

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-511432

(P2006-511432A)

(43) 公表日 平成18年4月6日(2006.4.6)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
**C 3 O B 29/38 (2006.01)** C 3 O B 29/38 C 4 G O 7 7

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2004-564648 (P2004-564648)	(71) 出願人	504109436 クリスタル・アイエス、インコーポレイテッド アメリカ合衆国、12110ニューヨーク州、ラザム、コード・ドライブ 25
(86) (22) 出願日	平成15年5月7日(2003.5.7)	(74) 代理人	100095267 弁理士 小島 高城郎
(85) 翻訳文提出日	平成17年8月11日(2005.8.11)	(72) 発明者	ショヴァルダー、レオ、ジェイ アメリカ合衆国、12110ニューヨーク州、ラザム、コード・ドライブ 25
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/014579	(72) 発明者	スラック、グレン、エイ アメリカ合衆国、12302ニューヨーク州、スコウティア、リッジ・ロード 3442
(87) 国際公開番号	W02004/061896		
(87) 国際公開日	平成16年7月22日(2004.7.22)		
(31) 優先権主張番号	10/324,998		
(32) 優先日	平成14年12月20日(2002.12.20)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

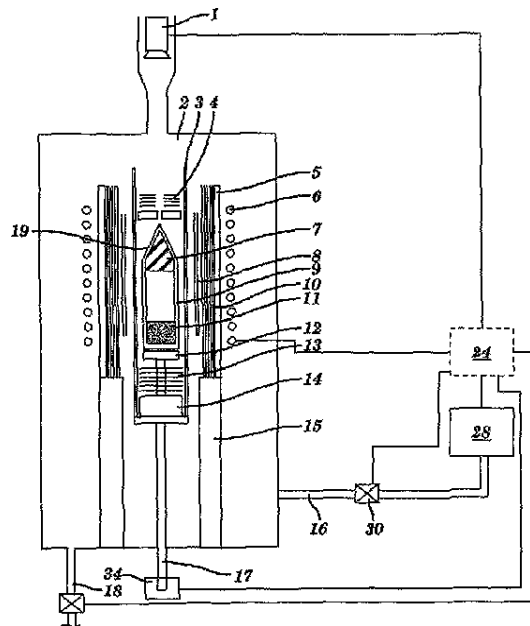
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化アルミニウムの大型単結晶の製造方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 AlNのバルク単結晶を製造する方法及び装置を提供する。

【解決手段】 Al及びN<sub>2</sub>の原料物質を内包しバルク結晶を形成できる結晶成長筐体を具備し、装置は、結晶成長筐体内でAlに対して化学量論組成の分圧より高いN<sub>2</sub>分圧を維持する一方、全蒸気圧を超大気圧に維持する。少なくとも1つの核生成サイトが筐体内に設けられ、核生成サイトを筐体内の別の箇所より低温とする。その後Al及びN<sub>2</sub>の蒸気は核生成サイトにおいてAlN単結晶を成長させるべく堆積する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

窒化アルミニウムのバルク単結晶成長のための装置において、  
 成長チャンバを形成し、該成長チャンバを選択的に排気しかつ脱気するべく設けたガス出口と、該成長チャンバを加圧するべく設けたガス入口と、該成長チャンバ内の結晶成長温度の温度計測モニタリングのために設けた視認ポートとを具備するハウジングと、  
 前記成長チャンバ内に配置されかつ該成長チャンバ内に電磁場を誘導するべく設けた高周波コイルと、  
 前記高周波コイルが縦軸と該縦軸に沿った長さをもっており、該高周波コイル内に同軸に配置された石英管と、  
 前記石英管内に同軸に配置され、複数の 5 ~ 7 cm の同心状の熱分解窒化ホウ素シリンダーを具備し、該熱分解窒化ホウ素シリンダーの各々が 0 . 1 3 cm より厚い壁厚であり、該熱分解窒化ホウ素シリンダーの各々が前記高周波コイルの長さより長い縦軸に沿った長さである第 1 組のシールドと、  
 前記第 1 組のシールド内に同心状に配置され、2 つの同心状の開放接合タングステンシリンダーを具備し、該タングステンシリンダーの各々が 0 . 0 1 3 cm より薄い壁厚である第 2 組のシールドとを有し、  
 前記タングステンシリンダーの各々が、前記高周波コイルの長さよりも短い前記縦軸に沿った長さを具備し、  
 前記第 2 組のシールド内に同軸に配置され、近接サイドと遠隔サイドとをもち、該遠隔サイドには結晶成長温度の前記温度計測モニタリングのための中心孔を具備する金属バッフルの組を具備し、該近接サイドには別の金属バッフルの組を具備するプッシュ管と、  
 前記プッシュ管と同軸に配置され、円すい形状の遠隔端部と、近接端部とを具備し、結晶成長筐体を形成するルツボとを有し、  
 前記近接端部は、多結晶窒化アルミニウム原料物質を具備し、前記遠隔端部は前記窒化アルミニウムのバルク単結晶成長のために設けられ、  
 前記プッシュ管は、前記ルツボ及び前記プッシュ管を前記縦軸に沿って滑動させるべく組み込まれた押しロッド上に配置され、  
 前記第 1 組のシールド及び前記第 2 組のシールドは、前記ルツボの空洞内に前記縦軸に沿って 1 0 0 ° C / cm より大きい温度勾配を形成する、窒化アルミニウムのバルク単結晶成長装置。

10

20

30

## 【請求項 2】

窒化アルミニウムのバルク単結晶を成長させる方法において、  
 請求項 1 に記載の装置を用いて、  
 前記成長チャンバを 1 Pa 以下の圧力まで排気しかつ該成長チャンバ内に 1 0 0 kPa の圧力まで実質的に純粋な窒素ガスを再充填することにより、成長チャンバを浄化し、  
 前記成長チャンバを 1 Pa 以下の圧力まで排気し、  
 前記成長チャンバを、9 5 % ~ 9 9 % の窒素と 1 ~ 5 % の水素とを含むガスで 1 0 0 kPa まで加圧し、  
 前記成長チャンバを、前記ルツボの前記円すい形状の遠隔端部の温度が 1 5 分で 1 8 0 0 ° C まで上昇するように第 1 温度まで加熱し、  
 前記成長チャンバを、9 5 % ~ 9 9 % の窒素と 1 ~ 5 % の水素とを含むガスで 1 3 0 kPa まで加圧し、  
 前記成長チャンバを、前記ルツボの遠隔端部の温度が 5 時間で 2 2 0 0 ° C まで上昇するように成長温度までさらに加熱し、  
 前記縦軸に沿って前記プッシュ管及び前記ルツボを滑動させ、  
 前記窒化アルミニウムの単結晶が 0 . 6 ~ 0 . 9 mm / 時の押し速度で成長する、窒化アルミニウムのバルク単結晶成長方法。

40

## 【請求項 3】

窒化アルミニウムのバルク単結晶を成長させる方法において、

50

- ( a ) 成長チャンバを排気し、
  - ( b ) 前記成長チャンバを、95%の窒素と5%の水素を含むガスで100 kPaまで加圧し、
  - ( c ) 結晶成長筐体の近接端部に原料の多結晶窒化アルミニウムを配置し、
  - ( d ) 前記結晶成長筐体の遠隔端部を前記成長チャンバの高温領域に配置し、
  - ( e ) 前記高温領域を1800 °Cまで上昇させ、
  - ( f ) 前記成長チャンバ内の圧力を130 kPaに維持し、かつ前記高温領域を2200 °Cまで上昇させ、
  - ( g ) 前記結晶成長筐体の遠隔端部を、0.6 ~ 0.9 mm/時の速度で前記成長チャンバの低温領域の方へ移動させることを有し、
- 前記結晶成長筐体の前記遠隔端部において窒化アルミニウムの単結晶が成長する、窒化アルミニウムのバルク単結晶成長方法。

10

## 【請求項4】

拡散を無視したときの成長速度が次式、

## 【数1】

$$F_{AIN} = A_o(\Delta T, T_H)P_{N_2}$$

により決定され、

上記 T は前記ルツボの高温端部と低温端部との間の温度差でありかつ T 100 °C であり、

$P_{N_2}$  は窒素ガスの圧力でありかつ0 ~ 20 MPaの範囲であり、

$T_H$  は前記ルツボの高温端部における窒素ガスの温度でありかつ2000 °C ~ 2500 °Cの範囲である、請求項3に記載の方法。

## 【請求項5】

窒化アルミニウムの単結晶を成長させる方法において、

- ( a ) アルミニウム及び窒素の蒸気を結晶成長筐体内に存在させる工程と、
- ( b ) 前記結晶成長筐体内を、アルミニウムに対して化学量論組成による圧力よりも高い圧力の窒素分圧で維持する工程と、
- ( c ) 前記結晶成長筐体内の全蒸気圧を超大気圧に維持する工程と、
- ( d ) 前記結晶成長筐体内に少なくとも1つの核生成サイトを設ける工程と、
- ( e ) 前記結晶成長筐体内の他の箇所に対して前記核生成サイトを低温とする工程と、
- ( f ) 前記核生成サイトから窒化アルミニウム単結晶を成長させることができる条件下で前記蒸気を堆積させる工程とを有する、窒化アルミニウム単結晶成長方法。

