

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5252002号
(P5252002)

(45) 発行日 平成25年7月31日(2013.7.31)

(24) 登録日 平成25年4月26日(2013.4.26)

(51) Int. Cl. F I
C 3 O B 29/38 (2006.01) C 3 O B 29/38 D
C 3 O B 9/12 (2006.01) C 3 O B 9/12

請求項の数 4 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2011-25672 (P2011-25672)	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成23年2月9日(2011.2.9)		三菱化学株式会社
(62) 分割の表示	特願2006-220288 (P2006-220288) の分割		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
原出願日	平成18年8月11日(2006.8.11)	(74) 代理人	110000109 特許業務法人特許事務所サイクス
(65) 公開番号	特開2011-126777 (P2011-126777A)	(72) 発明者	田原 岳史
(43) 公開日	平成23年6月30日(2011.6.30)		神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
審査請求日	平成23年2月9日(2011.2.9)	(72) 発明者	関 義則
(31) 優先権主張番号	特願2005-242470 (P2005-242470)		神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
(32) 優先日	平成17年8月24日(2005.8.24)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 第13族金属窒化物結晶の製造方法および半導体デバイスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される窒素濃度 X_N を有する溶液または融液中で、第13族金属窒化物結晶の成長を行う工程を有することを特徴とする第13族金属窒化物結晶の製造方法。

【数1】

$$X_N = K \cdot P^{1/2} \quad \text{式(1)}$$

[上式において、 X_N は前記溶液または融液中の窒素濃度 (mol%)、 K は下記式(2)で表される比例定数、 P は前記溶液または融液を含む結晶成長装置内の圧力 (MPa) である。]

【数2】

$$K \geq 0.001T - 0.85 \quad \text{式(2)}$$

[上式において、 T は前記溶液または融液の温度 (K) である。]

【請求項2】

第13族金属窒化物結晶の成長を10MPa以下で行うことを特徴とする請求項1に記載の第13族金属窒化物結晶の製造方法。

【請求項3】

第13族金属窒化物結晶の成長を600 ~ 1000 で行うことを特徴とする請求項1または2に記載の第13族金属窒化物結晶の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の製造方法により第 1 3 族金属窒化物結晶を製造する工程を有することを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、GaN 結晶等の周期表第 1 3 族金属の窒化物結晶の製造方法および該製造方法を用いた半導体デバイスの製造方法に関する。また、本発明はこれらの製造方法に用いる溶液および融液にも関する。

【背景技術】

【0002】

窒化ガリウム (GaN) に代表される第 1 3 族金属と窒素との化合物結晶は、発光ダイオード、レーザダイオード、高周波対応の電子デバイス等で使用される物質として有用である。GaN の場合、実用的な結晶の製造方法としては、サファイア基板または炭化珪素等のような基板の上に MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法により気相エピタキシャル成長を行う方法が提案されている (例えば、非特許文献 1 参照)。

しかし、上記方法では、格子定数および熱膨張係数の異なる異種基板上に GaN 結晶をエピタキシャル成長させるため、得られた GaN 結晶には多くの格子欠陥が存在する。そのような格子欠陥が多く存在する GaN 結晶を用いた場合、電子素子の動作に悪影響を与え、青色レーザ等の応用分野で用いるためには満足すべき性能を発現することはできない。このため、近年、基板上に成長した GaN の結晶の品質の改善、GaN の塊状単結晶の製造技術の確立が強く望まれている。

【0003】

現在、気相法によるヘテロエピタキシャル GaN 結晶成長法では、GaN 結晶の欠陥濃度を減らすために、複雑かつ長い工程が必要とされている。このため、最近では、液相法により GaN の単結晶化について精力的な研究がなされており、窒素と Ga を高温高压下で反応させる高压法 (非特許文献 2 参照) が提案されているが、過酷な反応条件のため工業的に実施することは困難である。そこで、反応条件をより低压化させた GaN 結晶成長方法の報告が多くなされている。例えば、Ga と NaN_3 とを昇圧下で反応させる方法 (非特許文献 3) や、フラックス成長法 (特許文献 3、非特許文献 4、5、8、9 参照) 等

。また、GaN 粉末とアルカリ金属ハロゲン化物の混合物を加熱し、GaN 結晶を作成する方法も提案されているが (特許文献 1 参照)、アルカリ金属ハロゲン化物への GaN の溶解度は小さく、かつ窒素を安定に溶解させるために高压で結晶成長を行う必要があるため、この方法は工業的に結晶成長を行う上で不利である。また、非特許文献 7 にも GaN 粉末とアルカリ金属ハロゲン化物の混合物を用いた結晶成長が報告されているが、特許文献 1 と同様の技術と考えられる。また特許文献 2 にはリチウムの化合物を補助溶融剤として用いると記載されているが、この文献では溶融塩を用いた溶液を用いておらず、合金融液からの結晶成長であるため非特許文献 4、5 と同様の問題を抱えている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2005 - 112718 号公報

【特許文献 2】中国特許公開第 1288079A 号公報

【特許文献 3】特開 2005 - 306709A 号公報

10

20

30

40

50

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】J. Appl. Phys. 37 (1998) 309頁

【非特許文献2】J. Crystal Growth 178 (1977) 174頁

【非特許文献3】J. Crystal Growth 218 (2000) 712頁

【非特許文献4】J. Crystal Growth 260 (2004) 327頁

【非特許文献5】金属 Vol.73 No.11(2003)1060頁

【非特許文献6】Acta Physica Polonica A Vol.88 (1995) 137頁

【非特許文献7】J. Crystal Growth Vol.281 (2005) 5頁

【非特許文献8】J. Mater. Sci. Ele. 16 (2005) 29項

10

【非特許文献9】J. Crystal Growth 284 (2005) 91頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記のように、気相法による基板上へのヘテロエピタキシャル結晶成長法では格子欠陥が少ない第13族金属の窒化物結晶は得られない。また、他の高圧を用いる方法では装置が大掛かりとなり、経済性が低い。さらに、超臨界状態のアンモニアを使うアモノサーマル法では装置や使う材料が非常に高価である。また、アルカリ金属をフラックスとして使った方法などでも低圧での窒素溶解度が低く、また反応系内の液相の均一性に問題があり工業的に利用する点で解決すべき課題が残されている。

20

【0007】

本発明は、このような従来技術の課題を解決するためになされたものであり、低圧または常圧においても良質なGaN結晶等の第13族金属窒化物結晶を工業的に安く製造できるようにすることと、それに用いる溶液および融液を提供することを目的とする。

さらに、本発明のもう一つの目的は、前記製造方法を用いた発光ダイオード、レーザダイオード、高周波用、パワーIC用等の半導体デバイスの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記の課題に鑑み、工業的に利用可能であり、さらに経済的な方法により、半導体デバイスに応用可能な結晶サイズを有し、かつ高品質な金属窒化物結晶を成長させる方法につき鋭意検討し、本発明を完成するに至った。

30

【0009】

すなわち、本発明の目的は、以下の第13族金属窒化物結晶の製造方法、半導体デバイスの製造方法、および溶液により達成される。

[1] 周期表第13族金属元素および周期表第13族以外の金属元素を含有する複合窒化物を、イオン性溶媒に溶解した溶液または融液を作成し、該溶液または融液中で第13族金属窒化物結晶の成長を行う工程を有することを特徴とする第13族金属窒化物結晶の製造方法。

[2] 前記イオン性溶媒が熔融塩を主成分とすることを特徴とする[1]に記載の第13族金属窒化物結晶の製造方法。

40

[3] 前記熔融塩が一種類または複数種の金属ハロゲン化物であることを特徴とする[2]に記載の第13族金属窒化物結晶の製造方法。

[4] 前記複合窒化物に含まれる周期表第13族以外の金属元素が、前記イオン性溶媒にも含まれていることを特徴とする[1]～[3]のいずれか一項に記載の第13族金属窒化物結晶の製造方法。

[5] 前記溶液または融液に含まれる周期表第13族金属元素の総モル数に対する、前記溶液または融液に含まれる周期表第13族以外の金属元素の総モル数の比が16～80の範囲内にあることを特徴とする[1]～[4]のいずれか一項に記載の第13族金属窒化物結晶の製造方法。

50

[6] 前記複合窒化物に含まれる周期表第 1 3 族以外の金属元素の窒化物が前記イオン性溶媒に 1 . 0 モル%以上溶解することを特徴とする [1] ~ [5] のいずれか一項に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

[7] 前記複合窒化物を前記イオン性溶媒に高温で溶解した後、得られた溶液または融液の温度を低下させることにより第 1 3 族金属窒化物結晶を成長させることを特徴とする [1] ~ [6] のいずれか一項に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

[8] 前記複合窒化物が前記イオン性溶媒へ溶解する溶解場と前記第 1 3 族金属窒化物結晶が成長する結晶成長場が分離されており、前記溶解場の温度が前記成長場の温度よりも高いことを特徴とする [1] ~ [7] のいずれか一項に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

10

[9] 前記第 1 3 族金属窒化物結晶を種結晶表面または基板上に成長させることを特徴とする [1] ~ [8] のいずれか一項に記載の周期表第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

[1 0] 前記第 1 3 族金属窒化物結晶が成長する結晶成長場において、溶液または融液中における前記第 1 3 族金属以外の金属窒化物成分濃度を制御することを特徴とする [1] ~ [9] のいずれか一項に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

[1 1] 前記溶液または融液中における前記第 1 3 族金属以外の金属窒化物成分を蒸発、反応、分解または拡散によって結晶成長場から取り除くことを特徴とする、 [1 0] に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

[1 2] 前記第 1 3 族金属以外の金属元素がアルカリ金属元素またはアルカリ土類金属元素であることを特徴とする [1] ~ [1 1] のいずれか一項に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

20

[1 3] 前記溶液または融液を含む結晶成長装置内に、前記複合窒化物の固相が残存する状態で第 1 3 族金属窒化物結晶の成長を行うことを特徴とする [1] ~ [1 2] のいずれか一項に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

[1 4] 前記結晶成長を周期表第 2 族または第 3 族元素の酸化物を主成分とする容器中で行うことを特徴とする [1] ~ [1 3] のいずれか一項に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

[1 5] 前記反応容器が、標準生成エネルギーが 1 0 0 0 K において - 9 3 0 k J / m o l 以下である酸化物を主成分とすることを特徴とする [1 4] に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

30

[1 6] 前記結晶成長を常圧で行うことを特徴とする [1] ~ [1 5] のいずれか一項に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

[1 7] 前記結晶成長をアルゴン雰囲気中で行うことを特徴とする [1] ~ [1 6] のいずれか一項に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

[1 8] 前記溶液または融液中にドーピング元素を存在させておくことによって、前記元素をドーピングした第 1 3 族金属窒化物結晶を成長させることを特徴とする [1] ~ [1 7] のいずれか一項に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

[1 9] 前記溶液または融液が、結晶成長反応系内に存在する唯一の液相であることを特徴とする [1] ~ [1 8] に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

40

[2 0] 前記複合窒化物を前記溶融塩中で合成することを特徴とする [1] ~ [1 9] のいずれか一項に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

[2 1] 前記溶融塩が、溶融状態でハロゲンまたはハロゲン化ガスを通すことにより脱水処理を施された溶融塩であることを特徴とする [2] または [3] に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

