

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4780720号
(P4780720)

(45) 発行日 平成23年9月28日(2011.9.28)

(24) 登録日 平成23年7月15日(2011.7.15)

(51) Int.Cl. F I
C 3 O B 29/38 (2006.01) C 3 O B 29/38 C
C 3 O B 19/02 (2006.01) C 3 O B 19/02

請求項の数 5 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2006-535854 (P2006-535854)	(73) 特許権者	00004064
(86) (22) 出願日	平成17年9月5日(2005.9.5)		日本碍子株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/016672		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(87) 国際公開番号	W02006/030718	(74) 代理人	100097490
(87) 国際公開日	平成18年3月23日(2006.3.23)		弁理士 細田 益稔
審査請求日	平成20年5月20日(2008.5.20)	(74) 代理人	100097504
(31) 優先権主張番号	特願2004-269319 (P2004-269319)		弁理士 青木 純雄
(32) 優先日	平成16年9月16日(2004.9.16)	(72) 発明者	岩井 真
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
		(72) 発明者	今井 克宏
			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
		審査官	吉田 直裕

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 A I N単結晶の製造方法およびA I N単結晶

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくともガリウムとアルミニウムとナトリウムとを含む融液を窒素含有雰囲気中で加圧することによって、A I N単結晶を育成することを特徴とする、A I N単結晶の製造方法。

【請求項2】

G a N結晶が析出しない窒素分圧で前記A I N単結晶を育成することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記融液が、インジウム、リチウム、亜鉛およびビスマスからなる群より選ばれた一種以上の元素を更に含有することを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

850 以上、1200 以下の温度で前記A I N単結晶を育成することを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つの請求項に記載の方法。

【請求項5】

育成時の雰囲気中の窒素分圧が1気圧以上、50気圧以下であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一つの請求項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

本発明は、フラックス法によるAlN単結晶の製造方法およびAlN単結晶に関するものである。

【背景技術】

【0002】

窒化アルミニウムは、バンドギャップが6.2 eVと大きく、熱伝導率が高いため、紫外領域の発光素子(LED、LD)用や電子デバイス用の基板材料として優れており、単結晶ウエハ製造技術の開発が望まれている。これまで、昇華法、HVPE法によるAlN単結晶の製造技術が提案されている。また、フラックス法(溶液法)でのAlNの製造技術が、特開2003-119099、「Mat. Res. Bull.」Vol. 9 (1974) 331~336頁に開示されている。特開2003-119099では、遷移金属をフラックスとして使用している。「Mat. Res. Bull.」Vol. 9 (1974) 331~336頁では、Ca₃N₂とAlN粉末とからAlN単結晶を得ている。

10

【0003】

最近、Naを触媒に用いることによって、比較的低温・低圧で高品質のバルク状窒化ガリウム単結晶を合成できることが報告されている(特開2000-327495)。この原料はガリウムとアジ化ナトリウムである。

【0004】

また、「Phys. Stat. Sol.」Vol.188(2001)p415-419によれば、アジ化ナトリウムとガリウムとアルミニウムとを原料として750 から800 、および約100~110気圧(10~11MPa)の圧力でAlGa_{0.22}N_{0.78}固溶体単結晶(大きさ;300~500ミクロン、組成Al_{0.22}Ga_{0.78}N)の育成に成功している。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特開2003-119099、「Mat. Res. Bull.」Vol. 9 (1974) 331~336頁等の従来技術では、高品質(低欠陥密度)で大口径のAlN単結晶の育成には成功していない。「Phys. Stat. Sol.」Vol.188(2001)p415-419においては、Alを少量含むAlGa_{0.22}N_{0.78}固溶体単結晶の育成には成功しているが、AlN単結晶については記載がなく、示唆もない。

