

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年2月26日(26.02.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/025931 A1

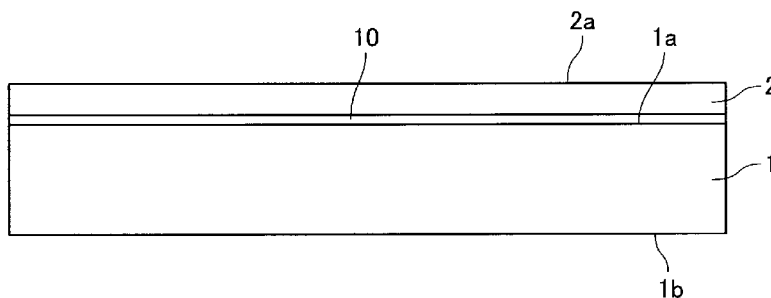
- (51) 国際特許分類:
C30B 29/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/071921
- (22) 国際出願日: 2014年8月21日(21.08.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-172463 2013年8月22日(22.08.2013) JP
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 平尾 崇行(HIRAO Takayuki); 〒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). 東原 周平(HIGASHI-HARA Shuhei); 〒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). 今井 克宏(IMAI Katsuhiko); 〒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).
- (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

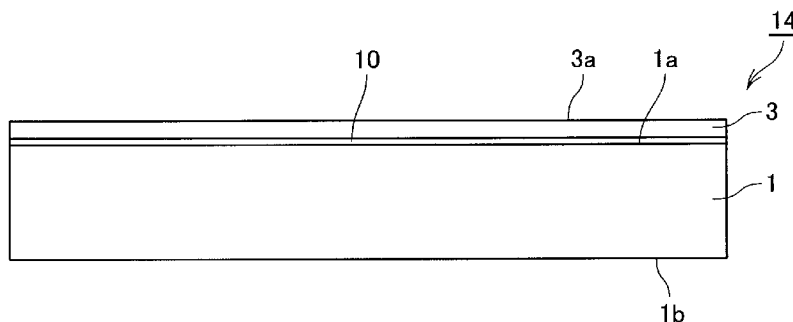
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING NITRIDE OF GROUP-13 ELEMENT, AND MELT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 13族元素窒化物の製造方法および融液組成物

(a)



(b)



(57) Abstract: A crystal of a nitride of a Group-13 element is produced in a melt comprising a flux containing at least an alkali metal and the Group-13 element in a nitrogen-containing gas atmosphere. The amount of carbon is 0.005 to 0.018 at.% wherein the total amount of the flux, the Group-13 element and carbon in the melt is 100 at.%.

(57) 要約: 少なくともアルカリ金属を含有するフラックスと13族元素とを含む融液中において、窒素含有ガス雰囲気下で13族元素窒化物結晶を製造する。融液におけるフラックス、13族元素および炭素の合計量を100原子%としたとき、炭素量を0.005～0.018原子%とする。



ロツパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 1 3 族元素窒化物の製造方法および融液組成物

技術分野

[0001] 本発明は、1 3 族元素窒化物の製造方法および融液組成物に関するものである。

背景技術

[0002] いわゆるフラックス法を用いて GaN 結晶を育成するのに際しては、融液中で乱雑な核発生が生ずるのを防止し、GaN を生産性良く成長させることが必要である。融液中の炭素含有量を、アルカリ金属フラックスと金属ガリウム、炭素の合計に対して 0.02～5 原子%にすることで、融液中の核発生を防止し、無極性面の GaN 結晶の成長を促進することが開示されている（特許文献 1：特許第 4 5 3 8 5 9 6 号）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献 1：特許第 4 5 3 8 5 9 6 号

特許文献 2：特表 2 0 0 5－5 0 6 2 7 1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、本発明者が、特許文献 1 記載の育成方法によって GaN 結晶を育成してみたところ、得られた GaN 結晶の厚さにバラツキが発生することがわかった。GaN 結晶の厚さの場所によるバラツキによって、以下のような問題が生ずる。

[0005] まず、GaN 結晶は、通常、融液を巻き込みながら三次元的に成長しているため、結晶内部にインクルージョンを含有している。GaN 結晶の厚さにバラツキが発生している場合には、通常、結晶内部にインクルージョンが過剰に存在することになる。こうした過剰なインクルージョンが存在すると、結晶表面を研磨した加工後に、穴となって表面に露出してしまい、その箇所

が製品として使用できなくなる。このため、大面積の結晶を提供することができない。

[0006] 二つ目の問題は、局所的に（特に基板外周部において）、数十～数百 μm の成長厚さバラツキが発生しやすいことである。こうして育成した結晶を研磨加工する際には、結晶を平行に研磨するために、結晶に荷重をかけながら研磨定盤にワックスで接着する必要がある。しかし、研磨前の結晶の厚さにバラツキがあると、均一に荷重をかけることができず、結晶が傾いたり、凸凹に湾曲した状態で研磨定盤に貼り付けられる。このため、結晶を平行に加工することが出来なくなってしまい、得られた結晶上に作製したデバイスでは、特性の劣化が引き起こされる。

[0007] 更に、炭素量が多い領域では、結晶成長開始時に炭素が溶け残ってしまい、それ自身がGa₂N種結晶上に堆積して、成長阻害の原因となり、成長したGa₂N結晶に穴が開いてしまう。

[0008] 本発明の課題は、フラックス法によって13族元素窒化物結晶を育成するのに際して、得られた13族元素窒化物結晶の厚さのバラツキを抑制し、かつこの結晶表面における穴の発生を抑制することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、少なくともアルカリ金属を含有するフラックスと13族元素とを含む融液中において、窒素含有ガス雰囲気下で13族元素窒化物結晶を製造する方法であって、

融液におけるフラックス、13族元素および炭素の合計量を100原子%としたとき、炭素量を0.005～0.018原子%とすることを特徴とする。

[0010] また、本発明は、少なくともアルカリ金属を含有するフラックスと13族元素とを含み、窒素含有ガス雰囲気下で13族元素窒化物結晶を育成するための融液組成物であって、

融液組成物におけるフラックス、13族元素および前記炭素の合計量を100原子%としたとき、炭素量を0.005～0.018原子%とすること

を特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明者は、上述した問題点が発生した原因が、主として融液中の炭素濃度が均一でないことに因ることを見出した。融液中の炭素濃度が不均一であることで、窒素の高過飽和領域と低過飽和領域が発生し、成長速度に差が生じて、厚さのバラツキが発生するものと考えられた。

[0012] こうした厚さのバラツキの大きい箇所は、結晶端部などの限られた領域に集中していることもわかった。これは、結晶端部などの限られた領域に融液が淀みやすく、高過飽和度の領域が発生し、この領域で成長が過度に促進されるために、厚さのバラツキやインクルージョンの過剰が生じたものと考えられる。

