるように構成される。このように構成した場合には、一回の結晶育成工程で複数枚の目的結晶の成長が可能であり、かつ、長尺のインゴット状結晶を成長する場合に比べ、一回の工程に要する時間を短くすることができるため生産性の向上が可能である。

なお、上記第１実施例は本発明の例示の一つに過ぎず、本発明はそれにより何等の制限を受けるものではないことは勿論であり、本発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法は、ＧａＮ単結晶以外の化合物半導体にも適用可能である。

即ち、本発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法により成長される化合物半導体単結晶は、M_mX_n（但し、Ｍは周期表第１２（２Ｂ）族元素又は第１３（３Ｂ）族元素、Ｘは周期表第１５（５Ｂ）族元素又は第１６（６Ｂ）族元素、ｍ，ｎは１以上の整数である。）の単結晶の何れかであれば適用可能性がある。

特に、上記元素Ｍとしては、周期表第１２（２Ｂ）族元素のＺｎ，Ｃｄ，Ｈｇの何れか、或いは周期表第１３（３Ｂ）族元素のＡｌ，Ｇａ，Ｉｎの何れかを選択することができる。

また、上記元素Ｘとしては、周期表第１５（５Ｂ）族元素のＮ，Ｐ，Ａｓの何れか、或いは周期表第１６（６Ｂ）族元素のＯ，Ｓ，Ｓｅ，Ｔｅの何れかを選択することが可能である。

さらに、上記元素Ｘを含有する気体としては、N_2，NH_3，O_2，H_2O，PH_3，AsH_3等の何れかを用いることができる。

また、上記化合物半導体M_mX_nとしては、特に限定されるものでないが、本実施例に係るＧａＮの他に、ＡｌＮ，ＩｎＮ，ＺｎＯ，ＧａＡｓ，ＧａＰ，ＩｎＰ等を例示することができ、これらの中でも特に、ＡｌＮ，ＩｎＮ，ＺｎＯ等の窒化物系および酸化物系はＶ族及びＶＩ族の解離圧が高いため、本発明を適用するのに好ましい。

また、結晶を成長させる過程で、上記元素Ｘを含有する気体を溶解させた元素Ｍの融液の温度を一定に保つこととなるが、その温度は、化合物半導体M_mX_nの

安定領域であれば、温度が高い方が反応速度が速くなるため好ましいといえるが、化合物半導体M_mX_nの解離圧や結晶成長装置の性能等に左右されるため一概に定めることは難しい。但し、例えばＧａＮの場合には、１，０００Ｋ～２，８００Ｋ、好ましくは１，６００Ｋ～２，８００Ｋとされる。

また、結晶を成長させる過程で、前記元素Ｘを含有する気体を加圧手段によって更に加圧することとなるが、この圧力については、化合物半導体M_mX_nの安定領域であれば、圧力が高い方が反応速度が速くなるため好ましいといえるが、上記温度と同様に、化合物半導体M_mX_nの解離圧や結晶成長装置の性能等に左右されるため一概に定めることは難しい。但し、例えばＧａＮの場合には、２，０００～４５，０００気圧、好ましくは１０，０００～４５，０００気圧とされる。

また、上記化合物半導体M_mX_nを成長させるための種結晶として、成長させる前記化合物半導体M_mX_nの結晶の成長温度より高い融点を有すると共に、前記化合物半導体M_mX_nの結晶と異なる組成を有し、かつ上記元素Ｍの融液への溶解度が小さい単結晶基板を用いるようにしてもよい。なお、この場合に、単結晶基板を複数枚使用することも可能である。

また、本発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法をフラックス法などの他の溶液成長法に適用することも可能である。

（第２実施例）

次に、本発明の第２実施例について説明する。

本実施例では、現在最も重要な化合物半導体の一つに位置づけられるＧａＮ（窒化ガリウム）を例にして説明する。なお、本発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法は、このＧａＮ単結晶の成長に限定されるものではなく、構成元素の分解圧が１００気圧を越えるような各種化合物半導体の単結晶の育成にも適用可能である。

まず、図５を参照して、本実施例に係るＧａＮの単結晶の製造方法を適用可能な超高圧装置としての結晶成長装置の構成について説明する。

ここに図５は、超高圧装置としての結晶成長装置の概略構成を示す断面図であ

る。

図中、符号Ｂは結晶成長装置本体を示す。この結晶成長装置本体Ｂは、超高圧に耐えるシリンダＳからなる処理室２１と、その処理室２１の上部に係合する上部プラグ２２と、処理室２１の下方から昇降可能に係合される加圧手段としてのピストン２３を備えている。

前記上部プラグ２２には、高圧窒素導入口２４が穿設され、この高圧窒素導入口２４には図示しない加圧手段としてのコンプレッサが接続されている。また、前記ピストン２３の下方には、図示しないピストン昇降装置が設けられている。

処理室２１内には、結晶成長用容器として例えばｐＢＮ製の内径４８ｍｍのルツボ２５が収容され、前記ピストン２３の上面に絶縁物２６を介して載置されている。

なお、このルツボ２５内には、例えば化合物半導体原料３０として１００ｇのＧａが投入されている。

ルツボ２５の周囲には加熱手段として例えば円筒状の２段のグラファイトヒータ２７が設置されており、このグラファイトヒータ２７にはピストン２３および絶縁物２６を貫通する電極２８が接続されている。

また、グラファイトヒータ２７の外面に沿って温度測定手段としての熱電対２９が設けられている。

なお、前記ピストン昇降装置、コンプレッサ、グラファイトヒータ２７および熱電対２９等は、例えばマイクロコンピュータを備えた制御装置等に接続されて、それぞれの作動状況を適宜制御できるようになっている。

以上が第２実施例に係るＧａＮの単結晶の製造方法を適用可能な超高圧装置としての結晶成長装置Ｂの概略構成である。

ここで、上記結晶育成装置Ｂを用いてＧａＮの単結晶を成長させる工程を簡単に説明する。

まず、上述のようにルツボ２５内に化合物半導体原料３０として１００ｇのＧａを入れて、処理室２１内にセッティングする。次いで、コンプレッサを起動し、高圧窒素導入口２４を介して２，０００気圧に昇圧したN_2ガスを処理室２１内

に導入する。続いてピストン２３を上昇させて処理室２１内の圧力を７，０００気圧まで上昇させる。

その後、グラファイトヒータ２７に電極２８を介して通電して、１，８００Ｋまで加熱してルツボ２５内のＧａを完全に融解させて溶液（融液）状態とする。

この時点で、処理室２１内の圧力は、加熱に伴う圧力上昇により１０，０００気圧に達する。

ここで、Ｇａの内圧が所定の圧力となるようにピストン２３の昇降を微調整して、ＧａＮ結晶の析出が始まらない条件とする。

即ち、前出のＰ－Ｔ状態図（図２）において、温度Ｔ３（１，８００Ｋ）でＧａＮが溶液状態となるＸ点の状態（初期状態）に設定する。

この状態で、一定時間保持してＮ（窒素）をＧａ中に充分溶解させる。この後、ピストン２３を制御して、処理室２１内のN_2ガスの圧力を一定（例えば１０，０００気圧）に保ちながら、処理室２１内の温度が一定の降温速度（例えば１Ｋ／ｈｒ）で下がるように、熱電対２９から温度測定情報に基づいてグラファイトヒータ２７による加熱状態が制御される。

これにより、Ｐ－Ｔ状態図（図２）において、Ｇａを融解し得る所定温度Ｔ３（１，８００Ｋ）で、一定圧力Ｐ３（１０，０００気圧）に保って、系をＧａＮが溶液状態にある所定のＸ点の状態（初期状態）に一旦置いた後、一定圧力Ｐ３（１０，０００気圧）を保ちつつ、Ｎを溶解したＧａ融液の温度を温度Ｔ３から温度Ｔ４に下げて、系がＧａＮの固体状態としての安定領域内に収めるという結晶成長に必要な条件を達成する。

その結果、Ｎが溶解したＧａ融液の状態は、図２において、所定時間の経過と共に初期状態のＡ点からｘ１点を経てＹ点へと変移することとなり、ＧａＮの固体状態としての安定領域内に保持されることによってＧａＮの単結晶が得られた。

なお、上記の例では、処理室２１内の圧力調整をピストン２３によって行う場合について述べたが、加圧する条件によってはコンプレッサによってN_2ガスの圧力を調整するようにしてもよい。

このようにしてＧａＮ単結晶を成長させることにより、結晶成長条件の不安定

化を回避することができるため、安定した状態でＧａＮ単結晶を成長させることが可能となった。

したがって、従来の結晶育成法では達成できなかった十分な大きさのインゴット状のＧａＮの単結晶を成長させることができる。

また、本実施例では、一定の圧力Ｐ３に保持するため、Ｎが溶解したＧａ融液内の組成を一定に保つことができる。したがって、組成的過冷却は起きることがなく、またＧａ融液の全てを無駄無くＧａＮ単結晶にすることができる。

従って、本実施例に係る製造方法によって得られるＧａＮ単結晶を用いて例えば青色光を発振可能な発光ダイオードや半導体レーザ等の各種半導体デバイスを製造するならば、従来に比して生産効率を飛躍的に向上させることが期待でき、製造コストを低減して青色半導体レーザ等の低廉化を図ることが期待できる。

なお、本実施例では、Ｇａを加熱して溶解させる工程と、N_2ガスを導入して加圧する工程を別々に行う場合について説明したが、これに限らずこれらの工程を同時並行的に行うようにしてもよい。