30

【0006】

本発明の課題は、AlN単結晶を育成する新しい方法を提供することである。

また、本発明の課題は、高品質のAlN単結晶を提供できるようにすることである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、少なくともガリウムとアルミニウムとナトリウムとを含むフラックスを含む融液を窒素含有雰囲気中で加圧することによって、AlN単結晶を育成することを特徴とする、AlN単結晶の製造方法に係るものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明者は、少なくともガリウムとアルミニウムとナトリウムと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、GaN結晶を析出させることなく、AlN単結晶を育成することに成功し、本発明に到達した。

40

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明においては、ガリウムとアルミニウムとナトリウムとを含む融液を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。このことは、ガリウムのみに限定されるものではなく、例えば、インジウム(In)、リチウム(Li)、亜鉛(Zn)、ビスマス(Bi)なども同様の効果があることを見いだした。

【0010】

50

種結晶としては、AlN単結晶からなる基板や、下地基板上にAlN単結晶薄膜を形成したAlNテンプレートが好ましい。この下地基板としては、サファイア基板やGaAs基板、GaAlAs基板、GaP基板、InP基板、シリコン基板、SiC基板などの各種の基板を用いることができる。AlN薄膜の厚さについては特に限定はない。ただ、この薄膜は、バルク状単結晶成長の核を選択的に生成させる役割を果たしていることから、その厚みは、基本的には、このような役割を果たす限りの薄いものであってよい。

【0011】

AlN薄膜は、MOCVD、HVPE、レーザーCVD、レーザーアブレーション、反応性スパッタリング、反応性イオンプレーティング、クラスターイオン成膜法等の気相法、あるいは他の方法によって成膜堆積されたものであってよい。

10

【0012】

窒素原料としては、窒素ガス、アンモニアのほか、Naアジド、Naアジン、Naヒドラジド等の、ナトリウムおよび窒素を含有する化合物を使用することができる。アルミニウム原料としては、アルミニウム金属が好ましいが、窒化アルミニウム粉末も使用できる。ガリウム原料としては、ガリウム金属が好ましいが、窒化ガリウム粉末も使用できる。

【0013】

好適な実施形態においては、窒素分圧50気圧以下でAlN単結晶を育成する。発明者らはこのような低圧条件下ではアルミニウム以外の元素の窒化物、例えばGaNの析出しにくく、AlN単結晶のみが析出しやすいことを見いだした。この観点からは、窒素分圧は40気圧以下が好ましく、30気圧以下が更に好ましい。また、原料中への窒素の溶解を促進させる観点から、窒素分圧は1気圧以上が好ましい。

20

【0014】

窒素含有雰囲気は、窒素のみからなっていてよく、あるいは窒素以外の気体を含有してよい。窒素以外の気体としては、アルゴンを例示できる。窒素含有雰囲気が窒素以外の気体を含有している場合には、フラックスの蒸発を抑制するという観点から、雰囲気全体の全圧は50気圧以上が好ましく、100気圧以上がさらに好ましい。また、雰囲気全体の全圧が2000気圧を超えると、高圧ガスの密度と育成溶液の密度が接近するために、育成溶液をるつぼ内に保持することが困難になるため、雰囲気全体の全圧は2000気圧以下であることが好ましい。

【0015】

また、育成時の温度は適宜選択できるが、比較的高温の方がAlNが選択的に析出しやすく、例えば850以上が好ましく、900以上がさらに好ましい。育成時の温度の上限も特にないが、Naの蒸気圧が高くなることから1200以下の温度が望ましく、1100以下がさらに好ましい。

30

【0016】

フラックスを構成する原料中で、Ga、Al、Naのモル比率は相分離しない範囲に限定されて限定されない。しかし、Gaを100molとしたとき、Alは100~1000molの比率とすることが好ましく、Naを10~3000molの比率とすることが好ましい。また、インジウム(In)、リチウム(Li)、亜鉛(Zn)、ビスマス(Bi)などを添加する場合は、添加する分ガリウムを減らしても良い(内配)し、そのまま全体に加えても良い(外配)。また、これら2元素以上を同時に加えても良い。