[0013] 本発明者は、こうした知見に立脚し、融液への炭素添加によって13族元素窒化物結晶の成長を促進しつつ、結晶の厚さのバラツキや表面穴を抑制する方法を模索した。この結果、融液組成物におけるフラックス、13族元素および炭素の合計量を100原子%としたとき、炭素量を0.005～0.018原子%とすることで、この問題を解決できることを見だし、本発明に到達した。

[0014] なお、特許文献1では、融液組成物におけるフラックス、13族元素および炭素の合計量を100原子%としたとき、炭素量を0.02原子%以上とすることが必要と記載されており、炭素量を0.02原子%未満とした比較例も記載されておらず、盲点となっていたことがわかる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1] (a) は、支持基板1、種結晶膜2および13族元素窒化物結晶2からなる複合基板を示す模式図であり、(b) は、図1(a)の複合基板の13族元素窒化物結晶2を研磨した後の複合基板14を示す模式図である。

[図2] (a) は、機能素子5を示す模式図であり、(b) は、発光素子5Aを示す模式図である。

[図3] 実施例1で得られたGaN結晶の研磨面の光学顕微鏡像である。

[図4]実施例2で得られたGaN結晶の研磨面の光学顕微鏡像である。

[図5]実施例3で得られたGaN結晶の研磨面の光学顕微鏡像である。

[図6]比較例1で得られたGaN結晶の研磨面の光学顕微鏡像である。

発明を実施するための形態

[0016] (少なくともアルカリ金属を含有するフラックス)

融液組成物におけるアルカリ金属は、液相エピタキシャル成長法におけるフラックスとして機能する。このアルカリ金属は、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)およびフランシウム(Fr)であり、この中で、Liおよび／またはNaが好ましく、より好ましくはNaである。

[0017] また、フラックスは、アルカリ金属以外のフラックス原料として、アルカリ土類金属があげられ、具体的には、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)およびラジウム(Ra)がある。

[0018] フラックスの重量を100重量部としたとき、アルカリ金属の重量は、80重量部以上が好ましく、90重量部以上が更に好ましいが、100重量部であってもよい。

[0019] 融液中には、更に、ドーパ成分や不純物が含まれていても良い。こうした成分としては、窒素、窒化物、珪素(Si)、アルミナ(Al_2O_3)、インジウム(In)、アルミニウム(Al)、窒化インジウム(InN)、酸化珪素(SiO_2)、酸化インジウム(In_2O_3)、亜鉛(Zn)、マグネシウム(Mg)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化マグネシウム(MgO)、ゲルマニウム(Ge)を例示できる。この窒化物としては、例えば、 Ca_3N_2 、 Li_3N 、 NaN_3 、BN、 Si_3N_4 、InN等がある。

[0020] (13族元素)

融液組成物中には13族元素が含まれる。13族元素とは、IUPACが策定した周期律表による第13族元素のことである。13族元素は、具体的にはガリウム、アルミニウム、インジウム、タリウム等である。また、本発明により

育成される 13 族元素窒化物は、窒化ホウ素 (BN)、窒化アルミニウム (AlN)、窒化ガリウム (GaN)、窒化インジウム (InN)、窒化タリウム (TlN)、これらの混晶 (AlGaN:AlGaInN 等) が特に好ましい。

[0021] 13 族元素の原料としては、13 族元素の単体金属でもよく、13 族元素窒化物の合金あるいは 13 族元素の化合物でも良いが、13 族元素の単体金属が好ましい。

[0022] (融液組成物中の炭素)

融液組成物に添加する炭素原料は、炭素単体であってよく、炭素化合物であってよい。また、炭素原料は、固体であって良いが、液体状の有機物、気体状の有機物であってよい。

[0023] このような炭素単体としては、グラファイト、ダイヤモンド、フラーレン、カーボンナノチューブなどの粉体や、カーボンシートが挙げられる。また、炭素化合物としては、シアン化物の他、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ベンゼンなどの有機化合物があげられる。

[0024] 炭素源として炭素粉末を使用した場合には、炭素粉末の平均粒径は、炭素粉末の取り扱い易さという観点からは、 $1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。また、炭素粉末の溶解不良に起因する結晶表面の穴発生を抑制するという観点からは、炭素粉末の平均粒径は、 $120\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

[0025] (融液の組成比率)

本発明においては、融液におけるフラックス、13 族元素および炭素の合計量を 100 原子%としたとき、炭素量を 0.005~0.018 原子%とする。

[0026] この炭素量を 0.005 原子%以上とすることによって、雑晶の生成を抑制し、13 族元素窒化物結晶を育成できる。この観点からは、炭素量は、0.008 原子%以上とすることが更に好ましい。

[0027] また、前記炭素量を 0.018 原子%以下とすることによって、得られた

結晶の厚さのバラツキを抑制し、また結晶表面の穴の発生を抑制できる。この観点からは、前記炭素量を0.015原子%以下とすることが更に好ましい。

[0028] 融液におけるフラックス、13族元素および炭素の合計量を100原子%としたとき、13族元素量は、10～35原子%とすることが好ましく、15～25原子%とすることが更に好ましい。

[0029] 本願で得られる単結晶は、結晶の全体にわたって規則正しく原子が配列した教科書的な単結晶を含むが、そのみに限定する意味ではなく、一般工業的に流通している意味である。すなわち、結晶がある程度の欠陥を含んでいたり、歪みを内在していたり、不純物がとりこまれていたりしていてもよく、多結晶（セラミックス）と区別して、これらを単結晶と呼んで用いているのと同義である。

[0030] 以下、適宜図面を参照しつつ、本発明を更に説明する。

例えば、図1（a）に示すように、支持基板1の主面1aに種結晶層10を形成する。1bは、支持基板1の他方の主面である。次いで、種結晶層10上に、13族元素窒化物結晶層2をフラックス法で形成する。次いで、図1（b）に示すように、13族元素窒化物結晶層2の表面2aを研磨し、研磨済の13族元素窒化物結晶層3を得る。3aは研磨面であり、14は複合基板である。

[0031] ここで、前述したように、育成した13族元素窒化物結晶層2の厚さにバラツキが生ずることがあり、このために研磨が困難になっていた。また、13族元素窒化物結晶層2を研磨した後、前述したように、研磨面3aに穴が発生することがあった。本発明はこれらの問題点を解決したものである。

[0032] （支持基板）

支持基板としては、サファイア、AlN自立基板、GaN自立基板、シリコン単結晶、SiC単結晶、MgO単結晶、スピネル（ $MgAl_2O_4$ ）、 $LiAlO_2$ 、 $LiGaO_2$ 、 $LaAlO_3$ 、 $LaGaO_3$ 、 $NdGaO_3$ 等のペロブスカイト型複合酸化物、SCAM（ $ScAlMgO_4$ ）を例示できる。また

