

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年9月27日 (27.09.2007)

PCT

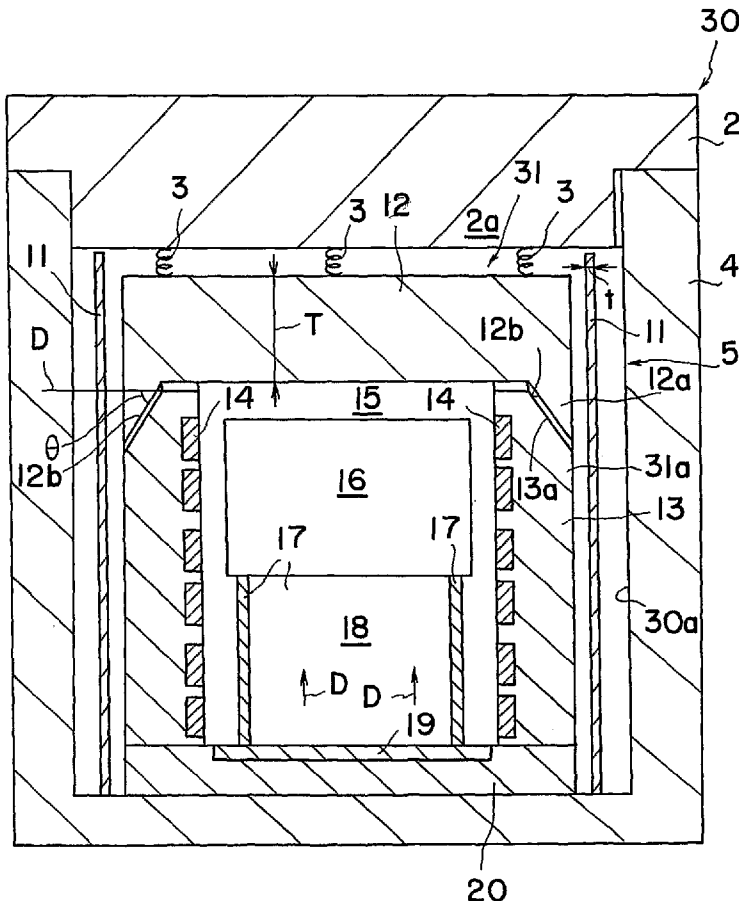
(10) 国際公開番号
WO 2007/108498 A1

- (51) 国際特許分類: C30B 29/38 (2006.01) C30B 9/00 (2006.01) 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP). 豊田合成株式会社 (TOYODA GOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4520961 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/055788
- (22) 国際出願日: 2007年3月14日 (14.03.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2006-080126 2006年3月23日 (23.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK Insulators, Ltd.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP). 国立大学法人大阪大学 (OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP). 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 川村史朗 (KAWAMURA, Fumio) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 森勇介 (MORI, Yusuke) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 佐々木孝友 (SASAKI, Takatomo) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 下平孝直 (SHIMODAIRA, Takanao) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩井真 (IWAI, Makoto) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

[続葉有]

(54) Title: NITRIDE SINGLE CRYSTAL MANUFACTURING APPARATUS

(54) 発明の名称: 窒化物単結晶の製造装置



(57) Abstract: A nitride single crystal manufacturing apparatus is provided with a crucible for storing a solution; an inner container (16) for storing the crucible; a heating container (31), which stores the inner container (16) and has a container main body (13) wherein a heating body (14) and a heating body (14) are arranged, and a cover (12) combined with the container main body (13); and a pressure container (30), which stores the heating container (31) and is to be filled with an atmosphere including at least nitrogen gas. A facing surface (12b), which is of the cover (12) and faces the container main body, is inclined from a horizontal surface (P).

(57) 要約: 本装置は、溶液を収容するための坩堝、坩堝を収容する内側容器16、内側容器16を収容する加熱容器31であって、発熱体14、発熱体14が設けられている容器本体13、および容器本体13と組み合わされる蓋12を備えている加熱容器31、および加熱容器31を収容し、少なくとも窒素ガスを含む雰囲気を充填するための圧力容器30を備えている。蓋12の容器本体に対する合わせ面12bが水平面Pに対して傾斜している。

WO 2007/108498 A1



(JP). 山崎史郎 (YAMASAKI, Shiro) [JP/JP]; 〒4520961
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地豊田
合成株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 細田益稔, 外(HOSODA, Masutoshi et al.);
〒1080074 東京都港区高輪一丁目 5 番 4 号 常和高輪
ビル 7 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

窒化物単結晶の製造装置

発明の属する技術分野

- 5 本発明は、Naフラックスなどを用いて窒化物単結晶を製造する方法および装置に関するものである。

背景技術

- 窒化ガリウム系 III-V 窒化物は、優れた青色発光素子として注目を集
10 めており、発光ダイオードにおいて実用化され、光ピックアップ用の青
紫色半導体レーザー素子としても期待されている。Naフラックス法に
よって窒化ガリウム単結晶を育成する方法としては、特開2002-2
93696号公報では、窒素とアンモニアの混合ガスを用いて10から
100気圧としている。特開2003-292400号公報でも、育成
15 時の雰囲気気圧力は100気圧以下であり、実施例では2、3、5MPa
(約20気圧、30気圧、50気圧)である。

- 一方、本出願人は、特願2004-103093において、熱間等方
圧プレス(HIP)装置を用いて特定条件下で効率的に窒化ガリウム単
20 結晶を育成する方法を開示した。

- なお、「日本結晶成長学会誌」 Vol. 32、No. 1 2005年
「LPE成長法による大型・低転位GaN単結晶の育成」川村他には、
Naフラックス法によってGaN単結晶を育成するのに際して、窒素欠
陥の存在によってGaN単結晶が黒色に着色しやすいことが記載されて
25 いる。