30

## 【請求項6】

前記低温とする工程 ( e ) において、前記結晶成長筐体を温度勾配の中に配置する、請求項5に記載の方法。

## 【請求項7】

前記堆積工程 ( f ) において、前記温度勾配に沿って前記結晶成長筐体を移動させる、請求項6に記載の方法。

40

## 【請求項8】

前記結晶成長筐体を、前記温度勾配に沿って少なくとも0.5 mm/時 ~ 3 mm/時の速度で移動させる、請求項7に記載の方法。

## 【請求項9】

前記結晶成長筐体内を、前記温度勾配に沿って少なくとも0.6 mm/時 ~ 0.9 mm/時の速度で移動させる、請求項7に記載の方法。

## 【請求項10】

前記堆積工程 ( f ) において、前記結晶成長筐体からのアルミニウムの拡散を実質的に防止する、請求項5に記載の方法。

## 【請求項11】

50

前記核生成サイトに種子を付与される、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記蒸気を存在させる工程 ( a ) が、固体原料物質を昇華させることを含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記結晶成長筐体内に前記固体原料物質を配置し、該固体原料物質を核生成サイトに対して高温とし、昇華した蒸気が前記核生成サイトに浸透する、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

管状部材に重ねて配置された少なくとも 1 つのコイルヒータにより前記固体原料物質を加熱する、請求項 1 2 に記載の方法。

10

【請求項 1 5】

前記コイルヒータが前記管状部材と実質的に同心状に配置される、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記固体原料物質が多結晶窒化アルミニウムである、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記蒸気を存在させる工程 ( a ) が、固体の窒化アルミニウムからアルミニウム及び窒素を気化させることを含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記蒸気を存在させる工程 ( a ) が、原料ガスを注入することを含む、請求項 5 に記載の方法。

20

【請求項 1 9】

前記全蒸気圧を超大気圧に維持する工程 ( c ) がさらに、結晶成長筐体内の全蒸気圧を少なくとも 5 0 kPa から 1 MPa までに維持することを含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記全蒸気圧を超大気圧に維持する工程 ( c ) がさらに、結晶成長筐体内の全蒸気圧を少なくとも 1 0 0 kPa から 1 5 0 kPa までに維持することを含む、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 1】

窒化アルミニウムのバルク単結晶を製造する装置において、  
アルミニウム及び窒素の蒸気の原料と、  
前記蒸気を収容する結晶成長筐体と、  
前記結晶成長筐体内の少なくとも 1 つの核生成サイトとを有し、  
前記結晶成長筐体は、窒素が浸透通過できかつアルミニウムの浸透通過を実質的に妨げる選択的障壁を具備し、  
前記結晶成長筐体内の窒素分圧をアルミニウムに対して化学量論組成による圧力よりも高く維持し、かつ該結晶成長筐体内の全蒸気圧を超大気圧に維持するべく設けた加圧システムと、  
前記核生成サイトを前記結晶成長筐体内の他の箇所より低温に維持するべく設けた選択的加熱システムとを有する、窒化アルミニウムのバルク単結晶製造装置。

30

40

【請求項 2 2】

前記選択的障壁がタングステンから作製された壁を有する、請求項 2 1 に記載の装置。

【請求項 2 3】

前記選択的障壁が、窒素の拡散を許容する一方アルミニウムの拡散を実質的に妨げる大きさ及び形状の開口部を前記結晶成長筐体に具備する、請求項 2 1 に記載の装置。

【請求項 2 4】

前記開口部が、前記結晶成長チャンバの壁を貫通する孔を具備し、該孔が窒素の拡散を許容する一方アルミニウムの拡散を実質的に妨げる大きさ及び形状である、請求項 2 3 に記載の装置。

【請求項 2 5】

50

前記選択的障壁が、選択的に開閉されるべく設けたシールを具備する、請求項 2 1 に記載の装置。

【請求項 2 6】

前記シールが、前記結晶成長チャンバの内側と外側の蒸気圧が力学的平衡状態であるとき蒸気の通過を実質的に妨げる一方、蒸気圧が力学的平衡状態でないとき蒸気の通過を許容するべく設けられている、請求項 2 5 に記載の装置。

【請求項 2 7】

既成の基板を製造する方法において、

結晶成長表面を収容する結晶成長筐体内にアルミニウム及び窒素の蒸気を存在させる工程と、

窒素分圧がアルミニウムに対して化学量論組成による圧力より高くなるように前記結晶成長筐体内を維持する工程と、

前記結晶成長筐体内の全蒸気圧を、超大気圧に維持する工程と、

前記結晶成長表面上に窒化アルミニウム単結晶合金を成長させる条件にて該結晶成長表面上に前記アルミニウム及び窒素の蒸気を堆積させる工程と、

前記バルク単結晶からウェハまたは円柱を切り出す工程と、

前記ウェハまたは円柱の表面をエピタキシャル層を受容するように準備する工程と、

前記表面上にエピタキシャル層または結晶塊を堆積させる工程とを有する、既成の基板の製造方法。

10

【請求項 2 8】

窒化アルミニウム単結晶を製造する方法において

( a ) 結晶成長筐体内に結晶を形成できるアルミニウム及び窒素の蒸気を存在させる工程と、

( b ) 前記結晶成長筐体内にて窒素分圧をアルミニウムに対して化学量論組成による圧力より高く維持する工程と、

( c ) 前記結晶成長筐体内に少なくとも 1 つの核生成サイトを設ける工程と、

( d ) 前記核生成サイトを、前記結晶成長筐体内の他の箇所より低温とする工程と、

( e ) 前記核生成サイトを通るアルミニウム及び窒素の蒸気の巨視的な流れを生成する工程と、

( f ) 窒化アルミニウム単結晶を形成するべく前記核生成サイトに前記蒸気を堆積させる工程とを有する、窒化アルミニウム単結晶の製造方法。

20

30

【請求項 2 9】

前記窒素分圧を高く維持する工程 ( b ) が、窒素分圧をアルミニウム分圧より高く維持することを含む、請求項 2 8 に記載の方法。

【請求項 3 0】

前記蒸気の流れを生成する工程 ( e ) が、前記結晶成長筐体を窒素が優勢となるように充填された環境内に配置し、該結晶成長筐体に対しアルミニウム蒸気の通過を実質的に妨げかつ窒素蒸気の通過経路となり得る選択的障壁を設けることを含む、請求項 2 8 に記載の方法。

【請求項 3 1】

前記選択的障壁が、窒素の拡散通過を許容する一方、アルミニウムの拡散通過を実質的に妨げる大きさに形成されたタングステン壁を有する、請求項 3 0 に記載の方法。

40

【請求項 3 2】

前記選択的障壁が、窒素の拡散通過を許容する一方、アルミニウムの拡散通過を実質的に妨げる大きさ及び形状に形成された、前記結晶成長筐体の開口部を有する、請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 3 3】

前記開口部が、前記結晶成長筐体の壁を貫通する孔を有する、請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 4】

50

前記開口部が、前記結晶成長筐体に配置されたシールであって、該シールが前記結晶成長チャンバの内側と外側の蒸気圧が力学的平衡状態であるとき蒸気の通過を実質的に妨げる一方、蒸気圧が力学的平衡状態でないとき蒸気の通過を許容するべく設けられている、請求項32に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、窒化アルミニウム (AlN) の単結晶成長に関し、特に、比較的大型の単結晶AlNに関する。これらは、0.5 mm/時を超える成長速度での昇華再凝縮により成長するものである。

10

【背景技術】

【0002】

<工業用基板を用いたIII族窒化物の技術状況>

半導体基板を形成するために幾つかのタイプの材料が常套的に用いられている。サファイアはよく知られており、比較的高品質で安価であるためサファイア基板は工業用として入手可能である。しかしながら、サファイアはGaNエピタキシのための理想的基板とは言い難い。その格子のGaNとの不整合が大きく(約16%)、GaNのエピタキシャル膜内の+/c軸を生じる[0001]方向の+と-の間にほとんど区別がなく、そしてその熱膨張により素子作製工程後の冷却工程においてクラックを生じるおそれがある。これらの問題点にも拘わらず、最近、ニチア(Nichia)社(日本所在)は、サファイア基板を用いた工業用(20

20

【0003】

現在、レーザーダイオードは、1個あたり2,000ドル程度で販売されている。サファイア基板を用いる場合、バッファ層を成長させることとLEO(Lateral Epitaxial Overgrowth: 横方向成長)技術を用いることを必要とするため製造コストが高くなる。この発表は非常に有望ではあるが、ニチア社のレーザーはなお問題を有している。これらのレーザーが発光すると熱を生成することが指摘されている。サファイアは熱伝導性が非常に小さいためにその熱を蓄積してしまい、光路を焼き切ってしまうかもしれない。よりいっそう耐久性のある青色レーザーを構築するために、ニチア社及び他社は、独立基板等の、他の代替物を研究している。この技術においては、サファイア基板の上に厚いGaN層が成長した後に、30

30

【0004】

SiCの単結晶基板は、c軸に垂直な面(いわゆるc-面)内でAlN/GaNに整合する近似の格子をもつことと熱伝導性が大きいことで魅力がある。加えて、SiC基板は、導電性をもつように作製できるため、幾つかの用途(LED及びLD等)において魅力がある。しかしながら、(GaNの2H結晶構造に整合する)2H SiCは得られず、GaNと4H及び6H SiCとの間のc軸に沿った格子の不整合は重要な問題である。加えて、SiCのIV族元素と窒化物のIII族またはV族元素との間の化学結合は、界面における電子状態を生じる核生成の問題が予40