、組成式 $[A_{1-y}(Sr_{1-x}Ba_x)_y][(Al_{1-z}Ga_z)_{1-u} \cdot D_u]O_3$
 (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； $y=0.3 \sim 0.98$ ； $x=0 \sim 1$ ； $z=0 \sim 1$ ； $u=0.15 \sim 0.49$ ； $x+z=0.1 \sim 2$)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。

[0033] 支持基板からの13族元素窒化物結晶の剥離を抑制するため、支持基板の厚さを13族元素窒化物結晶の厚さよりも厚くすることが好ましい。この観点からは、支持基板の厚さは、 $200 \sim 2000 \mu m$ とすることが好ましく、 $300 \sim 1000 \mu m$ とすることが更に好ましい。

[0034] (下地層)

支持基板上に下地層を形成することができる。こうした下地層の形成方法は気相成長法であるが、有機金属化学気相成長(MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法、ハイドライド気相成長(HVPE)法、MBE法、昇華法を例示できる。

[0035] 下地層の厚さは特に限定されないが、 $0.01 \mu m$ 以上が好ましく、 $0.1 \mu m$ 以上がさらに好ましい。また厚過ぎると成膜に時間がかかり、効率が悪いので、 $3.0 \mu m$ 以下が望ましく、 $1.5 \mu m$ 以下がさらに好ましい。また、下地層の材質は、後述するような13族元素窒化物が好ましい。

[0036] (種結晶)

支持基板上または下地層上に種結晶膜を形成することができる。あるいは、種結晶からなる自立基板を用いることもできる。

[0037] 種結晶層は、一層であってよく、あるいは複数層であって良い。また、種結晶層の形成方法は気相成長法を好ましい一例として挙げることができ、有機金属化学気相成長(MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法、ハイドライド気相成長(HVPE)法、パルス励起堆積(PXD)法、MBE法、昇華法を例示できる。有機金属化学気相成長法が特に好ましい。

[0038] 種結晶および下地層を構成する材質は、13族元素窒化物が好ましく、窒

化ホウ素（B N）、窒化アルミニウム（A l N）、窒化ガリウム（G a N）、窒化インジウム（I n N）、窒化タリウム（T l N）、これらの混晶（A l G a N：A l G a I n N等）が特に好ましい。

[0039] 種結晶を構成する材質は、特に好ましくは蛍光顕微鏡観察により黄色発光効果が認められる窒化ガリウムである。

黄色発光する窒化ガリウムについて述べる。

本窒化ガリウム結晶は、バンドからバンドへの励起子遷移（U V）に加えて、2.2～2.5 e Vの範囲にブロードなピークが現れる。これは、黄色発光（Y L）または黄色帯（Y B）と呼ばれている。

蛍光顕微鏡を用いることで、この範囲の黄色発光のみを励起し、黄色発光の有無を検出することができる。

[0040] こうした黄色発光は、窒素欠損のように結晶にもともとある自然欠陥に関与した輻射プロセスに起因する。こうした欠陥は発光中心となる。おそらくは、反応環境に由来するN i，C o，C r，T iなどの遷移元素等の不純物が窒化ガリウム内に取り込まれることで、黄色発光中心を形成しているものと考えられる。

こうした黄色発光する窒化ガリウム結晶は、例えば、特許文献2（特表2005-506271）に例示されている。

[0041] （13族元素窒化物結晶）

フラックス法によって育成する13族元素窒化物結晶のウルツ鉱構造は、c面、a面、およびm面を有する。これらの各結晶面は結晶学的に定義されるものである。下地層、種結晶、およびフラックス法によって育成される13族元素窒化物結晶の育成方向は、c面の法線方向であってよく、またa面、m面それぞれの法線方向であってもよい。

[0042] 13族元素窒化物結晶の厚さ（成膜直後の厚さ）は、特に限定されない。ただし、13族元素窒化物結晶と支持基板との自然剥離が生ずると、複合基板として利用できない。このため、13族元素窒化物の剥離を抑制するという観点からは、13族元素窒化物結晶の厚さ（成膜直後の厚さ）を、100

0 μm 以下とすることが好ましく、500 μm 以下とすることが好ましく、300 μm 以下とすることが更に好ましく、200 μm 以下がいっそう好ましい。

[0043] また、13族元素窒化物結晶の厚さは、種結晶の転位をフラックス法による窒化ガリウム育成時に消滅させ、その最表面の結晶性を良好なものとする、という観点からは、10 μm 以上が好ましく、20 μm 以上が更に好ましい。

[0044] (フラックス法の条件)

窒素含有ガスは、窒素原子を含有していればよく、例えば、窒素(N_2)ガス、アンモニア(NH_3)ガス等であり、これらは混合してもよく、混合比率は制限されない。

[0045] フラックス法における結晶の育成温度や育成時の保持時間は特に限定されず、フラックスの組成に応じて適宜変更する。一例では、ナトリウムまたはリチウム含有フラックスを用いて窒化ガリウム結晶を育成する場合には、育成温度を800～950℃とすることが好ましく、850～900℃とすることが更に好ましい。

[0046] フラックス法では、雰囲気圧力は特に限定されないが、フラックスの蒸発を防止する観点からは、10気圧以上が好ましく、30気圧以上が更に好ましい。ただし、圧力が高いと装置が大がかりとなるので、雰囲気圧力は、2000気圧以下が好ましく、500気圧以下が更に好ましい。雰囲気中の窒素原子を含む気体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。

[0047] フラックス法による窒化物単結晶の成長初期の50ミクロンの領域にのみ、数ミクロンの大きさのインクルージョンが存在する結晶を成長させることで、結晶の転位が著しく低下し、各種デバイスとして良好な特性をもたらす。

[0048] ここで、インクルージョンとは、融液に含有される成分に由来する材質からなり、窒化物膜中に包含される異相のことである。融液に含有される成分

とは、フラックス（ナトリウム等のアルカリ金属）、ガリウム元素、およびその他の添加剤である。

[0049] この添加剤としては、炭素や、低融点金属（錫、ビスマス、銀、金）、高融点金属（鉄、マンガン、チタン、クロムなどの遷移金属）が挙げられる。低融点金属は、ナトリウムの酸化防止を目的として添加する場合があります、高融点金属は、坩堝を入れる容器や育成炉のヒーターなどから混入する場合がある。

[0050] インクルージョンを構成する材質は、典型的にはフラックスとガリウムとの合金や、金属単体と合金との混合物であり、または炭素であり、またはガリウムの微結晶の集合体または多結晶である。例えば、 Ga_4Na 、 Ga_2Na_3 のような定比合金や、 Ga_2O_3 、 Al_2O_3 の混合物がある。

[0051] （融液組成物の攪拌）

本発明においては、融液組成物をよく攪拌することによって、比較的低い濃度の炭素を融液全体に均一に拡散させ、溶解させ、高濃度領域や低濃度領域が生じないようにすることが好ましい。この観点からは、容器を回転させることで融液を攪拌することが好ましい。この場合、容器を反転させてもよく、一方向に回転させてもよい。容器を一方向に回転させる場合には、回転速度を例えば1～100 rpmに設定することが好ましい。また、容器を反転させる場合には、回転速度を例えば1～100 rpmに設定することが好ましい。

