(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 3 月 12 日(12.03.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/033975 A1

(51) 国際特許分類:
C30B 29/38 (2006.01) *C01B 21/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/073234

(22) 国際出願日: 2014 年 9 月 3 日(03.09.2014)

(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 2013-186789 2013 年 9 月 9 日(09.09.2013) JP

(71) 出願人: デクセリアルズ株式会社(DEXERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目１１番２号ゲートシティ大崎イーストタワー８階 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 渡邊 誠(WATANABE, Makoto); 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目１１番２号ゲートシティ大崎イーストタワー８階 デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 秋山 晋也(AKIYAMA, Shinya); 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目１１番２号ゲートシティ大崎イーストタワー８階 デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 松本 達也(MATSUMOTO, Tatsuya); 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目１１番２号ゲートシティ大崎イーストタワー８階 デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 亀谷 美明, 外(KAMEYA, Yoshiaki et al.); 〒1600004 東京都新宿区四谷３－１－３ 第一冨澤ビル はづき国際特許事務所 四谷オフィス 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, 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.

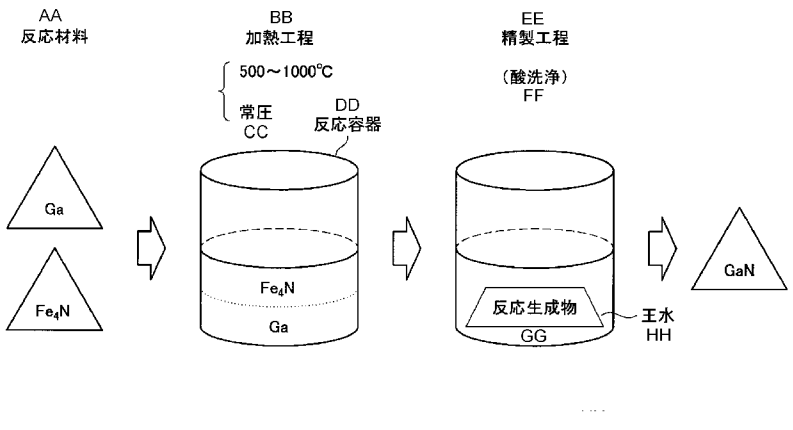
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING GALLIUM NITRIDE CRYSTAL

(54) 発明の名称 : 窒化ガリウム結晶の製造方法

[図1]



AA... REACTION MATERIALS
BB... HEATING STEP
CC... AMBIENT PRESSURE
DD... REACTION VESSEL
EE... PURIFICATION STEP
FF... WASHING WITH ACID
GG... REACTION PRODUCT
HH... AQUA REGIA

(57) **Abstract**: [Problem] To provide a production method which enables a gallium nitride crystal to be produced under a low pressure. [Solution] A method for producing a gallium nitride crystal, said method being characterized by comprising heating metal gallium and iron nitride in a nitrogen atmosphere to at least a reaction temperature at which the metal gallium can react with the iron nitride.

(57) 要約: 【課題】窒化ガリウム結晶をより低圧で生成可能な製造方法を提供する。 【解決手段】金属ガリウムおよび窒化鉄を、窒素雰囲気中で少なくとも前記金属ガリウムと前記窒化鉄とが反応する反応温度まで加熱することを特徴とする、窒化ガリウム結晶の製造方法。

WO 2015/033975 A1

MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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 ： 窒化ガリウム結晶の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、窒化ガリウム結晶の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、窒化ガリウム（ＧａＮ）は、青色発光ダイオード、半導体レーザ、および高耐圧・高周波電源ＩＣ等を形成する半導体材料として注目されている。

[0003] 現在、半導体材料として使用されている窒化ガリウムは、ハイドライド気相エピタキシャル成長法（Ｈｙｄｒｉｄｅ　Ｖａｐｏｒ　Ｐｈａｓｅ　Ｅｐｉｔａｘｙ：ＨＶＰＥ）、有機金属気相成長法（Ｍｅｔａｌ　Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ：ＭＯＣＶＤ）などの気相成長法により２～４インチ程度の単結晶ウエハとして製造されている。しかしながら、このような気相成長により製造された窒化ガリウムは、結晶欠陥が多数存在するため、デバイスに組み込んだ際に目的の特性を得ることが難しい。そのため、窒化ガリウム結晶の製造では、結晶欠陥を低減することが大きな課題となっていた。

[0004] 結晶欠陥を低減する方法として、例えば、窒化ガリウム結晶を液相成長させる方法がある。しかしながら、この方法では、窒化ガリウム結晶を成長させるために、１５００℃以上の高温のガリウム融液に窒素ガスを１万気圧以上の超高圧で溶解させる必要があるため、高温高圧条件に耐える反応設備が必要であり、工業的な応用には至っていない。

[0005] 上記の高温高圧条件を緩和するために、例えば、アルカリ金属をフラックスとして用いる窒化ガリウム結晶の合成方法が研究されている。特に、金属ナトリウムを使用するＮａフラックス法がよく知られている。Ｎａフラックス法は、金属ナトリウムと金属ガリウムとを混合し、約５０気圧以上の窒素加圧下で約８００℃の温度に加熱して窒化ガリウムを合成する方法である（

特許文献１）。また、酸化ガリウムと窒化リチウムを、液体ガリウム浴で約７００℃、４０気圧の窒素加圧下で反応させ、窒化ガリウムを合成する方法が提案されている（特許文献２）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００２－２０１１００号公報

特許文献2：特開２００９－５１７２１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、これらの窒化ガリウムの製造方法でも約５０気圧以上の高圧条件で反応させることが必要となる。このような場合、高温高圧条件に耐えるために反応装置が大型化し、また、高圧密閉容器内での融液の撹拌が困難であるため、工業化が妨げられていた。

[0008] そこで、本発明は、液相成長による窒化ガリウム結晶の製造方法において、従来のフラックス法よりも低圧下にて窒化ガリウム結晶を製造することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、金属ガリウムと窒化鉄とを反応させ、窒化鉄の窒化作用を利用することにより、より低圧下にて窒化ガリウム結晶を合成することができることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明では、金属ガリウムおよび窒化鉄を、窒素雰囲気中で少なくとも前記金属ガリウムと前記窒化鉄とが反応する反応温度まで加熱するステップを含む、窒化ガリウム結晶の製造方法を提供する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、従来のフラックス法よりも低圧下の液相成長にて窒化ガリウム結晶を製造することができる。したがって、本発明によれば、約５０気圧以上の高圧を必要としていた従来のフラックス法と比べて、高価な高圧

容器が不要となり、簡便な製造設備で安価に窒化ガリウムを製造することが可能となる。また、本発明では、液相で結晶を成長させるため、ＣＶＤ等の気相結晶成長法に比較して、得られる窒化ガリウム結晶中の結晶欠陥が低減することが期待される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の第１の実施形態に係る窒化ガリウム結晶の製造方法の一例を示す説明図である。

[図2]同実施形態に係る反応装置の一例を示す模式図である。

[図3A]本発明の第２の実施形態に係る反応装置の一例を示す模式図である。

[図3B]同実施形態に係る反応装置の変形例を示す模式図である。

[図4]実施例１における加熱時の温度プロファイルを示したグラフ図である。

[図5]実施例１により得られた窒化ガリウム結晶のＸ線回折（ＸＲＤ）分析の結果を示すグラフ図である。

[図6]実施例１により得られた窒化ガリウム結晶の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）による観察結果を示す図面である。

[図7]実施例２により得られた窒化ガリウム結晶のＸＲＤスペクトルを示すグラフ図である。

[図8]実施例２により得られた窒化ガリウム結晶のＳＥＭ観察結果を示す画像である。

[図9]金属ガリウムおよび窒化鉄を一定温度に保持した場合の金属ガリウムと窒化鉄との熱重量分析結果を示すグラフ図である。

[図10]金属ガリウムと窒化鉄との反応温度に対する質量増加量を示すグラフ図である。

[図11]実施例４における加熱時の温度上昇プロファイルを示したグラフ図である。

[図12A]毎時１℃の温度上昇にて製造した窒化ガリウム結晶膜のＸＲＤスペクトルを示すグラフ図である。

[図12B]毎時６℃の温度上昇にて製造した窒化ガリウム結晶膜のＸＲＤスペク

トルを示すグラフ図である。

[図13]実施例５により得られた窒化ガリウム結晶膜のＸＲＤスペクトルを示すグラフ図である。

[図14]一窒化四鉄の添加量および加熱温度に対して、融液液面の隆起の有無をプロットしたグラフ図である。

[図15]結晶成長基板を保持する保持具の構造を示す斜視図である。

[図16]保持具を融液に浸漬した状態を説明する説明図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書および図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

[0014] ＜１．第１の実施形態＞

まず、図１および図２を参照して、本発明の第１の実施形態に係る窒化ガリウム結晶の製造方法について説明する。

[0015] 図１は、本実施形態に係る窒化ガリウム結晶の製造方法の一例を示した説明図であり、図２は、本実施形態に係る製造方法にて使用する反応装置の一例を示した模式図である。

[0016] 図１に示すように、本実施形態に係る窒化ガリウムの製造方法は、反応材料である金属ガリウム（Ｇａ）および窒化鉄（例えば、Fe_4N）を反応容器中で加熱する工程と、加熱工程後の反応生成物を酸洗浄によって精製する工程とを含む。

[0017] 具体的には、加熱工程は、金属ガリウムおよび窒化鉄を、常圧の窒素雰囲気下にて５００℃以上１０００℃以下の温度で加熱する工程である。また、精製工程は、加熱工程により生成した反応生成物を王水によって酸洗浄し、窒化ガリウムを精製する工程である。以下では、このような本実施形態に係る窒化ガリウムの製造方法について、使用する反応装置を含めて詳細に説明する。

[0018] （１．１．反応装置）

図２に示すように、反応装置１００は、電気炉１０２内に管状炉１０４を有し、管状１０４３の長手方向の中央部が灼熱ゾーン１０６となっている。また、管状炉１０４の内部（例えば、灼熱ゾーン１０６）には、窒化ホウ素等で形成された耐熱性を有する反応容器１０８が収容される。

[0019] 反応容器１０８は、金属ガリウムと反応しない材質で形成されることが好ましい。特に、酸素等の不純物を反応材料に混入させないために、反応容器１０８は、窒化ホウ素で形成されることが好ましい。

[0020] 管状炉１０４には、管状炉１０４の内部に雰囲気ガスを供給するガス供給手段（図示せず）が接続されている。なお、反応装置１００は、格別の耐圧構造は有していなくともよく、常圧下で使用可能であればよい。したがって、反応装置１００は、容易に工業的に大型化することが可能である。

[0021] （１．２．反応材料）

本実施形態では、反応材料として、金属ガリウムおよび窒化鉄を使用する。

[0022] 窒化鉄としては、例えば、一窒化四鉄（Fe_4N）、一窒化三鉄（Fe_3N）、一窒化二鉄（Fe_2N）、またはこれらの２種以上の混合物を使用することができる。

[0023] なお、金属ガリウムおよび窒化鉄は高純度であることが好ましい。例えば、金属ガリウムとしては、市販の純度約９９．９９％以上のものを使用することができる。また、窒化鉄としては、市販の純度約９９．９％以上のものを使用することができる。

[0024] ここで、窒化鉄中の鉄原子は、後述する加熱工程において、触媒として機能し、窒化鉄中の窒素原子または融液に溶解した窒素分子から活性窒素を発生させる。発生した活性窒素が金属ガリウムと反応することにより、従来のフラックス法よりも低圧にて窒化ガリウム結晶を液相成長させることができる。したがって、本実施形態において、窒化鉄中の鉄元素が触媒として機能するため、反応材料中の窒化鉄の濃度は、特に限定されない。窒化鉄は、少

なくとも反応材料中に含まれていればよい。

[0025] ただし、金属ガリウムと窒化鉄との混合比率は、金属ガリウムと窒化鉄の鉄元素との合計モル数に対する窒化鉄中の鉄元素のモル数の割合が０．１％以上５０％以下となる比率であることが好ましい。鉄元素の割合が０．１％未満である場合、触媒である鉄元素が少なく、窒化ガリウム結晶の成長速度が遅くなるため好ましくない。また、鉄元素の割合が５０％を超える場合、窒化ガリウム以外に酸化ガリウム等の生成が生じ、窒化ガリウムの結晶成長が阻害される可能性があるため好ましくない。

[0026] 例えば、窒化鉄として一窒化四鉄を使用する場合、上記の窒化鉄中の鉄元素のモル数の割合を満足するためには、金属ガリウムと一窒化四鉄とのモル数の比率をおおよそ９９．９７：０．０３～８０：２０とすればよい。

