

(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
2010 年 7 月 29 日(29.07.2010)



(10) 国際公開番号
WO 2010/084675 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/38 (2006.01) C30B 9/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/070827
- (22) 国際出願日: 2009 年 12 月 14 日(14.12.2009)
- (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 2009-011264 2009 年 1 月 21 日(21.01.2009) JP
特願 2009-017289 2009 年 1 月 28 日(28.01.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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 5 6 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 下平 孝直 (SHIMODAIRA, Takanao) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍

子株式会社内 Aichi (JP). 今井 克宏 (IMAI, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 岩井 真 (IWAI, Makoto) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 平尾 崇行 (HIRAO, Takayuki) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アイテック国際特許事務所 (ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄二丁目 9-2 6 ポーラ名古屋ビル Aichi (JP).

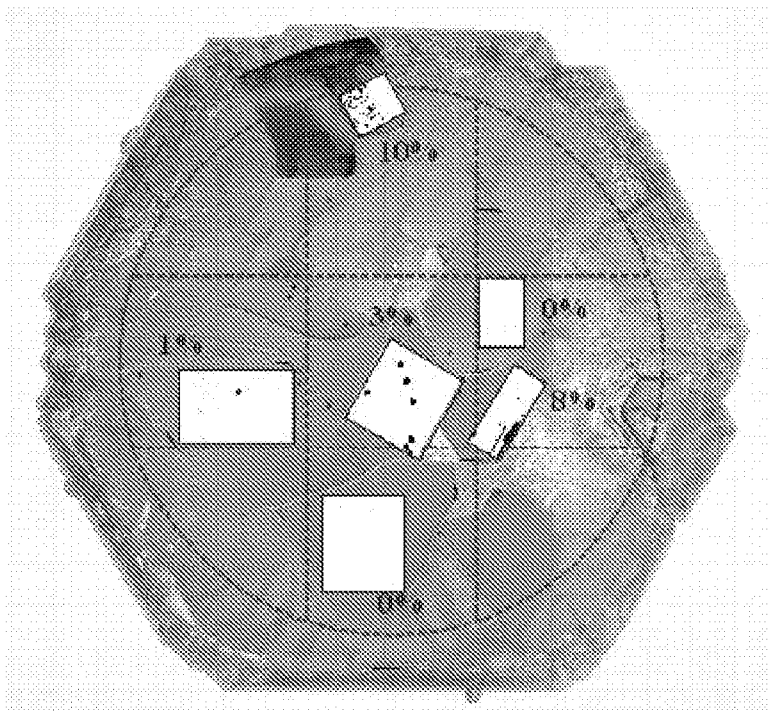
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,

[続葉有]

(54) Title: GROUP 3B NITRIDE CRYSTAL PLATE

(54) 発明の名称: 3B 族窒化物結晶板

[図2]



(57) Abstract: Disclosed is a group 3B nitride crystal plate which is obtained by forming a group 3B nitride crystal on a seed crystal substrate by a flux method. In the group 3B nitride crystal plate, the inclusion content of the group 3B nitride crystal which is formed in 70% of the total area of the seed crystal substrate other than the outer peripheral portion of the seed crystal substrate is not more than 10%, and is preferably not more than 2%.

(57) 要約: 本発明の 3B 族窒化物結晶板は、フラックス法により種結晶基板上に 3B 族窒化物結晶を生成させた 3B 族窒化物結晶板であって、前記種結晶基板のうち前記種結晶基板のうち外周部を除く全面積の 70% の領域に生成した 3B 族窒化物結晶のインクルージョンの含有率が 10% 以下、好ましくは 2% 以下のものである。



MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

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： ３Ｂ族窒化物結晶板

技術分野

[0001] 本発明は、窒化ガリウムなどの３Ｂ族窒化物の結晶板に関する。

背景技術

[0002] 近年、窒化ガリウムなどの３Ｂ族窒化物を用いて青色ＬＥＤや白色ＬＥＤ、青紫色半導体レーザなどの半導体デバイスを作製し、その半導体デバイスを各種電子機器へ応用することが活発に研究されている。従来の窒化ガリウム系半導体デバイスは、主に気相法により作製されている。具体的には、サファイア基板やシリコンカーバイド基板の上に窒化ガリウムの薄膜を有機金属気相成長法（MOVPE）などによりヘテロエピタキシャル成長させて作製される。この場合、基板と窒化ガリウムの薄膜との熱膨張係数や格子定数が大きく異なるため、高密度の転位（結晶における格子欠陥の一種）が窒化ガリウムに生じる。このため、気相法では、転位密度の低い高品質な窒化ガリウムを得ることが難しかった。一方、気相法のほかに、液相法も開発されている。フラックス法は、液相法の一つであり、窒化ガリウムの場合、フラックスとして金属ナトリウムを用いることで窒化ガリウムの結晶成長に必要な温度を８００℃程度、圧力を数MPaに緩和することができる。具体的には、金属ナトリウムと金属ガリウムとの混合融液中に窒素ガスが溶解し、窒化ガリウムが過飽和状態になって結晶として成長する。こうした液相法では、気相法に比べて転位が発生しにくいため、転位密度の低い高品質な窒化ガリウムを得ることができる。