40

【0005】

GaNまたは $Ga_{1-x}In_xN$ を用いる素子においては、最も望ましいといわれている基板は、大面積GaN単結晶ウェハである。バルクGaN結晶を成長させる幾つかの方法が提示されている。この可能性は最近2、3年で次第に有望となってきたが、短期間でGaNの大きなバルク結晶を作製することは商業的に見合うとは思われない。

【特許文献1】米国特許No.5,858,085号明細書

【特許文献2】米国特許No.5,972,109号明細書

【特許文献3】米国特許No.6,045,612号明細書

【特許文献4】米国特許No.6,048,813号明細書

50

【特許文献5】米国特許No.6,063,185号明細書

【特許文献6】米国特許No.6,086,672号明細書

【特許文献7】米国特許No.6,296,956号明細書

【非特許文献1】G. A. Slack and T. McNelly, J. Cryst. Growth 34, 263 (1976)

【非特許文献2】G. A. Slack and T. McNelly, J. Cryst. Growth 42, 560 (1977)

【非特許文献3】"Estimation of maximum growth rate for aluminum nitride crystals by direct sublimation (直接昇華による窒化アルミニウム結晶の最大成長速度の評価)", J. Crystal Growth 125, 65 (1992)

【非特許文献4】A. S. Segal, S. Yu. Karpov, Yu. N. Makarov, E. N. Mokhov, A. D. Roenkov, M. G. Ramm, Yu. A. Vodakov, "On mechanisms of sublimation growth of AlN bulk Crystals (窒化アルミニウムバルク結晶の昇華成長の機構)", J. Crystal Growth 211, 68 (2000) 10

【非特許文献5】A. S. Bolgar, S. P. Gordienko, E. A. Ryklis, and V. V. Fesenko, "Khim. Fiz. Nitridov", P. 151-6(1968), Chem. Abstr. 71, 34003j(1969)

【非特許文献6】M. W. Chase et al. "JANAF Thermochemical Table (JANAF熱化学表)", Third Edition(1985), J. Phys. Chem. Ref. Data 14, Supplement No. 1 (1985)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、窒化物ベース(例えば、GaN)の工業用の素子を製造するためには、AlN等の代替基板を提供することが望ましいと考える。昇華再凝縮技術は、SlackとMcNellyによりAlN結晶成長のために開発された(非特許文献1及び2参照)。この技術においては、多結晶原料物質がルツボの高温端部に配置される一方、他端部は、より低温状態に保持される。ルツボが温度勾配の中を通る間に、結晶が先端で核生成し成長する。この手法は、0.3 mm/時の比較的遅い結晶成長となるが、結晶成長チャンバは1 atm(100 kPa)の窒素で充填された状態に維持される。このような基板を商業的に見合うように製造するためには、成長速度を速くすることが望ましい。この分野における多くの研究者がこの可能性を追求してきた。 20

【0007】

しかしながら、この分野の多くの研究者は、Dryburghにより導出された成長速度式(非特許文献3参照)に基づいた取り組みを行っており、この式はAlNの成長速度を過大評価しているようであり、特に最大成長条件が化学量論組成による気相条件に近いことを示唆している。すなわち、Alの分圧がN<sub>2</sub>の分圧の2倍となるようにAl及びN<sub>2</sub>の分圧を調整すべきであるとしている。これは、例えば、Hunterによる特許文献1~7の重要な示唆である。加えて、この技術はN<sub>2</sub>の分圧を大気圧より小さく維持すべきであることを教示する。 30

【0008】

しかしながら、運悪く、このような化学量論組成による条件及び/または準大気圧条件の下でAlN結晶の成長速度を増すほとんどの試みはあまりうまくいかなかった。さらに、特許文献1~7で示唆するところの一気圧未満の窒素分圧では、成長速度を増すことも、エレクトロニクスグレードを得ることも不可能であると思われる。 40

【0009】

さらに別のAlNの研究がSegalらによりなされた(非特許文献4参照)。この研究は本発明の概念に続くものとして刊行されたが、非特許文献3の成長速度式が誤っていることを示唆する最初の所見を表した文献と思われる。しかしながら、Segalらは、Al蒸気が飛散してしまう開放的な結晶成長条件及び実験を教示している。不都合なことに、この方法では大面積のAlNを成長させることは困難と思われる。なぜなら、(i)成長の制御が困難(表面上で不均一であるため)であり、(ii)大量のAlが失われることになり、(iii)炉の他の部分に過剰なAlが存在するためにその高反応性による問題が生じ、そして(iv)材料と成長する結晶表面との間の大きな温度差( $\Delta T$ )を維持することが困難であるからである。 50

## 【0010】

従って、上記の欠点に鑑み、エレクトロニクスグレードのAIN基板に対する要望が存在する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

本発明の一態様は、バルク単結晶窒化アルミニウムを成長させる装置である。本装置は、成長チャンバを形成するハウジングを有し、このハウジングは、成長チャンバを選択的に排気したり脱気したりするために設けられたガス出口と、成長チャンバを加圧するために設けられたガス入口と、成長チャンバ内の結晶成長温度を温度計測によりモニタリングするために設けられた視認ポートとを具備する。成長チャンバ内に高周波(rf)コイルが設置され、成長チャンバ内に電磁場を誘起するように構成されている。高周波コイル内に石英管が同軸に設置されている。第1組のシールドは石英管内に同軸に設置され、約5~7個の同心状の熱分解窒化ホウ素(pBN)シリンダーを具備する。pBNシリンダーの各々の壁厚は約0.05インチ(0.13cm)より厚く、各シリンダーの縦方向の長さは、高周波コイルの長手方向の長さよりも長い。第2組のシールドは、2つの同心状の開放結合したタングステンシリンダーを具備し、各タングステンシリンダーの壁厚は約0.005インチ(0.013cm)より薄く、各タングステンシリンダーの長さは高周波コイルの長手方向の長さより短い。第2組のシールド内に同軸にプッシュ管が設置されている。プッシュ管は近接サイドと遠隔サイドとを具備し、遠隔サイドには中心孔をもつ金属バッフルの組を具備し、中心孔は結晶成長温度の温度計測によるモニタリングを行うために設けられる。近接サイドには別の金属バッフルの組を具備する。ルツボは、プッシュ管内に同軸に設置され、円すい状に成形された遠隔端部と近接端部とを具備する。ルツボは結晶成長の筐体を形成し、その近接端部は高純度多結晶窒化アルミニウム原料物質を包含し、その遠隔端部はバルク単結晶窒化アルミニウムの成長のために設けられている。プッシュ管は、ルツボとプッシュ管を縦軸に沿ってを滑動させるように組み込まれた押しロッド上に設置されている。第1組のシールド及び第2組のシールドは、ルツボの空洞内に約100°C/cmより大きな軸方向の熱勾配を生じさせるように構成されている。

10

20

## 【0012】

本発明の別の態様は、窒化アルミニウムのバルク単結晶を成長させる方法である。この方法は、上述の装置を用いて、成長チャンバを約0.01mbar(1Pa)以下の圧力に排気することにより浄化し、そして約1bar(100kPa)の圧力まで実質上純粋な窒素ガスで成長チャンバを再充填する。その後、成長チャンバは約0.01mbar(1Pa)以下の圧力まで排気された後、約95%の窒素と約5%の水素とを含むガスで加圧される。成長チャンバは第1温度まで加熱され、その熱はルツボの円すい上端の温度を約15分間に約1800°Cまで昇温させる。その後、成長チャンバは約95%の窒素と約5%の水素とを含むガスで約1.3bar(130kPa)まで加圧され、成長温度まで加熱される。その後、ルツボの遠隔端部は約5時間の間に約2200°Cまで昇温させられる。プッシュ管とルツボは、1時間あたり約0.6~0.9mmの速度で成長チャンバを軸方向に通過するように動かされ、単結晶の窒化アルミニウムが成長する。

30

## 【0013】

本発明のさらに別の態様は、窒化アルミニウムのバルク単結晶を成長させる方法である。この方法は、成長チャンバを排気し、約95%の窒素と約5%の水素とを含むガスで約1bar(100kPa)まで成長チャンバを加圧し、結晶成長筐体の近接端部に多結晶AIN原料物質を配置する。本方法はさらに、成長チャンバの高温領域に結晶成長筐体の遠隔端部を配置し、高温領域を約1800°Cまで昇温させ、成長チャンバ内の圧力を約1.3bar(130kPa)に維持し、高温領域を約2200°Cまで昇温させる。結晶成長筐体の遠隔端部は、1時間あたり約0.6~約0.9mmの速度で成長チャンバの低温領域へ向かって移動させられる。この場合、窒化アルミニウムの単結晶は結晶成長筐体の遠隔端部で成長する。