なお、特開2005-132663においては、リチウムを含有する

フラックス中で窒化物単結晶を育成するのに際して、フラックスと接触する反応容器を金属タンタルによって形成することによって、反応容器の破損を防止することが記載されている。

5 発明の開示

しかし、このような加熱および加圧装置を用いてフラックス法により結晶育成を行う場合には、以下の問題点が新たに起こることが判明してきた。即ち、実際に工業的規模で窒化物単結晶を育成しようとする、炉内での温度の均一性を保持することはきわめて難しく、このために、
10 結晶の育成状態にムラが生じたり、あるいは不良品の割合が増加することがある。

本発明の課題は、フラックス法により、炉内で窒化物単結晶を育成するのに際して、炉内の温度差による窒化物単結晶の育成状態のムラや不良品の増加を防止することである。

15 第一の態様に係る発明は、フラックスおよび原料を含む溶液を使用して窒化物単結晶を育成する装置であって、

溶液を収容するための坩堝、

前記坩堝を収容する内側容器、

前記内側容器を収容する加熱容器であって、発熱体、この発熱体が設けられている容器本体、およびこの容器本体と組み合わされる蓋を備えている加熱容器、および
20

前記加熱容器を収容し、少なくとも窒素ガスを含む雰囲気を充填するための圧力容器を備えており、蓋の容器本体に対する合わせ面が水平面に対して傾斜していることを特徴とする。

25 第二の態様に係る発明は、フラックスおよび原料を含む溶液を使用して窒化物単結晶を育成する装置であって、

前記溶液を収容するための坩堝、

前記坩堝を収容する内側容器、

前記内側容器を収容する加熱容器であって、発熱体、この発熱体が設けられている容器本体、およびこの容器本体と組み合わされる蓋を備え

5 ている加熱容器、

前記加熱容器を収容し、少なくとも窒素ガスを含む雰囲気を充填するための圧力容器、および

前記容器本体上に前記内側容器を支持する支持部材を備えており、支持部材、加熱容器および内側容器によって閉空間が形成されており、少

10 なくとも一つの発熱体が閉空間に面していることを特徴とする。

第三の態様に係る発明は、フラックスおよび原料を含む溶液を使用して窒化物単結晶を育成する装置であって、

前記溶液を収容するための坩堝、

前記坩堝を収容する内側容器、

15 前記内側容器を収容する加熱容器であって、発熱体、この発熱体が設けられている容器本体、およびこの容器本体と組み合わされる蓋を備えている加熱容器、

前記加熱容器を収容し、少なくとも窒素ガスを含む雰囲気を充填するための圧力容器、および

20 前記蓋を前記容器本体へと向かって前記圧力容器から付勢する付勢手段を備えていることを特徴とする。

第四の態様に係る発明は、フラックスおよび原料を含む溶液を使用して窒化物単結晶を育成する装置であって、

前記溶液を収容するための坩堝、

25 前記坩堝を収容する内側容器、

前記内側容器を収容する加熱容器であって、発熱体、この発熱体が設

けられている容器本体、およびこの容器本体と組み合わされる蓋を備えている加熱容器、

前記加熱容器を収容し、少なくとも窒素ガスを含む雰囲気を充填するための圧力容器、および

- 5 前記加熱容器の外壁面と前記圧力容器の内壁面との間に設けられている筒状断熱部材を備えていることを特徴とする。

第一の態様に係る発明によれば、坩堝を収容する内側容器を加熱容器に収容する。加熱容器は、発熱体、この発熱体が設けられている容器本体、およびこの容器本体と組み合わされる蓋を備える。ここで、容器本体と蓋との合わせ面を、水平面に対して傾斜させることによって、加熱容器内部の熱い雰囲気が容器本体と蓋との合わせ面に沿って逃げないようにし、これによって、窒化物単結晶を育成するための高温加圧条件下においても、内部容器内での温度勾配を低減できる。これによって単結晶の品質を向上させ、不良品を低減することができる。

- 15 第二の態様に係る発明によれば、加熱容器内部において、支持部材、加熱容器および内側容器によって閉空間を形成すると共に、少なくとも一つの発熱体が閉空間下に設けられている。これによって、閉空間内にヒーターから上方へと熱を直接に供給でき、加熱容器内で上方へと逃げる熱を閉空間側から補給し、加熱容器内部、更には内部容器における温度勾配を一層低減することができる。これによって、単結晶の品質を向上させ、不良品を低減することができる。

第三の態様に係る発明によれば、加熱容器の蓋を容器本体へと向かって圧力容器から付勢する付勢手段を設けている。これによって、加熱容器内部の熱い雰囲気が容器本体と蓋との合わせ面に沿って逃げないようにし、これによって、窒化物単結晶を育成するための高温加圧条件下においても、内部容器内での温度勾配を低減できる。これによって単結晶

25

の品質を向上させ、不良品を低減することができる。

第四の態様に係る発明によれば、加熱容器の外壁面と圧力容器の内壁面との間に筒状断熱部材を設けることによって、熱対流による温度差を抑制し、これによって、窒化物単結晶を育成するための高温加圧条件下

5 においても、内部容器内での温度勾配を低減できる。これによって単結晶の品質を向上させ、不良品を低減することができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る育成装置を模式的に示す図である。

10 図2は、参考例の育成装置を模式的に示す図である。

図3は、坩堝1内で単結晶8を育成している状態を示す模式的断面図である。

発明を実施するための最良の形態

15 以下、本発明の第一～第四の各態様に係る発明について、更に詳細に説明する。

図1は、本発明を実施するための装置を模式的に示す図である。図2は、参考例の装置を模式的に示す図である。

圧力容器30は、本体4と蓋2とからなる。蓋2から内側に向かって突起2aが突出している。容器30の内側空間5には、加熱容器31が設置されている。加熱容器31は蓋12と容器本体13とからなる。容器本体13、蓋12のそれぞれ少なくとも一部は炉材からなる。本例では、容器本体13の内側面に面するように一連の発熱体14が設けられて