また、N_2ガスを窒素源としてＧａＮ単結晶を成長させる場合について説明したが、これに限らず、窒素源として例えばNH_3のような化合物を用いることも可能である。

また、本実施例では、ＧａＮのＰ－Ｔ状態図（図２）において、温度Ｔ３（１，８００Ｋ）で融液状態となるＸ点の状態（初期状態）に一旦設定した後に、更に加圧して、最終的にＧａＮの固体状態としての安定領域内に収まるＹ点に移行するように制御する場合について説明したが、これに限らず、本発明の原理および趣旨に反しない範囲で、初期状態をいきなりＧａＮの固体状態としての安定領域内に収まるＹ点に設定するように制御して結晶成長を開始するようにしてもよい。

また、ＧａＮを結晶化させるための異種種子結晶として、成長させるＧａＮの結晶の成長温度より高い融点を有すると共に、ＧａＮ結晶と異なる組成を有し、かつＧａ融液への溶解度が小さい単結晶基板であるサファイア（酸化アルミニウム：Al_2O_3）基板を用いるようにしてもよい。なお、その場合には、サファイアはＧａより比重が小さいので、Ｇａ融液中へサファイア基板が浮上しないよう

に、ルツボ５の底部に適当なサファイア基板の保持手段（例えば、底部にネジ止可能な種結晶室を形成する）を設けることが望ましい。また、上記単結晶基板を複数枚用いることも可能である。

なお、上記実施例は本発明の例示の一つに過ぎず、本発明はそれにより何等の制限を受けるものではないことは勿論であり、本発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法は、ＧａＮ単結晶以外の化合物半導体にも適用可能である。

即ち、本発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法により成長される化合物半導体単結晶は、M_mX_n（但し、Ｍは周期表第１２（２Ｂ）族元素又は第１３（３Ｂ）族元素、Ｘは周期表第１５（５Ｂ）族元素又は第１６（６Ｂ）族元素、ｍ，ｎは１以上の整数である。）の単結晶の何れかであれば適用可能性がある。

特に、上記元素Ｍとしては、周期表第１２（２Ｂ）族元素のＺｎ，Ｃｄ，Ｈｇの何れか、或いは周期表第１３（３Ｂ）族元素のＡｌ，Ｇａ，Ｉｎの何れかを選択することができる。

また、上記元素Ｘとしては、周期表第１５（５Ｂ）族元素のＮ，Ｐ，Ａｓの何れか、或いは周期表第１６（６Ｂ）族元素のＯ，Ｓ，Ｓｅ，Ｔｅの何れかを選択することが可能である。

さらに、上記元素Ｘを含有する気体としては、N_2，NH_3，O_2，H_2O，PH_3，AsH_3等の何れかを用いることができる。

また、上記化合物半導体M_mX_nとしては、特に限定されるものでないが、本実施例に係るＧａＮの他に、ＡｌＮ，ＩｎＮ，ＺｎＯ，ＧａＡｓ，ＧａＰ，ＩｎＰ等を例示することができ、これらの中でも特に、ＡｌＮ，ＩｎＮ，ＺｎＯ等の窒化物系および酸化物系はＶ族及びＶＩ族の解離圧が高いため、本発明を適用するのに好ましい。

また、結晶を成長させる過程で、上記元素Ｘを含有する気体の圧力は、精密に一定の圧力を保つことが好ましいが、本発明の趣旨に反しない範囲で、圧力の多少の増減は許容できる。

また、結晶を成長させる過程で、元素Ｍの融液の温度は一定の降温速度で下げられることとなるが、この降温速度は、化合物半導体M_mX_nの組成に左右される

ため一概に定めることは難しい。但し、例えばＧａＮの場合には、０．１～１０Ｋ／ｈｒ、好ましくは０．５～３Ｋ／ｈｒとされる。

また、上記化合物半導体M_mX_nを成長させるための種結晶として、成長させる前記化合物半導体M_mX_nの結晶の成長温度より高い融点を有すると共に、前記化合物半導体M_mX_nの結晶と異なる組成を有し、かつ上記元素Ｍの融液への溶解度が小さい単結晶基板を用いるようにしてもよい。なお、単結晶基板は複数枚使用することも可能である。

また、本発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法をフラックス法などの他の溶液成長法に適用することも可能である。

（第３実施例）

本実施例では、現在最も重要な化合物半導体の一つに位置づけられるＧａＮ（窒化ガリウム）を例にして説明する。なお、本発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法および製造装置は、このＧａＮ単結晶の成長に限定されるものではなく、構成元素の分解圧が１００気圧を越えるような各種化合物半導体の単結晶の育成にも適用可能である。

図６を参照して、本実施例に係るＧａＮの単結晶の製造方法を適用した超高圧装置としての結晶成長装置の構成について説明する。

ここに図６は、超高圧装置としての結晶成長装置の第３実施例の概略構成を示す構成図である。

図中、符号Ｃは結晶成長装置本体を示す。この結晶成長装置本体Ｃは、超高圧に耐えるシリンダＳからなる処理室３１と、その処理室３１の上部に係合する閉塞部材としての上部プラグ３２と、処理室３１の下方から昇降可能に係合される加圧手段としてのピストン３３を備えている。

前記上部プラグ３２には、高圧ガス導入口としての高圧窒素導入口３４が穿設され、この高圧窒素導入口３４には、圧力調整器３５を介して気体圧送手段としてのコンプレッサ３６が配管３７により接続されている。なお、コンプレッサ３６にはガス供給系が接続されている。

また、前記ピストン３３の下方には、駆動部としてのピストン昇降装置３８が設けられている。ピストン昇降装置３８には、処理室３１内のガスを除去する真空ポンプ３９，昇降装置３８に電源を供給する電源装置４０および昇降を制御する例えばマイクロコンピュータを備えた制御手段としての制御装置４１が接続されている。

この制御装置４１は、前記ピストン昇降装置３８，後述のグラファイトヒータ４５等の作動状況を適宜制御できるようになっている。

処理室３１内には、結晶成長用容器として例えばｐＢＮ製の内径４８ｍｍのルツボ４２が収容され、前記ピストン３３の上面に絶縁物４３を介して載置されている。

なお、このルツボ４２内には、例えば化合物半導体原料４４ａとして１００ｇのＧａと添加不純物４４ｂとして１６ｍｇの硼素（Ｂ）が投入されている。

ルツボ４２の周囲には加熱手段として例えば円筒状の２段のグラファイトヒータ４５が設置されており、このグラファイトヒータ４５にはピストン３３および絶縁物４６を貫通する電極（図示省略）が接続されている。

また、グラファイトヒータ４５の外面に沿って温度測定手段としての熱電対４６が設けられている。

さらに、ルツボ４２の上部に配置されたグラファイト製のゲッタリング剤用ボート４８内にゲッタリング剤４７として、例えばＴｉ粉末やＭｇ粉末等が投入されている。

以上が本実施例に係るＧａＮの単結晶の製造方法を適用した超高圧装置としての結晶成長装置Ｃの概略構成である。

ここで、当該結晶育成装置Ｃにより、ＧａＮの単結晶を成長させる工程を簡単に説明する。

まず、上述のようにルツボ４２内に化合物半導体原料４４ａとして１００ｇのＧａと添加不純物４４ｂとして１６ｍｇのＢを入れて、処理室３１内にセッティングする。次いで、コンプレッサ３６を起動し、高圧窒素導入口３４を介して２，０００気圧に昇圧したN_2ガスを処理室３１内に導入する。続いて制御装置４１

の制御によりピストン昇降装置３８を駆動させてピストン３３を上昇させ、処理室３１内の圧力を７，０００気圧まで上昇させる。

その後、グラファイトヒータ４５に通電して、１，８００Ｋまで加熱し、ルツボ４２内のＧａとＢを完全に融解させて溶液（融液）状態とする。

この時点で、処理室３１内の圧力は、加熱に伴う圧力上昇により１０，０００気圧に達する。

ここで、ＧａとＢの溶液の内圧が所定の圧力となるように昇降装置３８の駆動を制御してピストン３３の昇降を微調整し、ＧａＮ結晶の析出が始まらない条件とする。

即ち、前出のＰ－Ｔ状態図（図１）において、温度Ｔ１（１，８００Ｋ）でＧａＮが溶液状態となるＡ点の状態（初期状態）に設定する。

この状態で、一定時間保持してＮ（窒素）をＧａとＢの溶液中に充分溶解させる。この後、ピストン３３の上昇を制御装置４１により制御して、処理室３１の圧力を１，０００気圧上昇させて、処理室３１内の総圧力を１１，０００気圧とした。

この際に、処理室３１の温度は、熱電対４６から温度測定情報に基づいて１，８００Ｋの一定状態に保たれるようにグラファイトヒータ４５による加熱が制御装置４１のマイクロコンピュータにより制御される。

これにより、Ｐ－Ｔ状態図（図１）において、Ｇａを融解し得る所定温度Ｔ１（１，８００Ｋ）で、一定圧力Ｐ１（１０，０００気圧＋α）に保って、系をＧａＮが溶液状態にある所定のＡ点の状態（初期状態）に一旦置いた後、温度Ｔ１（１，８００Ｋ）を保ちつつ更に圧力（１，０００気圧）を加えて、圧力Ｐ１から系がＧａＮの固体状態としての安定領域内に収まる所定の圧力Ｐ２（１，１０００気圧）まで上昇させるという結晶成長に必要な条件を達成する。