40

## 【0014】

50

本発明のさらに別の態様は、AINのバルク単結晶の製造方法である。この方法は、結晶成長筐体内にバルク結晶を形成できるAlとN<sub>2</sub>蒸気を入れ、結晶成長筐体内のN<sub>2</sub>分圧がAlに関する化学量論組成による圧力より高くなるように維持し、結晶成長筐体内の全蒸気圧を大気圧より高く維持し、結晶成長筐体内に少なくとも1つの核生成サイトを設ける。この方法はさらに、結晶成長筐体内の別の箇所と比べて核生成サイトを低温とし、その核生成サイトから単結晶AINを成長させられる条件下で蒸気を堆積させる。この態様の変形例では、バルク単結晶からウェハまたは円柱を切り出すことにより既成の基板を製造し、そのウェハまたは円柱上の表面をエピタキシャル層を受容するように準備し、その表面上にエピタキシャル層または完全な結晶塊を堆積させる。

【0015】

10

本発明はさらに、AINのバルク単結晶の製造システムを含む。このシステムは、AlとN<sub>2</sub>蒸気原料と、蒸気を収容するための結晶成長筐体と、この結晶成長筐体内の少なくとも1つの核生成サイトとを有する。結晶成長筐体は、N<sub>2</sub>を浸透通過させかつAlを実質的に浸透通過させないように構築された選択的障壁を具備する。加圧システムは、結晶成長筐体内のN<sub>2</sub>分圧がAlに対する化学量論組成による圧力より大きくなるように維持し、かつ結晶成長筐体内の全蒸気圧を大気圧より高く維持するべく構成されている。選択的加熱システムは、結晶成長筐体内の別の箇所と比べて核生成サイトを低温に維持するように構築される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

20

本発明は、窒化アルミニウム(AIN)基板を製造する方法及び装置であり、この基板は、GaNとの格子不整合が比較的小さく(ほぼ2.2%)、室温から1000°Cまでほぼ等しい熱膨張をもつ点で有利である。これらのAIN結晶はまた、GaNと同じウルツァイト型(2H)結晶構造をもち、名目上同じタイプの圧電極性をもつ点でも有利である。さらに、GaNとの化学的互換性が、SiCのそれより遙かに良好である。加えて、AIN基板は、より高いAl濃度を必要とするAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N素子用に(例えば、高温、高電力、放射線硬化、及び紫外波長用途において)有利と考えられる。

【0017】

GaN層及びAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N層のエピタキシャル成長に基づいて光エレクトロニクス素子及びエレクトロニクス素子を出現させることは、このような改良された基板による重要な利点となり得る。特に青紫色の発光ダイオード(LED)及びレーザダイオード(LD)の予想される市場規模、並びに入手可能な基板(サファイア及びSiC)に基づく素子の現在の開発状況からすると、現在入手得可能なそれらを競合する代替基板としてAINには大きな可能性がある。さらに、高品質のAIN単結晶基板の可用性は、他の用途における新たな可能性を開ける。

30

【0018】

本発明の一態様は、従来技術の教示に反して、比較的速い成長速度で高い結晶品質のAIN単結晶を製造するためには大気圧より高い圧力を利用することが有利であるという認識である。本発明は、AIN原料物質と成長する結晶表面の間の温度差と、原料物質と成長する結晶表面の間の距離と、N<sub>2</sub>とAlの部分蒸気圧の比とを制御することを含む。本発明は、成長する結晶と蒸気との界面における反応速度を増すことにより結晶を比較的高速で成長させるために、化学量論組成による圧力を超えるように窒素の圧力を高くする。成長速度の増加は、原料物質から成長する結晶へのAlの拡散(すなわち、N<sub>2</sub>ガスを通してAl種が拡散することを必要とするものの負の影響)が速度限界段階となるまでN<sub>2</sub>分圧が増すと共に持続した。本発明はまた、結晶成長のための適切な窒素圧力を確立するための技術を含む。これについては後に詳述する。さらに、このような比較的高い圧力の窒素を利用することは、成長ルツボ内のアルミニウムの分圧を低減するという付加的利点もある。これはおそらく、ルツボの寿命を延ばし、炉の残りの部分における老朽化を軽減することにつながる。なぜなら、偶発的にルツボから飛散するAl蒸気による腐食を低減するからである。

40

50

## 【0019】

本発明はさらに、昇華及び再凝縮/核生成のために、比較的急な温度分布すなわち比較的短い軸方向距離に沿った比較的大きな温度勾配を設けることができる装置（結晶成長筐体すなわちルツボを含む）を具備する。ルツボは、内部の大気圧より高い圧力において動作するよう構成される。動作中、結晶は、核生成サイト（例えば、ルツボの先端部）において核生成し、そしてルツボが温度勾配に沿って移動すると共に比較的速い速度で成長する。ここで、「軸方向」とは、本発明の装置に関する方向を意味し、実質的に図2に示した押しロッド17に平行である。さらに、「核生成サイト」とは、種子結晶のある結晶成長または種子結晶のない結晶成長のいずれかの行われる場所をいう。

## 【0020】

装置及び方法の動作を詳細に記載する前に、本発明の開発及び理論を説明する。1998年代初め頃、発明者らは $N_2$ 及びAlを成長するAlN結晶に組み込むモデルを開発した。このモデルの特異な態様は、後に詳細に説明する。 $N_2$ 分子は成長する結晶へ組み込むことが比較的難しく、このことがこの分子の凝縮係数を小さくしていることが判明した。このことから、結晶がAl及び $N_2$ の混合蒸気と平衡状態にあるとき $N_2$ 分子がAlN表面と衝突する速度（すなわち、 $N_2$ フラックス）は、結晶が真空中で同じ温度に加熱されたときその表面から $N_2$ が蒸発する速度（いわゆるラングミュア気化速度）よりもはるかに大きい。平衡圧力及び測定されたラングミュア気化速度のみを用いると、このモデルは、AlN結晶が大気圧の $N_2$ 中で成長できる最大速度を正確に予測することができた。さらに重要なことに、このモデルは、 $N_2$ 組み込みの表面動力学のみにより限定された場合の昇華再凝縮成長において、200 bar (20 MPa)程度の高圧まで結晶成長速度が $N_2$ 圧力に直接比例することを示した。この結果は、ほとんどの結晶成長系において、成長する結晶表面上方の混合ガスが成長する結晶と同じ化学量論組成をもつときに表面における動学的に限定された成長速度が最大となるということと全く異なる。我々は、ラングミュア気化速度が、（拡散を無視したとしても）大気圧で予測されたAlN結晶成長速度のほぼ1000倍であることも見出した。化学量論的組成の混合ガスとすることによりラングミュア気化速度に相当する成長速度が得られるはずであることが一般的に予想される。しかしながら、 $N_2$ 分子が、成長する結晶中へ組み込まれるN原子へと分解することが困難であるが故に、AlN結晶成長系は非常に異なっている。

## 【0021】

特定の理論にとらわれることは望まないが、本発明の教示によれば、この結果は、定常状態の結晶成長中に、成長する種子結晶の再凝縮速度が多結晶AlN開始物質からの気化速度に一致することを認識することにより理解できる。AlN開始物質は、化学量論的組成で昇華して、Al及び $N_2$ 蒸気を生成する（他のガス種の濃度は成長速度に非常に低いので影響を与えないと考えられる）。従って、窒素圧力を外部から制御することにより、高温表面における気化と低温表面における再凝縮との間で定常状態が実現されるまで、Al分圧は上昇することがある。 $N_2$ の凝縮係数が小さいため、原料物質がAlNセラミックのときAlNについての平均的化学量論組成による圧力を超える窒素圧力において、温度の関数としての気化/再凝縮の速度は速くなる。

## 【0022】

比較的低い $N_2$ 圧力においては、多結晶開始物質（図2の符号11）と種子結晶（図1の符号7）の間の現実的な温度差によって、この効果は比較的遅い成長速度となる。これは、SiCの場合のように双方の元素が近似した単一の熱適応係数をもつときの昇華/再凝縮による結晶成長とは非常に異なる状況である。

## 【0023】

不都合な点は、窒素圧力が所与のアルミニウム分圧における化学量論組成（化学量論組成では $P_{N_2} = (1/2)P_{Al}$ ）による分圧を超える場合、成長する結晶表面へのAlの質量移動が、窒素ガスよりも一般的に必要とされることである。従って、表面動力学からすると $N_2$ 圧力の増加と共に結晶成長速度の増加が予測されるとしても、あるポイントにおいて、成長速度は気相を通過するAl原子の拡散により限定されるようになる。我々の関連

10

20

30

40

50

する表面動力学の理解に基づくならば、非特許文献 1 及び 2 に記載されそして図 2 に示された成長の幾何学的条件においてこのクロスオーバーポイントは 1 気圧よりほんの僅かに大きいことが見出された。しかしながら、本発明の開発中、このクロスオーバーポイントは、AI 移動に必要な拡散長さ（従来は約 2 ~ 5 cm）にも依存することが判明した。本発明の実施例ではこの（軸方向）長さは、稼働ゾーン内の非常に急な熱分布を創出するよう特別に設定されているが、この長さを低減することにより、従来手法よりも成長速度を格段に速くできることが判った。