20 いる。また容器本体13の底板部20には発熱体19が設けられてい

25 る。

本例では、蓋12にフランジ部12aが設けられており、蓋12の合

6

わせ面 1 2 b が水平面 P に対して角度 θ 傾斜している。また、容器本体 1 3 の合わせ面 1 3 a は、合わせ面 1 2 a と突き合わされるものであり、やはり水平面 P に対して角度 θ 傾斜している。ただし、容器本体の中心から見て、外側に向かうにつれて、合わせ面 1 2 b が下方へと下がるように傾斜させる。

加熱容器 3 1 の外壁面 3 1 a と圧力容器 3 0 の内壁面 3 0 a との間には筒状の断熱部材 1 1 が設置されている。断熱部材 1 1 は内側空間 5 のほぼ全高さにわたって上下に延びている。また、蓋 2 の突起 2 a と蓋 1 2 の上面との間には付勢手段 3 が設けられており、付勢手段 3 によって蓋 1 2 を容器本体 1 3 へと向かって付勢している。

加熱容器 3 1 の内側空間 1 5 内には内側容器 1 6 が設置されている。内側容器 1 6 は、加熱容器 3 1 の容器本体の底板部 2 0 上に支持部材 1 7 を介して支持されており、支持部材 1 7 の上端に内側容器 1 6 の底面が接触している。支持部材 1 7 は例えば筒状をしており、底板部 2 0、支持部材 1 7 および内側容器 1 6 によって実質的に閉空間 1 8 が形成されている。底板部 2 0 に取り付けられている発熱体 1 9 は閉空間 1 8 に面している。

内側容器 1 6 内には、例えば図 3 に示す坩堝 1 が設置されており、坩堝 1 内に溶液 7 が生成しており、溶液 7 内に種結晶 6 が浸漬されている。

圧力容器 3 0 の外部に、図示しない混合ガスポンベを設ける。混合ガスポンベ内には、所定組成の混合ガスが充填されており、この混合ガスを圧縮機によって圧縮して所定圧力とし、図示しない供給管を通して圧力容器 3 0 内に供給する。この雰囲気中の窒素は窒素源となり、アルゴンガス等の不活性ガスはナトリウム等のフラックスの蒸発を抑制する。

この圧力は、図示しない圧力計によって監視する。

発熱体 1 4、1 9 を発熱させ、圧力容器 3 0 内に窒素ガスを流して加

熱および加圧すると、図3に示すように、坩堝1内で混合原料がすべて溶解し、溶液7を生成する。ここで、所定の単結晶育成条件を保持すれば、窒素が矢印Bのように育成原料溶液7中に安定して供給され、種結晶6上に単結晶膜8が成長する。

5 図2は、参考例の装置を模式的に示す図である。

圧力容器30は、本体4と蓋2とからなる。容器30の内側空間5には、加熱容器31が設置されている。加熱容器31は蓋21と容器本体22とからなる。本例では、容器本体22の内側面に面するように一連の発熱体14が設けられている。また容器本体13の底板部20には発熱体19が設けられている。

加熱容器31の内側空間15内には内側容器16が設置されている。内側容器16は、加熱容器31の容器本体の底板部20上に複数本の支持脚27を介して支持されており、支持脚27の上端に内側容器16の底面が接触している。支持脚27は3本以上設けられており、隣接する支持脚間は隙間になっている。したがって、底板部20、支持脚27および内側容器16によって閉空間は形成されない。つまり、支持脚の内側の空間28は、加熱容器31内の空間15と連通している。

内側容器16内には、例えば図3に示す坩堝1が設置されており、坩堝1内に溶液7が生成しており、溶液7内に種結晶6が浸漬されている。

20 ここで、図1の例では、容器本体13と蓋12との合わせ面12b、13aを、水平面Pに対して角度 θ だけ傾斜させることによって、加熱容器31内部の熱い雰囲気は容器本体13と蓋12との合わせ面に沿って逃げないようにできる。このような熱い雰囲気は、比重差から、蓋12の下側にたまりやすく、容器本体13外には排出されにくい。図2のような装置では、熱い雰囲気は蓋21と容器本体22との合わせ面21a、22aに沿って水平に流れ易く、排出されやすい。この結果、加熱

25

容器 3 1 内で下方から上方へと向かって熱移動が促進され易く、このために内側空間 1 5 内で温度差がつきやすくなる。

合わせ面 1 2 b、1 3 a の水平面 P に対する角度 θ は、本発明の前記作用効果の観点からは、 45° 以上であることが好ましく、 60° 以上
5 であることが更に好ましい。これによって、合わせ面 1 2 b を長くすることによって、雰囲気漏洩までの経路を長くできる。一方、 θ の上限は特にはないが、 θ が大きくなりすぎると取り扱いが難しくなるので、この観点からは、 85° 以下が好ましく、 80° 以下が更に好ましい。

また、図 1 の例では、加熱容器 3 1 内部において、支持部材 1 7、加
10 熱容器 3 1 および内側容器 1 6 によって実質的に閉空間 1 8 が形成されており、少なくとも一つの発熱体 1 9 が閉空間 1 8 下に設けられている。これによって、閉空間 1 8 内にヒーター 1 9 から熱を直接に供給でき、加熱容器 3 1 内で上方へと逃げる熱を閉空間 1 8 の下側から補給し、加熱容器 3 1 内部、更には内部容器 1 6 における温度勾配を一層低減する
15 ことができる。これによって、単結晶の品質を向上させ、不良品を低減することができる。

支持部材 1 7 の形態は、閉空間を形成できる限り、特に限定されない。ただし、閉空間を形成するために、何らかの形で筒状を呈している必要があるが、その横断面形状は限定されず、真円形、楕円形、レーストラ
20 ック形状、三角形、四辺形等であってよい。