[2 2] 前記溶融塩が、金属ハロゲン化物と周期表第 1 3 族以外の金属の窒化物の混合物であることを特徴とする [2]、 [3] または [2 1] のいずれか一項に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

[2 3] 前記複合窒化物をドライプロセスで製造することを特徴とする [1] ~ [2 2] のいずれか一項に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

50

[2 4] 前記結晶成長を、窒素を含まない雰囲気下で行うことを特徴とする [1] ~ [2 3] のいずれか一項に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

【 0 0 1 0 】

[2 5] 下記式 (1) で表される窒素濃度 X_N を有する溶液または融液中で、第 1 3 族金属窒化物結晶の成長を行う工程を有することを特徴とする第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

【 数 1 】

$$X_N = K \cdot P^{1/2} \quad \text{式 (1)}$$

[上式において、 X_N は前記溶液または融液中の窒素濃度 (m o l %)、 K は下記式 (2) で表される比例定数、 P は前記溶液または融液を含む結晶成長装置内の圧力 (M P a) である。]

【 数 2 】

$$K \geq 0.001T - 0.85 \quad \text{式 (2)}$$

[上式において、 T は前記溶液または融液の温度 (K) である。]

[2 6] 第 1 3 族金属窒化物結晶の成長を 1 0 M P a 以下で行うことを特徴とする [2 5] に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

[2 7] 第 1 3 族金属窒化物結晶の成長を 6 0 0 ~ 1 0 0 0 で行うことを特徴とする [2 5] または [2 6] に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の製造方法。

[2 8] 前記溶液または融液が、周期表第 1 3 族金属元素と周期表第 1 3 族以外の金属元素を含有する複合窒化物をイオン性溶媒に溶解した溶液または融液であることを特徴とする [2 5] ~ [2 7] のいずれか一項に記載の第 1 3 族金属窒化物結晶の成長方法。

【 0 0 1 1 】

[2 9] [1] ~ [2 8] のいずれか一項に記載の製造方法により第 1 3 族金属窒化物結晶を製造する工程を有することを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

[3 0] 周期表第 1 3 族金属元素と周期表第 1 3 族以外の金属元素を含有する複合窒化物をイオン性溶媒に溶解した溶液または融液。

[3 1] 前記イオン性溶媒が溶融塩であることを特徴とする [3 0] に記載の溶液または融液。

[3 2] 前記溶液に含まれる周期表第 1 3 族金属元素の総モル数に対する、前記溶液に含まれる周期表第 1 3 族以外の金属元素の総モル数の比が 1 6 ~ 8 0 の範囲内にあることを特徴とする [3 0] または [3 1] に記載の溶液または融液。

[3 3] 前記第 1 3 族金属以外の金属元素がアルカリ金属元素またはアルカリ土類金属元素であることを特徴とする [3 0] ~ [3 2] のいずれか一項に記載の溶液または融液。

。

[3 4] 前記イオン性溶媒が金属ハロゲン化物であることを特徴とする [3 0] ~ [3 3] のいずれか一項に記載の溶液または融液。

[3 5] 前記イオン性溶媒が複数種の金属ハロゲン化物の混合物であることを特徴とする [3 0] ~ [3 4] のいずれか一項に記載の溶液または融液。

【 発明の 効 果 】

【 0 0 1 2 】

本発明の製造方法によれば、低圧または常圧で良質の第 1 3 族金属窒化物バルク結晶を製造することができる。特に、従来の課題であった高圧下における多核発生および低圧下における液中の窒素濃度の低下の問題を解決し、結晶のシード成長を行うことができる。つまり、複合窒化物を高温でイオン性溶媒に溶解した後、温度を下げることによってシード成長させるか、または、複合窒化物を高温部分に置いてイオン性溶媒に溶解する一方、低温部にはシードを置くことによって、厚膜状またはバルク状の結晶を効率よく作ることができる。また、結晶の成長界面付近において、溶解している 1 3 族金属以外の金属窒化物成分の濃度を制御することで、結晶成長の速度、品質、結晶の大きさを制御できる。

10

20

30

40

50

これにより本発明によれば、高温、高圧工程を経ることなく、かつ反応容器も周期表第2～3族金属元素を含む耐火材、つまりMg、Ca、Al、Ti、Y、Ce等の酸化物からなる耐火材、特に、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、ジルコニア等の安価な塩基性耐火材料の容器を用いて、半導体デバイスに応用するのに十分なサイズを有する第13族金属窒化物結晶を製造できる。

本発明の半導体デバイスの製造方法は、本発明の第13族金属窒化物結晶を製造する工程を有する。これにより本発明によれば、パワーIC、高周波対応可能な半導体デバイスを製造することができ、産業的に大きなメリットがある。

【図面の簡単な説明】

【0013】

10

【図1】本発明の第13族金属窒化物の結晶の製造で用いる好適な結晶成長装置（その1）を示す概略説明図である。

【図2】本発明の第13族金属窒化物の結晶の製造で用いる好適な結晶成長装置（その2）を示す概略説明図である。

【図3】本発明の第13族金属窒化物の結晶の製造で用いる好適な結晶成長装置（その3）を示す概略説明図である。

【図4】実施例で用いた結晶成長装置（その1）を示す概略説明図である。

【図5】実施例で用いた結晶成長装置（その2）を示す概略説明図である。

【図6】本発明で用いられる溶融塩の精製装置の一実施態様を示す概略説明図である。

【図7】製造例で得られた Li_3GaN_2 結晶のXRDパターンである。

20

【図8】実施例1で得られたGaN結晶の光学顕微鏡写真である。

【図9】実施例2で得られたGaN結晶のSEM写真である。

【図10】実施例5で得られたGaN結晶のXRDパターンである。

【図11】実施例で用いた結晶成長装置（その3）を示す概略説明図である。

【図12】実施例で用いた結晶成長装置（その4）を示す概略説明図である。

【図13】実施例16で得られたGaN結晶のSEM写真である。

【図14】実施例16で得られたGaN結晶のX線ロックアップカーブ測定結果である。

【図15】実施例で用いた結晶成長装置（その5）を示す概略説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

30

以下に、本発明の第13族金属窒化物結晶の製造方法、半導体デバイスの製造方法、およびこれらの製造方法に用いる溶液および融液について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の代表例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。また、本明細書において「シード」とは、第13族金属窒化物結晶以外に、サファイア、SiC、ZnO等の異種基板のほか、結晶成長によって形成された第13族金属窒化物結晶も含まれる。

【0015】

[第13族金属窒化物結晶の製造方法およびそれに用いる溶液および融液]

40

本発明の製造方法は、第13族金属と第13族以外の金属元素を含有する複合窒化物を、イオン性溶媒（特に溶融塩）に溶解し結晶のシード成長を行うことを特徴とする。

【0016】

本発明の製造方法で用いられる第13族金属と第13族以外の金属元素を含有する複合窒化物は、第13族金属の窒化物粉体と第13族金属以外の金属の窒化物粉体（例えば Li_3N 、 Ca_3N_2 ）とを混合した後、温度を上げて固相反応させて得られたものであってもよいし、溶融塩中で合成したものであってもよい。あるいは前記複合窒化物に含まれる金属の合金を作り、これを窒素ガス等で窒化したものを用いてもよい。第13族の金属としては、Ga、Al、In、GaAl、GaIn等を好ましい例として挙げることができる。また、第13族以外の金属元素としては、Li、Na、Ca、Sr、Ba、Mg等を

50

挙げることができ、中でもLi、Ca、Ba、Mgを好ましい元素として挙げることができる。好ましい複合窒化物としては、 Li_3GaN_2 、 $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{N}_4$ 、 $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{N}_4$ 、 $\text{Mg}_3\text{Ga}_2\text{N}_4$ 等を挙げることができる。本発明における複合窒化物は、化学的に合成したものであってもよいし、反応性スパッター等のドライプロセスで得たものであってもよく、必ずしも化学量論組成ではない元素の混合物であっても構わない。また、本発明では、2種類以上の複合窒化物を用いてもよい。

【0017】

本発明の製造方法で用いられる第13族金属と第13族以外の金属元素を含有する複合窒化物は、第13族金属窒化物結晶を成長させる際の原料となる。本発明においては、この複合窒化物は、通常第13族金属と13族以外の金属元素との合金をつくっておき、窒素雰囲気中で温度を上げながら溶解することによって容易に合成できる。通常、アモルサーマル法等では、目的の第13族金属窒化物結晶の微粉または微結晶を合成し、これを溶媒に溶解するが、こうしたプロセスから較べると、非常に容易に原料を作ることができ、工業的な価値は大きい。また、経済性は劣るが、第13族金属窒化物結晶の微粉と第13族金属以外の元素の窒化物を高温で固相反応させることによって合成することができる。また、複合窒化物は化学的に合成された結晶性のものでなくともよく、例えば、それらの合金からなるターゲットを反応性スパッターにより、窒素プラズマとの反応で作製したサファイア基板や石英等の基板上に生成した化学量論組成からずれた混合窒化物膜であってもよい。こうしたドライプロセスで作られた複合窒化物薄膜は、熔融塩と接触させておくと、窒化物薄膜から熔融塩へ窒化物が少しずつ溶解し、界面付近に拡散支配の窒化物溶解相を形成でき、シードをこの界面付近に置くことによって容易に結晶成長が達成できる。また、ドライプロセスを用いる特徴としては、化学的に合成が難しいような窒化物でも容易に作製ができることが上げられる。

【0018】

本発明で用いるイオン性溶媒は、本発明の製造方法における反応を阻害しないものであれば特に制限されない。本発明では、以下の(A)～(D)の機能を有するイオン性溶媒を選択することが好ましい。

(A) 複合窒化物を溶解し、溶液を作成する機能。

(B) 生成する第13族金属窒化物結晶を溶解する機能。

(C) 溶液または融液からの第13族金属窒化物結晶の析出を促進させる機能。

(D) 複合窒化物に含まれる周期表第13族以外の金属元素の窒化物を溶解させる機能。

【0019】

(A)の機能を発揮させるために、例えば、複合窒化物に含まれる周期表第13族以外の金属元素を含むイオン性溶媒を用いることができる。これはイオン性溶媒に複合窒化物に含まれるイオンと同種のイオンが溶媒に含まれていると、イオンの親和性が高く複合窒化物が溶解しやすいからである。この点で、例えば、複合窒化物として $\text{Li}_3\text{Ga}_2\text{N}_4$ を用いる場合には、イオン性溶媒として LiCl を用いることが好ましい。

【0020】

(B)と(C)の機能は一見相反する機能であるが、この2点はいずれも液相からの結晶成長に重要な機能である。大型で高品質な結晶を析出させるには、生成する第13族金属窒化物結晶の溶解と析出の両者を適切に制御することが好ましい。

(B)の機能がないと、本願発明の製造方法で第13族金属窒化物が生成した際に直ちに固体として析出してしまい、大型で高品質な結晶を得ることが困難となる。よって、イオン性溶媒は第13族金属窒化物結晶を溶解する機能を有することが好ましい。