#### 【 0 0 2 4 】

図 1 に戻ると、予測される AIN 成長速度が  $N_2$  の圧力の関数として示されている。四角及び十字で表された 2 つの曲線は、対流がない AI の拡散（拡散長さがそれぞれ 2 . 5 cm と 1 c m）により制限されたと仮定した場合の成長速度を示す。一方、第 3 の曲線は窒素組み込みの表面動力学（気相拡散は無視）により制限されたと仮定した場合の成長速度を示す。このモデルは、AIN 原料物質が 2 3 0 0 ° C である一方、成長する結晶は 2 2 0 0 ° C に維持されていると仮定する。これらの計算は、気化表面の面積と成長する結晶の面積とが等しくかつ拡散の影響が無視できることも仮定している。この最後の仮定は、グラフの通り、十分に高い  $N_2$  圧力では成り立たなくなる。このクロスオーバーポイントは、一般的に実験系の幾何学的条件に依存する。

#### 【 0 0 2 5 】

本発明の実施例は、気化及び再凝縮プロセスのみにより生じる流れよりも大きな、原料（図 2 の符号 1 1）からのガスの正味の流れを成長する結晶（図 2 の符号 7）へ向けて与えることにより、上述の拡散による問題を少なくとも部分的には回避できることを明らかにした。これは、薄壁タングステンルツボ（図 2 の符号 9）を用いるときに実現可能である。そしてまた、この効果は、窒素ガスを透過させる他のルツボ材料によっても、または後述する図 3 ~ 5 について述べる開口部 2 0、2 1 等の他のタイプの選択的障壁によっても得ることが可能である。窒素は、採用する結晶成長温度（~ 2 3 0 0 ° C）において薄壁タングステン (W) ルツボを通過してかなり速い速度で拡散することができる。タングステン壁を通過する AI の拡散速度は遙かに遅い。従って、平衡条件下では、ルツボの内側の窒素の分圧がルツボの外側（図 2 のチャンバ 2 内）の分圧と等しくなる一方、ルツボの内側の全蒸気圧は AI 蒸気分圧のためにそれより高くなる。

#### 【 0 0 2 6 】

しかしながら、一旦結晶成長が開始され、AIN 原料が成長する結晶より高温に維持されたならば、ルツボの低温端部（成長する結晶 7 の位置 1 9）における窒素分圧は高温端部よりも高くなる傾向がある。一方、アルミニウム分圧についてはこの逆となる。ここで、ルツボ内側の全蒸気圧は、力学的平衡を維持するために全体的に実質上均一に維持される。（ここで「力学的平衡」とは、結晶成長チャンバの内側と外側の全蒸気圧が実質的に等しいことをいう。）従って、ルツボの低温端部 1 9 における窒素分圧は、（チャンバ 2 内の）ルツボの外側の窒素分圧を超える傾向がある一方、高温端部はこの逆の傾向となる。これ故に、窒素は低温端部においてルツボから外へ拡散し、高温端部においてルツボの中へ拡散する傾向があり、その結果、ルツボ内で AIN 原料から成長する結晶へ向かう混合ガスの正味の流れが実現される。

#### 【 0 0 2 7 】

この動作は新たに認識されたものであるが、その効果は、非特許文献 1 及び 2 に記載されたものと一致する。なぜなら、これらの文献で観察された名目上 0 . 3 mm / 時の結晶成長速度は、他の場合には実現し得ないものだからである。加えて、これらの文献では、用いられた C V D 用タングステンルツボ内にピンホールが形成されたとき、全ての AIN 蒸気が飛散することが観察されている。これは、前述の通りルツボ内側の全蒸気圧がルツボの外側の窒素分圧よりも高いために生じることを本願出願人は発見した。一旦ピンホールが開いたならば、ルツボ内側の混合ガス（AI 及び  $N_2$  を含む）はそのピンホールから押し出され始める。しかしながら、この場合、窒素ガスはルツボの壁を通過して外側からの拡散を継続する。なぜなら、窒素分圧はルツボの外側よりも内側が低いからである。よって、

10

20

30

40

50

ピンホールが混合ガスをルツボから排気し続けてもルツボ内側の圧力は外側よりも高く維持されることがある。このプロセスは典型的には、ルツボ内側のAl蒸気の実質上全てが排気されるまで持続する。

【0028】

付加的ガス流の別の源が、ルツボ壁によるAlの選択的吸収により生成される場合がある。

【0029】

従って、本発明の特定の実施例においては、ルツボの窒素圧力の制御/平衡化を容易に行うために、ルツボに1又は複数の開口部(例えば、符号20、21)を設けてもよい。これについては図3~5に関して後に詳述する。

10

【0030】

<成長速度モデル>

前述の通り、本発明の一態様は適用可能な表面動力学の認識による。Al及びNが成長するAINに組み込まれる速度は、一般的に2つの手法でモデル化されてきた。第1の手法では、窒素分子 $N_2$ が構造上の障壁のためにAl原子に比べて比較的小さい凝縮係数をもつと仮定する。第2の手法では、 $N_2$ 分子がAIN表面上に物理吸着すると仮定する。その後、これらの $N_2$ 分子は、AIN結晶中に組み込まれることが可能なN原子の生成を動力的に妨げられると仮定する。我々は、双方の手法をモデル化し、そして双方のモデルで同じ結果を導出した。

【0031】

20

アルミニウムの表面濃度 $[Al]$ の変化速度は、次の通り与えられる。

【0032】

【数2】

$$\frac{d[Al]}{dt} = \beta_{Al} P_{Al} - C_{Al}[Al] - B \left( [Al] - \frac{K_s}{[N]} \right)$$

【0033】

同様に、窒素原子の表面濃度 $[N]$ の変化速度は、次の通り与えられる。

【0034】

30

【数3】

$$\frac{d[N]}{dt} = 2\gamma\beta_{N_2} P_{N_2} - C_N [N]^2 - B \left( [Al] - \frac{K_s}{[N]} \right)$$

【0035】

これらの式においては、第1項が蒸気からの分子の追加量を表す。Al原子は全て吸着するが、 $N_2$ 分子は $\gamma$ の比率だけ表面上に凝縮する。 $\gamma$ の項は修正Hertz-Knudsen因子を表し、これは $i$ 番目の種の質量を温度で割った数の平方根に比例する( $i$ はAlまたは $N_2$ を表す)。このモデルにおける凝縮係数には添え字を付けない。これは、 $N_2$ 分子にのみ適用することを仮定しているからである。

40

【0036】

上記の式において、第2項は蒸気中への分子の気化を表す。 $C_i$ の項は $i$ 番目の種の気化速度を記述するために導入されたパラメータである。 $N_2$ 分子の気化は表面上の $[N]$ 濃度の二乗で進行する。最後の項は、Al及びN原子の結晶中への組み込み(すなわち溶解)を表しており、 $B$ は導入された別のパラメータである。 $[Al]$ と $[N]$ が次式に従うように表面上で平衡濃度を維持すると仮定する。

【0037】

【数 4】

$$[Al] \cdot [N] = K_s$$

【0038】

上式で $K_s$ は平衡定数である。我々はさらに、表面上のN原子及びAl原子が非常に速やかに平衡状態になることを仮定している。これは、Bが非常に大きいという仮定を設けることによりモデル化できる。このことは、ほぼ正確に式(3)に従う[Al]濃度及び[N]濃度を制約する傾向がある。平衡状態からの逸脱は、一旦平衡状態が得られたならば[Al]及び[N]の時間微分がゼロとなるように十分な大きさとなる傾向がある。Bの実際の値は、これらの状況下では通常無関係である。

10

【0039】

これらの速度式から、AlN結晶の表面上に出入りする正味の $F_{AlN}$ フラックスを記述する比較的単純な次の3乗式が導出される。

【0040】

【数 5】

$$\left( \frac{E_L^3 P_{N_2}}{4\beta_{Al}^2 P_s^3} - F_{AlN} \right) \cdot (\beta_{Al} P_{Al} - F_{AlN})^2 = E_L^3$$

【0041】

重要な点は、この3乗式に現れるパラメータが、ラングミュア気化速度 $E_L$ 及び化学量論組成による窒素圧力 $P_s$ のみであることである。Bの限界が非常に大きい場合に、任意の窒素及びアルミニウムの分圧において正味のフラックスを決定するために式(1)及び式(2)に現れる5つの自由パラメータのうちたった2つのパラメータのみが式(4)では必要であることは極めて驚くべきことである。先に指摘したようにラングミュア気化速度には本質的な不確かさがあるが、これらのパラメータは双方とも実験的に決定された。

20

【0042】

従って、これらの式は、化学量論組成による圧力を超えて窒素圧力を高めることの有用性をサポートしている。この事実は、前述の従来技術の教示とは相反するものである。の値が $10^{-5}$ の桁と小さい値に制限される場合、 $P_{N_2}$ の線形関数として $F_{AlN}$ を与えるこの表記を線形化することが可能である。成長速度は、次式により決定することができる。

30

【0043】

【数 6】

$$F_{AlN}(T_H) = -F_{AlN}(T_C)$$

【0044】

我々は、温度差 $T = T_H - T_C$ 及び窒素圧力に依存する、この成長速度のための単純な表記を決定した。これらは、それぞれ独立に制御可能である。拡散の効果を無視(それにより $N_2$ 及びAlの分圧が原料と種子の間の領域で一定となる)した場合、所定の $T$ と $N_2$ の圧力において、Al圧力は、式(5)が成立するように高温表面と低温表面における平衡なAl圧力の中間となるある値にそれ自体が調整しようとする傾向がある。この場合、次式の通りとなる。