その結果、Ｎが溶解したＢを添加したＧａ融液の状態は、図１において、所定時間の経過と共に初期状態のＡ点からａ２点を経てＢ点へと変移することとなり、ＧａＮの固体状態としての安定領域内に保持されることによって、充填したＧａの原料溶液はすべてＧａＮの単結晶となった。

また、得られたＧａＮの単結晶はゲッタリング剤を使わなかった場合に比較し、Ｘ線回折半値幅が約半分となり、明らかに結晶性が向上していることが確認された。

これは、ゲッタリング剤４７として配置されたＴｉ粉末やＭｇ粉末等が、ＧａＮ溶液中に含まれ、雰囲気中に放散された酸素（H_2OあるいはＯとして存在する）と反応してこの酸素原子を除去したので、育成したＧａＮの単結晶中への酸素の取り込みを有効に防止できたので、結晶の物理的特性を変化させることなく、高純度の結晶を得ることができるものと考えられる。

なお、上記の例では、処理室３１内の圧力調整をピストン３３によって行う場合について述べたが、加圧する条件によってはコンプレッサ３６によってN_2ガスの圧力を調整するようにしてもよい。

このようにしてＧａＮ単結晶を成長させることにより、従来のようにＧａ融液の温度を変化させる必要がなくなり、結晶成長条件の不安定化を回避することができるため、安定した状態でＧａＮ単結晶を成長させることが可能となった。

したがって、従来の結晶育成法では達成できなかった十分な大きさのインゴット状のＧａＮの単結晶を成長させることができる。

また、本実施例では、一定の圧力Ｐ２を印加するため、Ｎが溶解したＧａ融液内の組成を一定に保つことができる。したがって、Ｇａ溶液の融点は常に一定となるから組成的過冷却は起きることがなく、また、結晶育成中に溶液（Ｎを溶解したＧａ融液）の組成を一定に保つことができる。よって、Ｇａ融液の全てを無駄無くＧａＮ単結晶にすることができる。

従って、本実施例に係る製造方法によって得られるＧａＮ単結晶を用いて例えば青色光を発振可能な発光ダイオードや半導体レーザ等の各種半導体デバイスを製造するならば、従来に比して生産効率を飛躍的に向上させることが期待でき、製造コストを低減して青色半導体レーザ等の低廉化を図ることが期待できる。

なお、本実施例では、Ｇａを加熱して溶解させる工程と、N_2ガスを導入して加圧する工程を別々に行う場合について説明したが、これに限らずこれらの工程を同時並行的に行うようにしてもよい。

また、N_2ガスを窒素源としてＧａＮ単結晶を成長させる場合について説明したが、これに限らず、窒素源として例えば液体窒素又はNH_3のような化合物を用いることも可能である。

また、本実施例では、ＧａＮのＰ－Ｔ状態図（図１）において、温度Ｔ１（１，８００Ｋ）で融液状態となるＡ点の状態（初期状態）に一旦設定した後に、更に加圧して、最終的にＧａＮの固体状態としての安定領域内に収まるＢ点に移行するように制御する場合について説明したが、これに限らず、本発明の原理および趣旨に反しない範囲で、初期状態をいきなりＧａＮの固体状態としての安定領域内に収まるＢ点に設定するように制御して結晶成長を開始するようにしてもよい。

また、ＧａＮを結晶化させるための異種種結晶として、成長させるＧａＮの結晶の成長温度より高い融点を有すると共に、ＧａＮ結晶と異なる組成を有し、かつＧａ融液への溶解度が小さい単結晶基板であるサファイア（酸化アルミニウム：Al_2O_3）基板を用いるようにしてもよい。なお、その場合には、サファイアはＧａより比重が小さいので、Ｇａ融液中へサファイア基板が浮上しないように、ルツボ４５の底部に適当なサファイア基板の保持手段（例えば、底部にネジ止可能な種結晶室を形成する）を設けることが望ましい。また、上記単結晶基板を複数枚用いることも可能である。

なお、上記実施例は本発明の例示の一つに過ぎず、本発明はそれにより何等の制限を受けるものではないことは勿論であり、本発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法は、ＧａＮ単結晶以外の化合物半導体にも適用可能である。

即ち、本発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法により成長される化合物半導体単結晶は、M_mX_n（但し、Ｍは周期表第１２（２Ｂ）族元素又は第１３（３Ｂ）族元素、Ｘは周期表第１５（５Ｂ）族元素又は第１６（６Ｂ）族元素、ｍ，ｎは１以上の整数である。）の単結晶の何れかであれば適用可能性がある。

特に、上記元素Ｍとしては、周期表第１２（２Ｂ）族元素のＺｎ，Ｃｄ，Ｈｇの何れか、或いは周期表第１３（３Ｂ）族元素のＡｌ，Ｇａ，Ｉｎの何れかを選択することができる。

また、上記元素Ｘとしては、周期表第１５（５Ｂ）族元素のＮ，Ｐ，Ａｓの何

れか、或いは周期表第１６（６Ｂ）族元素のＯ，Ｓ，Ｓｅ，Ｔｅの何れかを選択することが可能である。

さらに、上記元素Ｘを含有する気体としては、N_2，NH_3，O_2，H_2O，PH_3，AsH_3等の何れかを用いることができる。

また、上記化合物半導体M_mX_nとしては、特に限定されるものでないが、本実施例に係るＧａＮの他に、ＡｌＮ，ＩｎＮ，ＺｎＯ，ＧａＡｓ，ＧａＰ，ＩｎＰ等を例示することができ、これらの中でも特に、ＡｌＮ，ＩｎＮ，ＺｎＯ等の窒化物系および酸化物系はＶ族及びＶＩ族の解離圧が高いため、本発明を適用するのに好ましい。

また、結晶を成長させる過程で、上記元素Ｘを含有する気体を溶解させた元素Ｍの融液の温度を一定に保つこととなるが、その温度は、化合物半導体M_mX_nの安定領域であれば、温度が高い方が反応速度が速くなるため好ましいといえるが、化合物半導体M_mX_nの解離圧や結晶成長装置の性能等に左右されるため一概に定めることは難しい。但し、例えばＧａＮの場合には、１，０００Ｋ～２，８００Ｋ、好ましくは１，６００Ｋ～２，８００Ｋとされる。

また、結晶を成長させる過程で、前記元素Ｘを含有する気体を加圧手段によって更に加圧することとなるが、この圧力については、化合物半導体MmXnの安定領域であれば、圧力が高い方が反応速度が速くなるため好ましいといえるが、上記温度と同様に、化合物半導体M_mX_nの解離圧や結晶成長装置の性能等に左右されるため一概に定めることは難しい。但し、例えばＧａＮの場合には、２，０００～４５，０００気圧、好ましくは１０，０００～４５，０００気圧とされる。

また、上記化合物半導体M_mX_nを成長させるための種結晶として、成長させる前記化合物半導体M_mX_nの結晶の成長温度より高い融点を有すると共に、前記化合物半導体M_mX_nの結晶と異なる組成を有し、かつ上記元素Ｍの融液への溶解度が小さい単結晶基板を用いるようにしてもよい。

より具体的には、上記第１実施例から第３実施例の何れにおいても、種結晶としての単結晶基板はサファイア（酸化アルミニウム：Al_2O_3）基板に限られず、ＳｉＣ，$MgAl_2O_4$，ＭｇＯ，ＺｎＯ，$LiAlO_2$，$LiAlO_2$，ＬｉＮ

bO_3，$LiTaO_3$，$YAlO_3$，$ScAlMgO_4$および$LaSrGaO_4$の何れかで構成することができる。

さらに、上記単結晶基板を、ペロブスカイト結晶基板で構成することも可能である。より具体的には、上記ペロブスカイト結晶基板として、$NdGaO_3$，$LaAlO_3$，$LaTaO_3$，$SrAlO_3$および$SrTaO_3$の何れかを用いることができる。

また、上記単結晶基板を、アパタイト結晶基板で構成することも可能である。より具体的には、上記アパタイト結晶基板を$Ca_8La_2(PO_4)_6O_2$基板とすることができる。

また、本発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法をフラックス法などの他の溶液成長法に適用することも可能である。

なお、本実施例においては、原料Ｇａについて、不純物として硼素（Ｂ）を添加する場合について述べたが、これに限られるものではなく、化合物半導体M_mX_nの構成元素Ｍまたは構成元素Ｘの何れかよりイオン半径が小さいか、あるいは当該構成元素Ｍまたは構成元素Ｘの何れかのイオン半径に近似したイオン半径を有する元素が不純物として添加されていればよい。

より具体的には、上記元素ＭがＧａである場合に、Ｂｅ，Ｍｇ，Ｚｎ，Ｂ，Ａｌ，Ｃ，Ｓｉ，Ｇｅ，Ｉｎの少なくとも一つを不純物として添加する場合であってもよい。

また、上記元素Ｘが、窒素（Ｎ）である場合に、上記不純物はＯまたはＦの何れかの元素であるようにしてもよい。

さらに、上記元素Ｍが、亜鉛（Ｚｎ）である場合に、上記不純物はＬｉ，Ｂｅ，Ｂ，Ａｌ，Ｇａ，Ｃ，Ｓｉ，Ｇｅの少なくとも一つであるようにしてもよい。

また、上記元素Ｘが、酸素（Ｏ）である場合に、上記不純物はＦであるようにすることもできる。

また、本実施例では、ＧａＮ溶液中に含まれる酸素についてのゲッタリング剤４７としてＴｉ粉末やＭｇ粉末等を用いる場合について説明したが、これに限られるものではなく、化合物半導体M_mX_nについて、上記元素Ｍが不純物Ｙを含