[0027] また、窒化鉄として一窒化三鉄または一窒化二鉄を使用する場合、窒化鉄中の鉄元素と窒素元素の割合に応じて、上述のモル数の比率を換算してもよい。例えば、窒化鉄として一窒化三鉄を使用する場合、金属ガリウムと一窒化三鉄とのモル数の比率をおおよそ９９．９６：０．０４～７５：２５とすればよい。また、窒化鉄として一窒化二鉄を使用する場合、金属ガリウムと一窒化二鉄とのモル数の比率をおおよそ９９．９４：０．０６～６７．５：３２．５とすればよい。

[0028] （１．３．加熱工程）

加熱工程では、金属ガリウムおよび窒化鉄を上述の反応装置１００の反応容器１０８に入れ、該反応容器１０８を管状炉１０４内の灼熱ゾーン１０６に収容する。続いて、管状炉１０４内に窒素ガスを導入し、電気炉２にて、反応容器１０８に投入された金属ガリウムおよび窒化鉄を、例えば常圧下で加熱する。

[0029] 反応容器１０８内の金属ガリウムおよび窒化鉄は、少なくとも金属ガリウムと窒化鉄とが反応する反応温度まで加熱される。金属ガリウムと窒化鉄との反応温度は、具体的には、５００℃以上１０００℃以下であり、好ましくは、６００℃以上１０００℃以下である。

[0030] また、反応容器１０８内の金属ガリウムおよび窒化鉄は、反応温度に到達後、前述の反応温度の範囲内の温度に所定時間にわたって保持される。以下、温度上昇後、反応容器１０８内の金属ガリウムおよび窒化鉄が保持される温度を保持温度ともいう。

[0031] 金属ガリウムおよび窒化鉄が保持温度に保持される時間は、保持温度に応じて適宜定めることができる。例えば、保持温度が５００℃以上１０００℃以下の範囲である場合、保持時間は１時間以上とすることが好ましい。なお、金属ガリウムおよび窒化鉄が保持される保持温度は、保持時間中において、金属ガリウムと窒化鉄との反応温度の範囲内（例えば、５００℃以上１０００℃以下）に収まっていれば、一定であってもよく、変動していてもよい。

[0032] 例えば、金属ガリウムおよび窒化鉄が保持される保持温度は、保持時間中に、上昇していてもよく、低下していてもよい。ただし、窒化ガリウム結晶の品質を向上させるためには、急激な温度変動を避けることが好ましい。例えば、金属ガリウムおよび窒化鉄が保持される保持温度の変動量は、１時間当たり６℃未満であってもよい。

[0033] この加熱工程により、窒化鉄の鉄原子が触媒として機能し、窒化鉄の窒素原子または雰囲気中から融液に溶解した窒素分子より活性窒素が生成され、窒化ガリウムが生成される。例えば、窒化鉄として一窒化四鉄を使用する場合、窒化鉄の窒素原子に対しては、次式の反応が生じると考えられる。

[0034] $Fe_4N+13Ga \rightarrow GaN+4FeGa_3$

[0035] また、窒素雰囲気中から融液に溶解した窒素分子に対しては、次式の反応が生じると考えられる。

[0036] $2Ga+N_2+Fe \rightarrow 2GaN+Fe$

[0037] この加熱工程では、１０００℃以下という比較的低い温度にて窒化ガリウムを生成することができるので、一旦合成された窒化ガリウムが分解することはない。したがって、本実施形態によれば、収率よく窒化ガリウム結晶を製造することが可能となる。

[0038] なお、窒化鉄や雰囲気ガスに微量に含まれる酸素によって、加熱工程では酸化ガリウムが生成する場合がある。このような酸化ガリウムは、以下で説明する精製工程にて窒化ガリウムから分離される。

[0039] （１．４．精製工程）

上記の加熱工程にて得られた反応生成物には、通常、窒化ガリウムだけでなく、酸化ガリウム、鉄とガリウムの金属間化合物等も含まれる。そのため、精製工程により、窒化ガリウム結晶を分離精製する。

[0040] 精製方法としては、王水等の酸を使用する酸洗浄を用いることができる。これにより、酸化ガリウム、鉄とガリウムの金属間化合物等が溶解させ、窒化ガリウム結晶を分離精製することができる。

[0041] 以上のように、本実施形態によれば、従来のフラックス法よりも低圧（例えば、常圧）の窒素雰囲気下にて、１０００℃以下という低温の液相成長反応により、窒化ガリウム結晶を安全に収率よく得ることができる。

[0042] ＜２．第２の実施形態＞

続いて、図３Ａおよび図３Ｂを参照して、本発明の第２の実施形態に係る窒化ガリウム結晶の製造方法について説明する。

[0043] 第２の実施形態に係る窒化ガリウム結晶の製造方法は、金属ガリウムおよび窒化鉄を溶融した原料融液中に結晶成長核となる結晶成長基板を浸漬させることで、結晶成長基板上に窒化ガリウム結晶膜を製造するものである。本実施形態によれば、生成した窒化ガリウム結晶膜の結晶成長方位を結晶成長基板の結晶方位と揃える（すなわち、窒化ガリウム結晶膜をエピタキシャル成長させる）ことができるため、半導体機能素子の作製に好適な窒化ガリウム結晶を製造することができる。

[0044] なお、第２の実施形態に係る製造方法は、第１の実施形態に係る製造方法に対して、使用する反応装置のみが異なり、用いる反応材料、加熱工程および精製工程は、ほぼ同様であるため、ここでの説明は省略する。また、第２の実施形態では、精製工程を行ってもよく、また、省略してもよい。

[0045] （２．１．反応装置）

まず、本実施形態に係る窒化ガリウム結晶の製造方法にて使用する反応装置について説明する。図３Ａは、本実施形態に係る窒化ガリウム結晶の製造方法にて使用する反応装置の一例を示した模式図である。

[0046] 図３Ａにて示すように、反応装置２００Ａは、電気炉２０４と、電気炉２０４に設けられたヒーター２０２、ガス導入口２１２、ガス排気口２１４および回転軸２１６を備える。また、電気炉２０４の内部には、金属ガリウムおよび窒化鉄を含む融液２０５が入った反応容器２０８が静置される。ここで、回転軸２１６の先端には、短冊形状の結晶成長基板２１０Ａが取り付けられる。

[0047] 電気炉２０４は、密閉された構造を有し、内部に反応容器２０８を収容する。例えば、電気炉２０４は、約２００ｍｍの内径（直径）を有し、高さが約８００ｍｍである管構造を有してもよい。ヒーター２０２は、電気炉２０４の長手方向の略中央に配置され、電気炉２０４内部を加熱する。

[0048] ガス導入口２１２は、電気炉２０４内に雰囲気ガスを導入する。ガス排気口２１４は、電気炉２０４内から雰囲気ガスを排出する。ガス導入口２１２およびガス排気口２１４により、電気炉２０４内は、ほぼ常圧に保たれる。

[0049] 回転軸２１６は、電気炉２０４の上部に設けられ、回転軸２１６の先端には、短冊形状の結晶成長基板２１０Ａが取り付けられる。本実施形態では、回転軸２１６を上下させることによって結晶成長基板２１０Ａを融液２０５に浸漬させ、結晶成長基板２１０Ａ上に窒化ガリウム結晶膜を析出させることができる。

[0050] また、回転軸２１６は、軸を中心に回転可能に設けられ、回転軸２１６を軸中心に融液２０５に浸漬させた結晶成長基板２１０Ａを回転させることができる。結晶成長基板２１０Ａを回転させることにより、融液２０５が撹拌されるため、融液２０５中の窒素濃度分布をより均一にすることができる。したがって、より均一に窒化ガリウム結晶膜を析出させるためには、回転軸２１６を用いて、結晶成長基板２１０Ａを融液２０５中にて回転させることがより好ましい。

[0051] （２．２．反応装置の変形例）

続いて、図３Ｂを参照して、本実施形態に係る窒化ガリウム結晶の製造方法にて使用する反応装置の変形例について説明する。図３Ｂは、本実施形態に係る窒化ガリウム結晶の製造方法にて使用する反応装置の変形例を示した模式図である。図３Ｂで示す反応装置２００Ｂは、回転軸２１６の先端に結晶成長基板２１０Ｂを融液表面に対して水平に取り付けることができる点が図３Ａで示す反応装置２００Ａと異なる。

[0052] 図３Ｂに示すように、反応装置２００Ｂは、電気炉２０４と、電気炉２０４に設けられたヒーター２０２、ガス導入口２１２、ガス排気口２１４および回転軸２１６を備える。また、電気炉２０４の内部には、金属ガリウムおよび窒化鉄を含む融液２０５が入った反応容器２０８が静置される。ここで、回転軸２１６の先端には、結晶成長基板２１０Ｂが水平に取り付けられる。

[0053] ヒーター２０２、電気炉２０４、融液２０５、反応容器２０８、ガス導入口２１２、ガス排気口２１４、回転軸２１６は、図３Ａにて説明したとおりであるので、ここでの説明は省略する。

[0054] 回転軸２１６は、例えば、先端に結晶成長基板２１０Ｂを挟持するための複数の鉤を備え、結晶成長基板２１０Ｂを融液２０５の液面に対して水平に取り付けることができる。これにより、結晶成長基板２１０Ｂは、融液２０５の深さ方向の窒素濃度分布の影響を受けなくなるため、より均一に窒化ガリウム結晶膜を成長させることができる。

[0055] ここで、融液２０５を加熱した場合、温度上昇に伴って融液２０５中の窒素溶解度が減少するため、融液２０５中の窒素イオンが還元されて窒素ガスになり、融液２０５は発泡することがあった。

[0056] 窒素ガスが発生して発泡した融液２０５は、泡状に隆起し、液面の位置が不明瞭になる。そのため、上記のように水平に取り付けた結晶成長基板２１０Ｂを融液２０５に浸漬する場合、窒素ガスによる発泡は、融液２０５に結晶成長基板２１０Ｂが浸漬したか否かが確認しにくくなるため、好ましくな

かった。また、融液２０５の温度は、窒素ガスによる発泡の量により大きく変動してしまう。したがって、窒素ガスによる発泡は、融液２０５の温度が急激に変化する可能性があるため、好ましくなかった。

[0057] なお、融液２０５からの窒素ガスの発泡は、時間経過により消滅するが、発泡が消滅する間、数時間から十数時間にわたって融液２０５を加熱しながら保持する必要がある。そのため、窒素ガスによる発泡は、発泡が消滅するまでの待ち時間が発生することで製造コストが増大するため、好ましくなかった。

[0058] 本発明者は、融液２０５に含まれる窒素原子の濃度、および融液２０５の加熱温度を制御することにより、窒素ガスの発生を抑制し、融液２０５の液面の隆起を抑制することが可能であることを見出した。具体的には、出発原料である金属ガリウムおよび窒化鉄のうち、窒化鉄の割合を減少させる、または、金属ガリウムと窒化鉄を反応させる反応温度を低下させることで融液２０５からの窒素ガスの発生を抑制可能であることを見出した。

[0059] より具体的には、金属ガリウムと窒化鉄を反応させる反応温度をＴ［℃］とした場合、金属ガリウムと窒化鉄中の鉄元素との合計モル数に対する窒化鉄中の鉄元素のモル数の割合Ｘ［％］は、以下の数式１を満たすことが好ましい。このような場合、融液２０５中からの窒素ガスの発生が抑制されるため、融液２０５の液面の隆起を抑制することができる。

[0060] $X \leqq -1.44\times10^{-2}\times T+14.4$ ・・・数式１

[0061] また、窒化鉄が一窒化四鉄である場合、金属ガリウムと一窒化四鉄を反応させる反応温度をＴ［℃］とし、金属ガリウムと一窒化四鉄との合計モル数に対する一窒化四鉄のモル数の割合ｘ［％］とすると、上記の数式１は、以下の数式２にて表すことができる。

[0062] $x \leqq -3.75\times10^{-3}\times T+3.75$ ・・・数式２

[0063] 上記の数式１または数式２で表される条件下では、融液２０５からの窒素ガスの発生が抑制され、融液２０５の液面が発泡により隆起しなくなるため、結晶成長基板２１０Ｂの融液２０５への浸漬が容易になり、より好ましい

。また、液面での発泡が抑制されるため、融液２０５の温度が急激に変動することがなくなるため、より好ましい。

[0064] 以上説明したように、本実施形態によれば、従来のフラックス法よりも低圧（例えば、常圧）の窒素雰囲気下にて、結晶成長基板上に窒化ガリウム結晶膜を製造することができる。また、製造した窒化ガリウム結晶膜は、半導体機能素子の作製に好適に用いることができる。