40

【0045】

【数 7】

$$F_{AlN} = A_o(\Delta T, T_H) P_{N_2}$$

【0046】

$F_{AlN}$ の値は、 $T = 1000^\circ C$ における $T$ について線形である。我々は、 $2000^\circ C < T_H < 2500^\circ C$ の範囲の温度における実験的に決定された $E_L$ と $P_s$ の値につ

50

いて窒素ガス0～200 barの範囲で $P_{N_2}$ に関する $F_{AlN}$ の線形依存性が有効であることを見出した。我々は、ラングミュア気化速度(259 mm/時)及び非特許文献6のJANAF表により決定された平衡状態の化学量論組成による窒素圧力、 $P_s(2300^\circ C) = 0.13$  barにおいて非特許文献5のデータを用いて、次のように決定した。

【0047】

【数8】

$$A_o(\Delta T = 50^\circ C, T_H = 2300^\circ C) = 0.156 \text{ mm} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$$

【0048】

この平衡圧力は、再気化がなくかつ $P_{Al} = 2 P_{N_2} = P_s$ で全ての窒素とアルミニウムが表面に吸着した場合、図1に示すように18.9 mm/時の有効成長速度を導出することとなる。これらの計算は、気化している表面の面積と成長結晶の面積とが等しくかつ拡散の影響を無視できると仮定している。この最後の仮定はかなり重要であり、図1に示すように、十分に高い窒素圧力においては成り立たなくなる。

10

【0049】

非特許文献1及び2において、 $N_2$ が0.95 barで $H_2$ が0.05 bar、 $T_H = 2300^\circ C$ 及び $T_C \sim 2200^\circ C$ で観察された成長速度は0.3 mm/時であった。これは、理論的に決定された成長速度0.32 mm/時と対比されるべきである。これは、ラングミュア気化速度についての実験データ及び非特許文献1及び2で計測された成長速度における不確かさがあるとしても驚く程一致している。この理論が創出された過程において調整可能なパラメータはないことに注目されたい。この理論は、実験的に決定された平衡圧力と計測されたラングミュア気化速度にのみ依存する。さらに、気化するAIN原料物質よりも成長結晶表面が小さいルツボ中で実験が行われたことに注目されたい。このことは、観測される成長速度を増大させる傾向がある。さらに、これらの式は、原料温度が2300°C、 $T$ が50°Cにおける化学量論組成による窒素圧力(0.13 bar)において理論的成長速度を0.020 mm/時と予測することに注目すべきである。

20

【0050】

<結晶成長炉>

図2に戻って、本発明の装置(例えば、炉)を説明する。図示の通り、この炉は、高周波コイル等の加熱源6を具備し、高周波コイルは成長チャンバ2内部に電磁(EM)場を誘導する。この電磁場は、コイルの内側に同心状に配置された金属サセプタ(プッシュ管)3とカプリングし、それに対してジュール熱による熱を発生させる。(有用な実施例ではサセプタ/管3は円筒形、すなわち円形の軸断面をもつが、「管」または「管状」という用語には非円形の軸断面をもつ管も含む)。シールド要素及びコイルに対するプッシュ管の相対的な位置及び大きさは、サセプタ3の壁に沿ってすなわち軸方向に熱勾配を生成する。ルツボ9は、プッシュ管3内に同心状に設置され、ルツボの近接端部には高純度の原料物質(多結晶AIN)11が配置され、ルツボの遠隔端部(例えば、先端部19)には成長するAIN結晶7が配置される。

30

【0051】

ルツボ9は、タングステン若しくはレニウムまたは窒化タンタル等の材料から作製でき、上述の通りの壁を具備し、それらの壁はそれらを通過する窒素及びアルミニウムの各々の拡散を選択的に許容しかつ妨げる障壁を形成するために十分薄いものである。別の例として、ルツボに開口部を設けた構成としてもよい。これらの開口部は後述するように類似の選択性を発揮するように形成される。

40

【0052】

金属バッフル13、4は、ルツボの軸に沿った温度勾配の制御を補助するために近接端部(例えば、底部)及び遠隔端部(例えば、頭部)にそれぞれ設置される。所望する温度勾配を得るために近接端部に対して遠隔端部から幾つかのバッフルを選択的に取り除いてもよい。バッフルの頭部側の組には、汎用的温度計1を用いてルツボの頭部における温度

50

計測を容易にするために中心孔を設けてもよい。動作条件が圧力と、温度と、勾配に対するルツボの移動速度とに関して適切ならば、ルツボ 9 の遠隔端部（先端部 19）に単結晶塊 7 が形成される。

#### 【0053】

本発明の一態様では、プッシュ管 3 の壁に沿った適切な熱勾配を設定可能とするシールド要素をシステム内に設置する。図示のように、2つの異なるシールド要素がプッシュ管の周囲に存在する。第1の組は2つの同心状に開放結合したタングステンシリンダー 8 であり、所望する実施例では各々が約 0.005 インチ (0.13 mm) の厚さをもつ。当業者であれば、モリブデンまたはレニウム等の他の高融点金属をタングステンに置き換えてもよい。「開放結合」とは、シリンダー 8 が開口した縦の継ぎ目を具備する（すなわち、このシリンダーは 360° の全角度には延在していない）ことをいう。これにより、シリンダー周囲に連続的な電気経路がない。これにより、シリンダーが高周波電磁場とカプリングすることを防止し、かつシリンダーが過熱されること及び/またはルツボを加熱するための電力を吸収することを防止する。開放結合とその厚さは、金属部分と 450 MHz の電磁場との間のカプリングを最小とるように選択される。加えて、シリンダー 8 は、高周波コイル 6 より軸方向に短く、コイル 6 の中心に名目上配置される（例えば、コイル 6 と同心状であってその（軸方向）両端部から等距離にある）ことにより、シリンダー（シールド要素）8 に対する局所的で非軸対称な高温スポットを誘起することを避ける。

10

#### 【0054】

シールド要素の第2の組 10 は、望ましくは、複数の熱分解窒化ホウ素 (pBN) シリンダー（例えば、特定の実施例ではおよそ 5 個～7 個のシリンダー）を具備し、好適例では、少なくとも 0.050 インチ (1.3 mm) の厚さであり、高周波コイル 6 より数 cm 長い。pBN シールド要素 10 の目的は、作業領域内で所望の温度を得るためにプッシュ管 3 を熱的に絶縁することであるのに対し、金属製シールド要素 8 の役割は 2 要素からなっている。シールド要素 8 は、高温領域の中心温度がコイル端部よりも遙かに高温となるように熱反射器として働く。加えて、pBN シールド要素 10 の連続的な昇華により生成されるホウ素を捕捉しないようにプッシュ管 3 を保護する。（ホウ素は、ホウ素濃度がある一定値を超える場合に本発明に用いられる成長温度においてタングステンと共融点をもつ。一旦ホウ素がその値を超えてプッシュ管に捕捉されたならば、プッシュ管の表皮上に液相を形成する傾向がありそれにより不具合を生じる。）上記のシールド構成は、ルツボ 9 の先端部 19 が金属製シールド要素 8 を超えて移動するにつれてルツボ 9 に対して急峻な熱勾配（例えば、100°C/cm より大）を生じさせるのに有利である。前述のように、この比較的大きな勾配は、速い成長速度を容易に得るためのものである。また同様に、コイル 6 を本システムの金属製要素から絶縁しそれらとのアークを防止する等のために、シールド要素 8、10 が、石英管または他の適切な材料から作製された誘電体管 5 内に囲包されてもよい。

20

30

#### 【0055】

図示のように、この炉は、プッシュ管 3 内のルツボ 9 を支持して係合するためにプッシュ管 3 内に設置されたルツボ台座 12 を具備する。プッシュ管 3 自体はプッシュ管台座 14 により支持され、そしてこれは押しロッド 17 により係合されることにより軸方向に移動できる。シールド台座 15、pBN シールド 10 を支持するべく係合し、そしてガス出口 16 及びガス入口 18 は、それぞれ排気/脱気及び加圧をすることができる。

40

#### 【0056】

本発明の別の実施例では、破線で示すように、本発明の装置が制御装置 24 を具備してもよい。例えば 1 または複数のコンピュータまたはマイクロプロセッサ及び適宜の命令セット（例えばソフトウェア）であり、これらはアクチュエータ等に接続され、炉の操作の全体または一部を自動化するに十分なものである。例えば、図示のように、制御装置 24 を、ヒータ 6 及び温度計 1 へ信号伝送可能に接続してもよく、この制御装置により種々の温度勾配ルーチンの実行に応じて所望する温度に成長チャンバ 2 を維持することができる汎用的な閉鎖系を形成することができる。同様に制御装置 24 は、成長チャンバ 2 の排気

50

及び脱気を自動的に実行するために汎用的な真空ポンプ 28、及びガス出口 16 に設けられた電子制御作動バルブ 30 へ接続されてもよい。制御装置 24 はさらに、成長チャンバの加圧を実行するためにガス入口 18 に設けたバルブ 32 へ接続されてもよい。一方、制御装置はまた、押しロッド 17 の動作を自動的に制御するためにアクチュエータ 34 接続される。当業者であれば、ガス圧力及び押しロッド位置を制御するために閉鎖系のフィードバックを行うために、制御装置 24 が成長チャンバ 2 内に設置された汎用的な圧力センサ及び位置センサ（図示せず）へ接続されてもよいことは自明であろう。