有する場合、上記処理室内に、前記不純物Ｙのゲッタリング剤として働くＺを配置させる場合の全般を含むものである。

より具体的には、上記ゲッタリング剤として働くＺがＣａ，Ｍｇ，Ｌｉ，Ａｌ，Ｔｉ，Ｓｉ，Ｖ，Ｍｎ，Ｃｒ，Ｎａ，Ｚｎ及びＦｅの何れかであればよい。

また、上記第１実施例から第３実施例の何れにおいても、上記元素Ｍの融液の温度を、上記元素Ｘ又は元素Ｘを含有する気体の前記元素Ｍの融液に対する溶解度が所定の溶解度となるときの平衡温度よりも５０℃以上高温に保持するか、あるいは前記平衡温度において１２時間以上保持することにより、上記化合物半導体M_mX_nのクラスタの大きさを縮小化することが可能である。

このようにクラスタを充分に小さくすることにより、不均一な核の発生を抑制することができ、より単結晶を得やすくなるため、歩留まりの向上やウェハの大口径化に有効である。

また、上記第１実施例から第３実施例の何れにおいても、Ｇａ融液中にＧａＮ粉末を飽和状態で溶解させておくこともできる。この場合には、Ｇａ融液中に予めＮを飽和させた分、成長雰囲気中の窒素の消費量を低減することができ、その分同量の窒素ガスを用いた場合に、より長尺の結晶を成長することができる。

なお、N_2源としては、上述のようにコンプレッサ６，３６を起動し、高圧窒素導入口４，３４を介して昇圧したN_2ガスを処理室１，３１内に導入する場合に限らず、処理室内に液体窒素を導入し、その液体窒素から発生する高圧のN_2ガスを直接用いるようにすることも考えられる。

産業上の利用可能性

本発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法は、元素Ｍの融液の中に、元素Ｘを含有する気体を高圧下で溶解させて化合物半導体M_mX_n（但し、Ｍは周期表第１２（２Ｂ）族元素又は第１３（３Ｂ）族元素、Ｘは周期表第１５（５Ｂ）族元素又は第１６（６Ｂ）族元素、ｍ，ｎは１以上の整数である。）の単結晶を製造する化合物半導体単結晶の製造方法において、

（１）加熱手段および加圧手段を備えた所定の処理室内に、所定量の上記元素

Mを収容した結晶成長用容器と上記元素Xを含有する気体とを導入する工程と、

（2）上記結晶成長用容器内の上記元素Mを、上記加熱手段によって所定温度に加熱して溶融させる工程と、

（3）上記元素Xを含有する気体に、上記加圧手段によって所定の圧力を加えて、当該気体を元素Mの融液の中に溶解させる工程と、

（4）上記元素Xを含有する気体を溶解させた元素Mの融液の温度を一定に保ちつつ、前記元素Xを含有する気体を上記加圧手段によって更に加圧し、温度と圧力の条件が、化合物半導体M_mX_nの圧力－温度状態図（P－T状態図）における固体状態としての安定領域内に収まるように上記加熱手段および上記加圧手段を制御して、化合物半導体M_mXnの単結晶を成長させる工程と、

を少なくとも備えるようにしたものであり、また、本出願に係る他の発明は、上述の化合物半導体単結晶の製造方法を適用して、元素Mの融液の中に元素Xを含有する気体を高圧下で溶解させて化合物半導体M_mX_n（但し、Mは周期表第１２（２B）族元素又は第１３（３B）族元素、Xは周期表第１５（５B）族元素又は第１６（６B）族元素、m，nは１以上の整数である。）の単結晶を製造する化合物半導体単結晶の製造装置であって、

高圧シリンダで形成される処理室と、

当該処理室内に設置され、所定量の上記元素Mを収容した結晶成長用容器と、

上記処理室の上部に係合される閉塞部材と、

当該閉塞部材に接続されて上記処理室内に上記元素Xを含有する気体を導入する気体圧送手段と、

上記結晶成長用容器を所定温度まで加熱して上記結晶成長用容器内の元素Mを溶融させる加熱手段と、

上記処理室内を所定圧力まで加圧して、上記元素Xを含有する気体を元素Mの融液の中に溶解させる加圧手段と、

上記結晶成長用容器内の温度と圧力の条件が、化合物半導体M_mX_nの圧力－温度状態図（P－T状態図）における固体状態としての安定領域内に収まるように上記加熱手段および上記加圧手段を制御する制御手段とを少なくとも備えるよう

に構成したものである。

したがって、上記発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法によれば、従来のように系の温度を変化させる必要がないため、系全体の不安定化を回避することができ、安定した状態で化合物半導体の単結晶を成長させることができる。

よって、従来の結晶育成法では達成できなかった十分な大きさの化合物半導体単結晶（例えば、ＧａＮの単結晶）を成長させることができるという優れた利点がある。

また、上記発明では、一定の圧力を印加するため、常に溶液内の組成を一定に保つことができる。したがって、溶液の融点は常に一定となるから組成的過冷却は起きることがなく、また、結晶育成中に溶液の組成を一定に保つことができるため、原理的には溶媒の全てを化合物半導体単結晶にすることができ、化合物半導体材料の歩留まりを高めることが期待できる。

よって、上記発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法および製造装置によって得られる化合物半導体単結晶を用いて例えば青色光を発振可能な発光ダイオードや半導体レーザ等の各種半導体デバイスを製造するならば、生産効率を飛躍的に向上させることが期待でき、製造コストを低減してそれらの素子の低廉化を促進することができる。

さらに、本出願の他の発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法は、元素Ｍの融液の中に、元素Ｘを含有する気体を高圧下で溶解させて化合物半導体M_mX_n（但し、Ｍは周期表第１２（２Ｂ）族元素又は第１３（３Ｂ）族元素、Ｘは周期表第１５（５Ｂ）族元素又は第１６（６Ｂ）族元素、ｍ，ｎは１以上の整数である。）の単結晶を製造する化合物半導体単結晶の製造方法において、

（１）加熱手段および加圧手段を備えた所定の処理室内に、所定量の上記元素Ｍを収容した結晶成長用容器と上記元素Ｘを含有する気体とを導入する工程と、

（２）上記結晶成長用容器内の元素Ｍを、上記加熱手段によって所定温度に加熱して溶融させる工程と、

（３）上記元素Ｘを含有する気体に、上記加圧手段によって所定の圧力を加えて、当該気体を元素Ｍの融液の中に溶解させる工程と、

（４）上記元素Ｘを含有する気体を溶解させた元素Ｍの融液の温度を下げるとともに、化合物半導体M_mX_nの圧力－温度状態図（Ｐ－Ｔ状態図）における固体状態としての安定領域内において、上記元素Ｘを含有する気体の圧力が一定に保持されるように上記加熱手段および上記加圧手段を制御して化合物半導体M_mX_nの単結晶を成長させる工程と、

を少なくとも備えるようにしたので、系全体の不安定化を回避することができ、安定した状態で化合物半導体の単結晶を成長させることができる。

したがって、従来の結晶育成法では達成できなかった十分な大きさのインゴット状の化合物半導体単結晶（例えば、ＧａＮの単結晶）を成長させることができるという優れた利点がある。

また、上記発明では、一定の圧力を保持するため、常に溶液内の組成を一定に保つことができ、原理的には溶媒の全てを化合物半導体単結晶にすることができるため、化合物半導体材料の歩留まりを高めることが期待できる。

よって、上記発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法によって得られる化合物半導体単結晶を用いて例えば青色光を発振可能な発光ダイオードや半導体レーザ等の各種半導体デバイスを製造するならば、生産効率を飛躍的に向上させることが期待でき、製造コストを低減してそれらの素子の低廉化を促進することができる。

さらに、本出願の他の発明に係る化合物半導体単結晶は、化合物半導体M_mX_n（但し、元素Ｍは第１３（３Ｂ）族元素で元素Ｘは窒素、または、元素Ｍは第１２（２Ｂ）族元素で元素Ｘは酸素であり、ｍ，ｎは１以上の整数である。）の単結晶において、前記化合物半導体M_mX_nの構成元素Ｍまたは構成元素Ｘの何れかよりイオン半径が小さいか、あるいは当該構成元素Ｍまたは構成元素Ｘの何れかのイオン半径に近似したイオン半径を有する元素が不純物として添加されるようにしたので、格子定数が調節されることにより、完全結晶と格子定数を一致させることが可能となり、結晶中に歪みや転位を低減することができる。

また、本出願の他の発明に係る化合物半導体単結晶は、周期表第１３（３Ｂ）族元素及び第１５（５Ｂ）族元素からなる化合物半導体単結晶に、不純物として

インジウム（Ｉｎ）が添加されているので、結晶欠陥密度を低減し結晶性を高めることができる。

よって、上記発明に係る化合物半導体単結晶から得られるウェハを用いて例えば青色光を発振可能な発光ダイオードや半導体レーザ等の各種半導体デバイスを製造するならば、素子の歩留まりや生産効率を飛躍的に向上させることが期待でき、製造コストを低減してそれらの素子の低廉化を促進することが可能となる。