(B)の機能を発揮させるために、例えば、複合窒化物として $\text{Li}_3\text{Ga}_2\text{N}_4$ を用いる場合には LiCl と Li_3N の混合イオン性溶媒を用いることができる。これは Li_3N の存在により、 Ga_2N_4 が溶媒に溶解するためである。 Li_3N は LiCl と共存することで、低温で液相になりイオン性溶媒となる。複合窒化物を溶解させるイオン性溶媒として LiCl のみを用いた場合であっても本発明の反応により Li_3N が副生成物として生成し、系内で LiCl と Li_3N の混合イオン性溶媒となる(後記式(3)参照)が、(B)の機

10

20

30

40

50

能をより効果的に用いるために、あらかじめ LiCl と Li_3N を含む混合イオン溶媒を用い、これに複合窒化物を溶解させることも好適に行われる。

【0021】

(C)の機能の内容は以下の通りである。複合窒化物をイオン性溶媒に溶解させた溶液または融液から第13族金属窒化物結晶を析出させるためには、液温を下げたり、溶液または融液に温度差をつけたりする方法などが挙げられるが、これらの方法はいずれもイオン性溶媒に溶解する第13族金属窒化物の飽和溶解量が、温度を低下させることにより小さくなることを利用している。このため溶液または融液の温度を低下させたときに、第13族金属窒化物の飽和溶解量の減少量が大きいイオン性溶媒を用いると、得られる第13族金属窒化物の量が多くなり、大きな結晶を得ることができるので好ましい。

10

(C)の機能を発揮させるために、例えば、複合窒化物に含まれる周期表第13族の金属元素を含まないイオン性溶媒を(A)(B)の機能を持つイオン性溶媒に添加して用いることができる。複合窒化物として Li_3GaN_2 を用いる場合には NaCl が好ましい。(B)と(C)の機能をあわせもつイオン性溶媒としては、例えば、 LiCl と NaCl の混合イオン性溶媒や、 LiCl 、 Li_3N 、 NaCl の混合イオン性溶媒を好適に用いることができる。

また、(C)の機能を発揮させるために、 Li_3N を GaN の結晶成長場から取り除くことも好適に用いることができる。これは Li_3GaN_2 に含まれる Li_3N の存在によって GaN および Li_3GaN_2 が溶解していることから、 Li_3N を結晶成長場から適切に取り除くことによって GaN の析出を促すことができるためである。

20

溶媒の機能(B)と(C)を適切に制御するために、複合窒化物中に含まれる、結晶成長場における第13族金属以外の金属窒化物の濃度を適切に制御すること、温度制御を行うこと等により、第13族金属窒化物結晶を得ることができる。

【0022】

(D)の機能の内容は以下の通りである。複合窒化物から第13族金属窒化物を生成する際には、副生成物として複合窒化物に含まれる第13族金属以外の元素の窒化物が生成する。この場合、副生成物が固体として析出すると、不純物として第13族金属窒化物結晶に取り込まれたり第13族金属結晶が成長する際の結晶核になったりするなどの問題が生じやすい。よって、イオン性溶媒は、副生成物、例えば複合窒化物に含まれる第13族金属以外の元素の窒化物を溶解する機能を持つことが好ましい。

30

(D)の機能を発揮させるために、例えば、複合窒化物として Li_3GaN_2 を用いる場合には、副生成物の Li_3N を溶解する LiCl を溶媒に用いることが好ましい。

【0023】

本発明で用いるイオン性溶媒は溶融塩を主成分とすることが好ましい。具体的には、使用するイオン性溶媒の50重量%以上が溶融塩であることが好ましく、70重量%以上が溶融塩であることがより好ましく、90重量%以上が溶融塩であることがさらに好ましい。

【0024】

溶融塩の種類は、シードへのエピタキシャル成長を阻害しないものであれば良いが、原料である複合窒化物中の第13族金属元素以外の金属元素窒化物と化学的に親和力の強いものが好ましく、それらが化学平衡的に化合物をつくるものがより好ましい。例えば、ハロゲン化物、炭酸塩、硝酸塩、イオウ化物等を挙げることができる。また、例えば前記窒化物が Li_3N であるような場合は、この溶解量が多い LiCl を含む溶融塩であることが好ましい。一般には、安定で窒素化合物の溶解性が高いハロゲン化物を用いることが好ましく、また溶融塩は、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を含む塩で窒素イオン源の生成反応に供されるような化合物であることがさらに好ましい。

40

【0025】

具体的には、溶融塩は、 Li 、 Na 、 K 等のアルカリ金属塩および/または Mg 、 Ca 、 Sr 等のアルカリ土類金属塩からなる溶融塩であることが好ましい。さらに溶融塩は、 LiCl 、 KCl 、 NaCl 、 CaCl_2 、 BaCl_2 、 CsCl 、 LiBr 、 KBr 、 C

50

sBr、LiF、KF、NaF、LiI、NaI、CaI₂、BaI₂等の金属ハロゲン化物であることも好ましく、LiCl、KCl、NaCl、CsCl、CaCl₂、BaCl₂およびそれらの混合塩のいずれかであることも融点が下がるため好ましい。

【0026】

また熔融塩中の複合窒化物の溶解度および第13族金属窒化物の溶解度を制御するために、上記のように複数の塩の混合物を用いることもできる。複数の塩の混合物の熔融塩は2種類以上の塩を別々の固体として反応系内に導入し、加熱熔融させて作成することも可能であるが、混合塩たとえばLiClとNaClの混合塩を加熱熔融させて作成することが、系内の均一性の観点から望ましい。

【0027】

上記熔融塩に水等の不純物が含まれている場合は、反応性気体を吹き込んで予め熔融塩を精製しておくことが望ましい。反応性気体としては、例えば、塩化水素、ヨウ化水素、臭化水素、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、塩素、臭素、ヨウ素等を挙げることができ、塩化物の熔融塩に対しては、特に塩化水素を用いることが好ましい。

【0028】

また複合金属窒化物の溶解度を増加させるために熔融塩中に第13族金属元素以外の金属元素の窒化物を添加させることもできる。この第13族金属元素以外の金属元素の窒化物としてはLi₃N、Ca₃N₂などを用いることが好ましい。

【0029】

本発明の製造方法では、第13族金属窒化物結晶または基板を結晶成長のためのシード(種結晶)として用いることが好ましい。シードの形状は特に制限されず、平板状であっても、棒状であってもよい。また、ホモエピタキシャル成長用のシードであってもよいし、ヘテロエピタキシャル成長用のシードであってもよい。具体的には、気相成長させたGaN、InGaN、AlGaN等の13族金属窒化物の種結晶を挙げることができる。また、サファイア、シリカ、ZnO、BeO等の金属酸化物や、SiC、Si等の珪素含有物や、GaAs等の気相成長等で基板として用いられる材料を挙げることができる。これらのシードの材料は、本発明で成長させる第13族金属窒化物結晶の格子定数にできるだけ近いものを選択することが好ましい。棒状の種結晶を用いる場合には、最初に種結晶部分で成長させ、次いで水平方向にも結晶成長を行いながら、垂直方向に結晶成長を行うこと

によってバルク状の結晶を作製することもできる。

本発明に用いられる反応容器は、熱的および化学的に安定な酸化物を主成分とする反応容器であることが好ましい。ここでいう主成分とは、反応容器内の溶液または融液に触れる壁面を構成する材質に含まれる酸化物成分において90重量%以上を占める成分を意味し、好ましくは反応容器内の溶液または融液に触れる壁面を構成する材質に含まれる酸化物成分において95重量%以上を占める成分である。反応容器が均一な材質からなる場合は、反応容器全体を構成する材質に含まれる酸化物成分において90重量%以上、好ましくは95重量%以上を占める成分に等しい。また、ここでいう酸化物は、Mg、Ca、Al、Ti、Y、Ce、La等の周期表第2～3族金属元素を含む酸化物であることが好ましい。より好ましくは標準生成エネルギーが1000Kにおいて-930kJ/mol以下であり化学的に安定な酸化物、具体的にはY₂O₃、CaO、La₂O₃、MgOなどが好ましく、特に好ましくは標準生成エネルギーが1000Kにおいて-1000kJ/mol以下である酸化物、具体的にはY₂O₃、CaO、La₂O₃などが好ましい。

【0030】

本発明においては、第13族金属と第13族金属以外の金属元素からなる複合窒化物を原料に用いる。

以下、ガリウムおよびリチウムの複合窒化物を用いた場合を例に取り説明する。この場合、熔融塩にLi₃GaN₂を溶解させた溶液または融液からのGaNの析出は以下の式で表される。

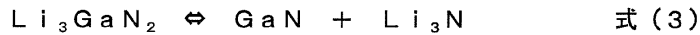
10

20

30

40

【数3】



GaN粉、Ga金属、LiGa合金などをリチウム化合物と加熱混合してGaN結晶を生成することは、J. Crystal Growth 247(2003)275-278頁および中国特許公開第1288079A号公報にも記載されている。しかしながら、中国特許公開第1288079A号公報ではリチウム化合物はGaNの原料ではなくGaNの溶解度が低いことを補う補助溶剤である。またGa, LiGaなど金属融液を用いる場合には金属融液中の成分の密度の違いにより濃度分布が生じやすく均一な融液を作成・制御することが難しいという問題点がある。

10

【0031】

これらの問題に対して本発明では Li_3GaN_2 を溶融塩中に溶解させることにより、GaN生成に十分な量の窒素が含まれる均一な溶液または融液を作成することに特徴がある。 Li_3GaN_2 はイオン性溶媒中でイオン種 GaN_2^{3-} の様な化学種を形成して溶解すると考えられる。そこでイオン性溶媒を用いることで高い窒素濃度の均一な溶液または融液を低圧または常圧で作成することが可能となり、系内の物質・濃度分布の管理が容易になり結晶の成長環境が安定することから大型の結晶を成長させることができる。

【0032】

一方、上記特許文献3などに記載されている従来のフラックス成長法では、Gaに対する窒素の溶解量を増加させるためにアルカリ金属であるNaやLiなどを補助溶剤として添加しているが、低圧および常圧では溶液または融液中に溶解する窒素の量は系内のGa全てを窒化させる量に比べて非常に少ない。このためフラックス法では気相から溶液または融液への窒素の溶解がGaN析出の律速となっている。圧力が低いとGaNが成長するために十分な窒素濃度が得られないためGaN結晶を析出させるためには気相の窒素に高圧をかける必要がある。一方、結晶成長速度に対して気相窒素の圧力が高すぎると多数の微小結晶核が発生し、無数のGaN小結晶が生成するためGaN結晶を大きく成長させることができない問題も抱えている。高圧条件下で気相の圧力を結晶成長速度に合わせて適切に制御することは困難であり、これが従来のフラックス法で大型結晶を得られない原因と考えられる。

20

【0033】

これに対して本発明では、例えば Li_3GaN_2 を原料として用いLiClを溶媒として用いるために、常圧または低圧においても十分な窒素溶解度を得られ、GaNの析出を圧力ではなく制御し易い方法で制御することが可能である。

30

【0034】

一般に気液平衡による液相への気相成分の溶解量はSievertの法則により下記式(1)で表される。下記式(1)より、与えられた圧力、温度での液相への気体の溶解量は比例定数Kの値によって決まる。本発明は、比例定数Kが下記式(2)を満たす高い窒素濃度の溶液または融液を用いてGaN結晶の成長を行う点に特徴がある。このような式(1)および式(2)の条件を満たす溶液または融液を用いることは従来のフラックス法等の文献には記載されておらず、またそのような溶液または融液を調製する手段も示唆されていない。