実施例

[0065] ＜３．実施例＞

以下、実施例を用いて本発明をより具体的に説明する。

[0066] （３．１．実施例１：一窒化四鉄を用いた窒化ガリウム結晶の製造）

まず、第１の実施形態に係る製造方法を用いて、金属ガリウムと一窒化四鉄とを出発原料として窒化ガリウム結晶を生成する実施例１について説明する。

[0067] 図２で示した反応装置１００の耐熱性の反応容器１０８として、内径約３０ｍｍ、深さ約３５ｍｍの円筒形状の窒化ホウ素製の坩堝を用意した。

[0068] この坩堝に、金属ガリウム（純度９９．９９９９９％、５Ｎ　Ｐｌｕｓ社）および一窒化四鉄（Fe_4N）（純度９９．９％、高純度化学株式会社）を表１の配合割合で入れ、坩堝を反応装置１００の管状炉（断面積約１８０ｃｍ^2）１０４内部に設置した。なお、表１では、一窒化四鉄中の鉄元素と金属ガリウムとの合計モル数に対する一窒化四鉄中の鉄元素のモル数の割合を「Ｆｅ／（Ｆｅ＋Ｇａ）」として示した。

[0069]

[表1]

（表１）

試料Ｎｏ	金属ガリウム（ｍｏｌ％）	一窒化四鉄（ｍｏｌ％）	Ｆｅ／（Ｆｅ＋Ｇａ）（％）
1	99.8	0.2	0.8
2	99	1	3.8
3	97	3	11
4	95	5	17.3
5	90	10	30.8
6	80	20	50

[0070] 管状炉１０４内に毎分約３０００ｍＬの流量で窒素ガスを導入し、管状炉１０４内の雰囲気を略窒素１００％とした。次に、管状炉１０４内の窒素雰囲気を維持したまま、図４に示す温度プロファイルで管状炉１０４内の温度を９００℃に加熱し、９００℃にて１０時間保持した。図４は、実施例１に係る製造方法の温度上昇プロファイルを示したグラフ図である。

[0071] その後、１０時間かけて管状炉１０４内を室温まで自然冷却し、坩堝内の残留原料成分（即ち、金属ガリウム、一窒化四鉄、およびガリウムと鉄との金属間化合物）を王水で除去することで反応生成物を分離した。分離した反応生成物について、Ｘ線回折（Ｘ‐ｒａｙ　ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ：ＸＲＤ）装置（株式会社リガク　ＲＩＮＴ２５００）を用いて、Ｘ線回折分析を行い、窒化ガリウム結晶が生成されているか確認した。なお、対照試料には、多結晶窒化ガリウム粉末（アルドリッチ社）を用いた。結果を図５に示す。図５は、実施例１に係る製造方法で製造した窒化ガリウム結晶のＸＲＤスペクトルを示すグラフ図である。

[0072] 図５に示すように、試料１～６の全てにおいて、対照試料である多結晶窒化ガリウム粉末と同様のピークが見られ、本実施例にて窒化ガリウム結晶が生成されていることが確認された。また、試料６（一窒化四鉄２０ｍｏｌ％）では、わずかに酸化ガリウム（Ga_2O_3）のピークも検出された。これは、原料に用いた一窒化四鉄中に含まれる微量の酸素によって、加熱反応時に

酸化物である酸化ガリウム（Ga_2O_3）が生成され、該酸化ガリウムのピークが検出されたものと考えられる。

[0073] また、実施例の各試料から得られた窒化ガリウム結晶について、走査型電子顕微鏡（Ｓｃａｎｎｉｎｇ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｍｉｃｒｓｃｏｐｅ：ＳＥＭ）（株式会社日立ハイテクノロジーズ　Ｓ－４５００）にて観察し、ＳＥＭ画像を取得した。結果を図６に示す。図６は、実施例１に係る製造方法で製造した窒化ガリウム結晶のＳＥＭ観察結果を示す画像である。

[0074] 図６に示すように、得られた窒化ガリウム結晶は、直径約１０μｍの大きさであり、六角柱状または六角板状の形状を有することがわかる。これらの六角柱状または六角板状の形状は、窒化ガリウムの六方晶の結晶構造に由来するものと考えられる。したがって、実施例１の結果より、本実施形態に係る製造方法によって、窒化ガリウム結晶を生成可能であることが確認された。なお、一窒化四鉄の配合割合が０．２ｍｏｌ％未満である場合も、一窒化四鉄が含まれていれば、同様に窒化ガリウム結晶が生成されることが期待される。

[0075] （３．２．実施例２：一窒化三鉄を用いた窒化ガリウム結晶の製造）

次に、第１の実施形態に係る製造方法を用いて、金属ガリウムと一窒化三鉄とを出発原料として窒化ガリウム結晶を生成する実施例２について説明する。

[0076] 実施例１で用いた一窒化四鉄に替えて、一窒化三鉄（純度９９．９％、高純度化学株式会社）を表２の配合割合で用いた以外は、実施例１と同様にして、窒化ガリウム結晶を生成した。

[0077] [表2]

（表２）

試料Ｎｏ	金属ガリウム（ｍｏｌ％）	一窒化三鉄（ｍｏｌ％）
1	99	1
2	95	5

[0078] また、生成した窒化ガリウム結晶は、実施例１と同様にしてＸＲＤ分析を行った。結果を図７に示す。さらに、実施例１と同様にして、試料１にて生成した窒化ガリウム結晶をＳＥＭにて観察し、ＳＥＭ画像を取得した。結果を図８に示す。図７は、実施例２により得られた窒化ガリウム結晶のＸＲＤスペクトルを示すグラフ図であり、図８は、実施例２により得られた窒化ガリウム結晶のＳＥＭ観察結果を示す画像である。

[0079] 図７に示すように、試料１および２において、対照試料である窒化ガリウム粉末と同様のピークが見られ、実施例２においても窒化ガリウム結晶が生成されていることが確認された。また、図８に示すように、得られた窒化ガリウム結晶は、六角柱状の形状を有していることが確認された。

[0080] したがって、実施例２の結果より、窒化鉄として一窒化三鉄を用いた場合でも、実施例１と同様に、窒化ガリウム結晶を生成できることがわかった。

[0081] （３．３．実施例３：金属ガリウムおよび窒化鉄の熱重量分析）

続いて、金属ガリウムと窒化鉄との反応温度を検討するために、金属ガリウムと一窒化四鉄との混合物に対して、熱重量分析を行った実施例３について説明する。

[0082] まず、窒素ガスを２００ｍｌ／ｍｉｎで導入して窒素雰囲気下とした反応容器中に金属ガリウム４９．１ｍｇと一窒化四鉄３．５ｍｇ（Fe_4N＝２ｍｏｌ％）とを混合して加熱し、所定の保持温度にて５時間保持した。この場合における金属ガリウムおよび一窒化四鉄の質量変化を熱重量分析装置によって観察した。なお、金属ガリウムおよび一窒化四鉄は、実施例１で用いたものと同様のものを使用し、熱重量分析装置の参照試料には、酸化アルミナ（Al_2O_3）５４ｍｇを用いた。結果を図９に示す。図９は、一定温度に保持した場合の金属ガリウムと窒化鉄との熱重量分析結果を示すグラフ図である。

[0083] 図９において、横軸は、加熱開始からの経過時間を示す。また、加熱開始時における金属ガリウムおよび一窒化四鉄の総質量からの質量変化量は、実線にて表し、その目盛は、左側縦軸に記した。さらに、金属ガリウムおよび

一窒化四鉄の温度は、破線にて表し、その目盛は、右側縦軸に記した。なお、図９は、保持温度を６００℃とした場合の結果である。

[0084] 図９に示すように、金属ガリウムおよび一窒化四鉄の温度が６００℃の保持温度に達した後、金属ガリウムおよび一窒化四鉄の混合物の総質量が徐々に増大していることがわかる。これは、雰囲気中の窒素が金属ガリウムおよび一窒化四鉄の融液中に取り込まれたためと考えられる。また、金属ガリウムおよび一窒化四鉄の混合物の総質量が直ちに飽和していないことから、吸収された窒素は、金属ガリウムと反応して窒化ガリウム結晶として析出しており、融液中の窒素濃度は飽和せず、連続的に窒素が融液中に吸収されていると考えられる。

[0085] 次に、保持温度を３５０℃～８００℃の範囲で変化させて、上記で説明した金属ガリウムおよび一窒化四鉄の熱重量分析を行った。５時間経過後の金属ガリウムおよび一窒化四鉄の融液の質量増加量を加熱前の総質量に対する割合に換算した結果を図１０に示す。図１０は、金属ガリウムと窒化鉄との反応温度に対する質量増加量を示すグラフ図である。

[0086] 図１０に示すように、保持温度が５００℃以上である場合に、５時間保持後の金属ガリウムおよび一窒化四鉄の融液の質量増加量が増大しており、保持温度が６００℃以上である場合に、融液の質量増加量がさらに急激に増大していることがわかる。これは、保持温度が５００℃以上である場合に、図９で示したような雰囲気中の窒素の融液への吸収が生じて窒化ガリウム結晶が析出しており、保持温度が６００℃以上である場合に、さらに急激に窒化ガリウム結晶が析出するためであると考えられる。すなわち、金属ガリウムおよび一窒化四鉄は、５００℃以上の温度において反応し、また、６００℃以上の温度においてさらに激しく反応し、雰囲気中の窒素を吸収しながら窒化ガリウム結晶を生成することがわかる。

[0087] 実施例１～３の結果から、金属ガリウムと窒化鉄との反応温度は、窒化ガリウムの生成が始まる５００℃以上が好ましく、より好ましくは、６００℃以上であることがわかる。なお、金属ガリウムと窒化鉄との反応温度が約１

０００℃を超える場合、融液からの金属ガリウムの蒸発に起因すると考えられる質量減少が生じるため、金属ガリウムと窒化鉄との反応温度は、１０００℃以下が好ましい。したがって、金属ガリウムと窒化鉄との反応温度は、５００℃以上１０００℃以下が好ましく、６００℃以上１０００℃以下がより好ましい。

[0088] （３．４．実施例４：短冊状基板に対する窒化ガリウム結晶膜の製造）

次に、第２の実施形態に係る製造方法を用い、金属ガリウムと一窒化四鉄とを出発原料として短冊形状の結晶成長基板上に窒化ガリウム結晶膜を生成する実施例４について説明する。

[0089] 具体的には、図３Ａで示した反応装置２００Ａを用いて、短冊形状の基板に窒化ガリウム結晶膜を製造した。まず、図３Ａに示した反応装置２００Ａの耐熱性の反応容器２０８として、内径約６０ｍｍ、深さ約６０ｍｍ、厚み約２ｍｍの円筒形状の窒化ホウ素製の坩堝を用意した。

[0090] この坩堝に、金属ガリウム（純度９９．９９９９９％、５Ｎ　Ｐｌｕｓ社）および一窒化四鉄（Fe_4N）（純度９９．９％、高純度化学株式会社）をＧａ：Fe_4N＝９９．８ｍｏｌ％：０．２ｍｏｌ％の割合にて、坩堝の半分程度の深さまで入れた。坩堝を反応装置２００Ａの電気炉２０４（炉内内径約２００ｍｍ、炉内高さ約８００ｍｍ）内部に設置し、幅約５ｍｍ、長さ約５０ｍｍ、厚み約０．４ｍｍの短冊状の（００２）面サファイア基板を回転軸２１６の先端に取り付け、融液２０５に浸漬させた。なお、（００２）面サファイア基板は、窒化ガリウムのＣＶＤ成長用基板として市販されている基板（京セラ株式会社）を用いた。

[0091] 電気炉２０４内には、ガス導入口２１２を介して、毎分約３０００ｍＬの流量で窒素ガスを導入し、電気炉２０４内を略窒素１００％の窒素雰囲気とした。次に、電気炉２０４内の窒素雰囲気を維持したまま、図１１に示す温度プロファイルで電気炉２０４内の温度を制御した。図１１は、実施例４における加熱時の温度上昇プロファイルを示したグラフ図である。

[0092] 図１１に示すように、まず、電気炉２０４内の温度を毎時６０℃の割合で

約９００℃まで上昇させた。次に、電気炉２０４内の温度が約９００℃に到達した後、毎時約１℃の割合で緩やかに温度を上昇させ、約５０時間かけて約９５０℃まで温度を上昇させた。なお、温度を約９００℃から約９５０℃まで上昇させていた間、均一な窒化ガリウム結晶膜が析出するように、回転軸２１６によってサファイア基板を毎分１０回転の速度で回転軸２１６を軸中心にして回転させた。