また、閉空間は完全に容器内空間 1 5 に対して密閉されている必要はなく、ほぼ閉空間になっていればよい。例えば、支持部材 1 7 には、切り欠きや貫通孔が形成されていてもよい。

発熱体 1 9 は、閉空間 1 8 の下側に位置していれば足りる。たとえば、
25 発熱体は、底板部 2 0 を構成する炉材の中に埋設されていてよく、あるいは、底板部 2 0 の表面に露出していてよい。

また、本例では、加熱容器 3 1 の蓋 1 2 を容器本体 1 3 へと向かって圧力容器 3 0 から付勢する付勢手段 3 を設けている。これによって、加熱容器 3 1 内部の熱い雰囲気（霧）が容器本体 1 3 と蓋 1 2 との合わせ面に沿って逃げないようにし、これによって、窒化物単結晶を育成するための
5 高温加圧条件下においても、内部容器 1 6 内での温度勾配を低減できる。これによって単結晶の品質を向上させ、不良品を低減することができる。

この付勢手段は特に限定されないが、金属からなるコイルバネ、板バネ等のバネであってよい。あるいはパチン錠、重石のような付勢手段を使用できる。この付勢手段はそれほど高温にはならないので（通常 2 0
10 0 °C 以下）耐熱性は必要ない。

また、本例では、加熱容器 3 1 の外壁面と圧力容器 3 0 の内壁面との間に筒状断熱部材 1 1 を設けることによって、熱対流を制限し、対流による温度差を抑制し、これによって、窒化物単結晶を育成するための高温加圧条件下においても、内部容器内での温度勾配を低減できる。これ
15 によって単結晶の品質を向上させ、不良品を低減することができる。

この筒状断熱部材 1 1 の具体的形態は特に限定されない。例えば、筒状断熱部材の横断面形状は、真円形、楕円形、レーストラック形状、三角形、四辺形等であってよい。

本発明において、炉材は特に限定されないが、高アルミナ質耐火煉瓦
20 （イソライト、ISO-COR（以上商品名）、グラファイト系耐火物（GRAFSHIELD(商品名)）、中空球電融アルミナ（アルミナバブル））を例示できる。

また、本発明において、発熱体の材質は特に限定されないが、タンタル、SiC、SiC コートしたグラファイト、ニクロム、カンタルスーパー
25 （商品名）を例示できる。

本発明において、内部容器を支持する支持部材の材質は特に限定され

ず、以下を例示できる。

SUS310S、インコネル、タンタル、モリブデン、タングステン

また、本発明において、加熱容器の蓋12の厚さTは、加熱容器内での育成時の温度勾配を低減するという観点からは、70mm以上である
5 ことが好ましく、100mm以上であることが更に好ましい。

また、本発明において、加熱容器と圧力容器との間に設ける筒状断熱部材の材質は特に限定されず、SUS304、アルミニウム、石英ガラス、パイレックスガラスを例示できる。ただし、筒状耐熱部材もそれほど高温にはならないので、例えば200℃以上での耐熱性を有していればよい。加熱容器から漏れ出た高温の高圧ガスの熱対流を制限するために、加熱容器との間隔は5cmよりも小さい方が好ましい。また、筒状断熱部材は複数設置してもよい。
10

また、筒状断熱部材の厚さtは限定されないが、本発明の趣旨から、0.5mm以上であることが好ましく、1mm以上であることが更に好ましい。
15

また、加熱容器の蓋と容器本体との間のシール部材としては、以下を例示できる。

セラミックスファイバー、セラミックスウール、グラファイトウール、スチールウール

本発明においては、窒素を含有する雰囲気下で単結晶の育成を行う。窒素含有雰囲気は、窒素のみからなっていてよいが、窒素以外の非酸化性ガス、例えば、アルゴンなどの不活性ガスや還元性ガスを含有してよい。
20

本発明において、単結晶育成装置において、原料混合物を加熱して溶液を生成させるための装置は特に限定されない。この装置は熱間等方圧プレス装置が好ましいが、それ以外の雰囲気加圧型加熱炉であってもよ
25

い。

溶液を生成するためのフラックスは特に限定されないが、アルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群より選ばれた一種以上の金属またはその合金が好ましい。この金属としては、ナトリウム、リチウム、カルシウムが特に好ましく、ナトリウムが最も好ましい。

また、原料混合物中に添加するフラックスおよび単結晶原料以外の物質としては、以下の金属を例示できる。

カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、錫

10 またドーパントとして少量の不純物元素を添加することができる。例えば、n型ドーパントとしてシリコンを添加することができる。

本発明の育成方法によって、例えば以下の単結晶を好適に育成できる。

GaN、AlN、InN、これらの混晶 (AlGaInN)、BN

15 単結晶育成工程における加熱温度、圧力は、単結晶の種類によって選択するので特に限定されない。加熱温度は例えば800~1500℃とすることができる。圧力も特に限定されないが、圧力は1MPa以上であることが好ましく、5MPa以上であることが更に好ましい。圧力の上限は特に規定しないが、例えば200MPa以下とすることができる。

20 反応を行うための坩堝の材質は特に限定されず、目的とする加熱および加圧条件において耐久性のある気密性材料であればよい。こうした材料としては、金属タンタル、タングステン、モリブデンなどの高融点金属、アルミナ、サファイア、イットリアなどの酸化物、窒化アルミニウム、窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化ホウ素などの窒化物セラミックス、タングステンカーバイド、タンタルカーバイドなどの高融点金属の炭化物、p-BN (パイロリティック BN)、p-Gr (パイロリティックグラファイト) などの熱分解生成体が挙げられる。

25

以下、更に具体的な単結晶およびその育成手順について例示する。

(窒化ガリウム単結晶の育成例)