40

【数4】

$$X_N = K \cdot P^{1/2} \quad \text{式(1)}$$

[上式において、 X_N は前記溶液または融液中の窒素濃度(mol%)、Kは下記式(2)で表される比例定数、Pは前記溶液または融液を含む結晶成長装置内の圧力(MPa)である。]

【数5】

$$K \geq 0.001T - 0.85 \quad \text{式(2)}$$

50

[上式において、T は前記溶液または融液の温度 (K) である。]

【 0 0 3 5 】

本発明では、式 (1) の比例定数 K が下記式 (2 A) を満たすことが好ましい。

【 数 6 】

$$K \geq 0.003T - 2.4 \quad \text{式 (2A)}$$

【 0 0 3 6 】

式 (2) で規定される K の範囲を式 (1) に適用した際に算出される窒素濃度よりも窒素濃度が小さい溶液または融液では、窒素濃度が小さすぎるため大型の GaN 結晶を析出させることは困難である。

本発明を実施する最良の形態は常圧または低圧で GaN 結晶を成長させることにあるが、気相の圧力をより高圧とした場合でも本発明を適用することは可能である。しかし、かかる圧力条件下においては、溶液または融液中の窒素濃度は圧力の影響を受けず、むしろ、さらに気相の圧力を高くし過ぎると、自発核発生による微小結晶が多数析出して大型 GaN 結晶を得ることができなくなる。したがって、式 (1) における P の値が大き過ぎないこと、即ち K の値が式 (2) で表される範囲内であることが必要とされる。

【 0 0 3 7 】

本発明では反応雰囲気として気相に窒素を含まない系でも実施することが可能であり、例えばアルゴン雰囲気中で実施することができる。アルゴンは窒素に比べて酸素の混入を抑え易く、アルゴン雰囲気下で結晶成長を行うことで結晶への酸素の混入を低減させることができる。なお、反応雰囲気とは、Li₃GaN₂を溶融塩中に溶解させた溶液または融液を含む反応容器の周囲の気相成分を意味している。

【 0 0 3 8 】

Li₃GaN₂に Li が含まれているため、溶解時の親和性、溶媒イオンと溶質イオンの密度差からもイオン性溶媒として用いる溶融塩には Li が含まれていることが好ましい。Li が含まれる溶融塩としては LiCl が特に好ましい。

【 0 0 3 9 】

Li₃GaN₂に対する LiCl の比が小さ過ぎる (LiCl が少なすぎる) と、溶媒としての量が少ないために Li₃GaN₂が十分に溶解せず、その結果、得られる GaN 量が少なく大きな結晶が得られないという問題がある。逆に Li₃GaN₂に対する LiCl の比が大き過ぎる (LiCl が多すぎる) と、溶媒中の Li₃GaN₂濃度が低下し結晶析出が困難になり量が少なく大きな結晶が得られないという問題がある。反応に用いる Li₃GaN₂中の Ga に対する、Li₃GaN₂中の Li と LiCl 中の Li との和の比は、16 ~ 80 の範囲であることが好ましく、18 ~ 70 であることがより好ましく、20 ~ 50 であることがさらに好ましい。これに対して上記の中国特許公開第 1288079A 号公報では Ga に対する Li の比が 0.11 ~ 1.2 である。これはこの公知文献が Li を含む溶媒を用いることを想定していないためである。本発明のように均一な溶液または融液を生成させるために LiCl を溶媒として用いることが望ましく、このため Ga に対する Li の比は前記公知文献の値よりも大きいことが必要である。

【 0 0 4 0 】

使用する溶融塩は、式 (3) によって生成する Li₃N を溶解させる性質を持つものであることが望ましい。Li₃N を溶解させる性質を持たない溶融塩を用いると、溶液または融液中からの式 (3) の反応が固相の GaN の析出と固相の Li₃N の析出が同時に生じることとなり、結晶成長の制御が難しくなるためである。

【 0 0 4 1 】

また溶融塩は、複数の化合物の混合物であってもよく、例えば複数のアルカリ金属ハロゲン化物の混合物でも良い。2 成分以上のアルカリ金属ハロゲン化物の混合物の溶融塩を溶媒として用いることで Li₃GaN₂の溶解度および GaN の溶解度を GaN の析出が最適になるように調整する際の制御の幅が広がり、GaN の結晶析出に最適な溶媒条件に合わせることができる。各種アルカリ金属ハロゲン化物の混合溶融塩の中では LiCl と N

10

20

30

40

50

a C l の混合溶融塩を用いることが望ましい。

【 0 0 4 2 】

式 (3) で生成した Li_3N はアルカリ金属ハロゲン化物の溶融塩中に溶解するため、反応の進行とともに溶媒中の Li_3N 濃度の成分は上昇し、 Li_3N 濃度を制御しない場合は式 (3) の反応は平衡に達して停止する。本発明者らは、こうした理由から従来技術では結晶の成長が遅く、また、小さな結晶しか得られないと考え、この問題を解決する手段を有する本発明に到達した。

【 0 0 4 3 】

本発明において式 (3) の反応の進行とともに上昇する溶媒中の Li_3N 濃度を何らかの手段で取り除くことにより、濃度を制御することによって GaN を析出させることができる。 Li_3N 濃度の制御方法としては蒸発、分解反応、他の化学種 (例えば W 金属など) との反応、拡散などによっても可能である。 Li_3N の濃度を制御する方法は、これらの方法のうちの一つの方法を用いても、いくつかの方法を同時に用いても良い。

10

【 0 0 4 4 】

例えば、蒸発による除去方法として、 N_2 流通下において Li_3N を連続的に蒸発させて反応系内から取り除くことで、結晶成長を連続的に進行させることができる。高圧下においては、蒸発による Li_3N の除去が妨げられるため式 (3) の平衡が右にずれにくくなり、溶液または融液中の GaN 溶解度は低下する。従って結晶成長は低圧、具体的には $10 MPa$ 以下で成長を行うことが望ましい。

【 0 0 4 5 】

20

また反応による除去方法として、例えば溶融塩中に Ga 金属があると、式 (4)、式 (5) の反応で溶融塩中の Li_3N の濃度が低下し、式 (3) による結晶化の反応は連続的に進行する。式 (4)、式 (5) の反応によって反応場から吐き出された Li は Ga 金属に吸収され合金となる。また W メッシュ等 Li_3N と反応して窒化物を形成する物質を系内に投入することで、 Li_3N を除くことも可能である。

【 0 0 4 6 】

また溶媒としての溶融塩の量を十分多く取ることで、拡散により結果として結晶成長部での Li_3N 濃度の変化を小さくすることもできる。

溶融塩中の Li_3N を分解によって除去する方法としては、例えば塩化水素または塩素を吹き込むことによって、 Li_3N を $LiCl$ と N_2 、 H_2 (塩化水素の場合) に分解しても良い。反応をもっと穏やかに進める場合は、塩化アンモニウムを気体で供給し溶融塩の表面で分解した塩化水素を利用しても良い。

30

【 0 0 4 7 】

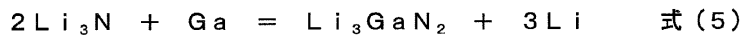
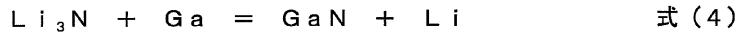
このようにして第 1 3 族窒化物結晶の成長において、系内の Li_3N の濃度を適切に制御することにより式 (3) の平衡で停止することなく、厚膜状またはバルク状の第 1 3 族金属窒化物の結晶を成長させることが可能になる。また、本発明によって得られる第 1 3 族窒化物結晶の品質、成長速度はこのようにして制御される反応の速度にも左右される。

【 0 0 4 8 】

本発明においては、 GaN 原料である複合窒化物 Li_3GaN_2 が、アルカリ金属ハロゲン化物の溶融塩中に溶解して溶液または融液を形成し、この溶液または融液の温度を下げる、あるいは反応系内に設けた温度が低い場所で溶液または融液から固体 GaN を析出させることができる。この際に Li_3N は溶融塩中に溶解したままである。溶媒として用いるアルカリ金属ハロゲン化物としては、副生成物である Li_3N と熱平衡的に化合物を作るような、親和力の大きいものが溶解度も大きく、好ましい。なお、式 (3) においては、平衡としては温度が低い時に、生成系側にシフトすることから、 Li_3GaN_2 の溶融塩への溶解部を高温に、また、結晶の成長部分を相対的に低い温度にしておくのも良い方法である。

40

【数7】



【0049】

本発明において、第13族金属窒化物結晶を析出させるための反応温度は、通常200～1000であり、好ましくは400～850、さらに好ましくは、600～800である。

【0050】

本発明において、第13族金属窒化物結晶を析出させるための反応容器内の圧力は、通常10MPa以下であり、好ましくは3MPa以下、さらに好ましくは0.3MPa以下、より好ましくは0.11MPa以下である。

10

【0051】

本発明では、複合窒化物を熔融塩に溶解させて用いるため、複合窒化物の融点より低温で用いることが可能である。また、過剰の複合窒化物を入れておけば、複合窒化物付近の熔融塩中の濃度は飽和溶解度と等しくなり、式(3)における $\text{Li}_3\text{Ga}\text{N}_2$ の活量は1となるため好ましい。

また、結晶中への第13族金属以外の物質をドーピングする場合は、窒化物の形にして熔融塩に溶解すればよく、本発明の製造工程内で目的を達成することができる。

【0052】

20

$\text{Li}_3\text{Ga}\text{N}_2$ は、 GaN と Li_3N を約800で反応させるか、あるいは Ga-Li 合金を窒素雰囲気中で600～800で加熱処理することによって作製することができる。また、イオン性溶媒中で GaN と Li_3N を反応させて製造することもできる。この方法では複合窒化物は生成した際に既にイオン性溶媒に溶解した溶液または融液となっているため、この溶液または融液の温度を低下させる手法により複合窒化物とイオン性溶媒が混合した固体が得られる。この混合固体を結晶成長の原料として用いると、複合窒化物とイオン性溶媒の両者を別々に結晶成長装置に投入する場合に比べて、均一な溶液または融液を得やすい利点がある。また、別の方法として、 Li 金属、 Ga-Li 合金をターゲットとして、窒素プラズマによる反応性スパッターを行い、 Li-N 、 Ga-Li-N の混合組成膜を作り、これを $\text{Li}_3\text{Ga}\text{N}_2$ の代用とすることもできる。この場合は薄膜状の結晶を作るのに好都合であるばかりでなく、化学的には合成が困難な材料系でも作製が可能という長所がある。

30

$\text{Li}_3\text{Ga}\text{N}_2$ を作成する際の反応容器としては周期表第2～3族金属を含む酸化物、具体的には Mg 、 Ca 、 Al 、 Ti 、 Y 、 Ce 等の酸化物からなる耐火材、特に酸化マグネシウム、酸化カルシウム、ジルコニア等の安価な耐火材を用いることができる。

$\text{Li}_3\text{Ga}\text{N}_2$ 以外の複合窒化物についても、上記の $\text{Li}_3\text{Ga}\text{N}_2$ に類する方法により作製することができる。