[0093] 温度が９５０℃に達した後は、サファイア基板を融液２０５から引き上げ、電気炉２０４のヒーター２０２による加熱を停止させ、自然放熱によって融液２０５が室温に戻るまで自然冷却した。取り出したサファイア基板は、実施例１と同様にして、ＸＲＤ分析を行った。結果を図１２Ａに示す。図１２Ａは、毎時１℃の温度上昇にて製造した窒化ガリウム結晶膜のＸＲＤスペクトルを示すグラフ図である。

[0094] また、約９００℃に到達後の温度上昇割合を毎時約６℃とし、約８時間かけて約９５０℃まで融液２０５の温度を上昇させた以外は、上記と同様にしてサファイア基板上に生成した窒化ガリウム結晶膜のＸＲＤ分析を行った。結果を図１２Ｂに示す。図１２Ｂは、毎時６℃の温度上昇にて製造した窒化ガリウム結晶膜のＸＲＤスペクトルを示すグラフ図である。

[0095] 図１２Ａおよび図１２Ｂに示すように、いずれのＸＲＤ分析でも結晶成長基板であるサファイア基板の（００２）面に起因する$2\theta=40^\circ$の特性ピークに加えて、窒化ガリウムの（００２）面に起因する$2\theta=34.5^\circ$の特性ピークが観察された。これにより、実施例４に係る窒化ガリウム結晶の製造方法によれば、窒化ガリウム結晶膜を生成することができることがわかる。

[0096] ただし、毎時１℃の温度上昇にて製造した窒化ガリウム結晶（図１２Ａ）の方が（００２）面の特性ピークが強く観察された。一方、毎時６℃の温度上昇にて製造した窒化ガリウム結晶（図１２Ｂ）では、窒化ガリウムの（００２）面の特性ピークに加えて、窒化ガリウムの（００１）面の特性ピークも観察された。

[0097] この結果から、毎時１℃の温度上昇にて製造した窒化ガリウム結晶膜の方が、結晶成長基板の結晶方位と揃った結晶成長方位を有し（すなわち、エピタキシャル成長し）、Ｃ軸に配向した窒化ガリウム結晶膜となっていることがわかる。

[0098] したがって、エピタキシャル成長によりＣ軸に配向した窒化ガリウム結晶膜を製造するためには、金属ガリウムと窒化鉄とを保持温度にて所定の時間保持する際に、急激な温度変化を生じさせないことが好ましいことがわかる。これは、金属ガリウムおよび窒化鉄の温度変化割合が大きすぎると、窒化ガリウム結晶が下地である結晶成長基板の結晶方位とは無関係な方向にも成長し、無秩序な配向の結晶膜となるためと考えられる。

[0099] よって、より配向性が高い窒化ガリウム結晶膜を製造するためには、保持温度にて所定の時間保持する際に、温度変化を緩やかにする、または、温度を一定に保つことが好ましい。例えば、金属ガリウムおよび窒化鉄が保持される保持温度の温度変化割合は、１時間当たり６℃未満の範囲であってもよい。

[0100] なお、実施例４では、図１１で示すように反応温度（約９００℃）に到達後、徐々に温度を上昇させる温度プロファイルにて、窒化ガリウム結晶膜を生成したが、当然、図４で示す温度プロファイルでも窒化ガリウム結晶膜を生成可能であると考えられる。すなわち、図４で示すように反応温度（約９００℃）に到達後、温度を一定に保持する温度プロファイルでも同様に窒化ガリウム結晶膜を生成することが可能である。

[0101] （３．５．実施例５：平板基板に対する窒化ガリウム結晶膜の製造）

続いて、第２の実施形態に係る製造方法を用い、金属ガリウムと一窒化四鉄とを出発原料として平板状の結晶成長基板上に窒化ガリウム結晶膜を生成する実施例５について説明する。

[0102] 具体的には、実施例４で用いた反応装置２００Ａに替えて、図３Ｂで示した反応装置２００Ｂを用いて、平板状の基板に窒化ガリウム結晶膜を製造した。すなわち、実施例５に係る製造方法は、実施例４に対して、窒化ガリウ

ム結晶膜を析出される結晶成長基板が短冊形状ではなく、融液２０５の液面に対して水平に取り付けられた平板状であることのみが異なる。また、電気炉２０４内の温度は、図１１に示した温度プロファイルに従って制御した。

[0103] 上記の反応装置２００Ｂにて製造した窒化ガリウム結晶膜を実施例１と同様にして、ＸＲＤ分析を行った。結果を図１３に示す。図１３は、実施例５により得られた窒化ガリウム結晶膜のＸＲＤスペクトルを示すグラフ図である。

[0104] 図１３に示すように、結晶成長基板であるサファイア基板の（００２）面に起因する２θ＝４０°の特性ピークに加えて、窒化ガリウムの（００２）面に起因する２θ＝３４．５°の強い特性ピークが観察された。よって、実施例５に係る製造方法によれば、結晶成長基板の結晶方位と揃った結晶成長方位を有し（すなわち、エピタキシャル成長し）、Ｃ軸に配向した窒化ガリウム結晶膜を製造できることがわかる。

[0105] したがって、実施例５の結果によれば、本実施形態に係る窒化ガリウム結晶の製造方法は、結晶成長基板であるサファイア基板の浸漬方法に限定されず、エピタキシャル成長した窒化ガリウム結晶膜を製造できることがわかる。

[0106] （３．６．実施例６：発泡を抑制した窒化ガリウム結晶膜の製造）

次に、金属ガリウムと窒化鉄とを加熱した際に発生する窒素ガスによる融液２０５の液面の隆起について検討した実施例６について説明する。

[0107] 具体的には、金属ガリウムおよび一窒化四鉄を所定の割合で坩堝に入れ、図３Ｂに示した反応装置２００Ｂの電気炉２０４に配置して加熱した。なお、電気炉２０４内には、ガス導入口２１２を介して、毎分約３００ｍＬの流量で窒素ガスを導入し、電気炉２０４内は略窒素１００％の窒素雰囲気とした。また、金属ガリウムおよび一窒化四鉄は、実施例１で用いたものと同様のものを用いた。

[0108] ここで、金属ガリウムおよび一窒化四鉄の合計モル数に対する一窒化四鉄のモル数の割合を０．２ｍｏｌ％から２ｍｏｌ％まで０．２ｍｏｌ％ずつ変

化させ、かつ、金属ガリウムおよび一窒化四鉄の加熱温度を約６００℃から１０００℃まで約５０％ずつ変化させて、それぞれの条件下での発泡による液面の隆起の有無を観察した。その結果を図１４に示す。図１４は、一窒化四鉄の添加量および加熱温度に対する液面の隆起の有無をプロットしたグラフ図である。

[0109] 図１４に示すように、窒素ガスの発生による融液２０５の液面の隆起は、一窒化四鉄の添加量が少ない場合、および加熱温度が低い場合に発生しにくくなることがわかる。これは、加熱温度が上昇するにつれ融液２０５の窒素溶解度が減少するため、溶存しきれなくなった窒素原子が窒素ガスとなって発泡しているためであると考えられる。

[0110] また、図１４を参照すると、窒素ガスによる融液２０５の液面の隆起が生じない領域は、金属ガリウムと一窒化四鉄を反応させる反応温度をＴ［℃］とし、金属ガリウムと一窒化四鉄との合計モル数に対する一窒化四鉄のモル数の割合ｘ［％］とした場合、（ｘ，Ｔ）＝（１．５，６００）、（０，１０００）、（０，６００）の３点を結んで形成された領域であることがわかる。すなわち、窒素ガスによる融液２０５の液面の隆起が生じない条件は、以下の数式３で表せることがわかる。

[0111] $x \leqq -3.75 \times 10^{-3} \times T + 3.75$ ・・・数式３

[0112] また、数式３中のｘを、金属ガリウムと窒化鉄中の鉄元素との合計モル数に対する窒化鉄中の鉄元素のモル数の割合Ｘ［％］に換算することで一般化すると、数式３は以下の数式４で表すことができる。

[0113] $X \leqq -1.44 \times 10^{-2} \times T + 14.4$ ・・・数式４

[0114] 上記の実験的に算出した数式３または数式４で表される条件下では、融液２０５からの窒素ガスの発生が抑制され、融液２０５の液面が発泡により隆起しなくなるため、容易に結晶成長基板２１０Ｂを融液２０５へ浸漬することができる。また、数式３または数式４で表される条件下では、融液２０５の液面での発泡が抑制されるため、融液２０５の急激な温度変動の可能性が低下するため、より安定して窒化ガリウム結晶膜を製造することができる。

[0115] （３．７．実施例７：撹拌を行った場合の窒化ガリウム結晶膜の製造）

続いて、第２の実施形態に係る製造方法において、結晶成長基板を保持する保持具３００を用い、融液２０５を撹拌することにより、複数枚の結晶成長基板に対して均一に窒化ガリウム結晶膜を生成することが可能な実施例７について説明する。

[0116] まず、図１５および図１６を参照して実施例７で使用する結晶成長基板を保持する保持具３００について説明する。図１５は、結晶成長基板２１０Ｂを保持する保持具３００の構造を示す斜視図である。図１６は、保持具３００を融液２０５に浸漬した状態を説明する説明図である。

[0117] 図１５に示すように、保持具３００は、２本の柱状部材である支柱部３０４、３０６の両端をそれぞれ梁部３０２、３０８で連結した構造を有する。また、支柱部３０４、３０６、および梁部３０２、３０８によって形成された空間内には、複数の棚板３１０Ａ、３１０Ｂ、３１０Ｃが支柱部３０４、３０６に挟持されて配置される。ここで、棚板３１０Ａ、３１０Ｂ、３１０Ｃは、支柱部３０４、３０６に対して垂直に配置され、棚板３１０Ａ、３１０Ｂ、３１０Ｃ上に、結晶成長基板２１０Ｂが保持される（棚板３１０Ｂ、３１０Ｃ上に保持された結晶成長基板は図示せず）。また、棚板３１０Ａ等が形成された側とは反対側の梁部３０２には、反応装置２００Ｂの回転軸２１６と接続するための接続軸３１２が形成される。

[0118] このような保持具３００によれば、図１６で示すように、保持具３００に保持された複数枚の結晶成長基板２１０Ｂを、一度に反応容器２０８中の融液２０５に浸漬させることができる。また、保持具３００の接続軸３１２は、反応装置２００Ｂの回転軸２１６と接続されているため、保持具３００は、回転軸２１６によって回転され、融液２０５を撹拌することができる。したがって、保持具３００が回転することで融液２０５が撹拌され、融液２０５中の窒素濃度が均一になるため、複数枚の結晶成長基板２１０Ｂ間、または結晶成長基板２１０Ｂの面内において、窒化ガリウム結晶膜をより均一に成長させることができる。

[0119] 次に、実施例７に係る窒化ガリウム結晶膜の具体的な製造方法について説明する。図３Ｂに示した反応装置２００Ｂの耐熱性の反応容器２０８として、内径約６０ｍｍ、深さ約６０ｍｍ、厚み約２ｍｍの円筒形状の窒化ホウ素製の坩堝を用意した。

[0120] この坩堝に、金属ガリウム（純度９９．９９９９９％、５Ｎ　Ｐｌｕｓ社）および一窒化四鉄（Fe_4N）（純度９９．９％、高純度化学株式会社）をＧａ：Fe_4N＝９９．８ｍｏｌ％：０．２ｍｏｌ％の割合にて、坩堝の半分程度の深さまで入れた。また、坩堝を反応装置２００Ｂの電気炉２０４（炉内内径約２００ｍｍ、炉内高さ約８００ｍｍ）内部に設置した。図１５で示す保持具３００は、直径２５ｍｍの円盤形状である（００２）面サファイア基板（京セラ株式会社）を複数枚、棚板３１０Ａ、３１０Ｂ、３１０Ｃ等に保持した状態で回転軸２１６に接続した。

[0121] なお、棚板３１０Ａ、３１０Ｂ、３１０Ｃ同士の間隔は、約１０ｍｍとし、保持具３００は、窒化ホウ素で形成した。保持具３００の材質は、１０００℃程度の高温でもガリウムと反応しない材質であれば、窒化ホウ素以外も使用可能であり、例えば、酸化アルミニウムを使用してもよい。

[0122] 電気炉２０４内には、ガス導入口２１２を介して、毎分約３０００ｍＬの流量で窒素ガスを導入し、電気炉２０４内を略窒素１００％の窒素雰囲気とした。次に、電気炉２０４内の窒素雰囲気を維持したまま、実施例５等と同様に、図１１に示す温度プロファイルで電気炉２０４内の温度を制御した。このうち、温度が約９００℃～約９５０℃である間、保持具３００を毎分１０回転の速度で回転軸２１６を軸中心に回転させた。