#### 【0057】

さらに別の実施例においては、ルツボ 9 が 1 または複数の開口部 20 または 21 を具備してもよい。それにより、ルツボ内側の窒素分圧をルツボ外側の窒素 ( $N_2$ ) 圧力により制御する一方、ルツボ 9 から飛散する Al 蒸気の量を最小とすることができる。この目的は、例えば非特許文献 1 等で用いられたような、比較的薄壁のタングステン (W) ルツボを通して窒素が拡散できることにより実現可能である。このようなタングステンルツボは、Al がルツボから飛散する唯一の経路がこの壁を通しての拡散によるものとなるように溶接密閉されている。 $N_2$  は、Al よりも遙かに速やかにタングステンを通して拡散可能であるので、この手段は効果的である。この場合、ルツボの壁は、内側の  $N_2$  が外側の  $N_2$  と合理的な時間内に平衡状態となるように比較的薄く維持する必要がある。もしそうでなければ、平衡状態となるために必要な時間（すなわち、比較的厚い壁のルツボを通しての場合）により制限される。しかしながら、不利な点としては、比較的薄い壁のタングステンルツボは、寿命が短すぎて比較的大きな結晶を成長させられない傾向がある。この薄壁の手段における他の欠点としては、電子ビーム溶接に先立ってルツボを排気する必要があること、そしてそのような排気が非常にコスト高なことである。

#### 【0058】

従って、本発明の実施例では、窒素を平衡化させる一方、Al 蒸気の飛散を最小とするために力学的手段を設けている。図 3 ~ 図 4 を再び参照すると、2 つの部品からなるルツボ 9' で用いられる 1 つの手段が示されており、それは、先端部 27 に螺合するベース部 25 を具備する。この手段は、加熱工程 40、44（後述）の間窒素を流すことができるルツボ 9' 内の孔 20 を（例えば、穴あけ器により）設けるが、一旦ルツボ内の全圧がルツボ外側の全圧と等しくなったならばこの孔を通して Al 蒸気の拡散が最小となるように十分小さいものとする。図 4 に最もよく示されるように、このことは、特定の実施例においてはルツボ 9' の近接端部 25 内に直径 25 mil (0.63 mm) の孔 20 を穿設することにより実現され、（例えば、遠隔端部 27 等の別の場所に設けることもできるが）、そして直径 20 mil (0.50 mm) のワイヤ 23 を用いてその孔を詰める。この組み込みにより、名目上 0.13 mm の隙間（図 4 参照）ができるが、これにより、成長に先立ってかつ成長中に窒素圧力が十分に平衡状態となることができる。さらにこの隙間は、Al 拡散を実質的に防止するために、この隙間を通した Al の拡散が許容できる程度に少量であるように十分に小さくするか、あるいは、成長中に効果的に詰まった状態となるように非常に小さくする。当業者であれば、このルツボ 9' が孔 20 及びワイヤ 23 を設けても設けなくても使用できることは自明であろう。

#### 【0059】

図 5 を再び参照すると、上述のように、別の手段として、2 つの部品からなるルツボ 9'' を設けることにより水平シール（開口部）21 を形成する。このルツボ 9'' は、原料物質 11 を収容する近接端部 25' と、結晶 7 を収容する遠隔端部 27' とを具備する。水平シール 21 を形成する 2 つの端部の当接面は、十分に滑らかに作製されることにより、ルツボの内側と外側の圧力が平衡状態ならば水平シールを通したガスの拡散がほとんどないようにする。しかしながら、圧力が実質的に等しくないならば、水平シール 21 は、ルツボの内側または外側のいずれかからのガスの流れを許容する（すなわち、阻止できない）。図示のように、水平シール 21 は、AlN の堆積が生じないルツボの実質上中央領域に設けられる。例えば、結晶成長中のルツボ 9' の最も高温領域に水平シールを設ける。この水平シールの設置は、AlN 成長が水平シール 21 を開放してしまうことを防止するのに有

10

20

30

40

50

効であり、それによりこれを通してAl蒸気拡散が許容できない程大きくなることを防止する。

【0060】

本発明の原理及び装置を述べてきたが、上述の本システムを用いた操作方法すなわち実際の成長プロセスを、表1に従って説明する。

【0061】

【表1】

30	チャンバを排気する	
32	チャンバを窒素ガスで再充填する	10
34	工程30、32を繰り返す	
36	窒素95～100%、水素0～5%のガスでチャンバを100kPaに加圧する	
38	ルツボを管内に配置し、先端部19をシールド8の近接端部の高温領域に置く	
40	ルツボ先端部を約1800°Cまで昇温する	
42	所定の超大気圧にガスを維持する	
44	成長温度まで昇温する	
46	工程44で、工程42の圧力に維持するよう圧力を連続的に調整する	
48	成長温度に達したならば、押しロッドを作動してルツボ先端部をチャンバ2の遠隔端部の方へ移動させる	20
50	工程48で一定圧力に維持する	
52	押しロッド17の移動を停止させる	
54	炉を室温へ下げる	

【0062】

結晶成長は、先ず、工程30において成長チャンバ2を排気する。例えば、真空ポンプを用いて0.01mbar(1Pa)の桁の圧力とする。その後、工程32において、成長チャンバ2は窒素ガスで再充填される。この工程は、好適には工程34で数回繰り返されることにより酸素と水分の混入を最小とする。その後、成長チャンバは、工程36で窒素ガスにより約1bar(100kPa)に加圧され、これには好適には少量の水素を混合される。例えば、約95～100%の $N_2$ と、0～5%の $H_2$ を含むガスが有用である。実施例では、その比率のプレミックスガスが市販されているという理由で約3%の $H_2$ と97%の $N_2$ を用いている。多結晶AlN原料物質11は、工程37でルツボ9の近接端部に配置される。その後、ルツボ9は、排気されかつ密閉されるか、または上述の開口部20、21を設けられる。そして工程38でルツボは、先端部19が炉の高温領域に(すなわち、名目上シールド8の近接端部内に)位置するようにプッシュ管3内に同心状に設置される。そして、工程40において温度を上昇させ、ルツボの先端部を約1800°Cとする。特定の実施例では、約15分でこの温度まで上昇させる。この温度上昇の終了時に、工程42においてガス圧力が所定の超大気圧に設定されかつ維持され、そして工程44において、例えば5時間で最終的な結晶成長温度に上昇させる。この温度上昇行程44において、工程46において圧力は連続的に調整される。例えば通気バルブ(図示せず)を用いて一定の圧力値に維持するようにする。この温度上昇行程44の目的は、原料物質11内に尚残る酸素の部分をルツボから外へ(例えば、ルツボ壁を通して)拡散させることにより原料物質11の純度を高めることである。この拡散は、原料物質中の酸素の存在により生成されるアルミニウムサブオキサイド( $Al_2O$ 、 $AlO$ 等)の蒸気圧が、同じ温度におけるAlN上方のAlの蒸気圧よりも高いために生じることが知られている。

【0063】

成長温度に到達したならば、工程48において押しロッドを作動することにより、ルツボの先端部19を成長チャンバ2の遠隔端部の方へ、そして温度勾配に沿って移動させる

10

20

30

40

50

。上述のように、ルツボ先端部 19 は、成長開始時の当初はプッシュ管（サセプタ）3 の最高温度領域に配置される。プッシュ管が上方へ（すなわち炉 2 の遠隔端部の方へ）移動すると、先端部 19 は原料物質 11 よりも低温とされ、このことは、原料物質 11 からルツボの低温先端部 19 への効果的な質量移動を促進する。（図示しかつ説明した通り、プッシュ管 3 は、その中に設置されたルツボ 9 も含めて、押しロッド 17 の作動により軸方向に移動する。しかしながら、別の例として押しロッド 17 は、本発明の主旨及び範囲から逸脱することなく、プッシュ管 3 に対して軸方向にルツボ 9 を動かすように構築してもよい。）

#### 【0064】

成長プロセス中、その圧力は一定の予め設定された値に維持される。この圧力の最も適切な値は、通常、原料物質 11 と成長する結晶 7 の（最近接）表面との間の軸方向距離と、ルツボ壁または穿設された孔を通る窒素の拡散または流れの速度とに依存する。昇華する原料の表面と成長する結晶の表面との間の距離の変動を補償するために、結晶成長中、比較的狭い範囲でガス圧力を積極的に調整することも適切である。

#### 【0065】

特定の実施例では、原料 11 と結晶表面 7 との距離が約 2 cm でありかつ CVD W (Chemical Vapor Deposited Tungsten) または粉末冶金 W のルツボのいずれかを持ちいて、0.9 mm / 時の成長速度を呈するために 18 psi (0.12 MPa) の圧力値が用いられた。（粉末冶金 W ルツボは、米国特許出願 No. 10/251106 "Powder Metallurgy Tungsten Crucible for AlN Crystal Growth: 窒化アルミニウム結晶成長のための粉末冶金タングステンルツボ" に記載されてものと同様である）。成長する結晶表面の面積が原料物質の表面積と異なる場合、原料から成長する結晶表面までの距離は、成長が進むにつれて変動する。そして、成長速度（すなわち温度勾配に沿ったルツボの軸方向移動速度）はこの変動を考慮して調整する必要がある。しかしながら、通常、原料物質表面積と成長結晶表面積とは、名目上一定かつほぼ同じ大きさに維持されることにより、原料物質表面と成長結晶表面との距離は、成長のほぼ全期間に亘ってほぼ一定のままである。