【0053】

一般的に、液相の結晶成長では、原料として、製品の単結晶と同じ粉、あるいは微結晶を用いる。例えば、 GaN 単結晶の製造を考える場合、原料の GaN 粉を作るのにもコストがかかるが、本発明による方法では、低コストで製造可能な複合窒化物を使うため、工業プロセスとして有利という特徴がある。

40

【0054】

本発明の製造方法により得られる第13族金属窒化物結晶は、単独金属のナイトライド(例えば、 GaN 、 AlN 、 InN)または合成組成のナイトライド(例えば、 GaInN 、 GaAlN)であり、特に GaN の結晶製造方法として好適に用いることができる。第13族金属窒化物の結晶成長は、シードまたは基板上に結晶を成長させることにより行うことが好ましい。

【0055】

次に本発明の製造方法を、図面を参照しながらさらに具体的に説明する。図1～3は、

50

本発明を実施する際に用いる第13族金属窒化物結晶成長のための製造装置の構成例を示すものであり、図4、図5、図11、図12は、本発明の実施例にて使用した装置を示す図である。また、図6は、熔融塩の精製装置の概略説明図であり、結晶成長に用いられる熔融塩はあらかじめこの装置により精製（主として脱水）される。

【0056】

塩化物等の熔融塩は、一般に吸湿性が強いために多くの水分を含んでいる。本発明を実施する際に水分を含んでいる熔融塩を用いると、反応容器内で第13族金属の酸化物が形成され、また、反応容器が腐食しやすくなることから好ましくない。そこで、図6に示すような試料密封型の前処理装置（熔融塩、熱技術の基礎、(株)アグネ技術センター発行p266参照）を用いて、予め水等の不純物を取り除いておくことが好ましい。図6に示す装置を用いて精製するときは、まず精製しようとする金属塩を精製容器21の中に入れ、真空下またはガス排出口19から精製容器21内を真空に引きながら、塩精製装置用電気炉15の温度を昇温させ、さらにアルゴンガス等の不活性ガスまたは塩化水素ガス等の反応性ガス雰囲気に取り替えて金属塩を熔融させる。その後、熔融状態の金属塩に、塩化水素ガス等の反応性ガスをガス導入管20から多孔質フィルター22を介して約1時間以上吹き込んでパブリングを行う。パブリング終了後に、ガス導入管20側を減圧し、必要に応じてガス排出口19側から不活性ガスを用いて圧力をかけることにより、熔融塩を試料溜め23に移す。冷却後、真空状態にして試料溜め23の上部を封じ切ることで、精製試料を真空封入して保存する。なお、熔融塩中に上記方法では除去できない重金属等が含まれている場合には、この塩をさらにゾーンメルト法によって精製することが好ましい。

【0057】

次に、本発明の製造方法にしたがって第13族金属窒化物結晶を成長させる工程を具体的に説明する。ここでは、第13族の金属元素と第13族以外の金属元素からなる複合窒化物 Li_3GaN_2 を原料とし、熔融塩として図6の装置により精製した $LiCl$ の熔融塩、前記第13族金属以外の金属元素の窒素化合物として Li_3N 濃度を低減させるために Ga を用いた場合を例にとって説明する。以下の説明は、これら以外の材料を選択した場合にも応用しうる。

【0058】

図1は、本発明を実施する際に用いる典型的な製造装置の模式図である。まず、酸化マグネシウム、または、酸化カルシウムの反応容器14中に精製した $LiCl$ 塩6を入れ、650～780で溶解する。仕切り板5で仕切られた部分に、予め作製しておいた Li_3GaN_2 複合窒化物8を置き、熔融塩6中へ溶解させる。溶解した Li_3GaN_2 複合窒化物は、溶媒である $LiCl$ と錯塩を作りながら溶解すると考えられ、この状態で GaN 結晶1の表面に到達し、式(3)の反応で GaN 結晶が成長し、副生成物である Li_3N の濃度がその周辺で上昇する。結晶表面での均一な結晶成長を促すためには、溶液または融液中での Li_3N 濃度も斑がない方が好ましいため、 GaN 結晶1は、基板2、基板保持機構3を通じて、緩やかに溶液または融液中で運動させることが好ましい。熔融塩の量が十分にあり、また、成長させる GaN 結晶1の厚さも、それほど必要でない場合は、結晶成長にともなう Li_3N 濃度の上昇で自然に結晶成長が停止する所まで反応させれば良いが、バルク状の大きな結晶を成長させるためには、図1で示すように、 GaN 結晶1の背後に Ga 金属を置くようにすると良い。結晶成長部付近で濃度が上昇した Li_3N は Ga 金属と式(4)の反応で $GaLi$ 合金になると同時に、 $GaLi$ 合金表面付近で、 GaN 、 Li_3GaN_2 を生成する。 Li_3GaN_2 は、再び結晶のエピタキシャル成長の原料として働く。このようにして、 Li_3GaN_2 の原料が存在する限りにおいて、連続的に GaN の結晶を成長させることができる。また、式(4)で、平衡は低温側では、生成側(右辺)にずれるため、 Li_3GaN_2 の溶解部分は高温にし、結晶の成長部分は低温にしておくことで結晶化の速度が上がるという利点がある。

【0059】

図2は、本発明を実施するのに適した別の縦型形式の結晶成長装置である。酸化マグネシウム、または酸化カルシウムの反応容器14中に精製した $LiCl$ または、2元共晶塩

LiCl - NaCl等の低融点をもつ溶融塩6を入れ、別途作製した Li_3GaN_2 複合窒化物8にタングステンのネット9をかぶせ、反応容器14の底に沈め、この上部に回転機能を備えた基板支持棒3の先につけた、シード2を置くと、 Li_3GaN_2 が溶解した溶液または融液からGaN結晶が析出し、液相からのエピタキシャル成長が起こる。結晶表面でGaN結晶が成長すると、溶液または融液中で、 Li_3N 成分が増加していくが、結晶の回転に伴って図中で示した矢印の方向の溶液または融液の流れに乗り、一部は上昇していき溶液または融液中の Li_3N 成分の濃度が上がっていく。薄膜状の結晶をシードに成長させる場合は溶液または融液の量を多くしておけばよいが、バルク状の結晶を連続的に成長させるためには、溶液または融液中の Li_3N 成分を連続的に除去する必要がある。図2においては、ガス吹き込み管12から塩化水素を溶液または融液中に吹き込み、 Li_3N 成分を、LiCl、 N_2 、 H_2 に分解する。あるいは、もっと穏やかな条件にするには、ガス導入管10, 11から窒素、あるいはアルゴンをキャリアガスとして使い、塩化アンモニウムの気体を反応容器14内に導くことで、溶液または融液界面から分解した塩化水素が溶融塩中に拡散させるようにしても良い。

10

【0060】

なお、シード2としては、例えばサファイア、SiC等を用いることができるが、板状のGaN結晶を用いることが好ましい。板状のGaN結晶にGaN結晶をホモエピタキシャル成長させ、これらから何枚かのウエハを作り、それらの一枚を次の結晶成長用の基板とするのが好ましい。

【0061】

20

図3は、スパッター等のドライプロセスを使って、石英、サファイア、GaN等の基板2の上に、Ga-Li-N等の混合物からなる薄膜17をつくり、これをLiCl溶融塩6に溶解させて、基板2上にGaN結晶を成長させる。図中、18は、結晶成長部分以外での窒化物薄膜17とLiCl溶融塩6の反応を防ぐための仕切り板であり、材料としては、タングステン等が使われる。

また、反応容器14内の雰囲気7は、窒素またはアルゴン等の不活性雰囲気とする。

生成したGaNの解離圧は、生成の自由エネルギーから計算すると650で1気圧となり、一般には、常圧で650以上の温度になると分解が始まるといわれている。しかし、本発明によれば、常圧600~800の温度であっても溶融塩中でGaNがGa金属と窒素ガス等に分解することはない。また、式(3)から明らかのように、溶融塩中の Li_3N 濃度によりGaN結晶の溶解・析出を制御できるため、結晶成長の固液界面において再溶解と再結晶を繰り返すことができる。その結果、結晶の高品質化を図ることができるため、本発明は極めて有利である。

30

【0062】

[半導体デバイスの製造方法]

本発明の製造方法は、半導体デバイスの製造方法における第13族金属窒化物結晶を製造する工程に用いることができる。その他の工程における原料、製造条件および装置は一般的な半導体デバイスの製造方法で用いられる原料、条件および装置をそのまま適用できる。

【実施例】

40

【0063】

以下に実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0064】

(製造例) 複合窒化物の合成

多結晶窒化ガリウムおよび窒化リチウム試薬(三津和化学製)を乳鉢を使ってモル比約1:1で混合し、得られた混合物約2gをマグネシアの反応容器(坩堝)に入れ、60Nml/minの窒素流通下で焼成することにより、複合窒化物を作製した。焼成の温度管

50

理は室温から800℃まで1時間で昇温し、800℃で20時間保持したのちに、電気炉電源を切り自然放冷とした。サンプルは、焼成前は灰色、赤紫の混合色であったが、焼成後は白っぽい灰色に変化した。このサンプルのX線データを図7に示す。Li₃GaN₂が生成したことが分かる。

【0065】

(実施例1)

図4に示す装置を用いて、GaNのシードや基板等を使わずに、LiClからなる熔融塩中6にLi₃GaN₂複合窒化物8を沈め、GaNの結晶成長を行った。熔融塩としてLiCl 1.0g、複合窒化物Li₃GaN₂ 0.15gをMgOの第1反応容器(坩堝)14の中に入れ、続いて、第1反応容器14とそれを内蔵する石英(SiO₂)の第2反応容器25内をアルゴン雰囲気(常圧)とした。系内のGaに対するLiのモル比は22である。なお、LiClは、図6で示される装置を用いて上記説明にしたがって塩を精製した。

【0066】

第1反応容器14を内蔵する第2反応容器25を、電気炉15を用いて1時間で780℃に昇温した。図4に示すようにLi₃GaN₂はLiClよりも密度が大きいため、第1反応容器14の底に沈んだ。こうした状態で、780℃に8時間保持した後、1時間あたり12℃の割合で温度を660℃まで下げた。図4に示すように第1反応容器14の上部は適切に閉じられており第1反応容器内外の圧力差はほとんど無く、容器内の揮発成分は容器外に取り除かれない。その後は電気炉電源を切り自然放冷を行った。焼成は60Nm³/minの窒素流通下にて常圧で行った。実験終了後、静置した状態で常温まで冷却し第1反応容器14の内容物を水で溶解濾過し、固形物をさらに濃塩酸で溶出した。透明な結晶性の粉は第1反応容器14の内側から成長する様子が見えた。

【0067】

このようにして取り出したGaN結晶の光学顕微鏡写真を図8に示す。収量は9mgであった。透明性が高い無色の大きさ100μm板状の結晶が成長していることがわかる。

【0068】

(実施例2)

図5に示す装置を用いて、Li₃GaN₂ 0.15g、LiCl 3.0gを用い、さらに種結晶として気相法(MOCVDおよびH-VPE法)で作製したGaN薄膜をシード2として熔融塩中に入れた。その他の条件は実施例1と同じにしてGaNの結晶成長を行った。図9には、シード面に成長したGaNのSEM写真を示した。表面では六角状の結晶が成長した様子が見え、気相法で作ったGaNの上に液相でエピタキシャル成長した様子が見える。