[0123] 結晶成長が終了し、室温まで冷却した後、サファイア基板を取り出し、成長した結晶の厚みをマイクロ段差計で測定したところ、最下段の棚板３１０Ｃに保持させたサファイア基板上の窒化ガリウム結晶膜の平均厚さは、約２．２μｍであった。また、最上段の棚板３１０Ａに保持させたサファイア基板上の窒化ガリウム結晶膜の平均厚さは、約２．４μｍであった。したがって、保持具３００を用い、回転によって融液２０５を撹拌した場合、融液２

０５の深さ方向の窒素濃度差が小さくなるため、複数枚のサファイア基板上に均一に窒化ガリウム結晶膜を成長させられることがわかった。

[0124] 一方、温度が約９００℃～約９５０℃である間、保持具３００を回転させず、それ以外は上記と同様の条件で、窒化ガリウム結晶膜を成長させたところ、最下段の棚板３１０Ｃに保持させたサファイア基板上の窒化ガリウム結晶膜の平均厚さは、約１．２μｍであった。また、最上段の棚板３１０Ａに保持させたサファイア基板上の窒化ガリウム結晶膜の平均厚さは、約１．８μｍであった。したがって、回転によって融液２０５を撹拌しない場合、異なる棚板に保持されたサファイア基板間において、成長した窒化ガリウム結晶膜の厚さに大きなばらつきが生じることがわかった。

[0125] したがって、実施例７の結果によれば、図１５で示す保持具３００を用い、融液２０５を撹拌しながら、窒化ガリウム結晶膜を成長させることにより、複数枚の結晶成長基板２１０Ｂ間で、均一に窒化ガリウム結晶膜を成長させることができるとわかる。

[0126] 以上にて詳細に説明したように、本発明に係る窒化ガリウム結晶の製造方法によれば、金属ガリウムおよび窒化鉄を用いることで、より低圧下の液相成長により、窒化ガリウム結晶を製造することができる。また、本発明に係る窒化ガリウム結晶の製造方法によれば、種結晶または結晶成長核となる基板上に、該基板の結晶方位と揃った結晶成長方位を有する（すなわち、エピタキシャル成長した）窒化ガリウム結晶膜を製造することができる。

[0127] 以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

符号の説明

[0128] １００ 反応装置

１０２　　電気炉

１０４　　管状炉

１０６　　灼熱ゾーン

１０８　　反応容器

２００Ａ、２００Ｂ　　反応装置

２０２　　ヒーター

２０４　　電気炉

２０５　　融液

２０８　　反応容器

２１０Ａ、２１０Ｂ　結晶成長基板

２１２　　ガス導入口

２１４　　ガス排気口

２１６　　回転軸

３００　　保持具

請求の範囲

[請求項1] 金属ガリウムおよび窒化鉄を、窒素雰囲気中で少なくとも前記金属ガリウムと前記窒化鉄とが反応する反応温度まで加熱するステップを含む、窒化ガリウム結晶の製造方法。

[請求項2] 前記窒化鉄は、一窒化四鉄、一窒化三鉄、および一窒化二鉄のうち、少なくとも１つ以上を含む、請求項１に記載の窒化ガリウム結晶の製造方法。

[請求項3] 前記反応温度は、５００℃以上１０００℃以下であり、

前記金属ガリウムおよび前記窒化鉄を前記反応温度まで加熱した後、前記金属ガリウムおよび前記窒化鉄を前記反応温度の範囲内の温度に保持するステップをさらに含む、請求項１または２に記載の窒化ガリウム結晶の製造方法。

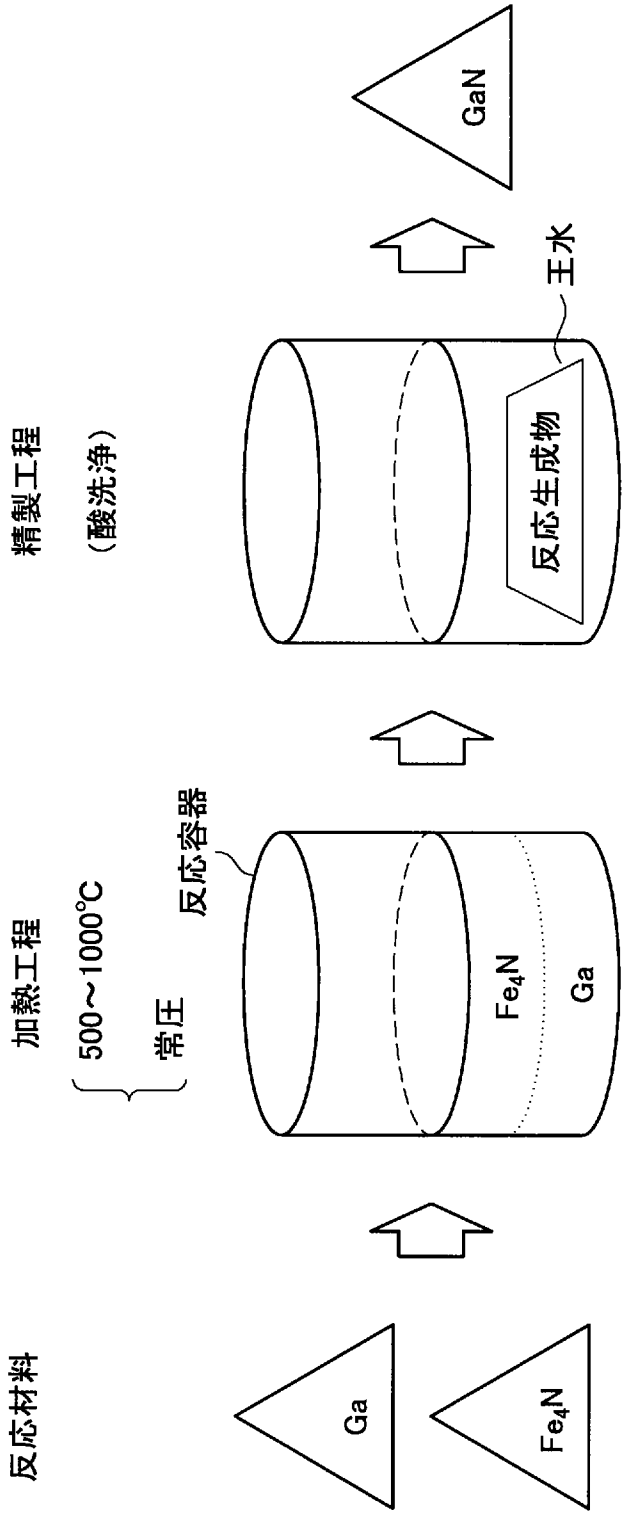
[請求項4] 前記金属ガリウムおよび前記窒化鉄は、窒化ホウ素製の坩堝を容器に用いて加熱される、請求項１～３のいずれか一項に記載の窒化ガリウム結晶の製造方法。

[請求項5] 前記金属ガリウムと前記窒化鉄中の鉄元素との合計モル数に対する前記窒化鉄中の鉄元素のモル数の割合は、０．１％以上５０％以下である、請求項１～４のいずれか一項に記載の窒化ガリウム結晶の製造方法。

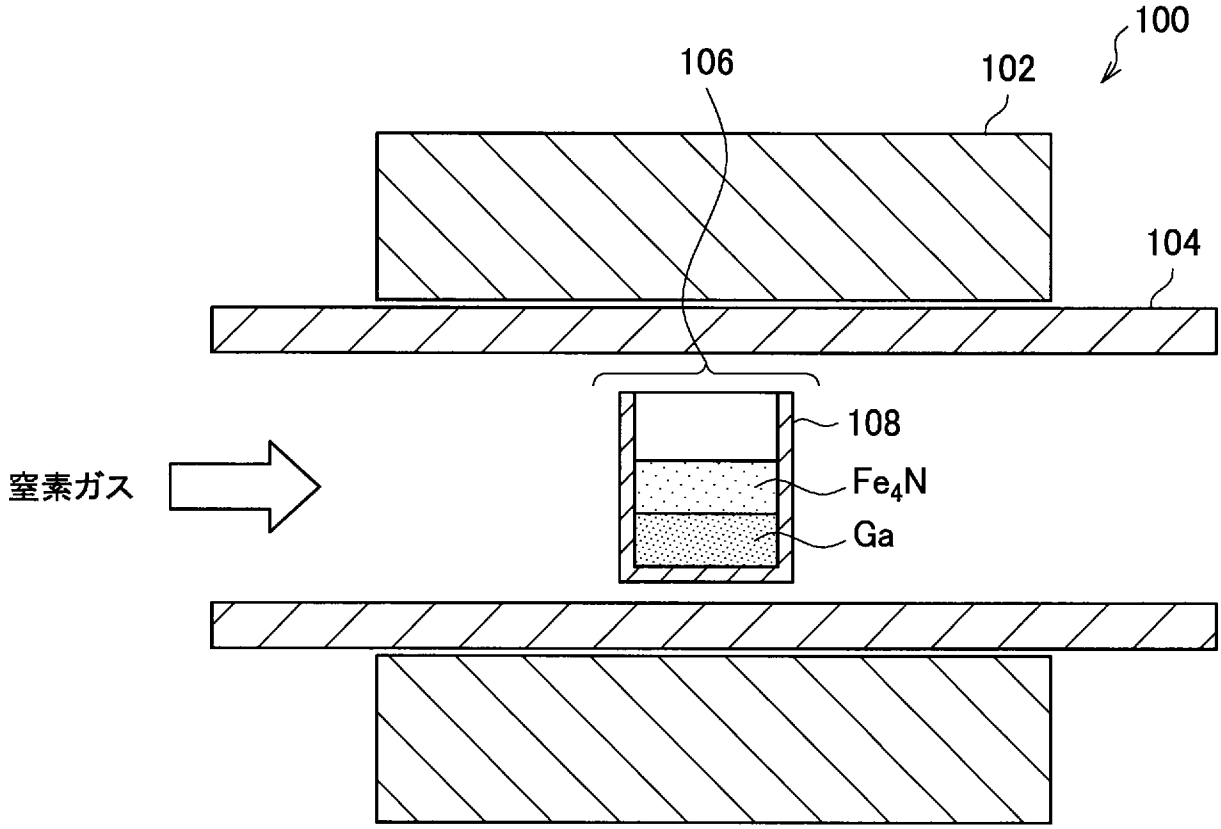
[請求項6] 前記反応温度をＴ［℃］とした場合、前記金属ガリウムと前記窒化鉄中の鉄元素との合計モル数に対する前記窒化鉄中の鉄元素のモル数の割合Ｘ［％］は、以下の数式１を満たす、請求項１～５のいずれか一項に記載の窒化ガリウム結晶の製造方法。

$$X \leqq -1.44 \times 10^{-2} \times T + 14.4 \quad \cdots \text{数式}1$$

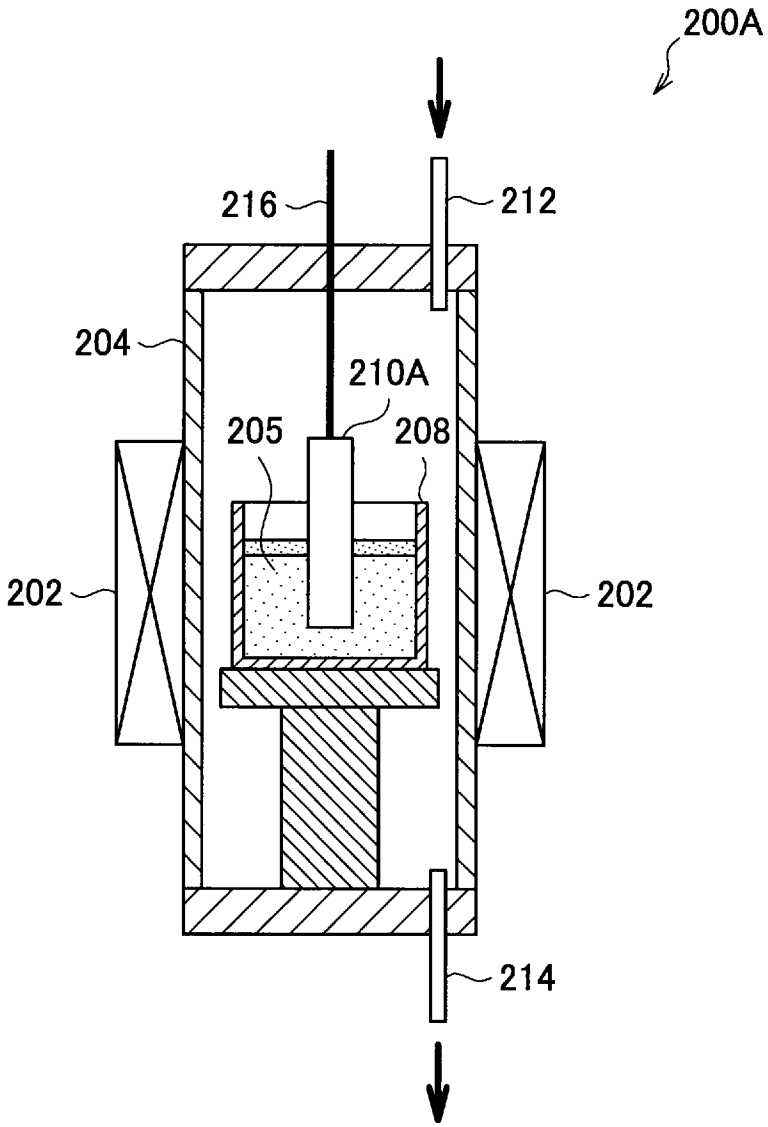
[図1]