#### 【0066】

最後に、工程 52 において移動は停止され、工程 54 において系を室温とするために冷却勾配が開始される。100 kPa ~ 150 kPa (1 atm ~ 1.5 atm) の範囲の圧力を用いると、0.6 ~ 0.9 mm / 時の範囲の軸方向の押し速度で単結晶塊が成長した。原料物質と成長結晶表面と間の距離を調整することにより、そして、温度勾配を調整することにより、他の有用な成長条件を得ることができる。故に、当業者であれば、50 kPa ~ 1 MPa (0.5 atm ~ 10 atm) の全成長チャンバ圧力及び 0.5 ~ 3 mm / 時の軸方向の押し速度 / 成長速度で、本発明の種々の実施例を有効に利用できるであろう。

#### 【0067】

有利な点は、本発明の実施例が、Al 分圧とは独立に N<sub>2</sub> 分圧を制御できる一方、成長ルツボから問題となる量の Al が飛散することを実質的に防ぐ AlN 結晶成長システムを提供する点である。従って、これらの実施例は、化学量論組成よりも高い窒素分圧を用いること、及び超大気圧レベル（すなわち、1 気圧より高い圧力）の全蒸気圧を用いることを教示しかつ容易に行うものである。

#### 【0068】

前述の説明は AlN 結晶成長に関するが、当業者であれば、前述の説明の種々の態様が ZnO、LiGaO<sub>2</sub>、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、または Si 等の他の結晶基板を作成するために用いることができることは自明であろう。

#### 【0069】

AlN のバルク単結晶の成長が本明細書で基本的に説明された。これは通常「昇華」技術と称されるものにより行われ、AlN の結晶固体または他の AlN、Al 若しくは N を含む固体若しくは液体が選択的に昇華するとき、原料蒸気の少なくとも一部が生成される。しかしながら、本明細書でも開示したように、原料蒸気は、「高温化学蒸着」と称される原料ガスの注入または同様の技術により全体または一部を得ることができる。さらに、他の用語は

、本発明によるバルクAIN単結晶を成長させるために用いられるこれらの及び他の技術を説明するために時々用いられている。従って、「堆積させる」、「蒸気種を堆積させる」等の用語は、本発明に従って結晶を成長させることができる技術を一般的に包含するように本明細書で時々用いられる。

【0070】

さらに、前述の実施例を用いて作製されたAIN塊は、既成の基板を製造するために用いることができ、バルク単結晶からウェハまたは円柱を切り出し、エピタキシャル層を受容するための既知の方法でウェハまたは円柱の表面を準備し、そして汎用的な堆積技術を用いて表面上にエピタキシャル層を堆積する。

【0071】

当業者であれば、本発明の種々の実施例が結晶成長を促進するために種子結晶を利用するものとして説明されたが、本明細書の教示は、本発明の範囲及び主旨を逸脱することなく種子を用いない結晶成長にも用いることができることは自明であろう。

【0072】

前述の本発明の種々の態様の変形は単に例示である。図示の実施例に対する他の変形が当業者に容易であることは自明であろう。これらの全ての変形及び修飾は、特許請求の範囲により規定される本発明の範囲及び主旨の範囲内に含まれるとみなされる。

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図1】本発明の態様により決定された、窒素圧力の関数として示した結晶成長速度のグラフである。

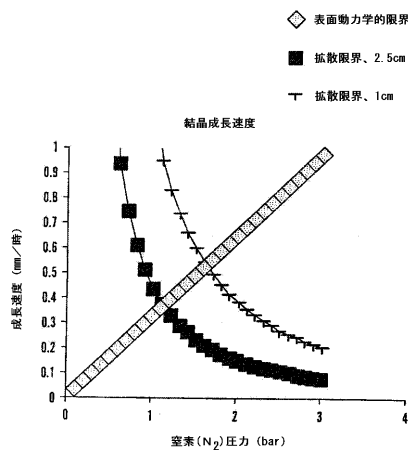
【図2】本発明の装置の実施例の概略的な縦断面図である。

【図3】図2の装置に好適な本発明の一部の代替実施例の概略的な縦断面図である。

【図4】図3に示した部分的実施例の拡大された概略的な縦断面図である。

【図5】図3に示した本発明の一部の別の実施例の概略的な縦断面図である。

【図1】



【図2】

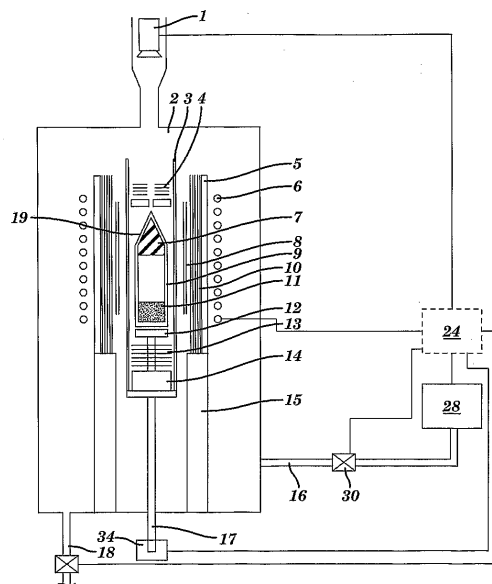


FIG. 2

【 図 3 】

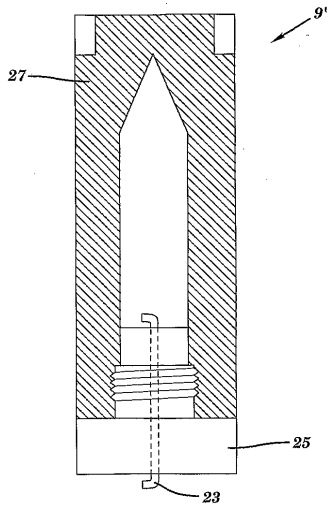


FIG. 3

【 図 4 】

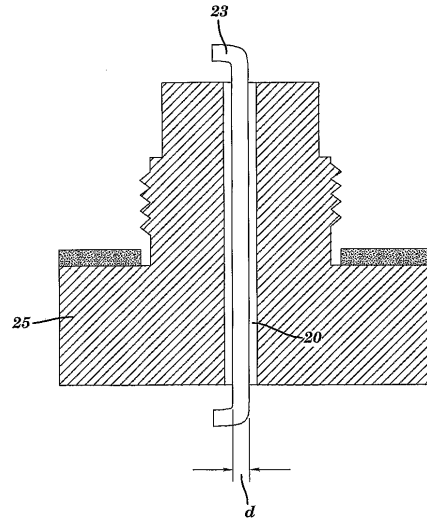


FIG. 4

【 図 5 】

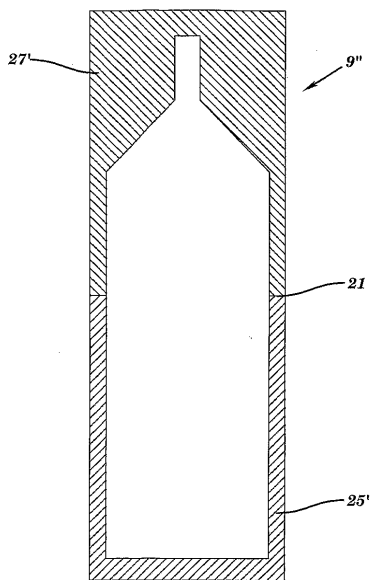


FIG. 5

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US03/14579		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>				
IPC(7) : C30B 25/00; C30B 35/00 US CL : 117/84, 88, 92, 99, 200, 204 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 117/84, 88, 92, 99, 200, 204				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EAST				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	US 6,086,672 A (HUNTER) 11 July 2000 (11.07.2000), document.	1-34		
A	US 6,045,612 A (HUNTER) 04 April 2000 (04.04.2000), entire document.	1-34		
A	US 6,296,956 B1 (HUNTER) 02 October 2001 (02.10.2001), entire document.	1-34		
A	US 5,858,086 (HUNTER) 12 January 1999 (12.01.1999), entire document.	1-34		
A	US 5,972,109 A (HUNTER) 26 October 1999 (26.10.1999), entire document.	1-34		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents: <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;">               "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                "E" earlier application or patent 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             </td> <td style="width: 50%;">               "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                "&amp;" document member of the same patent family             </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent 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 03 May 2004 (03.05.2004)		Date of mailing of the international search report 12 JUL 2004		
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1430 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer Felisa Hiteshew Jean P. Proulx Paralegal S.J. Telephone No. (571)272-1463		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US03/14579

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)**

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

1.  Claim Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.  Claim 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.  Claim Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)**

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

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 additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ロージョー、ジェイ、カルロス

アメリカ合衆国、1 2 1 1 0 ニューヨーク州、サウンド・ビーチ、ウォータービュー 3 2

Fターム(参考) 4G077 AA02 BE13 DA18 EA02 EA04 EA06 EA08 EG15 EG24 EG25  
EG28 HA02 SA01 SA07 SA08 SA11