【0069】

(実施例3)

系内のLiCl量を3.0gとし、Gaに対するLiのモル比を60とした他は、実施例1と同じ条件でGaNの結晶成長を行った。収量は12mgであり板状結晶と柱状結晶の混合物であった。

【0070】

(実施例4)

Li₃Nを0.017g添加し、徐冷速度を1℃/hにし、徐冷温度範囲の下限を730℃とした以外は、実施例1と同じ条件でGaNの結晶成長を行った。収量は3mgであり薄い板状の結晶が得られた。結晶の大きさは500μm程度であった。

【0071】

(実施例5)

LiClの代わりにLiClとNaClの共晶塩(モル比でLi:Na=85:15) 1.1gを用い、Li₃Nを0.007g添加し、780℃での保持時間を14時間、徐冷速度を1℃/h、徐冷温度範囲の下限を730℃とした以外は、実施例1と同じ条件でGaNの結晶成長を行った。収量は37mgであった。長さが約700μm、太さが約1

10

20

30

40

50

50 μm の柱状結晶が得られた。

また、図10にはX線の回折データを示した。得られた結晶のX線回折データの代表的回折ピークの半値幅を表1に示す。

【0072】

【表1】

指数	2θ	半値幅
100	32.252	0.119
002	34.442	0.122
101	36.729	0.127

10

【0073】

(実施例6)

徐冷速度を2 / hとした以外は実施例5と同じ条件でGaNの結晶成長を行った。収量は4 mgであった。長さが約1.7 mm、太さが50 μm の柱状結晶が得られた。

【0074】

(実施例7)

LiClの量を0.3 g、 Li_3GaN_2 の量を0.3 g (Gaに対するLiのモル比が3)とした以外は実施例1と同じ条件でGaNの結晶成長を行った。得られた結晶の量は1 mg以下であり、結晶の大きさは5 ~ 10 μm であった。

20

【0075】

(実施例8)

LiClの量を5.0 g (Gaに対するLiのモル比が97)とした以外は実施例1と同じ条件でGaNの結晶成長を行った。得られた結晶の量は1 mg以下であり、結晶の大きさは5 ~ 10 μm であった。

【0076】

(実施例9)

図11に示す装置を用いて、LiCl 2.5 g、 Li_3GaN_2 複合窒化物0.4 gをよく混合し、MgOの第1反応容器(内径25 mm、高さ90 mmの坩堝)14中に入れた。続いて、種結晶として気相法(MOCVDおよびH-VPE法)で作製したGaN基板(0.5 mm x 0.5 mm)をシード2として第1反応容器14中に入れた。第1反応容器14を内蔵する石英(SiO_2)の第2反応容器25に70 ml/min.の流量で窒素を流通させた。系内のGaに対するLiのモル比は22である。

30

第1反応容器14を内蔵する第2反応容器25を、電気炉15を用いて室温から1時間で760 に昇温した。図11に示すように、第1反応容器14は窒素雰囲気適切に開放されており、 Li_3N を含む第1反応容器内の揮発成分は徐々に第1反応容器から蒸発し、取り除かれる。こうした状態で760 で20時間保持した。その後、第1反応容器14を内蔵したまま第2反応容器25を電気炉から取り出し、急冷した。実験終了後、静置した状態で常温まで冷却し、第1反応容器14の内容物を水で溶解濾過し、固形物をさらに濃塩酸で溶出した。反応終了後、投入した種結晶基板の表面にはGaNの結晶成長が確認され、成長膜厚は3 μm であった。得られた単結晶は63 mgであり、大きさは約500 μm の板状、柱状の結晶であった。

40

【0077】

(実施例10)

LiClを5 gとした他は実施例9と同じ条件でGaNの結晶成長を行った。

反応終了後、投入した種結晶基板の表面にはGaNの結晶成長が確認され、成長膜厚は4 μm であった。得られた単結晶は84 mgであり、大きさは約500 μm の板状、柱状の結晶であった。

【0078】

50

(実施例 1 1)

原料に Li_3N を 0.04 g 加えた他は、実施例 9 と同じ条件で GaN の結晶成長を行った。

反応終了後、得られた単結晶は 32 mg であり、投入した種結晶基板の表面には GaN の結晶成長が確認され、成長膜厚は 4 μm であった。

【0079】

(実施例 1 2)

図 1 2 に示す装置を用いて、種結晶を入れない他は、実施例 9 と同じ条件で GaN の結晶成長を行った。

反応終了後、得られた単結晶は 62 mg であり、大きさは約 500 μm の板状、柱状の結晶であった。

【0080】

(実施例 1 3)

反応温度を 715 とした他は、実施例 9 と同じ条件で GaN の結晶成長を行った。

反応終了後、得られた単結晶は 1 mg であり、投入した種結晶基板の表面には部分的に GaN の結晶成長が確認され、成長部の膜厚は 1 μm であった。

【0081】

(実施例 1 4)

反応の保持時間を 10 時間とした他は、実施例 9 と同じ条件で GaN の結晶成長を行った。

反応終了後、得られた単結晶は 10 mg であり、投入した種結晶基板の表面には部分的に GaN の結晶成長が確認された。

【0082】

(実施例 1 5)

LiCl を 2.5 g とし、反応の保持時間を 40 時間とした他は、実施例 9 と同じ条件で GaN の結晶成長を行った。

反応終了後、得られた単結晶は 63 mg であり、投入した種結晶基板の表面には部分的に GaN の結晶成長が確認され、成長膜厚は 5 μm であった。

【0083】

(実施例 1 6)

第 1 反応容器 1 4 の底に W ネットを敷いた他は、実施例 9 と同じ条件で GaN の結晶成長を行った。

反応終了後、得られた単結晶は 68 mg であり、投入した種結晶基板の表面には部分的に GaN の結晶成長が確認され、成長膜厚は 5 μm であった。種結晶上に成長した成長部断面の SEM 像を図 1 3 に示す。また、種結晶上に成長した GaN (002) 面の X 線ロックアップカーブ測定の結果を図 1 4 に示す ($\theta = 15.505 \text{ deg}$ 、半値幅 = 106.2 arcsec、強度 = 10766.7 cps)。

【0084】

(実施例 1 7)

図 1 5 に示す装置を使用し、 Li_3GaN_2 0.2 g と LiCl 3 g を MgO の第 1 反応容器 1 4 内に入れた。第 1 反応容器 1 4 を内蔵する石英 (SiO_2) の第 2 反応容器 2 5 に 70ml/min. の流量で窒素を流通させた。

第 1 反応容器 1 4 を内蔵する第 2 反応容器 2 5 を、電気炉 1 5 を用いて室温から 1 時間で 775 に昇温し、その温度で 20 時間保持した。図 1 5 に示すように第 1 反応容器 1 4 には蓋 2 6 があり、 Li_3N を含む第 1 反応容器内の揮発成分は第 1 反応容器内から取り除かれない。

反応終了後、第 1 反応容器 1 4 を内蔵したまま第 2 反応容器 2 5 を電気炉から取り出し、急冷した。凝固した熔融塩中の元素分析を行った。その結果、熔融塩中に含まれる Ga 濃度は 0.13 mol%、窒素濃度は 0.4 mol% であり、熔融塩中の窒素濃度から式 (1) の K の値を求めると 1.26 であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

(実施例 1 8)

図 1 1 に示す装置を使用した他は、実施例 1 7 と同じ条件で実験を行った。図 1 1 に示すように第 1 反応容器 1 4 は窒素雰囲気開放されており、 Li_3N を含む第 1 反応容器内の揮発成分は徐々に第 1 反応容器から蒸発し、取り除かれた。

反応終了後、得られた単結晶は 1 7 m g であった。

【 0 0 8 6 】

(実施例 1 9)

7 6 5 で 2 0 時間保持した他は、実施例 1 7 と同じ条件で実験を行った。

反応終了後、急冷して凝固した熔融塩の元素分析を行った。その結果、熔融塩中に含まれる Ga は 0 . 1 m o l %、窒素濃度は 0 . 2 5 m o l % であり、熔融塩中の窒素濃度から式 (1) の K の値を求めると 0 . 7 9 であった。

10

【 0 0 8 7 】

(実施例 2 0)

図 1 1 に示す装置を使用した他は、実施例 1 9 と同じ条件で実験を行った。

反応終了後、得られた単結晶は 6 m g であった。

【 0 0 8 8 】

(実施例 2 1)

第 1 反応容器に Y_2O_3 を使用し、7 6 0 で 2 0 時間保持した他は、実施例 1 7 と同じ条件で実験を行った。

20

反応終了後、急冷して凝固させた熔融塩中の元素分析を行った。その結果、熔融塩中に含まれる Ga は 0 . 0 1 m o l %、窒素濃度は 0 . 1 1 m o l % であり、熔融塩中の窒素濃度から式 (1) の K の値を求めると 0 . 3 3 であった。

【 0 0 8 9 】

(実施例 2 2)

図 1 1 に示す装置を使用した他は、実施例 2 1 と同じ条件で実験を行った。

反応終了後、得られた単結晶は 6 m g であった。

【 0 0 9 0 】

(実施例 2 3)

6 6 0 で 2 0 時間保持した他は、実施例 2 1 と同じ条件で実験を行った。

30

反応終了後、急冷して凝固させた熔融塩中の元素分析を行った。その結果、熔融塩中に含まれる Ga は 0 . 0 0 6 m o l %、窒素濃度は 0 . 0 4 4 m o l % であり、熔融塩中の窒素濃度から式 (1) の K の値を求めると 0 . 1 4 であった。

【 0 0 9 1 】

(実施例 2 4)

図 1 1 に示す装置を使用した他は、実施例 2 3 と同じ条件で実験を行った。

反応終了後、得られた単結晶は 1 m g であった。

【 0 0 9 2 】

(比較例 1)

G a N 0 . 2 g と L i C l 3 g を第 1 反応容器 1 4 に入れた他は、実施例 1 7 と同じ条件で実験を行った。

40

反応終了後、急冷して凝固した熔融塩中の元素分析を行った。その結果、熔融塩中に含まれる Ga 濃度は検出限界以下 (0 . 0 0 2 m o l % 以下) で非常に濃度が低く、G a N の溶液または融液への溶解は見られなかった。

【 0 0 9 3 】

(比較例 2)

図 1 5 に示す装置を使用し、L i C l 1 g、 $\text{Li}_3\text{Ga N}_2$ 複合窒化物 0 . 1 5 g、 Li_3N 0 . 0 1 7 g をよく混合し、M g O の第 1 反応容器 (内径 9 m m、高さ 6 0 m m) 1 4 に入れた。反応温度を 7 8 0 とした他は実施例 9 と同じ条件で実験を行った。