本発明を利用し、少なくともナトリウム金属を含むフラックスを使用して窒化ガリウム単結晶を育成できる。このフラックスには、ガリウム
5 原料物質を混合する。ガリウム原料物質としては、ガリウム単体金属、ガリウム合金、ガリウム化合物を適用できるが、ガリウム単体金属が取扱いの上からも好適である。

このフラックスには、ナトリウム以外の金属、例えばリチウムを含有させることができる。ガリウム原料物質とナトリウムなどのフラックス
10 原料物質との使用割合は、適宜であってよいが、一般的には、ナトリウム過剰量を用いることが考慮される。もちろん、このことは限定的ではない。

この実施形態においては、窒素ガスを含む混合ガスからなる雰囲気下で、全圧300気圧以上、2000気圧以下の圧力下で窒化ガリウム単
15 結晶を育成する。全圧を300気圧以上とすることによって、例えば900℃以上の高温領域において、更に好ましくは950℃以上の高温領域において、良質の窒化ガリウム単結晶を育成可能であった。この理由は、定かではないが、温度上昇に伴って窒素溶解度が上昇し、育成溶液に窒素が効率的に溶け込むためと推測される。また、雰囲気的全圧を2
20 000気圧以上とすると、高圧ガスの密度と育成溶液の密度がかなり近くなるために、育成溶液を反応を行うための容器内に保持することが困難になるために好ましくない。

表 1

各種材料の密度 (g/cm³)

	金属ナトリウム	窒素	アルゴン
800℃・1気圧	0.75	0.0003	0.0004
927℃・300気圧		0.08	0.11
927℃・1000気圧		0.21	0.33
927℃・2000気圧		0.3 (推定)	0.5 (推定)

- 5 好適な実施形態においては、育成時雰囲気中の窒素分圧を100気圧以上、2000気圧以下とする。この窒素分圧を100気圧以上とすることによって、例えば1000℃以上の高温領域において、フラックス中への窒素の溶解を促進し、良質の窒化ガリウム単結晶を育成可能であった。この観点からは、雰囲気中の窒素分圧を200気圧以上とすることが更に好ましい。また、窒素分圧は実用的には1000気圧以下とすることが好ましい。

雰囲気中の窒素以外のガスは限定されないが、不活性ガスが好ましく、アルゴン、ヘリウム、ネオンが特に好ましい。窒素以外のガスの分圧は、全圧から窒素ガス分圧を除いた値である。

- 15 好適な実施形態においては、窒化ガリウム単結晶の育成温度は、950℃以上であり、1000℃以上とすることが更に好ましく、このような高温領域においても良質な窒化ガリウム単結晶が育成可能である。また、高温・高圧での育成により、生産性を向上させ得る可能性がある。

- 20 窒化ガリウム単結晶の育成温度の上限は特にないが、育成温度が高すぎると結晶が成長しにくくなるので、1500℃以下とすることが好ましく、この観点からは、1200℃以下とすることが更に好ましい。

窒化ガリウム結晶をエピタキシャル成長させるための育成用基板の材

質は限定されないが、サファイア、AlNテンプレート、GaNテンプレート、GaN自立基板、シリコン単結晶、SiC単結晶、MgO単結晶、スピネル(MgAl₂O₄)、LiAlO₂、LiGaO₂、LaAlO₃、LaGaO₃、NdGaO₃等のペロブスカイト型複合酸化物を例示できる。また組成式〔A_{1-y}(Sr_{1-x}Ba_x)_y〕〔(Al_{1-z}Ga_z)_{1-u}・D_u〕O₃ (Aは、希土類元素である；Dは、ニオブおよびタンタルからなる群より選ばれた一種以上の元素である；y=0.3~0.98；x=0~1；z=0~1；u=0.15~0.49；x+z=0.1~2)の立方晶系のペロブスカイト構造複合酸化物も使用できる。また、SCAM (ScAlMgO₄)も使用できる。

(AlN単結晶の育成例)

本発明は、少なくともアルミニウムとアルカリ土類を含むフラックスを含む融液を特定の条件下で窒素含有雰囲気中で加圧することによって、AlN単結晶を育成する場合にも有効であることが確認できた。

15

実施例

(実施例1)

図1に模式的に示す装置を使用し、前述したようにして窒化ガリウム単結晶を育成した。

20 具体的には、支持部材17は円筒形状とし、材質はSUS310Sとし、直径φ155cm、高さ10cmとした。円筒状の支持部材17の側面には、直径3cmの穴を6カ所均等に設けた。

付勢手段3はコイルバネ3とし、その材質はバネ鋼とし、バネレート2kg/mmとし、個数は4個とした。断熱部材11は円筒形状とし、材質はステンレス(SUS304)とした。断熱部材11の肉厚は1mmとした。筒状断熱部材と炉材との間隔は2cmとし、筒状断熱部材と耐圧

25

容器 30 との間隔は約 4 cm とした。

また、蓋 12 において、角度 θ を 60° とし、フランジ部 2a の高さを 10 cm とした。蓋 12 の厚さ T を 15 cm とした。内部容器 16 の大きさは直径 180 mm、高さ 15 cm である。

- 5 この育成装置を使用して、加熱容器内温度、圧力を $900^\circ\text{C} \cdot 5\text{MPa}$ にて温度分布を測定した。この結果、直径方向の温度分布が $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内、上下方向の温度差が $\pm 3^\circ\text{C}$ となった。

- また、本装置を用いて GaN 単結晶を育成した。具体的には、金属 Na 90 g、金属 Ga 100 g、金属 Li 130 mg をグローブボックス
10 中で秤量した。まず、金属 Na で金属 Ga と金属 Li を包んだ。これらの原料を内径 $\phi 70$ ミリのアルミナ製坩堝 1 に充填した。また、種結晶 6 として $\phi 2$ インチの AlN テンプレート基板、GaN テンプレート基板や GaN 結晶自立基板を用いた。坩堝 1 の底に、テンプレートの単結晶薄膜が上向きになるように、または GaN 単結晶自立基板の Ga 面が
15 上向きになるように水平に配置した。AlN テンプレート基板は、サファイア基板上に AlN 単結晶薄膜を 1 ミクロンエピタキシャル成長させた基板であり、GaN テンプレート基板は、サファイア基板上に GaN 単結晶薄膜を 3 ミクロンエピタキシャル成長させた基板である。