[0052] また、容器の回転を間欠的に停止させることが好ましい。この場合には、回転停止時間は0.1秒～60秒が好ましく、1～30秒が更に好ましい。また、回転停止時間の前後における回転時間は5秒～1200秒が好ましく、回転速度は1～100 rpmが好ましい。

[0053] また、容器内における融液を浅くすることによって、初期におけるインクルージョンの包含を促進でき、研磨面に穴が生じにくいようにできる。このためには、高さの小さい容器を用い、融液中でルツボの底に種結晶基板を横に置くことが好ましい。また、高さの小さいルツボを複数個積層することが

好ましい。また、結晶育成前の未飽和時間を短くすることによって、同様に初期段階でのインクルージョンの包含を促進できる。これらと同時に、回転速度を前記のように調節することで、育成の初期段階が過ぎた後のインクルージョンの発生を抑制することができる。なお、未飽和時間とは、融液が飽和状態に到達しておらず、結晶成長が始まっていない時間間隔のことである。

[0054] (13族元素窒化物結晶の加工)

13族元素窒化物結晶を加工することで薄板化することが好ましい。こうした加工としては以下を例示できる。

[0055] まず、研削（グライディング）とは、砥粒をボンドで固定した固定砥粒を高速回転させながら対象物に接触させて、対象物の面を削り取ることをいう。かかる研削によって、粗い面が形成される。複合基板の底面を研削する場合、硬度の高いSiC、Al₂O₃、ダイヤモンドおよびCBN（キュービックボロンナイトライド、以下同じ）などで形成され、粒径が10μm以上、100μm以下程度の砥粒を含む固定砥粒が好ましく用いられる。

[0056] また、研磨（ラッピング）とは、遊離砥粒（固定されていない砥粒をいう、以下同じ）を介して定盤と対象物とを互いに回転させながら接触させて、または固定砥粒と対象物とを互いに回転させながら接触させて、対象物の面を磨くことをいう。かかる研磨によって、研削の場合よりも面粗さが小さい面であって微研磨（ポリッシング）の場合より粗い面が形成される。硬度の高いSiC、Al₂O₃、ダイヤモンドおよびCBNなどで形成され、粒径が0.5μm以上、15μm以下程度の砥粒が好ましく用いられる。

[0057] 加工後の13族元素窒化物結晶の厚さは、本発明の観点からは特に限定されないが、例えば700μm以下が好ましく、200μm以下がより好ましく、100μm以下が更に好ましい。

[0058] (機能層および機能素子)

こうして得られた複合基板上に機能層を気相法で形成する。

こうした機能層は、単一層であってよく、複数層であってよい。また、機

能としては、高輝度・高演色性の白色LEDや高速高密度光メモリ用青紫レーザーディスク、ハイブリッド自動車用のインバータ用のパワーデバイスなどに用いることができる。

[0059] 複合基板上に気相法、好ましくは有機金属気相成長(MOCVD)法により半導体発光ダイオード(LED)を作製すると、LED内部の転位密度が複合基板と同等となる。

[0060] 機能層の成膜温度は、成膜速度の観点から、950℃以上が好ましく、1000℃以上が更に好ましい。また、欠陥を抑制するという観点からは、機能層の成膜温度は、1200℃以下が好ましく、1150℃以下が更に好ましい。

[0061] 機能層の材質は、13族元素窒化物が好ましい。13族元素は、具体的にはガリウム、アルミニウム、インジウム、タリウム等である。また、添加剤としては、n型導電性を付与するならば珪素、ゲルマニウム、酸素、p型導電性を付与するならばマグネシウム、亜鉛が挙げられる。

[0062] 図2(a)に示すように、複合基板4上に機能層6を形成し、機能素子5を得る。ここで、機能層6は複数層形成することができる。例えば、図2(b)の例では、機能層6Aは複数層6a、6b、6c、6d、6eからなり、発光素子構造を形成している。これによって、転位密度の少ない発光素子構造が得られることから、発光素子5Aの内部量子効率が向上する。

実施例

[0063] (実施例1)

結晶製造装置を用いて、窒化ガリウム結晶を作製した。以下、その手順を詳説する。

[0064] まず、アルゴン雰囲気グローブボックス内で、内径φ70mmのルツボの底に種結晶基板を水平に配置した。種結晶基板は、φ2インチのサファイア基板1上にGaN薄膜10(厚さ5ミクロン)をMOCVD法で成膜したものである。

[0065] 金属ナトリウム20g、金属ガリウム15g、平均粒径が100μmの炭

素粉末 2 m g をルツボ内に充填した。ナトリウム、ガリウムおよび炭素の合計量を 1 0 0 原子%としたとき、炭素量は 0. 0 1 8 原子%となり、ガリウム量は 2 0 原子%となる。

[0066] ルツボをステンレス製の内容器内に入れ、さらに内容器を外容器内に入れ、外容器本体の開口を、窒素導入パイプの付いた外容器蓋で閉じた。この外容器を、予め真空バークしてある回転台の上に設置し、耐圧容器に蓋をして密閉した。そして、耐圧容器内を真空ポンプにて 0. 1 P a 以下まで真空引きした。続いて、加熱空間の温度を 8 6 5 °C に加熱しながら、4. 0 M P a まで窒素ガスボンベから窒素ガスを導入し、外容器を中心軸周りに 2 0 r p m の速度で一定周期の時計回りと反時計回りで回転させた。加速時間 = 1 2 秒、保持時間 = 6 0 0 秒、減速時間 = 1 2 秒、停止時間 = 0. 5 秒とした。そして、この状態で 3 0 時間保持した。その後、室温まで自然冷却したのち、耐圧容器の蓋を開けて中から坩堝を取り出し、坩堝にエタノールを投入し、金属ナトリウムをエタノールに溶かしたあと、成長した窒化ガリウム結晶板を回収した。

[0067] 得られた窒化ガリウム結晶板の大きさは ϕ 2 インチであり、種基板上に約 0. 1 m m 成長していた。中心と中心から 2 0 m m の上下左右 4 点の厚みを測定し、T T V を算出したところ、7 μ m のバラツキであった。T T V とは、total thickness variation の略語で、ここでは、中心および中心から上下左右 2 0 m m の点の合計 5 点において、成長させた 1 3 族元素窒化物結晶の厚さの最大値と最小値の差をいう。研磨後、Ga N 結晶表面を光学顕微鏡で観察したところ、孔のない良好な G a N 結晶が確認された(図 3 参照：光学顕微鏡像(倍率 $\times$ 5 0))。

[0068] (実施例 2)