第 1 反応容器 1 4 の内径が狭いため溶液表面積が小さく、蓋 2 6 をして反応したため、

50

Li₃Nの蒸発が抑えられ、反応終了後、GaNの単結晶の析出は見られなかった。

【産業上の利用可能性】

【0094】

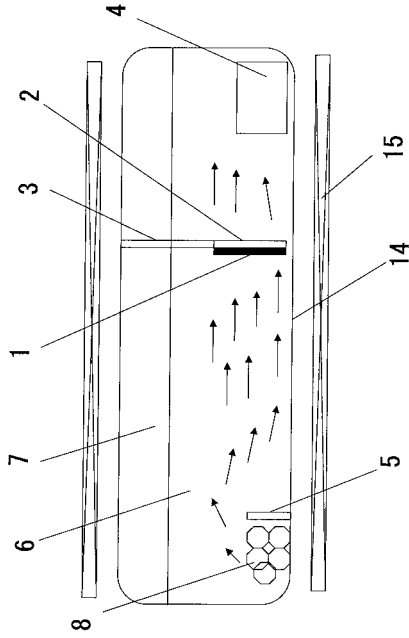
本発明の溶液または融液を用いる本発明の第13族金属窒化物結晶の製造方法によれば、安価な装置を用いて簡単に半導体デバイスに応用するのに十分なサイズを有する第13族金属窒化物結晶を製造することができる。特にこれまでに製造が困難とされていた周波数対応可能な半導体デバイスの製造に利用することができるため、産業的に大きなメリットがある。

【符号の説明】

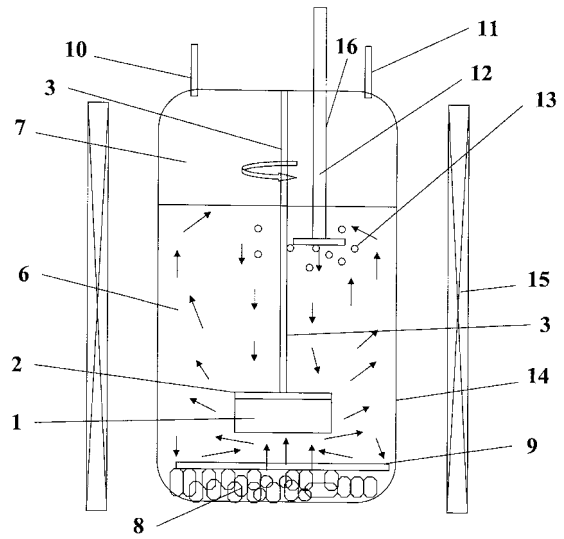
【0095】

- | | | |
|----|------------------|----|
| 1 | GaN結晶 | |
| 2 | 基板またはシード | |
| 3 | 基板または結晶保持および回転機構 | |
| 4 | Ga-Li合金 | |
| 5 | 仕切り板 | |
| 6 | 熔融塩 | |
| 7 | 窒素またはアルゴン | |
| 8 | 複合窒化物 | |
| 9 | ネット | |
| 10 | ガス導入管 | 20 |
| 11 | ガス導入管 | |
| 12 | ガス吹き込み管 | |
| 13 | 窒素 | |
| 14 | 反応容器(第1反応容器) | |
| 15 | 電気炉 | |
| 16 | ガス吹き込み管 | |
| 17 | Ga-Li-N薄膜 | |
| 18 | 仕切り板 | |
| 19 | ガス排出口 | |
| 20 | ガス導入管 | 30 |
| 21 | 精製容器 | |
| 22 | 多孔質フィルター | |
| 23 | 試料溜め | |
| 24 | 塩化水素ガス | |
| 25 | 第2反応容器 | |
| 26 | 蓋 | |