- 20 圧力容器 30 内の大気を除去するために、真空ポンプにて真空に引いた後、窒素ガスを用いてガス置換した後、 900°C 、50 気圧に 1 時間かけて昇温・加圧し、 900°C で 100 時間保持した。次いで、室温まで自然放冷した後、育成装置から坩堝を取り出し、エタノール中で処理することにより、Na、Li を溶かした。その後、薄い塩酸につけ、残った Ga を除去し、GaN 結晶を取り出した。この GaN 結晶の大きさは $\phi 2$ インチであり、厚さは約 5 mm であり、形状は略円形であった。
25 色はほぼ無色透明であった。

(比較例 1)

図 2 に示すような装置を作製した。ただし、支持部材 27 はアルミナパイプとし、4 本設置した。付勢手段 3、断熱部材 11 は設けていない。この結果、加熱容器内部の温度分布は、上部ほど高温となり、温度勾配は、上下方向で見て高さ 10 cm 当たり 50 °C となった。

また、この装置を用いて、実施例 1 と同様にして GaN 単結晶を育成したところ、品質の良い単結晶を育成することができなかった。

本発明の特定の実施形態を説明してきたけれども、本発明はこれら特定の実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲の範囲から離れることなく、種々の変更や改変を行いながら実施できる。

請求の範囲

1. フラックスおよび原料を含む溶液を使用して窒化物単結晶を育成する装置であって、
- 5 前記溶液を収容するための坩堝、
前記坩堝を収容する内側容器、
前記内側容器を収容する加熱容器であって、発熱体、この発熱体が設けられている容器本体、およびこの容器本体と組み合わされる蓋を備えている加熱容器、および
- 10 前記加熱容器を収容し、少なくとも窒素ガスを含む雰囲気を充填するための圧力容器を備えており、
前記蓋の前記容器本体に対する合わせ面が水平面に対して傾斜していることを特徴とする、窒化物単結晶の製造装置。
- 15 2. フラックスおよび原料を含む溶液を使用して窒化物単結晶を育成する装置であって、
前記溶液を収容するための坩堝、
前記坩堝を収容する内側容器、
前記内側容器を収容する加熱容器であって、発熱体、この発熱体が設
- 20 けられている容器本体、およびこの容器本体と組み合わされる蓋を備えている加熱容器、
前記加熱容器を収容し、少なくとも窒素ガスを含む雰囲気を充填するための圧力容器、および
前記容器本体上に前記内側容器を支持する支持部材を備えており、
- 25 前記支持部材、前記加熱容器および前記内側容器によって実質的に閉空間が形成されており、少なくとも一つの前記発熱体が前記閉空間下に