請求の範囲

1．元素Mの融液の中に、元素Xを含有する気体を高圧下で溶解させて化合物半導体M_mX_n（但し、Mは周期表第１２（２B）族元素又は第１３（３B）族元素、Xは周期表第１５（５B）族元素又は第１６（６B）族元素、m，nは１以上の整数である。）の単結晶を製造する化合物半導体単結晶の製造方法において、

（１）加熱手段および加圧手段を備えた所定の処理室内に、所定量の上記元素Mを収容した結晶成長用容器と上記元素Xを含有する気体とを導入する工程と、

（２）上記結晶成長用容器内の元素Mを、上記加熱手段によって所定温度に加熱して溶融させる工程と、

（３）上記元素Xを含有する気体に、上記加圧手段によって所定の圧力を加えて、当該気体を元素Mの融液の中に溶解させる工程と、

（４）上記元素Xを含有する気体を溶解させた元素Mの融液の温度を一定に保ちつつ、前記元素Xを含有する気体を上記加圧手段によって更に加圧し、温度と圧力の条件が、化合物半導体M_mX_nの圧力－温度状態図（P－T状態図）における固体状態としての安定領域内に収まるように上記加熱手段および上記加圧手段を制御して、化合物半導体M_mX_nの単結晶を成長させる工程と、

を少なくとも備えることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法。

2．元素Mの融液の中に、元素Xを含有する気体を高圧下で溶解させて化合物半導体M_mX_n（但し、Mは周期表第１２（２B）族元素又は第１３（３B）族元素、Xは周期表第１５（５B）族元素又は第１６（６B）族元素、m，nは１以上の整数である。）の単結晶を製造する化合物半導体単結晶の製造方法において、

（１）加熱手段および加圧手段を備えた所定の処理室内に、所定量の上記元素Mを収容した結晶成長用容器と上記元素Xを含有する気体とを導入する工程と、

（２）上記結晶成長用容器内の元素Mを、上記加熱手段によって所定温度に加熱して溶融させる工程と、

（３）上記元素Xを含有する気体に、上記加圧手段によって所定の圧力を加えて、当該気体を元素Mの融液の中に溶解させる工程と、

（４）上記元素Ｘを含有する気体を溶解させた元素Ｍの融液の温度を下げるとともに、化合物半導体M_mX_nの圧力－温度状態図（Ｐ－Ｔ状態図）における固体状態としての安定領域内において、上記元素Ｘを含有する気体の圧力が少なくとも平衡蒸気圧を超える圧力に、望ましくは圧力が一定に保持されるように上記加熱手段および上記加圧手段を制御して化合物半導体M_mX_nの単結晶を成長させる工程と、

を少なくとも備えることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法。

３．上記元素Ｍが不純物Ｙを含有する場合、上記処理室内に、前記不純物Ｙのゲッタリング剤として働くＺを配置させることを特徴とする請求項１または請求項２に記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

４．上記元素Ｍが、周期表第１２（２Ｂ）族元素のＺｎ，Ｃｄ，Ｈｇの何れかであることを特徴とする請求項１から請求項３の何れかに記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

５．上記元素Ｍが、周期表第１３（３Ｂ）族元素のＡｌ，Ｇａ，Ｉｎの何れかであることを特徴とする請求項１から請求項３の何れかに記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

６．上記元素Ｘが、周期表第１５（５Ｂ）族元素のＮ，Ｐ，Ａｓの何れかであることを特徴とする請求項５記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

７．上記元素Ｘが、周期表第１６（６Ｂ）族元素のＳ，Ｓｅ，Ｔｅの何れかであることを特徴とする請求項４記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

８．上記元素Ｍが、周期表第１２（２Ｂ）族元素のＺｎ，Ｃｄ，Ｈｇの何れかであり、上記元素Ｘが、周期表第１６（６Ｂ）族元素のＯであることを特徴とする請求項１または請求項２に記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

９．上記元素Ｘを含有する気体は、N_2またはNH_3であることを特徴とする請求項１から請求項７の何れかに記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

１０．上記元素Ｍが、周期表第１２（２Ｂ）族元素のＺｎ，Ｃｄ，Ｈｇの何れかであり、上記元素Ｘを含有する気体は、O_2であることを特徴とする請求項１，請求項２及び請求項８の何れかに記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

１１．上記化合物半導体M_mX_nが、ＧａＮ，ＡｌＮ，ＩｎＮの何れかであることを特徴とする請求項１，請求項２，請求項３，請求項５および請求項６の何れかに記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

１２．上記化合物半導体M_mX_nが、ＺｎＯであることを特徴とする請求項１，請求項２，請求項３，請求項４，請求項８および請求項１０の何れかに記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

１３．請求項３記載の不純物ＹがH_2OまたはＯであることを特徴とする請求項３，請求項４，請求項５，請求項６，請求項７，請求項９および請求項１１の何れかに記載の化合物半導体結晶の製造方法。

１４．上記ゲッタリング剤として働くＺがＣａ，Ｍｇ，Ｌｉ，Ａｌ，Ｔｉ，Ｓｉ，Ｖ，Ｍｎ，Ｃｒ，Ｎａ，Ｚｎ及びＦｅの何れかであることを特徴とする請求項３から請求項１３の何れかに記載の化合物半導体結晶の製造方法。

１５．上記化合物半導体M_mX_nを成長させるための種結晶として、成長させる前記化合物半導体M_mX_nの結晶の成長温度より高い融点を有すると共に、前記化合物半導体M_mX_nの結晶と異なる組成を有し、かつ上記元素Ｍの融液への溶解度が小さい単結晶基板を用いることを特徴とする請求項１から請求項１４の何れかに記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

１６．上記単結晶基板を複数枚用いることを特徴とする請求項１５記載の化合半導体単結晶の製造方法。

１７．上記単結晶基板は、サファイア（酸化アルミニウム：Al_2O_3）基板であることを特徴とする請求項１５又は請求項１６記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

１８．上記単結晶基板は、ＳｉＣ，$MgAl_2O_4$，ＭｇＯ，ＺｎＯ，$LiAlO_2$，$LiAlO_2$，$LiNbO_3$，$LiTaO_3$，$YAlO_3$，$ScAlMgO_4$および$LaSrGaO_4$の何れかで構成されることを特徴とする請求項１５記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

１９．上記単結晶基板は、ペロブスカイト結晶基板であることを特徴とする請求項１５又は請求項１６記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

２０．上記ペロブスカイト結晶基板は、$NdGaO_3$，$LaAlO_3$，$LaTaO_3$，$SrAlO_3$および$SrTaO_3$の何れかで構成されることを特徴とする請求項１９記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

２１．上記単結晶基板は、アパタイト結晶基板であることを特徴とする請求項１５又は請求項１６記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

２２．上記アパタイト結晶基板は、$Ca_8La_2(PO_4)_6O_2$基板であることを特徴とする請求項２１記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

２３．上記元素Mの融液の温度を、上記元素Ｘ又は元素Ｘを含有する気体の前記元素Mの融液に対する溶解度が所定の溶解度となるときの平衡温度よりも５０℃以上高温に保持するか、あるいは前記平衡温度において１２時間以上保持することにより、上記化合物半導体M_mX_nのクラスタの大きさを縮小化することを特徴とする請求項１から請求項２２の何れかに記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

２４．請求項１から請求項２３に記載の化合物半導体単結晶の製造方法を適用して、元素Mの融液の中に元素Ｘを含有する気体を高圧下で溶解させて化合物半導体M_mX_n（但し、Mは周期表第１２（２Ｂ）族元素又は第１３（３Ｂ）族元素、Ｘは 周期表第１５（５Ｂ）族元素又は第１６（６Ｂ）族元素、ｍ，ｎは１以上の整数である。）の単結晶を製造する化合物半導体単結晶の製造装置であって、

高圧シリンダで形成される処理室と、

当該処理室内に設置され、所定量の上記元素Mを収容した結晶成長用容器と、

上記処理室の上部に係合される閉塞部材と、

当該閉塞部材に接続されて上記処理室内に上記元素Ｘを含有する気体を導入する気体圧送手段と、

上記結晶成長用容器を所定温度まで加熱して上記結晶成長用容器内の元素Mを溶融させる加熱手段と、

上記処理室内を所定圧力まで加圧して、上記元素Ｘを含有する気体を元素Mの融液の中に溶解させる加圧手段と、

上記結晶成長用容器の温度と圧力の条件が、化合物半導体M_mX_nの圧力－温

度状態図（Ｐ－Ｔ状態図）における固体状態としての安定領域内に収まるように上記加熱手段および上記加圧手段を制御する制御手段と、

を少なくとも備えることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造装置。

２５．上記結晶成長用容器はｐＢＮ製のルツボ、上記閉塞部材は高圧ガス導入口を備える上部プラグ、上記気体圧送手段は圧力調整器とガス供給系を備えるコンプレッサ、上記加熱手段はグラファイトヒータ、上記加圧手段は昇降装置を備えるピストン、上記制御手段はマイクロコンピュータを備える制御装置で構成されていることを特徴とする請求項２４記載の化合物半導体単結晶の製造装置。

２６．化合物半導体M_mX_n（但し、元素Mは第１３（３Ｂ）族元素で元素Ｘは窒素、または、元素Mは第１２（２Ｂ）族元素で元素Ｘは酸素であり、ｍ，ｎは１以上の整数である。）の単結晶であって、

前記化合物半導体M_mX_nの構成元素Ｍまたは構成元素Ｘの何れかよりイオン半径が小さいか、あるいは当該構成元素Ｍまたは構成元素Ｘの何れかのイオン半径に近似したイオン半径を有する元素が不純物として添加され、かつインゴット状の形状を呈することを特徴とする化合物半導体単結晶。