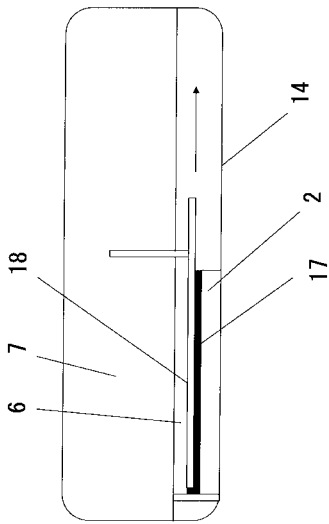
【図1】



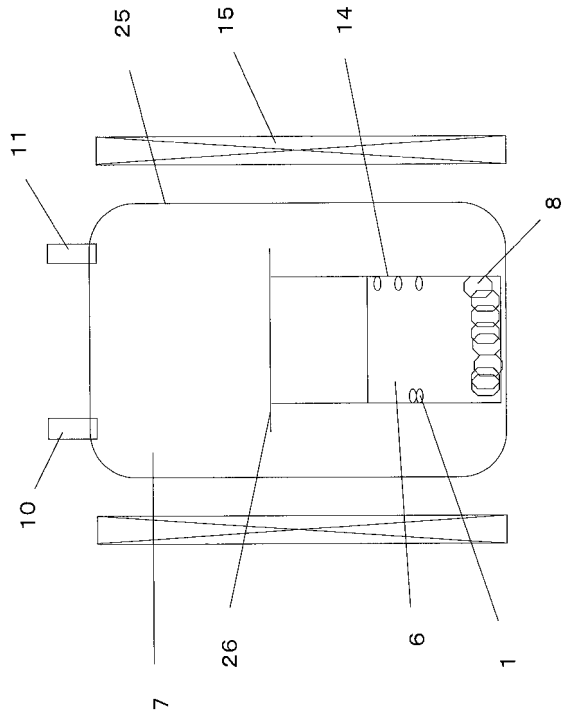
【図2】



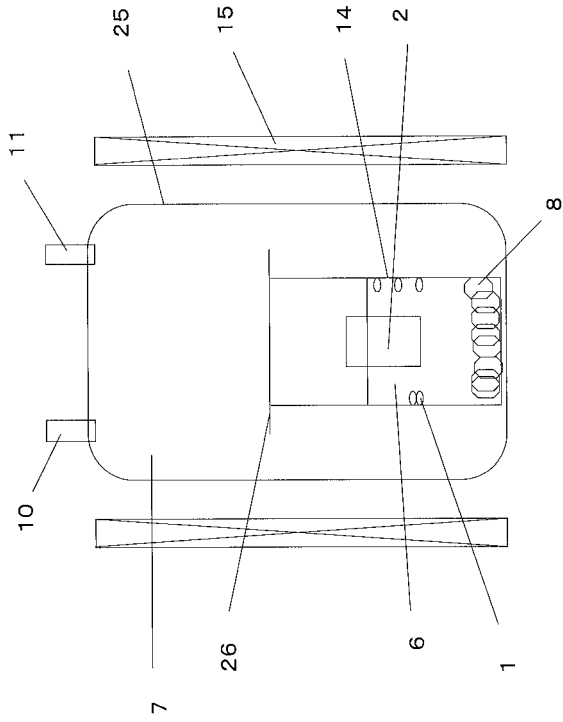
【図3】



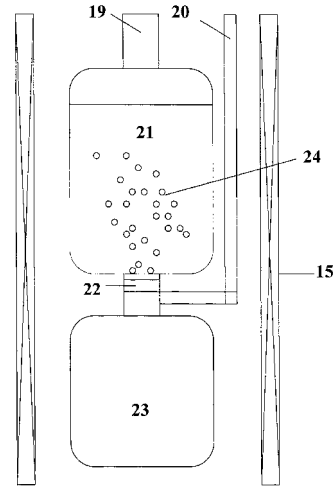
【図4】



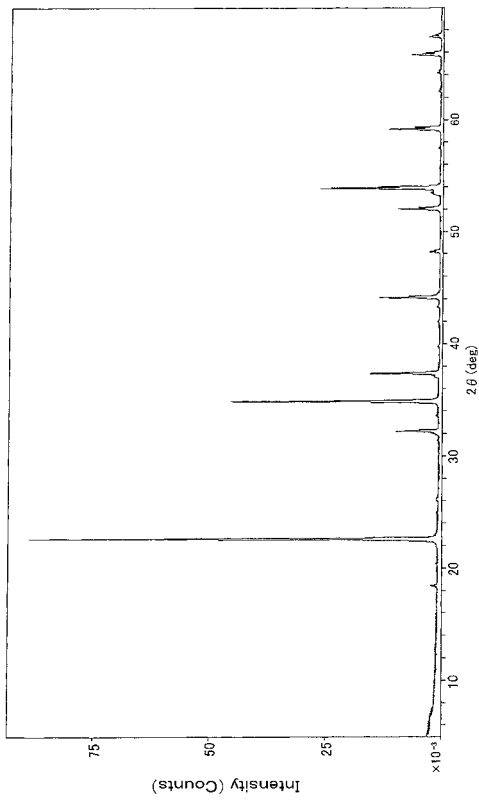
【 図 5 】



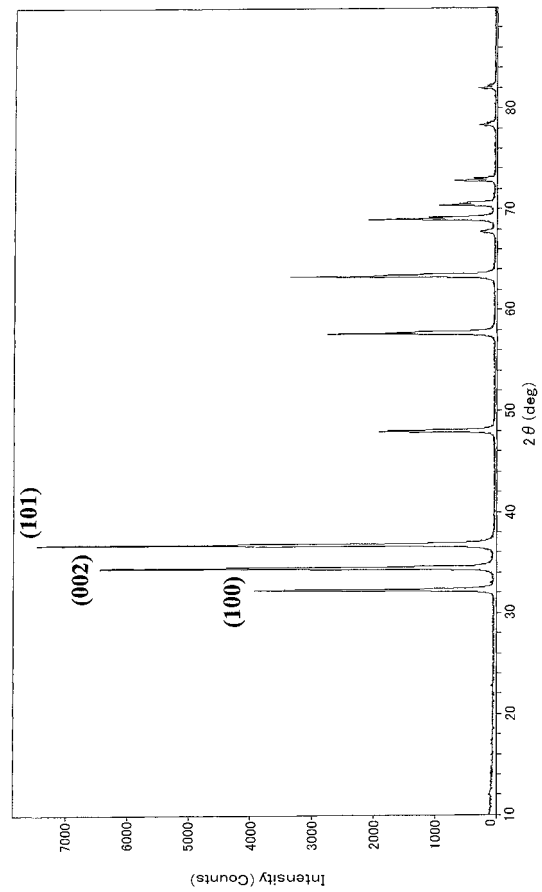
【 図 6 】



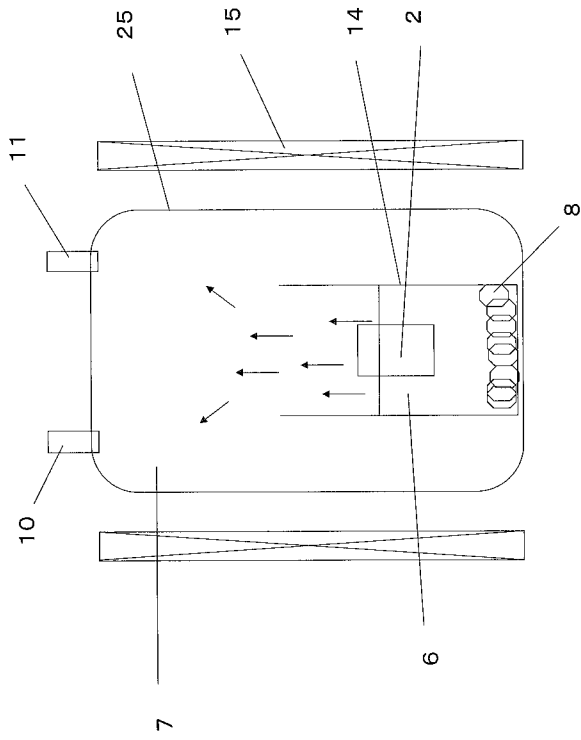
【 図 7 】



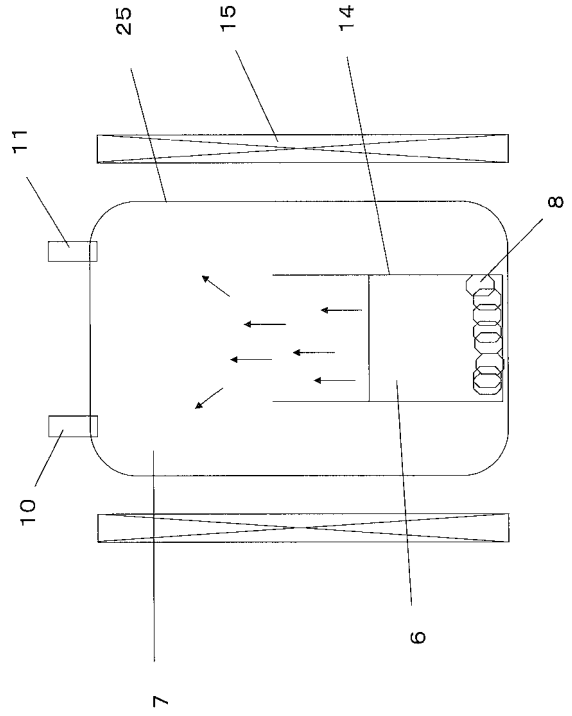
【 図 10 】



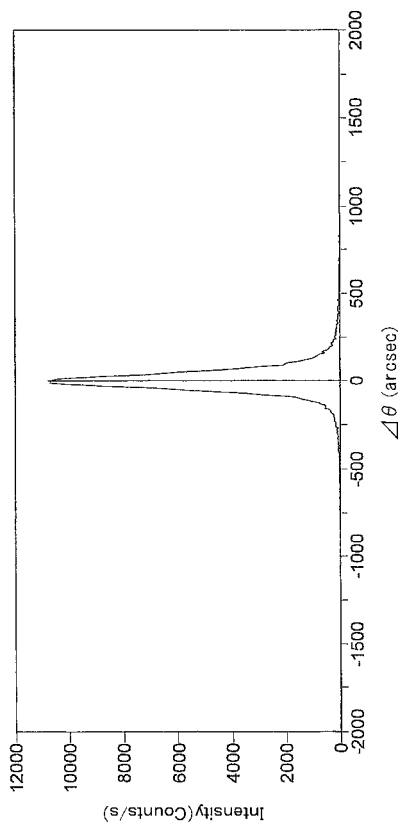
【図 1 1】



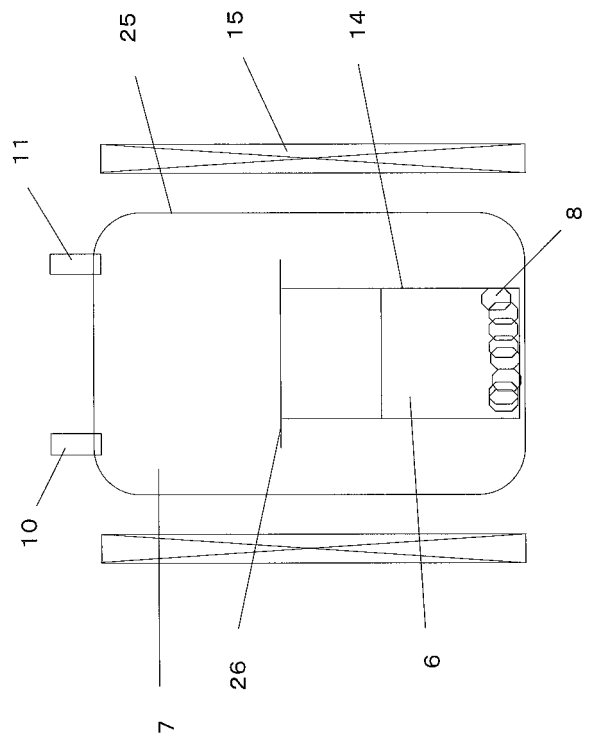
【図 1 2】



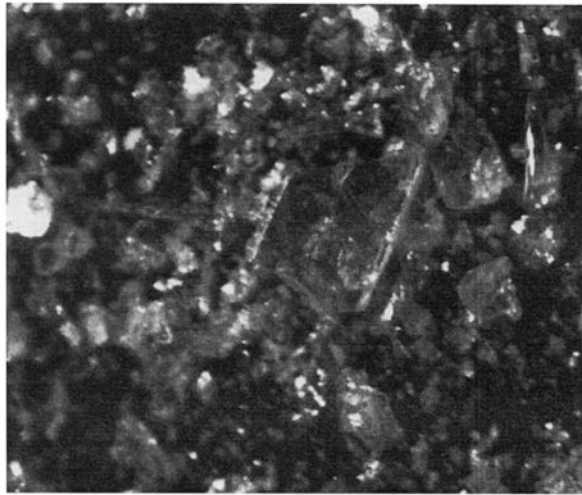
【図 1 4】



【図 1 5】

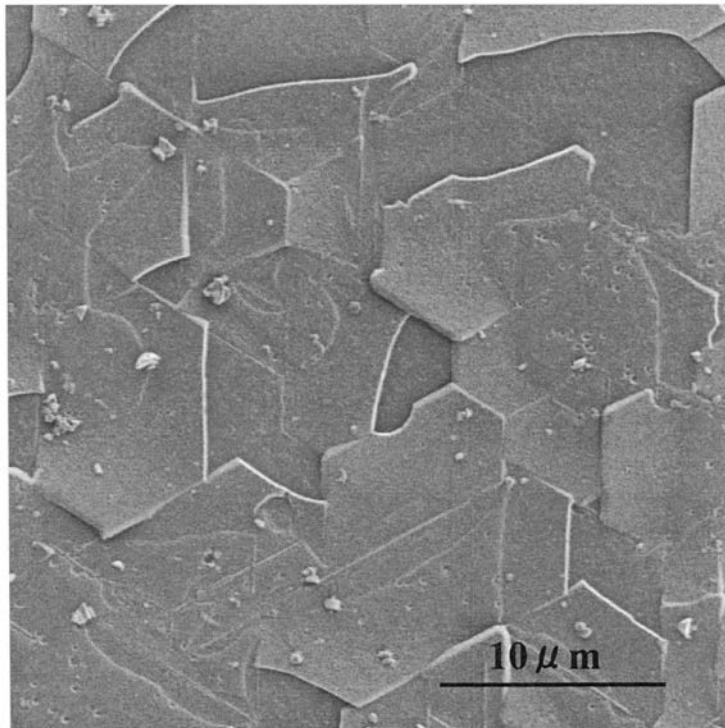


【 図 8 】



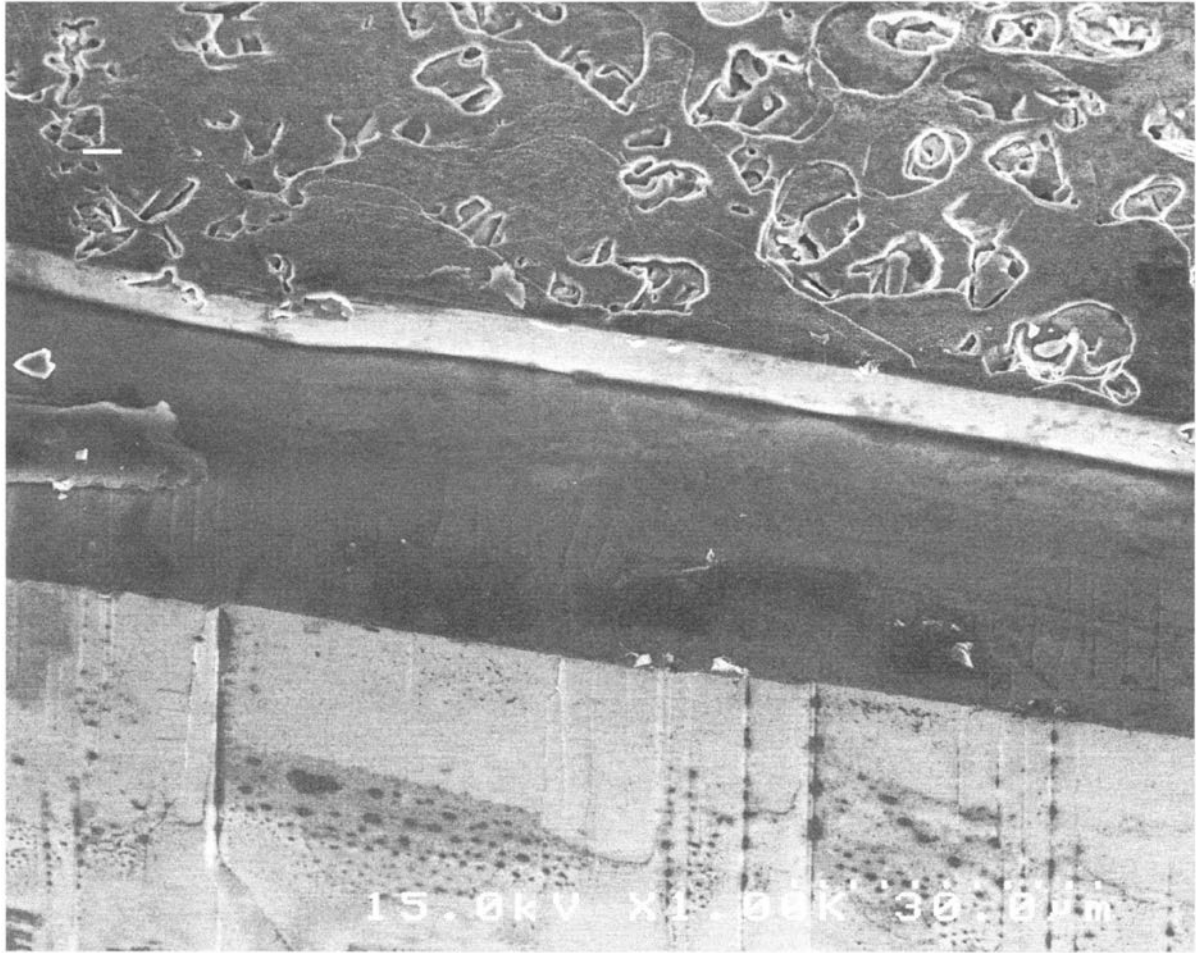
200 μm

【 図 9 】



10 μm

【 13 】



フロントページの続き

- (72)発明者 寺田 秀
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
- (72)発明者 竹内 佐千江
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
- (72)発明者 有田 陽二
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
- (72)発明者 久保田 浩平
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

審査官 若土 雅之

- (56)参考文献 特開2004-307322(JP,A)
特開2005-132663(JP,A)
特開2005-206409(JP,A)
特開2005-247593(JP,A)
特開2005-263511(JP,A)
K. Kawamura et al. , The effects of Na and some additives on nitrogen dissolution in the Ga-Na system: A growth mechanism of GaN in the Na flux method, J. Mater. Sci. Mater. Electron. , 英国, Springer Science + Business Media Inc. , 2005年 1月, Vol. 16 , pp. 29-34

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C30B 29/38
JSTPlus(JDreamII)
JST7580(JDreamII)
SciVerse Scopus