設けられていることを特徴とする、窒化物単結晶の製造装置。

3. フラックスおよび原料を含む溶液を使用して窒化物単結晶を育成する装置であって、

5 前記溶液を収容するための坩堝、

前記坩堝を収容する内側容器、

前記内側容器を収容する加熱容器であって、発熱体、この発熱体が設けられている容器本体、およびこの容器本体と組み合わされる蓋を備えている加熱容器、

10 前記加熱容器を収容し、少なくとも窒素ガスを含む雰囲気を充填するための圧力容器、および

前記蓋を前記容器本体へと向かって前記圧力容器から付勢する付勢手段を備えていることを特徴とする、窒化物単結晶の製造装置。

15 4. フラックスおよび原料を含む溶液を使用して窒化物単結晶を育成する装置であって、

前記溶液を収容するための坩堝、

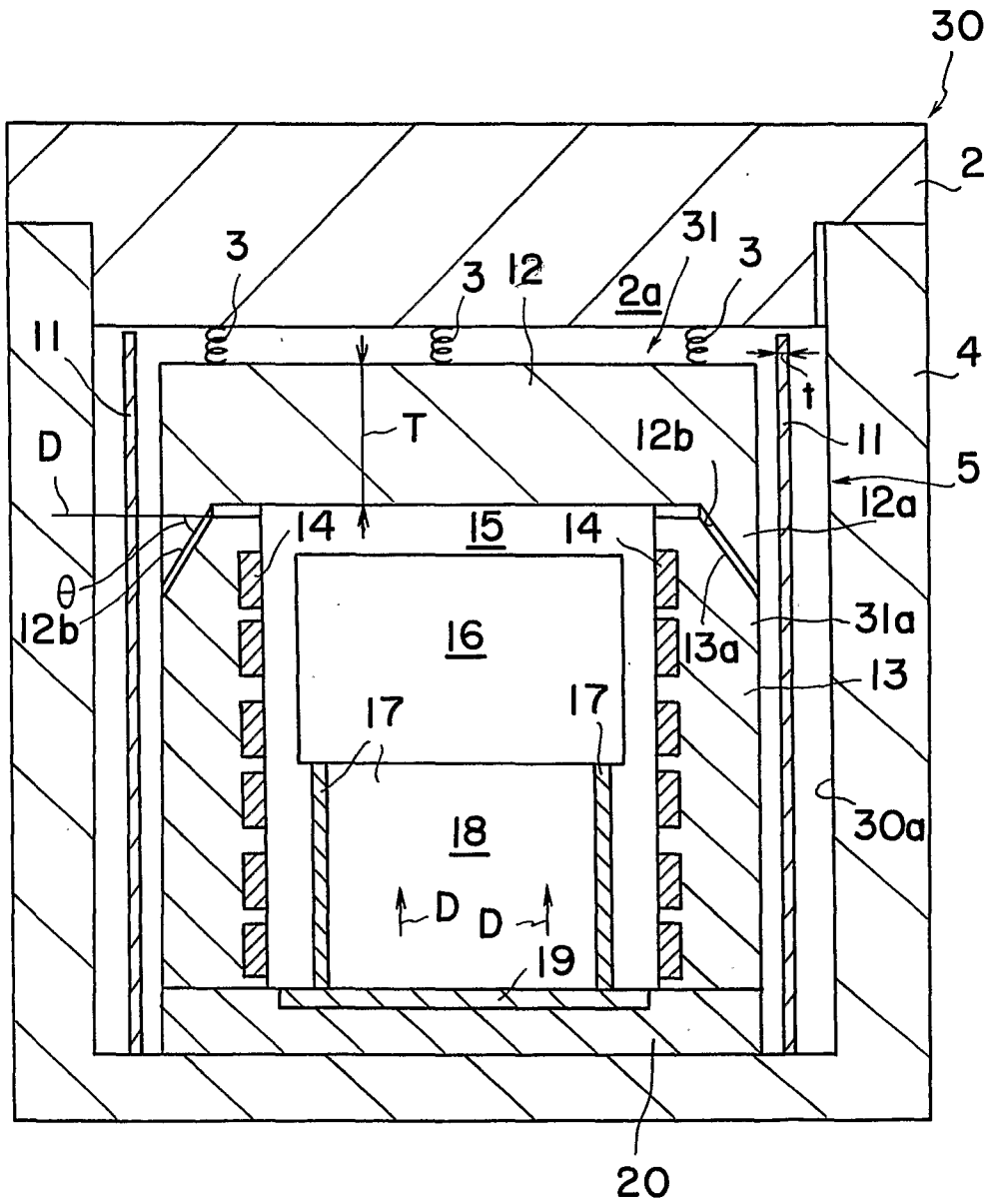
前記坩堝を収容する内側容器、

前記内側容器を収容する加熱容器であって、発熱体、この発熱体が設けられている容器本体、およびこの容器本体と組み合わされる蓋を備えている加熱容器、

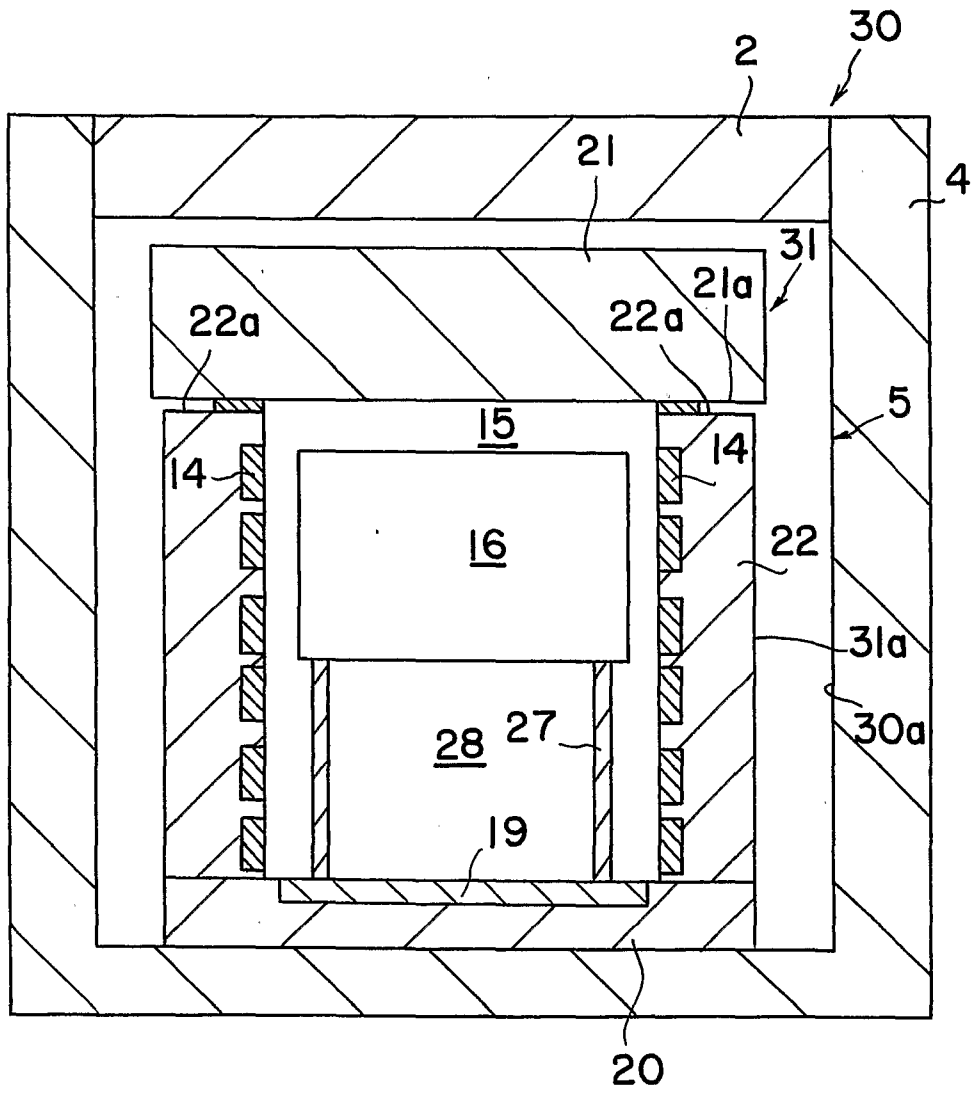
20 前記加熱容器を収容し、少なくとも窒素ガスを含む雰囲気を充填するための圧力容器、および