実施例 1 と同様にして G a N 結晶を育成した。ただし、以下の条件に変更した。

炭素粉末の平均粒径： 1 μ m

炭素量： 0. 0 0 5 原子%

ガリウム量： 20原子%

回転の加速時間： 12秒

回転時の保持時間： 600秒

回転速度： 20rpm

回転の減速時間： 12秒

回転の停止時間： 0.5秒

育成時間： 30時間

[0069] 得られた窒化ガリウム結晶板の大きさはφ2インチであり、種基板上に80μm成長していた。中心と中心から20mmの上下左右4点の厚みを測定し、TTVを算出したところ、5μmのバラツキであった。研磨後、Ga_N結晶表面を光学顕微鏡で観察したところ、孔のない良好なGa_N結晶が確認された(図4参照：光学顕微鏡像(倍率×50))。

[0070] (実施例3)

実施例1と同様にしてGa_N結晶を育成した。ただし、以下の条件に変更した。

炭素粉末の平均粒径： 200μm

炭素量： 0.018原子%

ガリウム量： 20原子%

回転の加速時間： 12秒

回転時の保持時間： 600秒

回転速度： 20rpm

回転の減速時間： 12秒

回転の停止時間： 0.5秒

育成時間： 30時間

[0071] 得られた窒化ガリウム結晶板の大きさはφ2インチであり、種基板上に110μm成長していた。中心と中心から20mmの上下左右4点の厚みを測定し、TTVを算出したところ、20μmのバラツキであった。研磨後、Ga_N結晶表面を光学顕微鏡で観察したところ、良好なGa_N結晶表面に孔が確認さ

れた(図5参照：光学顕微鏡像(倍率×50))。径が100 μ m以上の穴は10個以内であり、径が100 μ m未満の穴は殆ど存在しなかった。

[0072] (比較例1)

実施例1と同様にしてGaN結晶を育成した。ただし、以下の条件に変更した。

炭素粉末の平均粒径： 50 μ m

炭素量： 0.020原子%

ガリウム量： 20原子%

[0073] 得られた窒化ガリウム結晶板の大きさは ϕ 2インチであり、種基板上に120 μ m成長していた。中心と中心から20mmの上下左右4点の厚みを測定し、TTVを算出したところ、15 μ mのバラツキであった。研磨後、GaN結晶表面を光学顕微鏡で観察したところ、良好なGaN結晶表面に孔が確認された(図6参照：光学顕微鏡像(倍率×50))。径が100 μ m以上の穴は50個以上であり、径が100 μ m未満の穴は100個以上であった。

[0074] (比較例2)

実施例1と同様にしてGaN結晶を育成した。ただし、以下の条件に変更した。

炭素粉末の平均粒径： 50 μ m

炭素量： 0.003原子%

ガリウム量： 20原子%

[0075] この結果、ルツボの壁面にGaNの雑晶が大量に発生し、種結晶基板上にGaN結晶が成長しなかった。

[0076] (実施例4)

実施例1と同様にしてGaN結晶を育成した。ただし、以下の条件に変更した。

炭素粉末の平均粒径： 50 μ m

炭素量： 0.015原子%

ガリウム量： 20原子%

[0077] 得られた窒化ガリウム結晶板の大きさはφ 2 インチであり、種基板上に 90 μm 成長していた。中心と中心から 20 mm の上下左右 4 点の厚みを測定し、TTV を算出したところ、6 μm のバラツキであった。研磨後、GaN 結晶表面を光学顕微鏡で観察したところ、孔のない良好な GaN 結晶が確認された。

[0078] (実施例 5)

実施例 1 と同様にして GaN 結晶を育成した。ただし、以下の条件に変更した。

炭素粉末の平均粒径： 50 μm

炭素量： 0.008 原子%

ガリウム量： 20 原子%

[0079] 得られた窒化ガリウム結晶板の大きさはφ 2 インチであり、種基板上に 85 μm 成長していた。中心と中心から 20 mm の上下左右 4 点の厚みを測定し、TTV を算出したところ、5 μm のバラツキであった。研磨後、GaN 結晶表面を光学顕微鏡で観察したところ、孔のない良好な GaN 結晶が確認された。

[0080] (実施例 6)

実施例 1 と同様にして GaN 結晶を育成した。ただし、以下の条件に変更した。

炭素粉末の平均粒径： 120 μm

炭素量： 0.018 原子%

ガリウム量： 20 原子%

[0081] 得られた窒化ガリウム結晶板の大きさはφ 2 インチであり、種基板上に 100 μm 成長していた。中心と中心から 20 mm の上下左右 4 点の厚みを測定し、TTV を算出したところ、10 μm のバラツキであり、若干バラツキが大きくなった。研磨後、GaN 結晶表面を光学顕微鏡で観察したところ、孔のない良好な GaN 結晶が確認された。

[0082] (実施例 7)

実施例 1 と同様にして G a N 結晶を育成した。ただし、以下の条件に変更した。

炭素粉末の平均粒径： 5 0 μ m

炭素量： 0. 0 1 8 原子%

ガリウム量： 2 0 原子%

[0083] 得られた窒化ガリウム結晶板の大きさは ϕ 2 インチであり、種基板上に 1 0 0 μ m 成長していた。中心と中心から 2 0 m m の上下左右 4 点の厚みを測定し、T T V を算出したところ、7 μ m のバラツキであった。研磨後、G a N 結晶表面を光学顕微鏡で観察したところ、孔のない良好な G a N 結晶が確認された。

[0084] (実施例 8)

実施例 1 と同様にして G a N 結晶を育成した。ただし、以下の条件に変更した。

炭素粉末の平均粒径： 5 0 μ m

炭素量： 0. 0 0 5 原子%

ガリウム量： 2 0 原子%

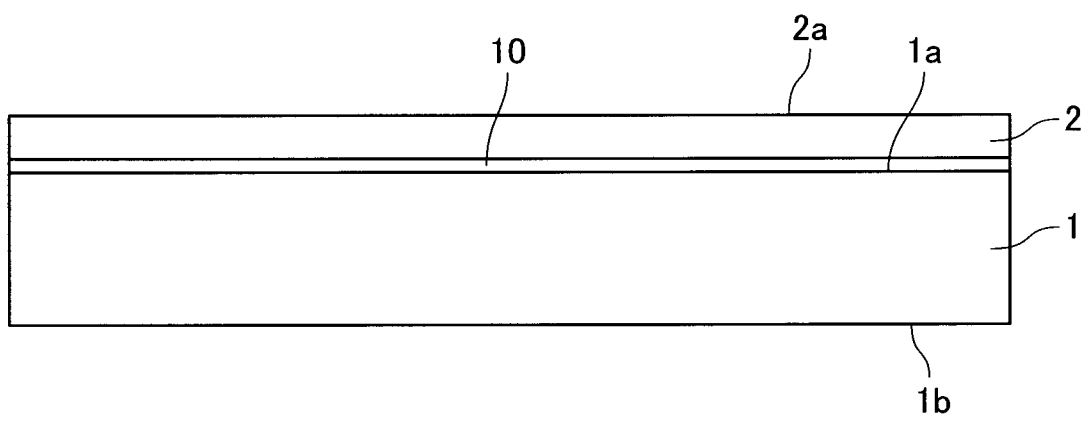
[0085] 得られた窒化ガリウム結晶板の大きさは ϕ 2 インチであり、種基板上に 8 0 μ m 成長していた。中心と中心から 2 0 m m の上下左右 4 点の厚みを測定し、T T V を算出したところ、6 μ m のバラツキであった。研磨後、G a N 結晶表面を光学顕微鏡で観察したところ、孔のない良好な G a N 結晶が確認された。