反応材料
Ga
Fe_4N
加熱工程
500～1000°C
常圧
反応容器
Fe_4N
Ga
精製工程
（酸洗浄）
反応生成物
王水
GaN

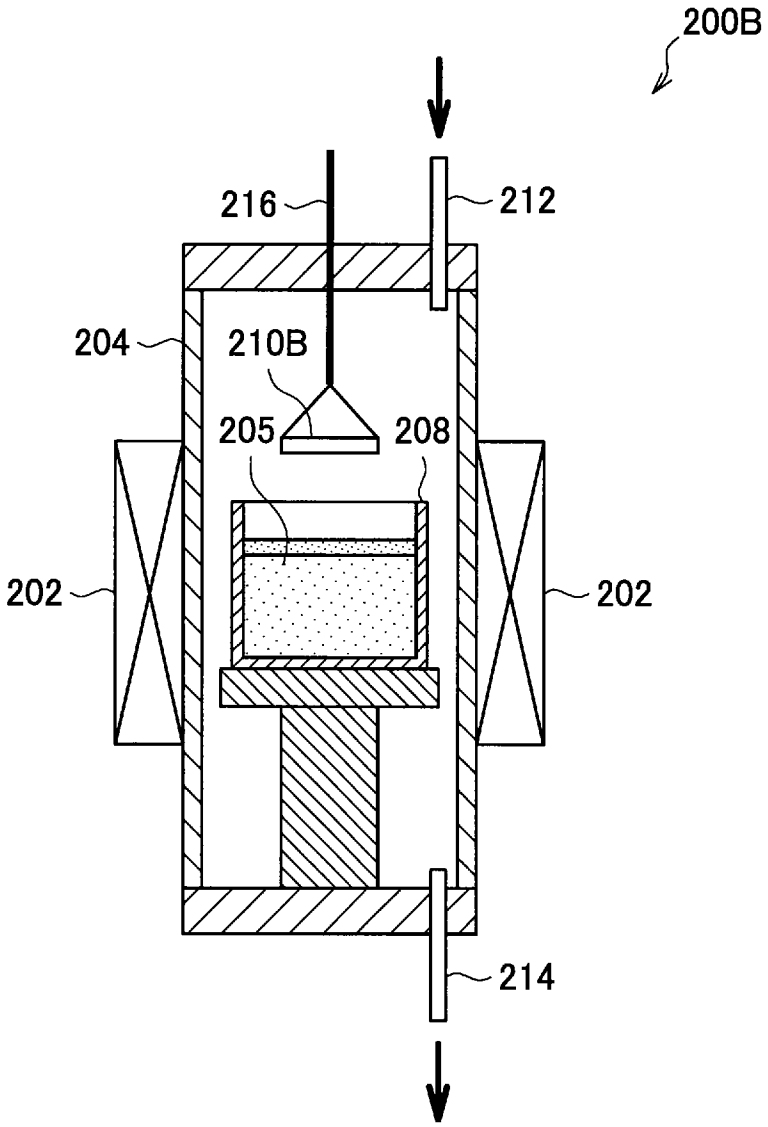
[図2]



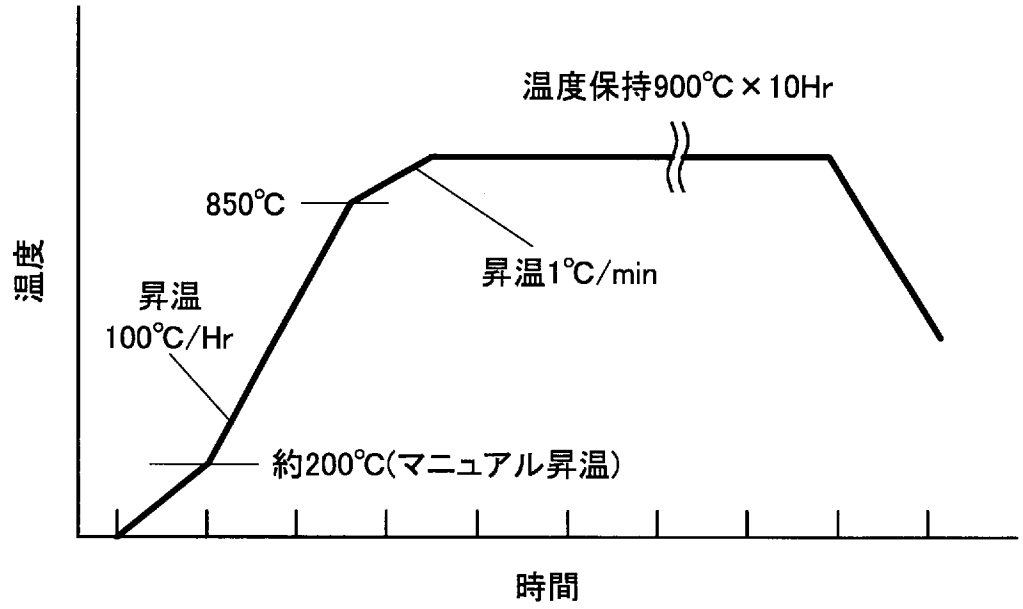
[図3A]



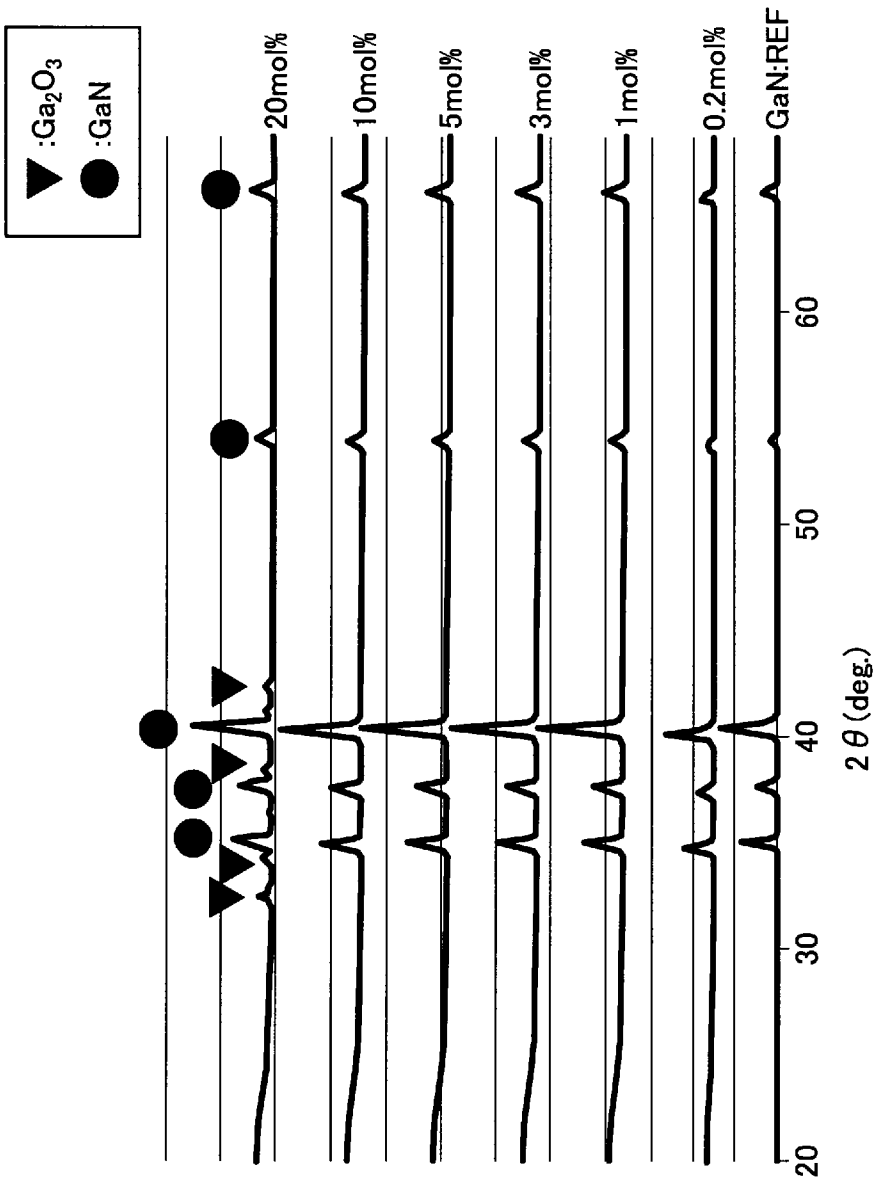
[図3B]


200B
216
212
204
210B
205
208
202
202
214

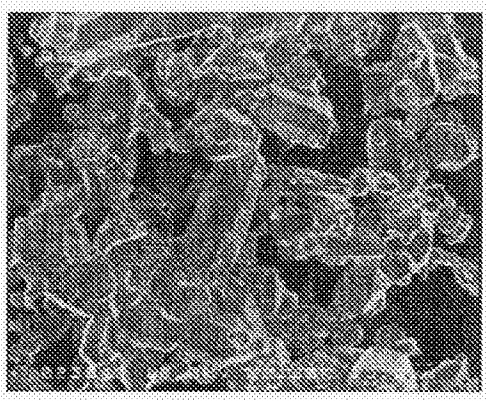
[図4]


温度保持900℃×10Hr
850℃
昇温1℃/min
昇温
100℃/Hr
約200℃(マニュアル昇温)
温度
時間

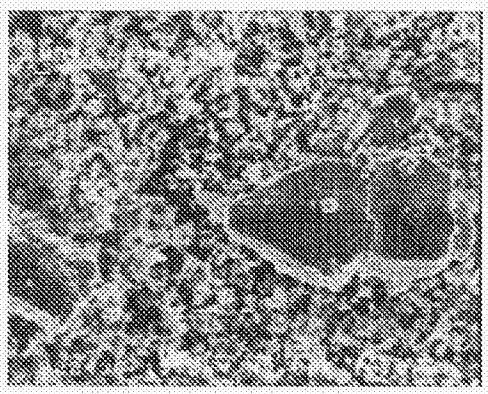
[図5]


▼:Ga2O3
●:GaN
20mol%
10mol%
5mol%
3mol%
1mol%
0.2mol%
GaN:REF
20
30
40
50
60
2θ (deg.)