２７．上記元素Mは、Ｇａであり、上記不純物はＢｅ，Ｍｇ，Ｚｎ，Ｂ，Ａｌ，Ｃ，Ｓｉ，Ｇｅの少なくとも一つであることを特徴とする請求項２６記載の化合物半導体単結晶。

２８．上記元素Ｘは、Ｎであり、上記不純物はＯまたはＦの何れかの元素であることを特徴とする請求項２６または請求項２７に記載の化合物半導体単結晶。

２９．上記元素Mは、Ｚｎであり、上記不純物はＬｉ，Ｂｅ，Ｂ，Ａｌ，Ｇａ，Ｃ，Ｓｉ，Ｇｅの少なくとも一つであることを特徴とする請求項２６に記載の化合物半導体単結晶。

３０．上記元素Ｘは、Ｏであり、上記不純物はＦであることを特徴とする請求項２６または請求項２９の何れかに記載の化合物半導体単結晶。

３１．周期表第１３（３Ｂ）族元素及び第１５（５Ｂ）族元素からなる化合物半導体単結晶であって、不純物としてＩｎが添加され、かつインゴット状の形状を呈することを特徴とする化合物半導体単結晶。

３２．上記Ｉｎが添加されている化合物半導体単結晶が、ＧａＮおよびその化合物であることを特徴とする請求項３１に記載の化合物半導体単結晶。

３３．請求項２６から請求項３２の何れかに記載の化合物半導体単結晶から得たウェハを基体として用いたことを特徴とする半導体デバイス。

図 1

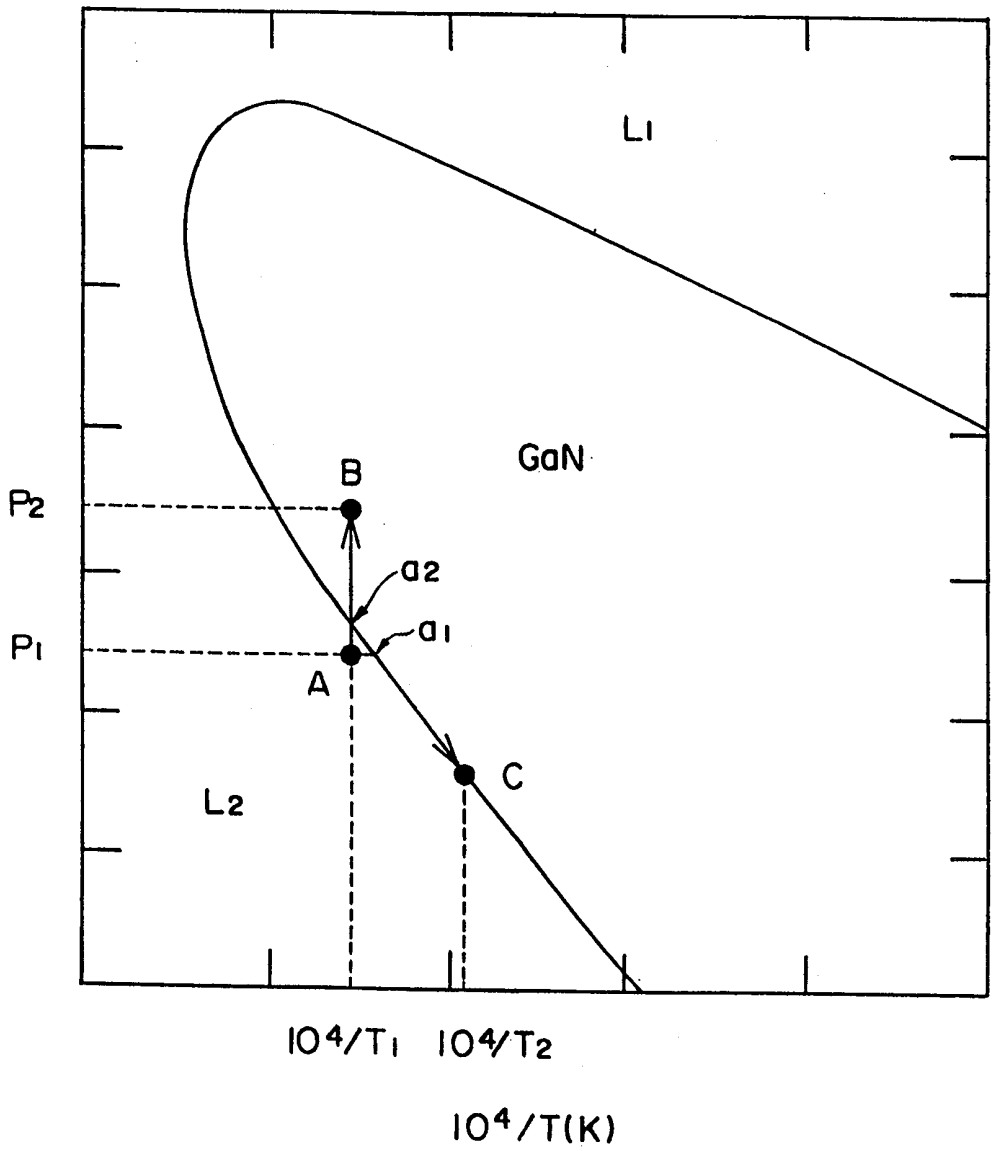


図 2

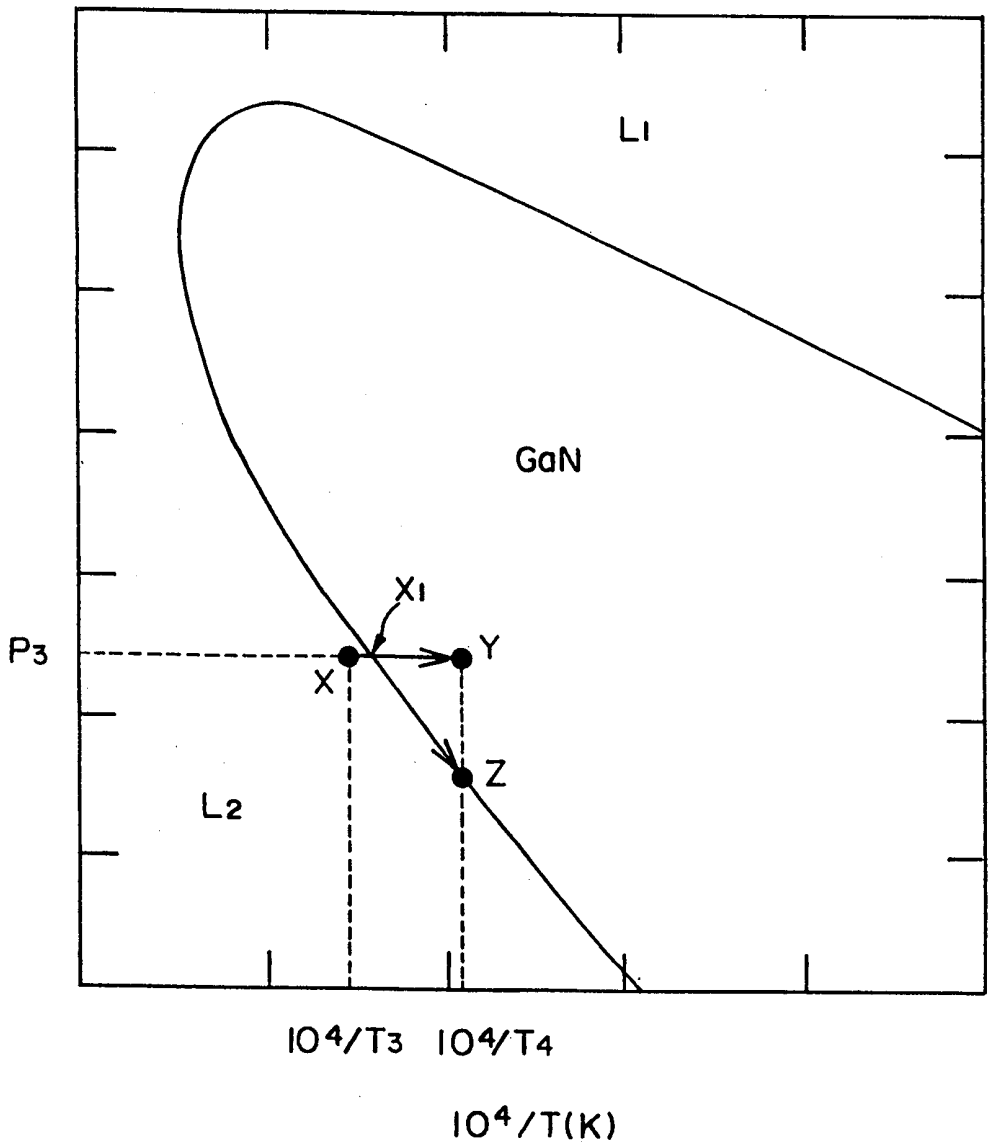


図 3

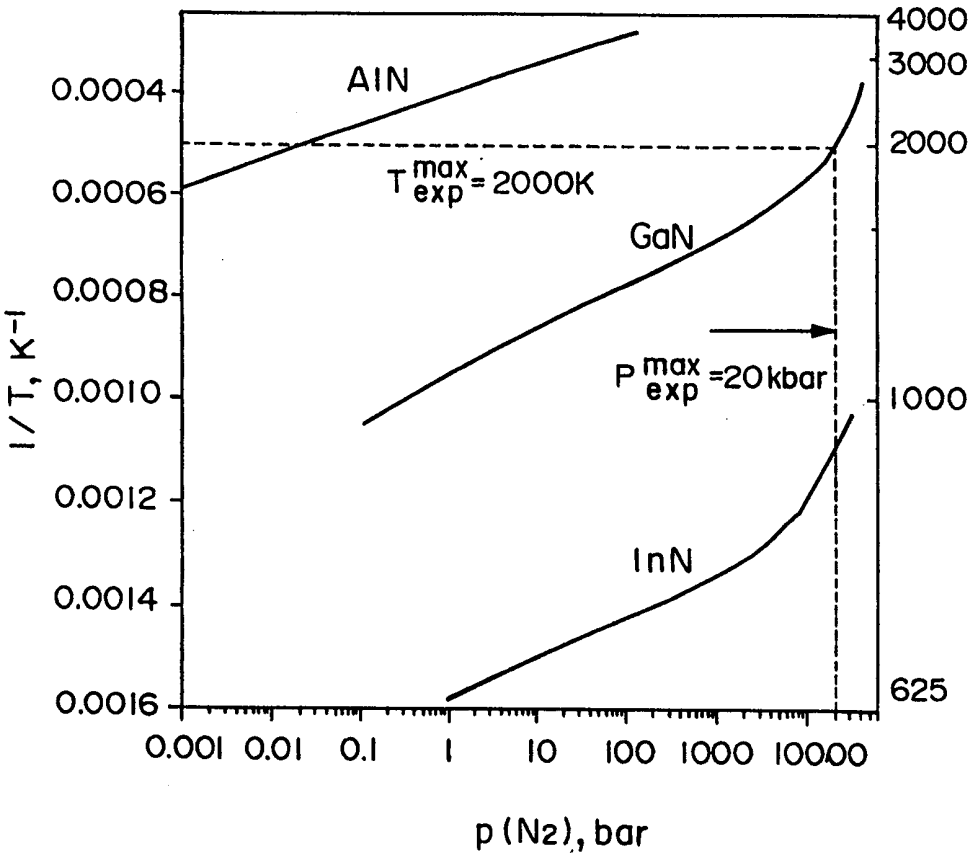

AlN
GaN
InN
T_{exp}^{max}= 2000K
P_{exp}^{max} =20kbar
0.0004
0.0006
0.0008
0.0010
0.0012
0.0014
0.0016
1/T, K⁻¹
4000
3000
2000
1000
625
0.001
0.01
0.1
1
10
100
1000
10000
p (N2), bar