請求の範囲

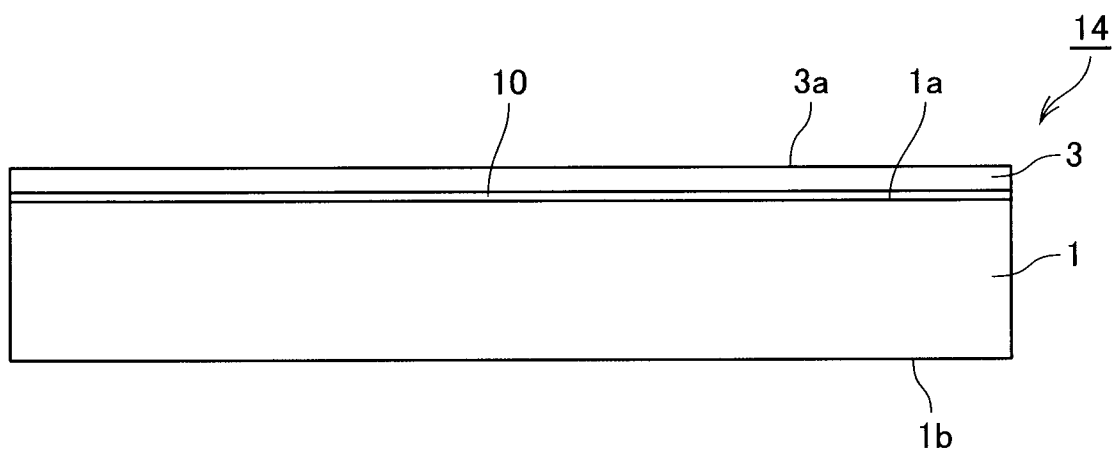
- [請求項1] 少なくともアルカリ金属を含有するフラックスと13族元素とを含む融液中において、窒素含有ガス雰囲気下で13族元素窒化物結晶を製造する方法であって、
- 前記融液における前記フラックス、前記13族元素および炭素の合計量を100原子%としたとき、炭素量を0.005～0.018原子%とすることを特徴とする、13族元素窒化物結晶の製造方法。
- [請求項2] 前記フラックス、前記13族元素源および炭素粉末を混合して溶解させることによって前記融液を生成するのに際して、前記炭素粉末の平均粒径が1～120 μ mであることを特徴とする、請求項1記載の方法。
- [請求項3] 前記融液内で種結晶上に前記13族元素窒化物結晶を育成することを特徴とする、請求項1または2記載の方法。
- [請求項4] 前記13族元素がガリウムであり、前記13族元素窒化物が窒化ガリウムであ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] 少なくともアルカリ金属を含有するフラックスと13族元素とを含み、窒素含有ガス雰囲気下で13族元素窒化物結晶を育成するための融液組成物であって、
- 前記融液組成物における前記フラックス、前記13族元素および炭素の合計量を100原子%としたとき、炭素量を0.005～0.018原子%とすることを特徴とする、融液組成物。
- [請求項6] 前記融液組成物内で種結晶上に前記13族元素窒化物結晶を育成することを特徴とする、請求項5記載の融液組成物。
- [請求項7] 前記13族元素がガリウムであり、前記13族元素窒化物が窒化ガリウムであることを特徴とする、請求項5または6記載の融液組成物。

[図1]

(a)

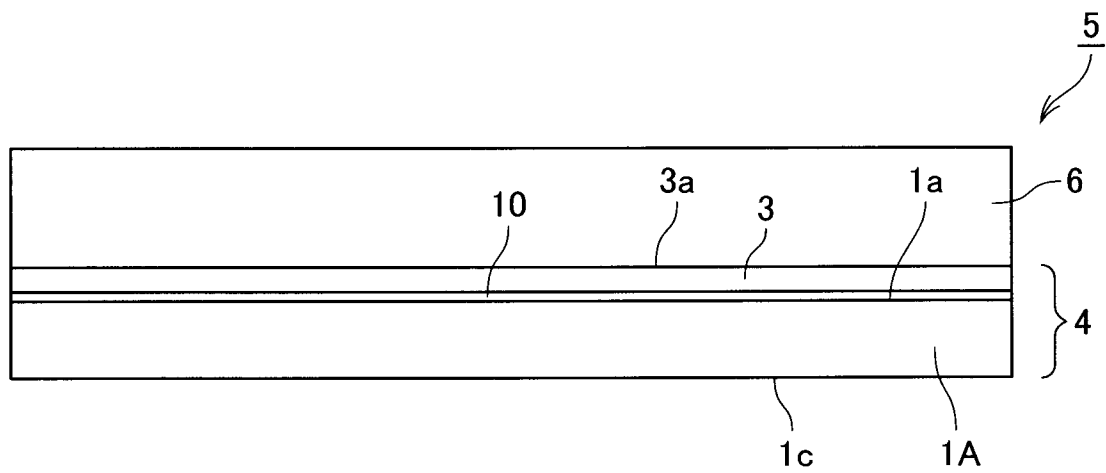


(b)

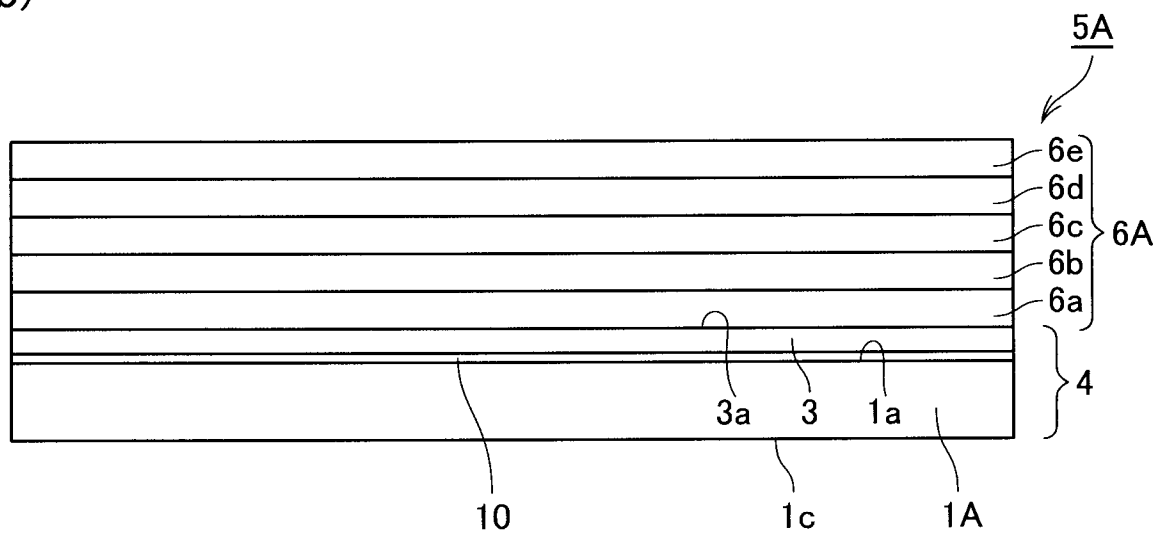


[図2]