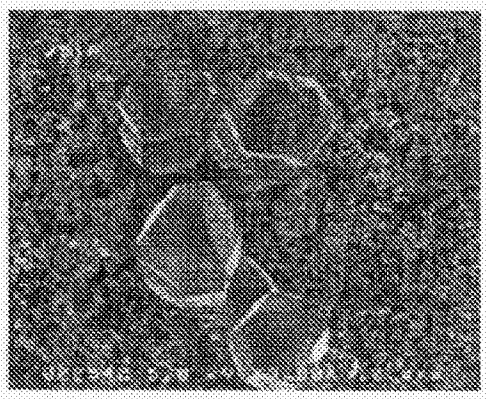
[図6]



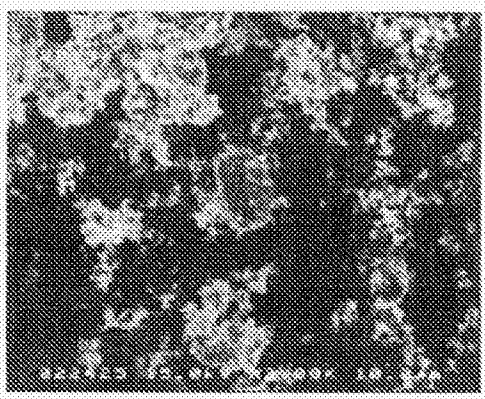
試料1 : Fe_4N = 0.2mol%



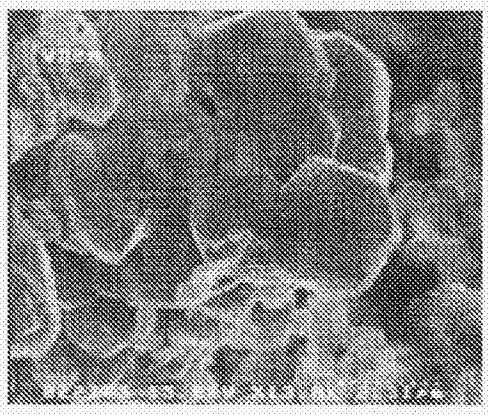
試料2 : Fe_4N = 1mol%



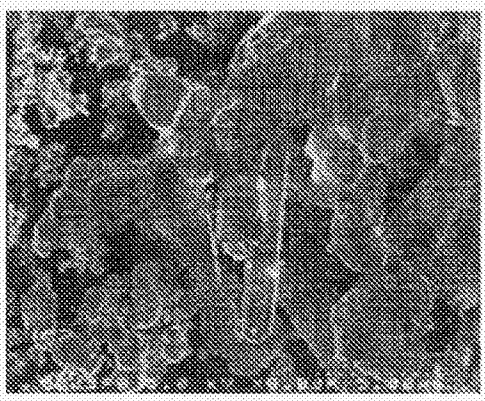
試料3 : Fe_4N = 3mol%



試料4 : Fe_4N = 5mol%

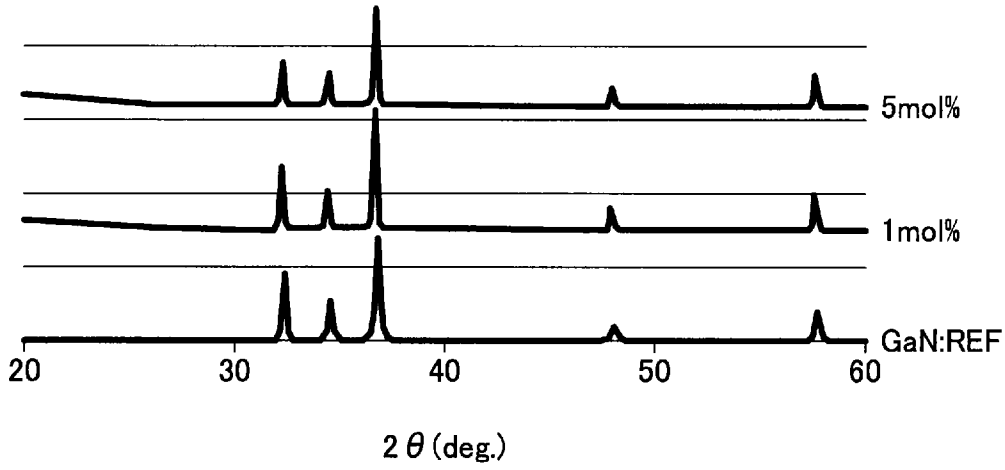


試料5 : Fe_4N = 10mol%



試料6 : Fe_4N = 20mol%

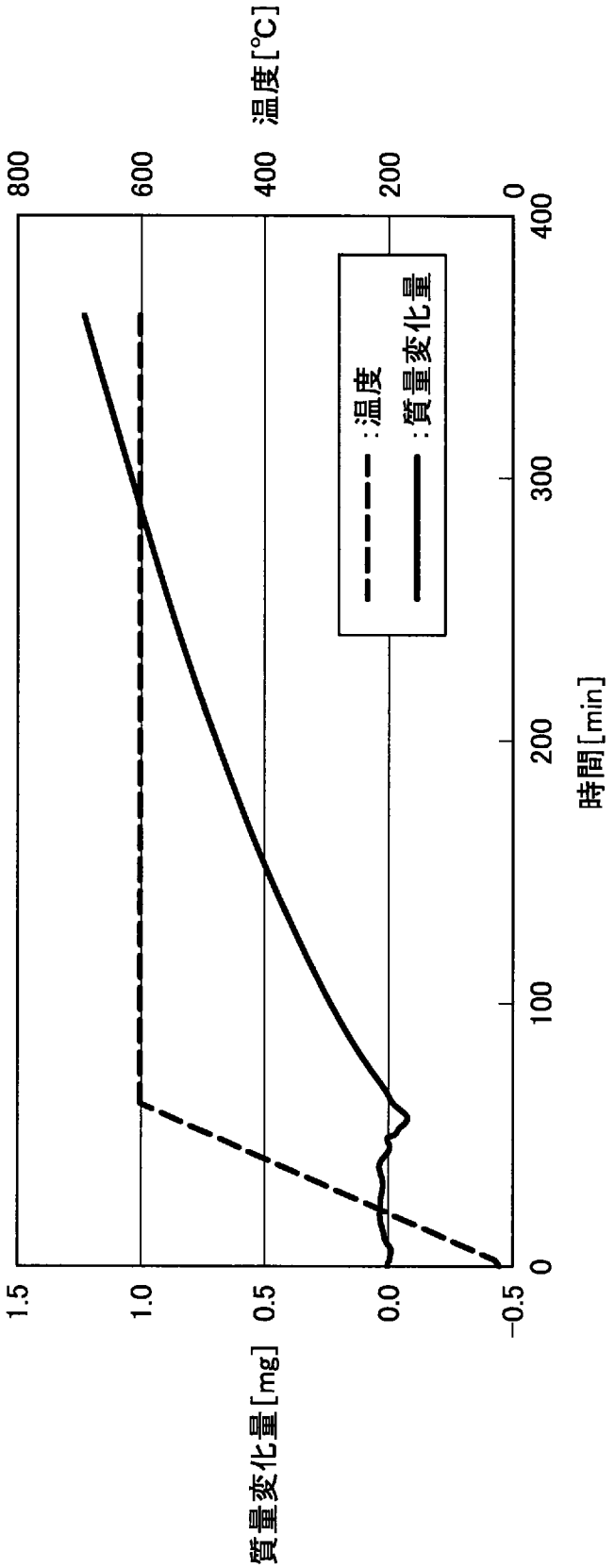
[図7]



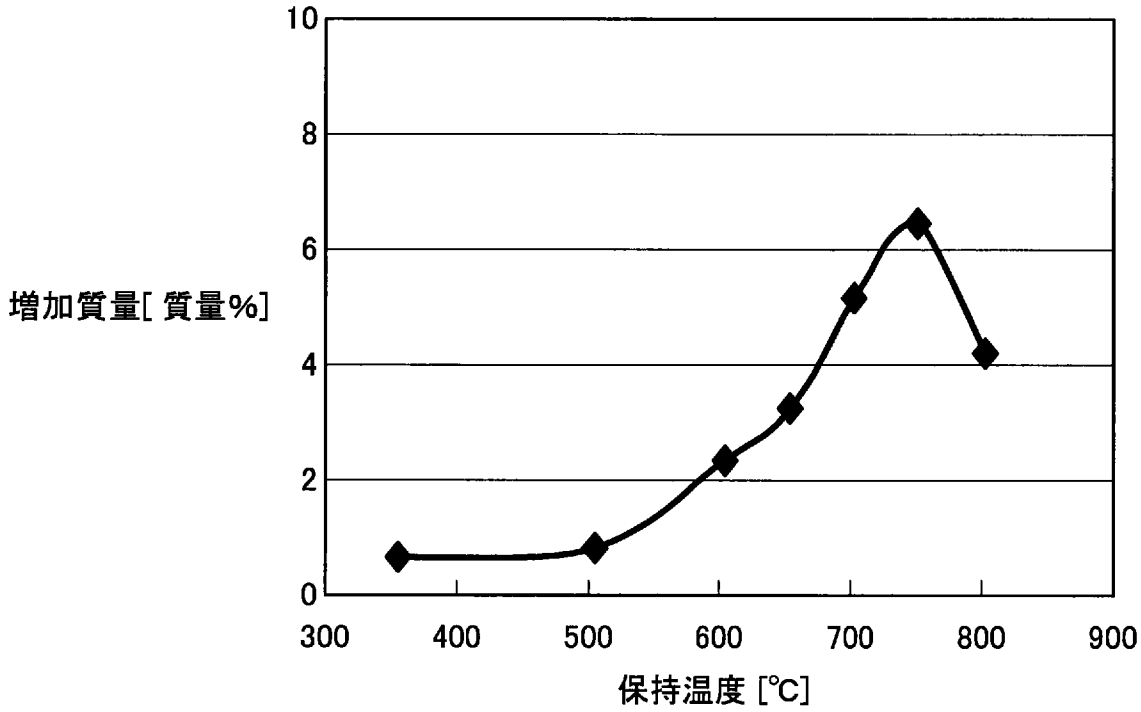
[図8]



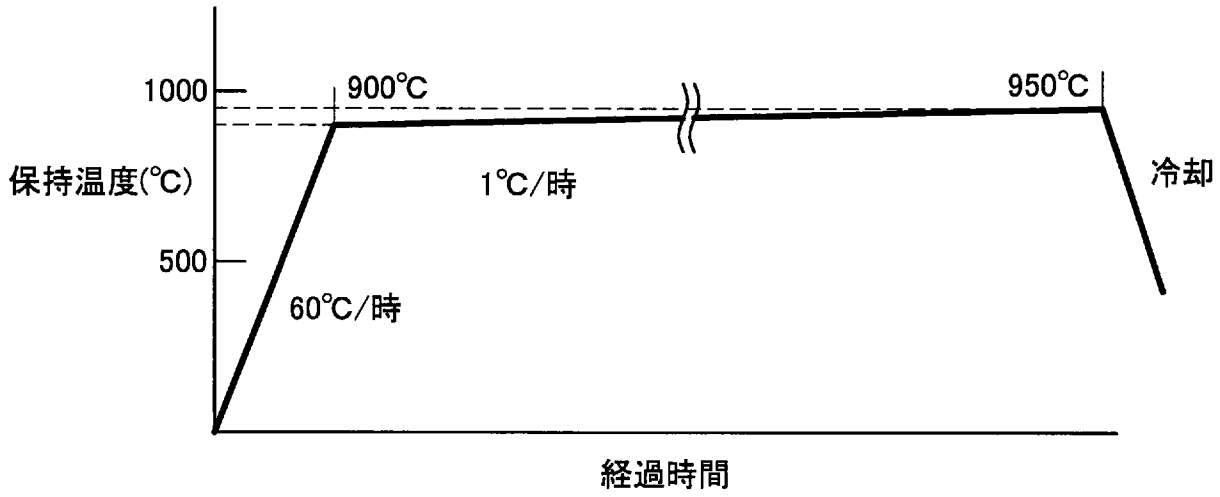
[図9]


温度[°C]
800
600
400
200
0
400
300
200
100
0
時間[min]
:温度
:質量変化量
1.5
1.0
0.5
0.0
−0.5
質量変化量[mg]

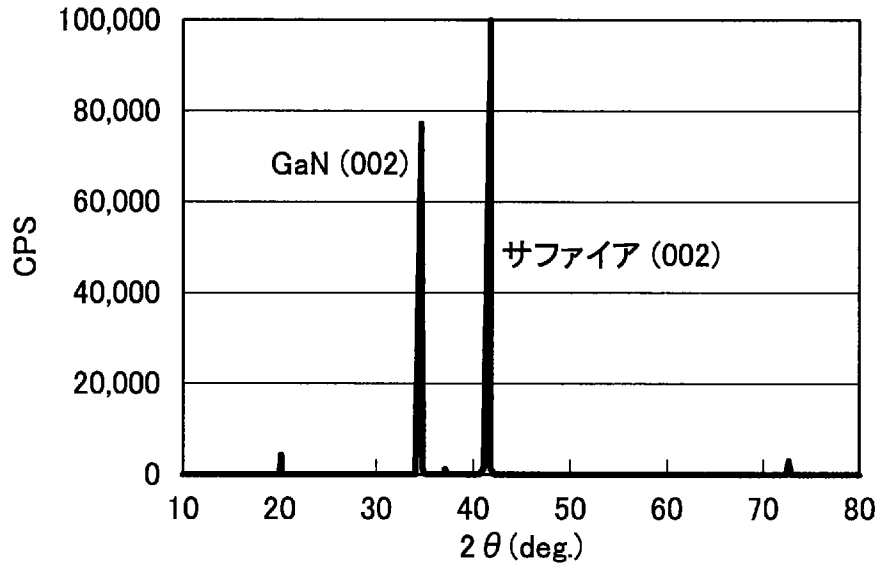
[図10]


10
8
6
4
2
0
増加質量[質量%]
300
400
500
600
700
800
900
保持温度 [℃]