図 4

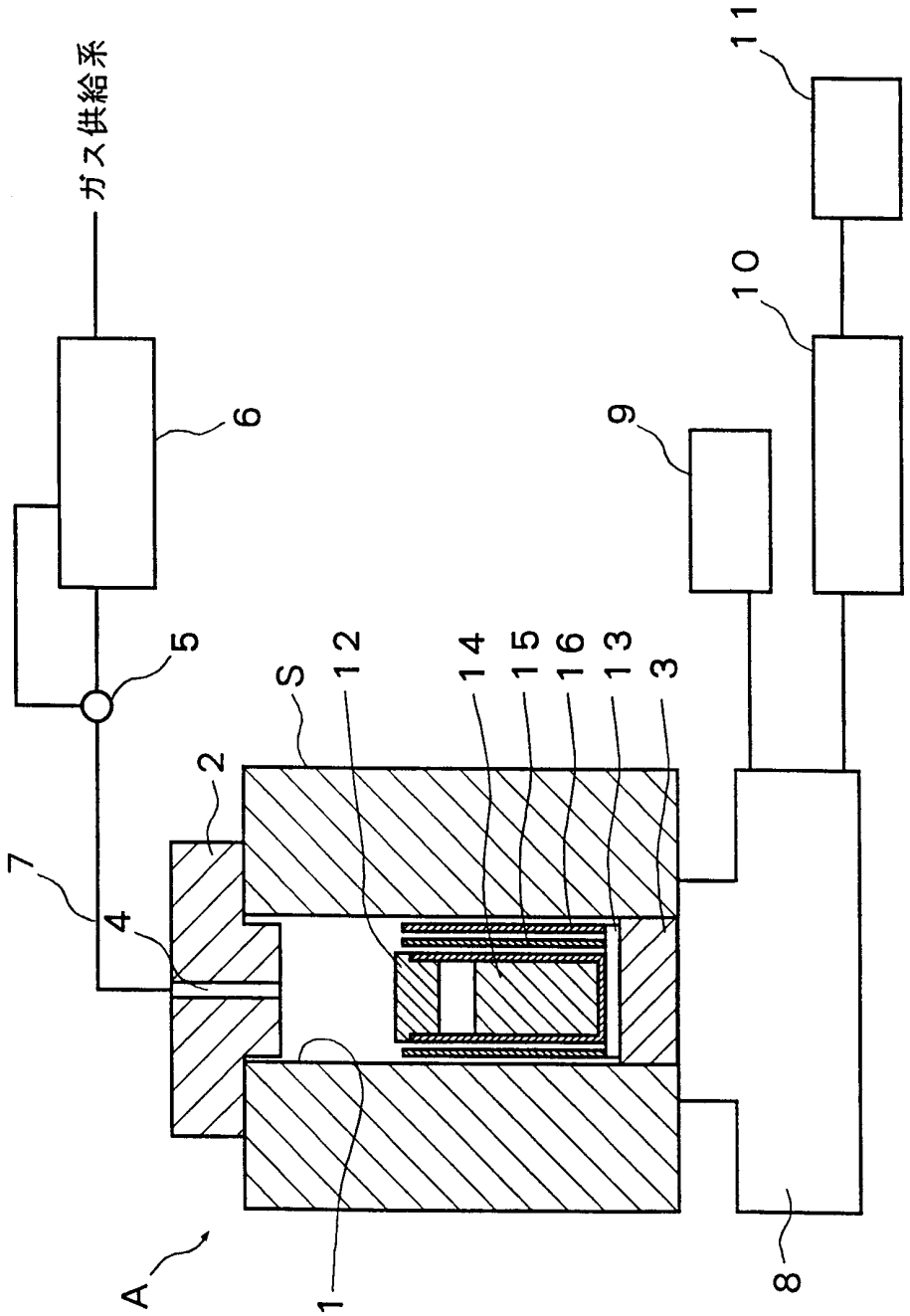


図 5

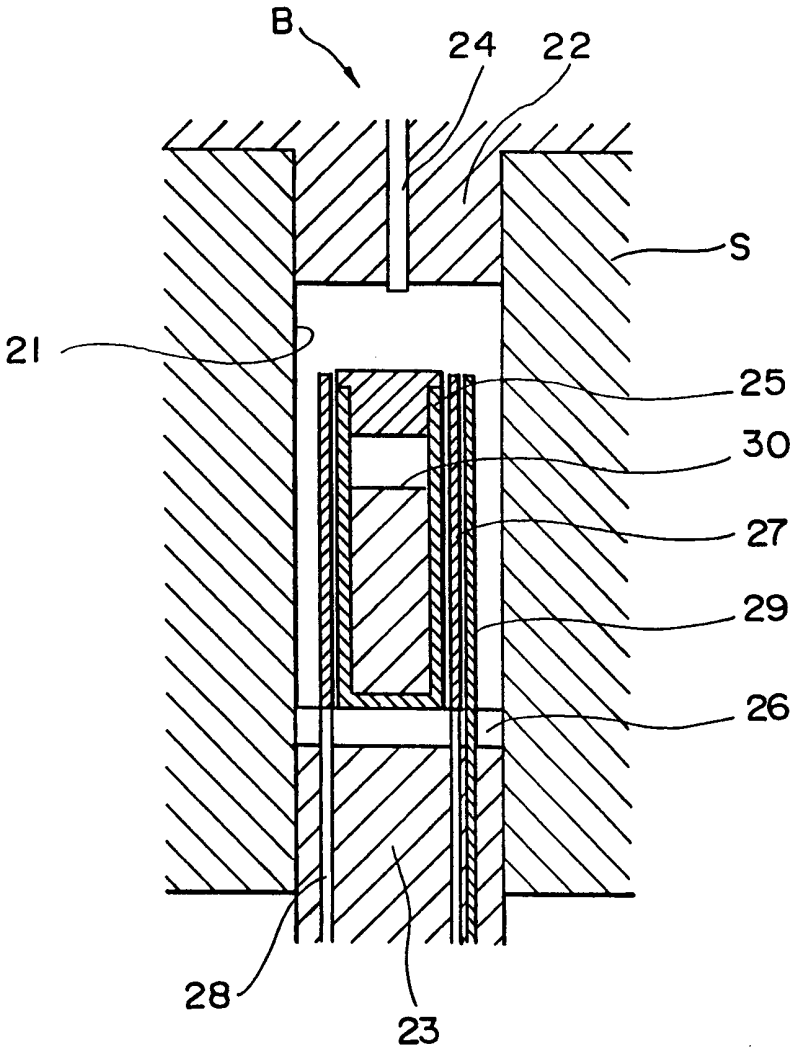


図 6

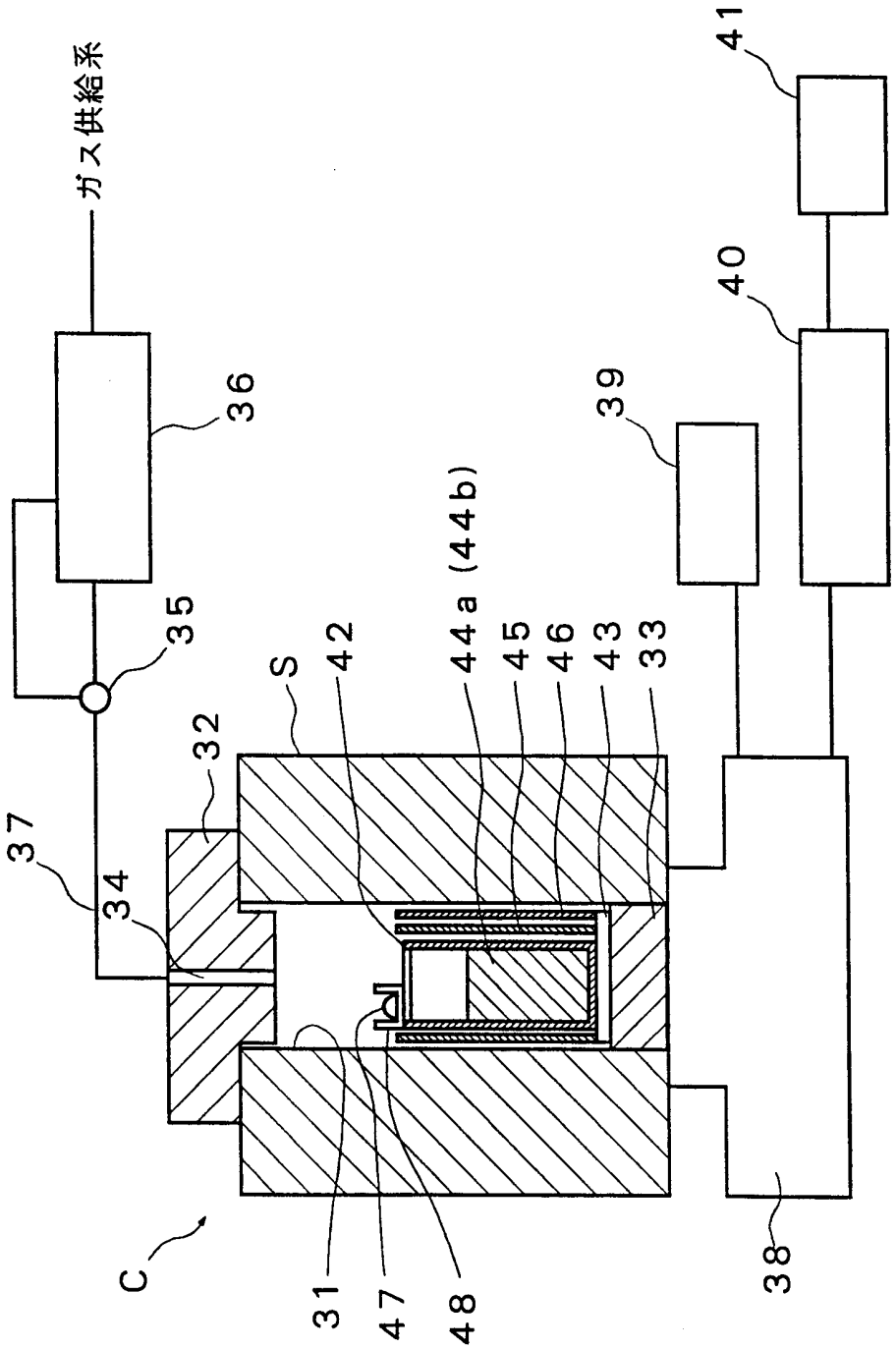
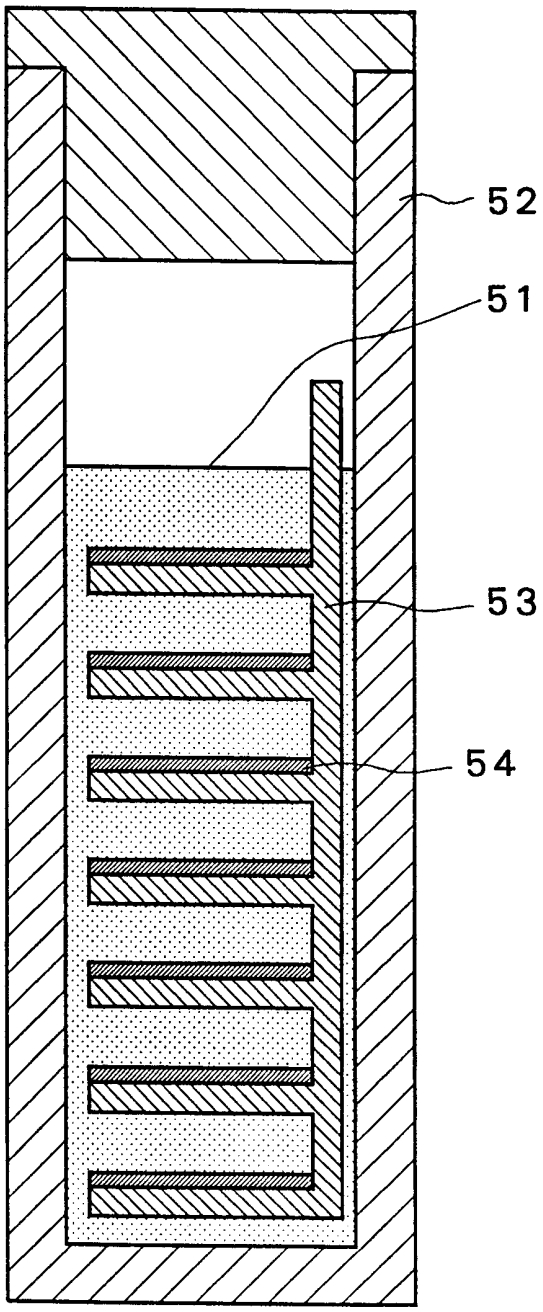


図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/04924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl^6 C30B29/40, 29/48, 11/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl^6 C30B28/00-35/00, 11/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ON LINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 50-61182, A (RCA Corp.), 26 May, 1975 (26. 05. 75), Page 2, upper left column, line 3 to upper right column, line 4 (Family: none)	26, 27
PX	JP, 10-53495, A (Sumitomo Electric Industries,Ltd.), 24 February, 1998 (24. 02. 98), Example 3 & EP, 811708, A & CA, 2206884, A	28
X	JP, 6-90035, A (NGK Insulators,Ltd.), 29 March, 1994 (29. 03. 94), Claim 1 & EP, 587407, A & US, 5393444, A	29
X	JP, 6-90036, A (NGK Insulators,Ltd.), 29 March, 1994 (29. 03. 94), Claim 1 & EP, 587407, A & US, 5393444, A	29

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 January, 1998 (26. 01. 98)

Date of mailing of the international search report
9 February, 1999 (09. 02. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/04924

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 3-159998, A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 9 July, 1991 (09. 07. 91), Claim 1 (Family: none)	31
A	EP, 713542, A (CT BADAN WYSOKOCISNIENIOWYCH), 28 February, 1995 (28. 02. 95) & JP, 9-512385, A & WO, 95/04845, A1 & US, 5637531, A	1-33