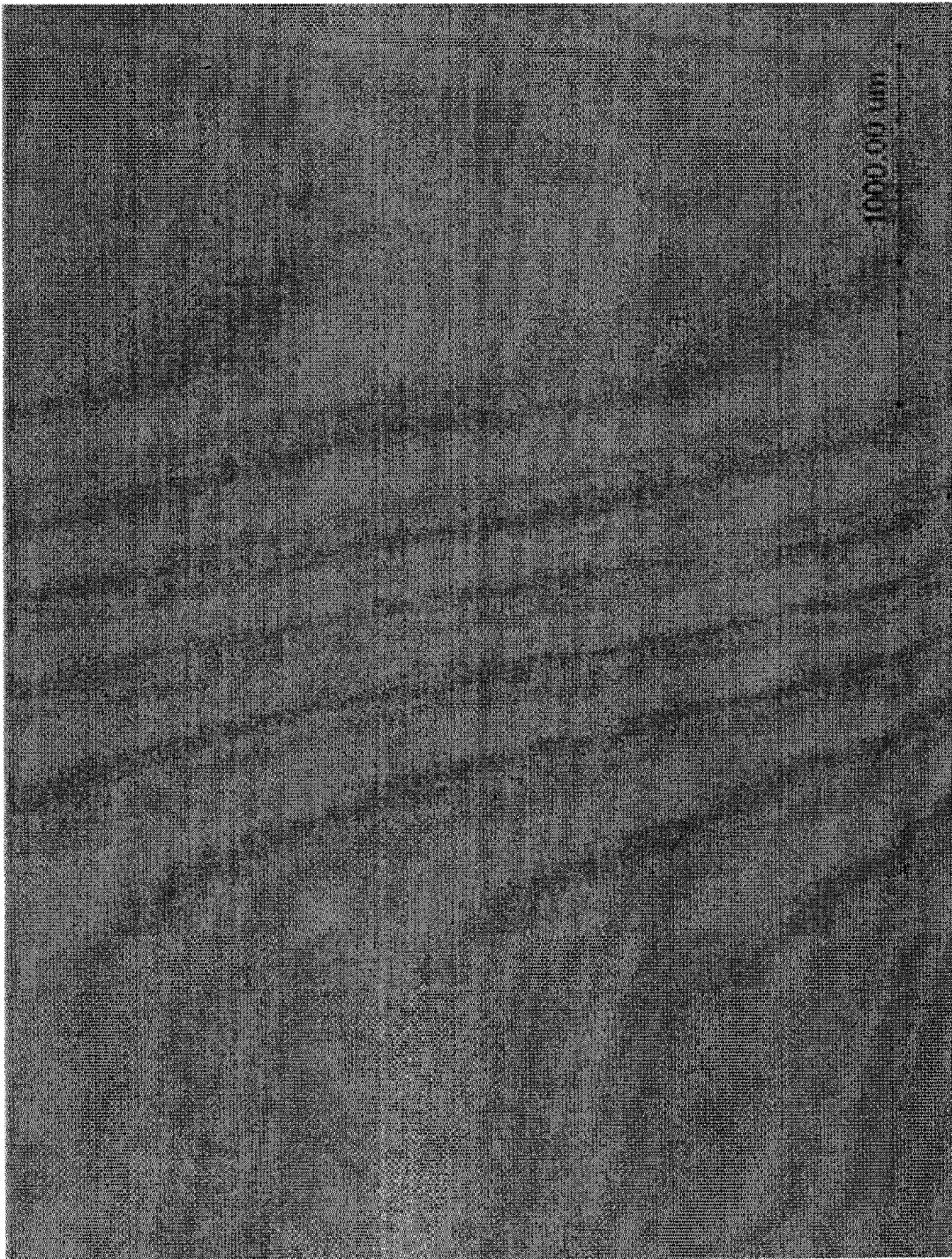
(a)



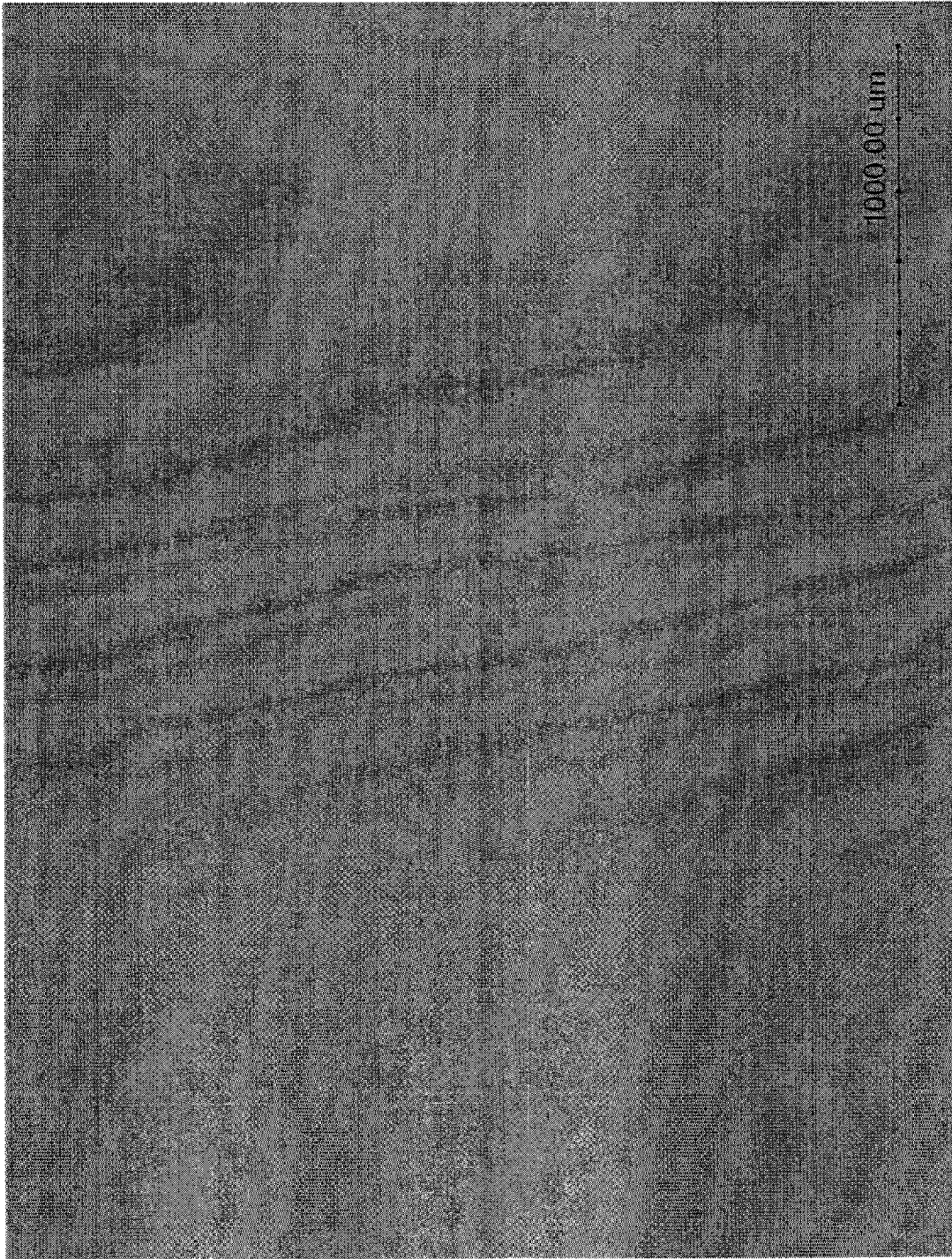
(b)