25 前記加熱容器の外壁面と前記圧力容器の内壁面との間に設けられている筒状断熱部材を備えていることを特徴とする、窒化物単結晶の製造装置。

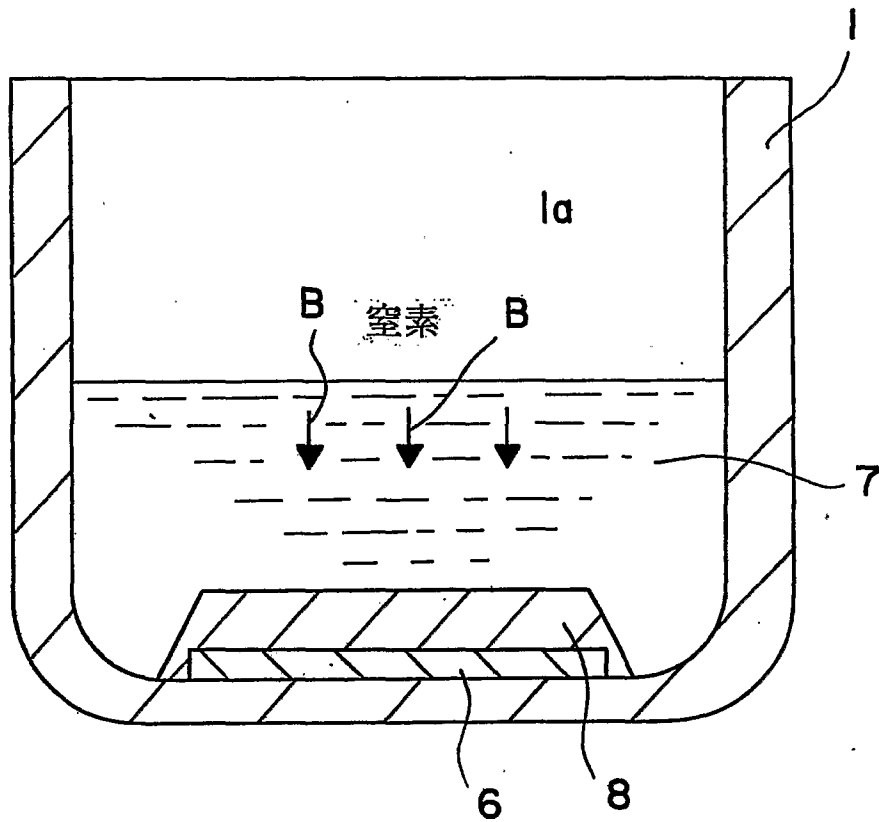
第 1 图



第 2 図



第 3 图



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/055788

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C30B29/38(2006.01) i, C30B9/00(2006.01) i

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)
C30B29/38, C30B9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus (JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-238296 A (Ricoh Co., Ltd.), 27 August, 2003 (27.08.03), Claim 8; Par. Nos. [0071] to [0072]; Fig. 5 & US 2003/0164138 A1	1 2-4
X A	JP 2002-068897 A (Ricoh Co., Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), Par. Nos. [0041] to [0042]; Fig. 1 (Family: none)	4 1-3
A	Fumiaki KAWAMURA et al., "Koon Yoekichu deno Tairyuka ni Okeru GaN Tankessho no LPE Seicho, part I", Journal of the Japanese Association of Crystal Growth, Vol.31, No.3, 2004, page 113	1-4

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 25 May, 2007 (25.05.07)	Date of mailing of the international search report 05 June, 2007 (05.06.07)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/055788

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The "special technical feature" of the invention in claim 1 relates to a feature such that "a facing surface, which is of the cover and faces the container main body, is inclined from a horizontal surface". The "special technical feature" of the invention in claim 2 relates to a feature such that "a closed space is substantially formed by the supporting member, the heating container and the inner container, and at least one of the heating bodies is arranged under the closed space". The special technical feature" of the invention in claim 3 relates to a feature such that "an urging means for urging the cover toward the container main body from the pressure container is provided". (Continued to extra sheet.)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/055788

Continuation of Box No. III of continuation of first sheet (2)

The "special technical feature" of the invention in claim 4 relates to a feature such that "a cylindrical insulating member is arranged between the outer wall surface of the heating container and the inner wall surface of the pressure container". Since there exists no technical relationship among these inventions involving one or more of the same or corresponding special technical features, these inventions are not so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C30B29/38(2006.01)i, C30B9/00(2006.01)i		
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. C30B29/38, C30B9/00		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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) JSTPlus(JDream2)		
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 A	JP 2003-238296 A (株式会社リコー) 2003.08.27, 請求項 8, 段落【0071】 - 【0072】, 図 5 & US 2003/0164138 A1	1 2-4
X A	JP 2002-068897 A (株式会社リコー) 2002.03.08, 段落【0041】 - 【0042】, 図 1 (ファミリーなし)	4 1-3
A	川村史朗 他, 高温溶液中での対流下における GaN 単結晶の LPE 成長, part I, 日本結晶成長学会誌, Vol. 31, No. 3, 2004, 第 113 頁	1-4
<input type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 25.05.2007	国際調査報告の発送日 05.06.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 岡田 隆介 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3442

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1に係る発明の「特別な技術的特徴」は「前記蓋の前記容器本体に対する合わせ面が水平面に対して傾斜していること」に関し、請求の範囲2に係る発明の「特別な技術的特徴」は「前記支持部材、前記加熱容器および前記内側容器によって実質的に閉空間が形成されており、少なくとも一つの前記発熱体が前記閉空間下に設けられていること」に関し、請求の範囲3に係る発明の「特別な技術的特徴」は「前記蓋を前記容器本体へと向かって前記圧力容器から付勢する付勢手段を備えていること」に関し、請求の範囲4に係る発明の「特別な技術的特徴」は「前記加熱容器の外壁面と前記圧力容器の内壁面との間に設けられている筒状断熱部材を備えていること」に関するものである。これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。