40

【実施例】

【0017】

(実施例1)

Ga(純度99.999%)、Al(純度99.999%)およびNa(純度99.95%)を、モル比率で、Ga:Al:Na=1:1:2となるように、グローブボックス中で秤量した。秤量済の原料をアルミナるつぼに充填した。また、種結晶として、AlNテンプレート(サファイア単結晶ウエハ上に厚さ1μmの窒化アルミニウム薄膜をエピタキシャル成長させたもの)を用いた。ステンレス製耐圧容器中にこのアルミナるつぼおよびAlNテンプレートを収容し、窒素-アルゴン混合ガス(窒素10%)を雰囲気として

50

、1200、500気圧(窒素分圧50気圧)に昇温および加圧し、1200、500気圧で100時間保持した。この結果、厚さ約1mmの窒化アルミニウム単結晶が、AlNテンプレート上に成長したことを確認した。また、窒化ガリウムは析出しなかった。
【0018】

窒化ガリウムの析出の有無は、以下のようにして確認した。実験後にルツボ内に残った固形成分を取り出し、粉碎して粉末X線回折分析を行ったところ、GaNに特徴的な回折ピークは確認されなかった。

【0019】

(実施例2)

雰囲気ガスに窒素ガスを用い、育成時の圧力を10気圧、温度を850とした以外は、実施例1と同様にして実験を行った。この結果、厚さ約200 μ mの窒化アルミニウム単結晶がAlNテンプレート上に成長したことを確認した。窒化ガリウムは析出しなかった。

10

【0020】

(実施例3)

純度99.999%のインジウムをGaの50%と内配し、温度を1000とした以外は実施例1と同様にして実験を行った。

この結果、厚さ約0.5mmの窒化アルミニウム単結晶が、AlNテンプレート上に成長したことを確認した。また、窒化ガリウム、窒化インジウムは析出しなかった。

【0021】

20

窒化ガリウム、窒化インジウムの析出の有無は、以下のようにして確認した。実験後にルツボ内に残った固形成分を取り出し、粉碎して粉末X線回折分析を行ったところ、GaN、InNに特徴的な回折ピークは確認されなかった。

【0022】

(実施例4)

純度99.999%のリチウムを前モル量の10%を外配し、温度を1000とした以外は実施例1と同様にして実験を行った。

この結果、厚さ約0.5mmの窒化アルミニウム単結晶が、AlNテンプレート上に成長したことを確認した。また、窒化ガリウム、窒化リチウムは析出しなかった。

【0023】

30

窒化ガリウム、窒化リチウムの析出の有無は、以下のようにして確認した。実験後にルツボ内に残った固形成分を取り出し、粉碎して粉末X線回折分析を行ったところ、GaN、Li₃Nに特徴的な回折ピークは確認されなかった。

【0024】

(比較例1)

育成時の圧力を100気圧とした以外は、実施例2と同様にして実験を行った。しかしながら、AlNテンプレート上には、Alを僅かに含むAlGaN結晶が成長しており、AlN単結晶は得られなかった。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-119099(JP,A)
特開2003-335600(JP,A)
特開2002-293696(JP,A)
特開2003-206198(JP,A)
米国特許出願公開第2004/144300(US,A1)
欧州特許出願公開第1439572(EP,A2)
M.YANO, et al., Growth of nitride crystals, BN, AlN and GaN by using a Na flux, Diamond and Related Materials, 2000年, Vol.9, p.512-515
山根久典, 外2名, ナトリウムを用いたAlNの低温合成, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム講演予稿集, 1998年, Vol.11, p.157
K.YASUI, et al., Growth of Al_xGa_{1-x}N and In_yGa_{1-y}N Single Crystals Using the Na Flux Method, Phys.Stat.Sol., 2001年, Vol.188, No.1, p.415-419

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00-35/00
Science Direct
JSTPlus(JDreamII)
Science Citation Index Expanded(Web of Science)