[図3]



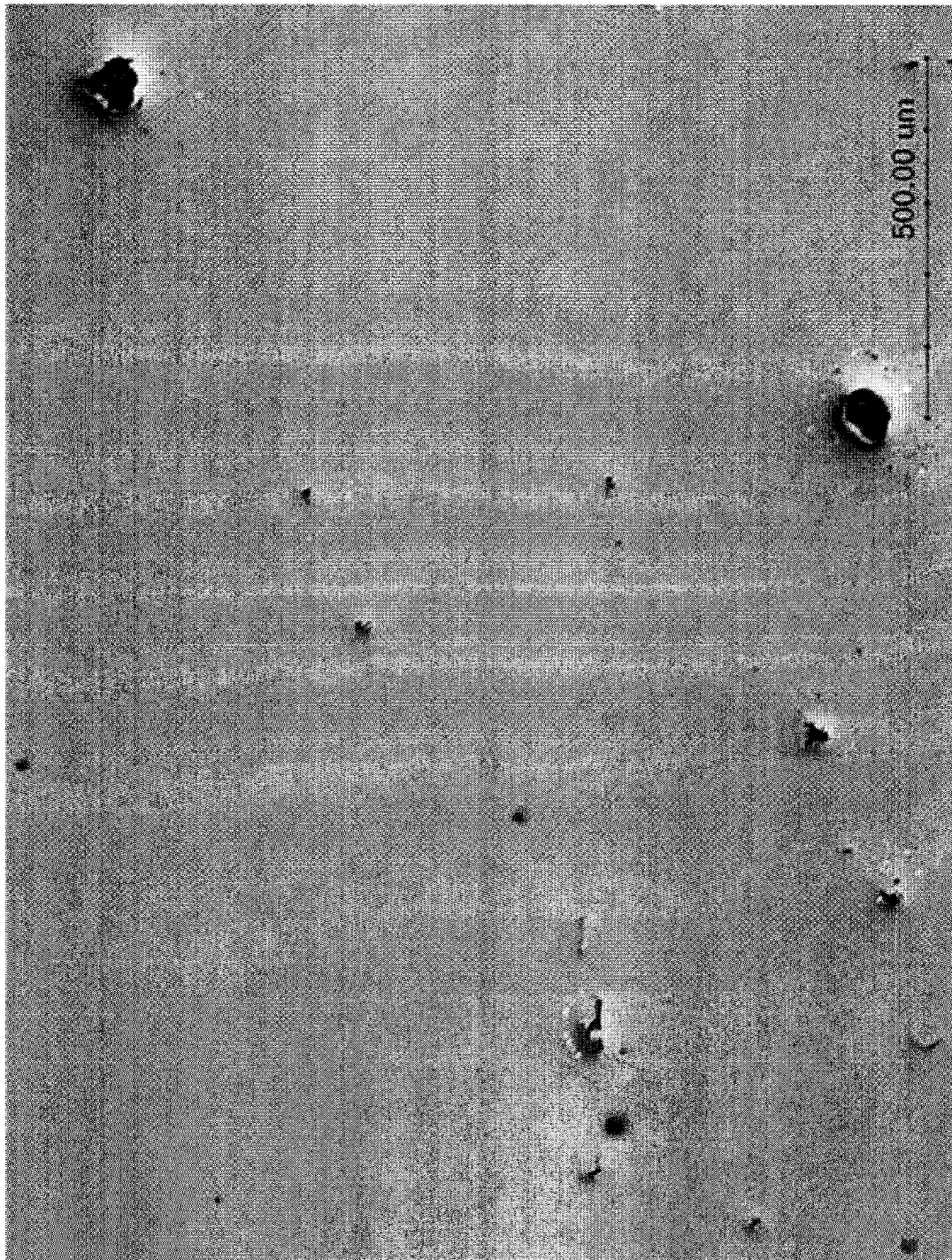
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/071921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/38(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

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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

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 2012-12259 A (Ricoh Co., Ltd.), 19 January 2012 (19.01.2012), claims; paragraphs [0016] to [0048]; fig. 1 & US 2012/0003446 A1 & EP 2402486 A1 & KR 10-2012-0002940 A & CN 102345170 A	1, 3-7 2
X A	WO 2013/105618 A1 (Osaka University), 18 July 2013 (18.07.2013), paragraphs [0080] to [0094] (Family: none)	1, 3-7 2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 September, 2014 (16.09.14)

Date of mailing of the international search report
07 October, 2014 (07.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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

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

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	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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）

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 請求項の番号
X A	JP 2012-12259 A (株式会社リコー) 2012.01.19, 【特許請求の範囲】, 段落【0016】-【0048】, 【図1】 & US 2012/0003446 A1 & EP 2402486 A1 & KR 10-2012-0002940 A & CN 102345170 A	1, 3-7 2
X A	WO 2013/105618 A1 (国立大学法人大阪大学) 2013.07.18, 段落 [0080]-[0094] (ファミリーなし)	1, 3-7 2

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.09.2014

国際調査報告の発送日

07.10.2014

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）

宮崎 園子

4G

9277

電話番号 03-3581-1101 内線 3416