A	JP, 51-151299, A (N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken), 25 December, 1976 (25. 12. 76) & DE, 2624958, A & FR, 2313976, A & GB, 1551403, A	1-33
A	JP, 2-106010, A (Alcan International Ltd.), 2 August, 1990 (02. 08. 90) & EP, 371771, A	1-33

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP98／04924

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. Cl.⁶ C30B29／40，29／48，11／12

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. Cl.⁶ C30B28／00－35／00，11／12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926－1996年
日本国公開実用新案公報	1971－1999年
日本国登録実用新案公報	1994－1999年
日本国実用新案登録公報	1996－1999年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
CAS ON LINE

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	JP,50-61182,A（アールシーエー　コーポレーション），26.5月.1975(26.05.75),第2頁左上欄第3行～同頁右上欄第4行,（ファミリーなし）	26,27
PX	JP,10-53495,A（住友電気工業株式会社），24.2月.1998(24.02.98),実施例3 & EP,811708,A & CA,2206884,A	28
X	JP,6-90035,A（日本碍子株式会社），29.3月.1994(29.03.94),請求項1 & EP,587407,A & US,5393444,A	29
X	JP,6-90036,A（日本碍子株式会社），29.3月.1994(29.03.94),請求項1 & EP,587407,A & US,5393444,A	29

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日　26. 01. 98	国際調査報告の発送日　09.02.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員）　4G　9440 五十棲　毅 電話番号　03－3581－1101　内線　3416

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	JP,3-159998,A（信越半導体株式会社）,9.7月.1991(09.07.91), 請求項1（ファミリーなし）	31
A	EP,713542,A（CT BADAN WYSOKOCISNIENIOWYCH）, 28.2月.1995(28.02.95) & JP,9-512385,A & WO,95/04845,A1 & US,5637531,A	1-33
A	JP,51-151299,A（エヌ・ベー・フイリツプス・フルーイランペンフアブリケン）25.12月.1976(25.12.76) & DE,2624958,A & FR,2313976,A & GB,1551403,A	1-33
A	JP,2-106010,A（アルキヤン・インターナシヨナル・リミテツド） 2.8月.1990(02.08.90) & EP,371771,A	1-33