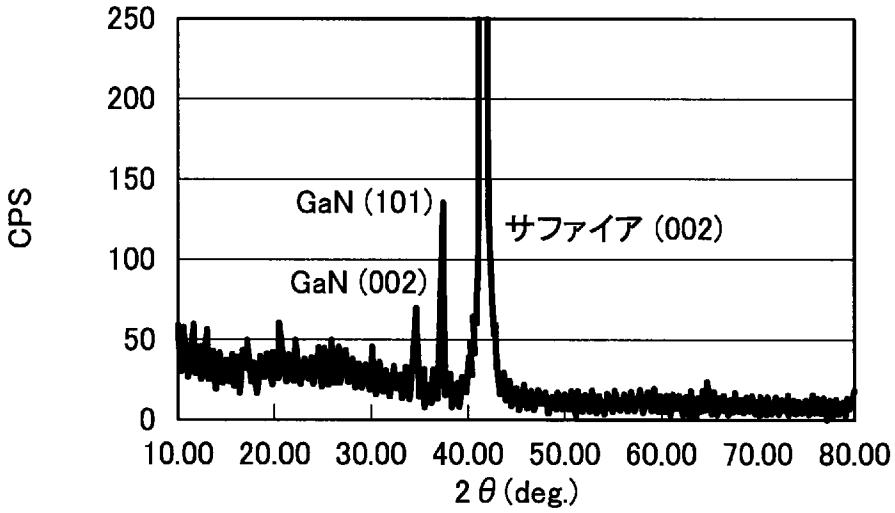
[図11]


1000
900℃
950℃
保持温度(℃)
1℃/時
冷却
500
60℃/時
経過時間

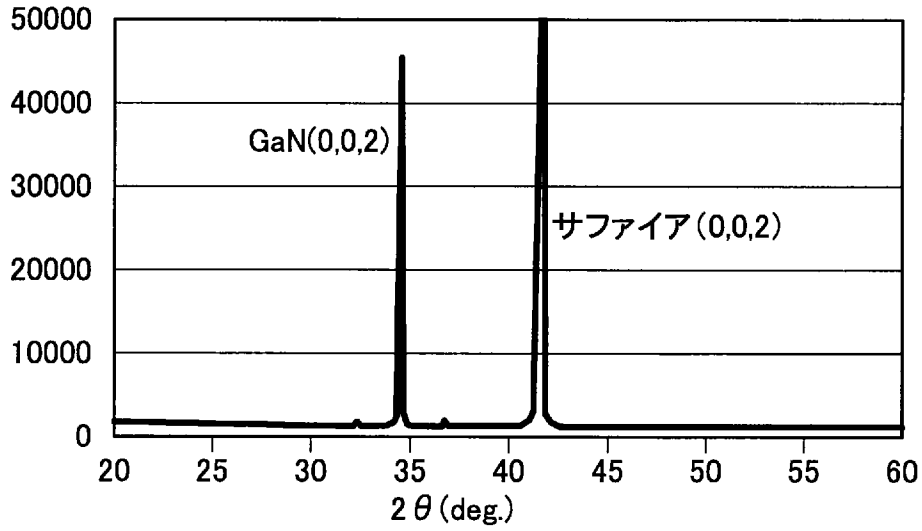
[図12A]


100,000
80,000
60,000
40,000
20,000
0
CPS
GaN (002)
サファイア (002)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (deg.)

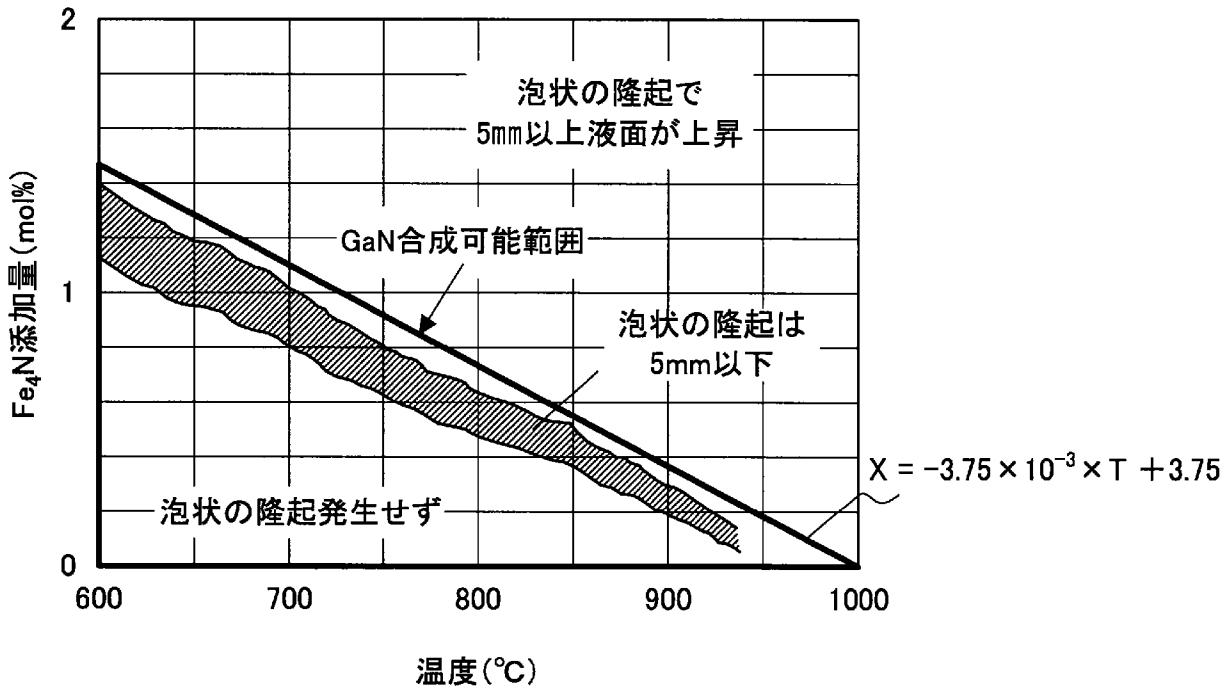
[図12B]


250
200
150
100
50
0
CPS
GaN (101)
GaN (002)
サファイア (002)
10.00
20.00
30.00
40.00
50.00
60.00
70.00
80.00
2θ (deg.)

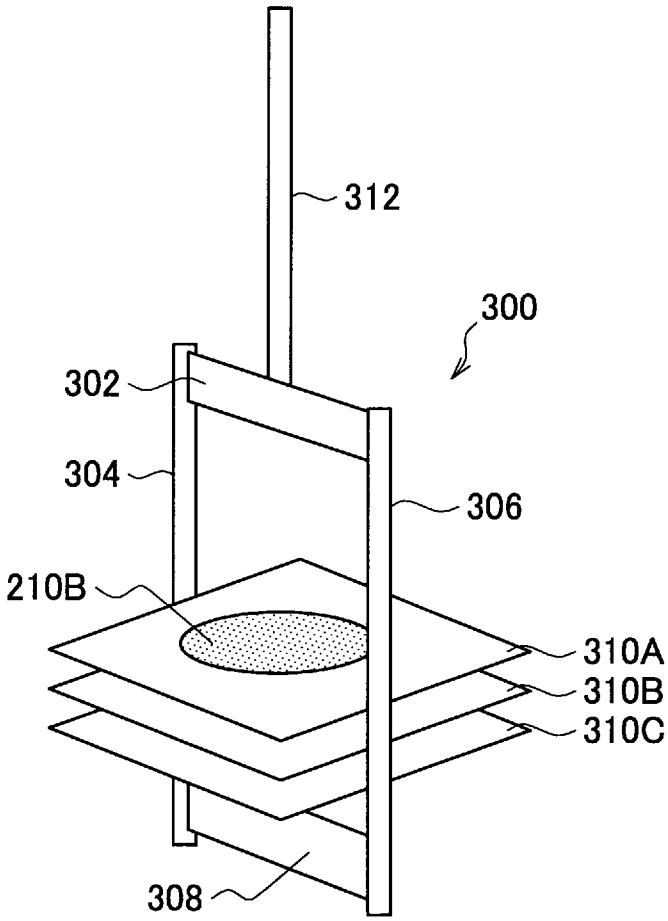
[図13]


50000
40000
30000
20000
10000
0
GaN(0,0,2)
サファイア(0,0,2)
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ(deg.)

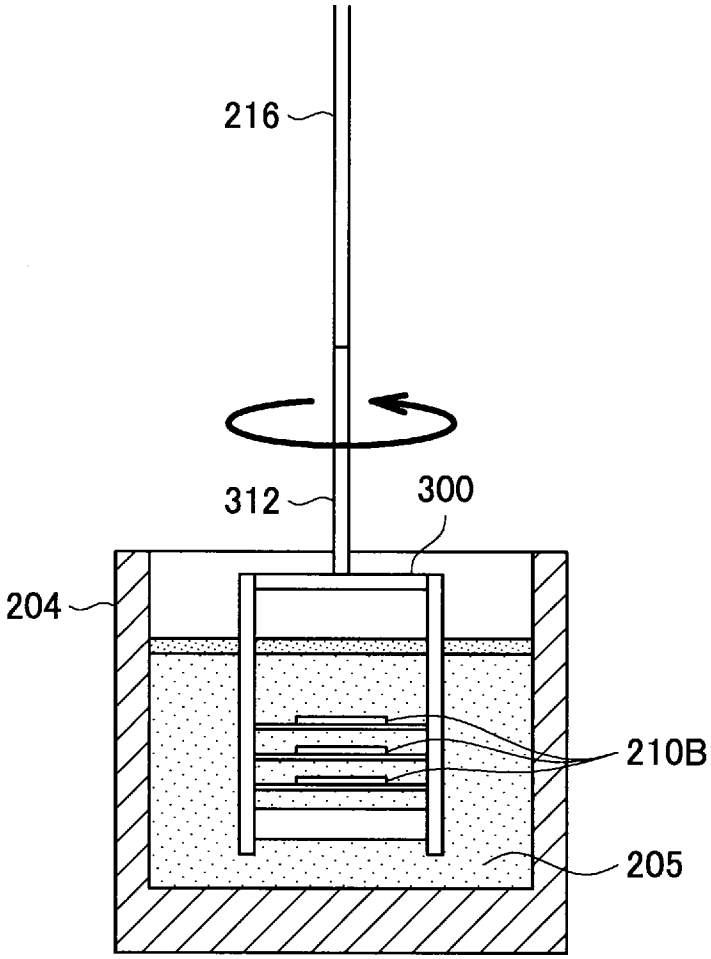
[図14]


2
1
0
Fe4N添加量(mol%)
泡状の隆起で
5㎜以上液面が上昇
GaN合成可能範囲
泡状の隆起は
5mm以下
泡状の隆起発生せず
X = −3.75×10−3×T +3.75
600
700
800
900
1000
温度(℃)

[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/073234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C30B29/38(2006.01)i, *C01B21/06*(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)
C30B1/00-35/00, C01B21/06

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)
CA(STN), JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-206415 A (Ricoh Co., Ltd.), 04 August 2005 (04.08.2005), paragraphs [0019], [0022], [0030], [0071] to [0073] (Family: none)	1-6
A	Masato AOKI et al., Influence of 3d-transition-metal additives on single crystal growth of GaN by the Na flux method, Japanese Journal of Applied Physics, 2003.09, Vol. 42, Part. I, No. 9A, pp. 5445-5449	1-6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
07 November, 2014 (07.11.14)	18 November, 2014 (18.11.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/073234

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-509172 A (Momentive Performance Materials Inc.), 25 March 2010 (25.03.2010), paragraphs [0116] to [0117] & US 2012/0017825 A1 & EP 2099956 A2 & WO 2008/133653 A2 & CN 101595249 A	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７３２３４

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, C01B21/06(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.　C30B1/00-35/00, C01B21/06

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）

CA(STN), JSTPlus(JDreamⅢ), JST7580(JDreamⅢ)

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
A	JP 2005-206415 A (株式会社リコー) 2005.08.04, 【００１９】,【００２２】,【００３０】,【００７１】－【００７３】 (ファミリーなし)	1-6
A	Masato AOKI et al., Influence of 3d-transition-metal additives on single crystal growth of GaN by the Na flux method, Japanese Journal of Applied Physics, 2003.09, Vol. 42, Part. I, No. 9A, pp. 5445-5449	1-6

☑　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	国際調査報告の発送日
０７．１１．２０１４	１８．１１．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｇ　９４３９
安齋　美佐子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　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
A	JP 2010-509172 A（モメンティブ　パフォーマンス　マテリアルズ インコーポレイテッド）2010.03.25, 【０１１６】－【０１１７】 & US 2012/0017825 A1 & EP 2099956 A2 & WO 2008/133653 A2 & CN 101595249 A	1-6