[0003] こうしたフラックス法に関する研究開発も盛んに行われている。例えば、特許文献１には、従来のフラックス法における窒化ガリウムの厚み方向（Ｃ軸方向）の結晶成長速度が１０μm/h程度の低速であることや気液界面で不均一な核発生が起こりやすいことから、これらの課題を克服する窒化ガリウムの作製方法が開示されている。具体的には、金属ナトリウムと金属ガリ

ウムとの混合融液を攪拌することにより、混合融液と窒素ガスとが接する気液界面から混合融液の内部に向かって流れを生じさせている。その結果、窒化ガリウムの結晶成長速度が $50\mu\text{m/h}$ 以上に向上し、気液界面及び坩堝内壁面に不均一な核発生が生じなかったとしている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-263622号公報

発明の開示

[0005] しかしながら、特許文献1のように窒化ガリウムの結晶成長速度を高速化した場合、インクルージョン（窒化ガリウムに取り込まれた混合融液の固化物）の含有率が高くなり、高品質な窒化ガリウムの結晶が得られないことがあった。

[0006] 本発明は、フラックス法により種結晶基板上に3B族窒化物結晶を生成させた3B族窒化物結晶板であって、高品質なものを提供することを目的とする。

[0007] 本発明者らは、加圧した窒素ガスを含む雰囲気下で種結晶基板を金属ガリウム及び金属ナトリウムを含む混合融液に浸漬した容器を、種結晶基板上での窒化ガリウムの結晶成長速度が比較的緩やかとなるように回転させ、その後、この容器に有機溶剤を加えて該有機溶剤にフラックスを溶かし、溶け残った窒化ガリウムの結晶を回収したところ、インクルージョンの含有率の低い高品質な窒化ガリウム結晶板が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明の3B族窒化物結晶板は、3B族金属とフラックスとを含む融液から窒素含有ガスの存在下で種結晶基板上に3B族窒化物結晶を生成させた3B族窒化物結晶板であって、前記種結晶基板のうち外周部を除く全面積の70%の領域に生成した3B族窒化物結晶のインクルージョンの含有率が10%以下、好ましくは2%以下のものである。

[0009] 本発明の3B族窒化物結晶板によれば、インクルージョンの含有率が従来

のものに比べて格段に低いため、高品質であることが要求される技術分野、例えばポスト蛍光灯といわれている高演色性の白色LEDや高速高密度光メモリ用青紫レーザディスク、ハイブリッド自動車用のインバータに用いるパワーデバイスなどに用いることができる。

[0010] ここで、3B族窒化物としては、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）などが挙げられるが、このうち窒化ガリウムが好ましい。種結晶基板としては、例えば、サファイア基板やシリコンカーバイド基板、シリコン基板などの表面に3B族窒化物と同じ種類の薄膜が形成されたものを用いてもよいし、3B族窒化物と同じ種類の基板を用いてもよい。インクルージョンの含有率は、板面を研磨加工したあと撮影した画像に2値化処理を施すことにより得られる2値画像の黒色部分の面積の占有率である。インクルージョンは、3B族窒化物に取り込まれた混合融液の固化物であり、例えば、少なくともフラックスを含む成分からなるものである。また、フラックスは、少なくともナトリウムを含む金属融液としてもよい。

[0011] 本発明の3B族窒化物結晶板は、転位密度が 10^5 個/cm²以下であることが好ましい。フラックス法により作製した3B族窒化物結晶板は、このように転位密度が 10^5 個/cm²以下となることが多い。

[0012] 本発明の3B族窒化物結晶板が窒化ガリウム結晶板の場合、水銀ランプの光を照射したときに青色の蛍光を発する。フラックス法により作製した窒化ガリウムの結晶は、一般に水銀ランプの光を照射すると青色の蛍光を発する。これに対して、気相法により作製した窒化ガリウムの結晶は、同様の光を照射すると黄色の蛍光を発する。このため、水銀ランプの光を照射したときに発する蛍光の色によって、フラックス法による結晶か気相法による結晶かを区別することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]結晶板製造装置10の全体の構成を示す説明図（断面図）である。

[図2]実施例1で得られた窒化ガリウム結晶板の写真である。

[図3]実施例4で得られた窒化ガリウム結晶板の写真である。

[図4]実施例7で得られた窒化ガリウム結晶板の写真である。

[図5]比較例1で得られた窒化ガリウム結晶板の写真である。

[図6]比較例2で得られた窒化ガリウム結晶板の写真である。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 本発明の3B族窒化物結晶板を製造するための好適な装置について、図1を用いて以下に説明する。図1は、結晶板製造装置10の全体構成を示す説明図（断面図）である。

[0015] 結晶板製造装置10は、図1に示すように、真空引きをしたり加圧窒素ガスを供給したりすることが可能な耐圧容器12と、この耐圧容器12内で回転可能な回転台30と、この回転台30に載置される外容器42とを備えている。

[0016] 耐圧容器12は、上下面が円板である円筒形状に形成され、内部にヒータカバー14で囲まれた加熱空間16を有している。この加熱空間16は、ヒータカバー14の側面の上下方向に配置された上段ヒータ18a、中段ヒータ18b及び下段ヒータ18cのほか、ヒータカバー14の底面に配置された底部ヒータ18dによって内部温度が調節可能となっている。この加熱空間16は、ヒータカバー14の周囲を覆うヒータ断熱材20によって断熱性が高められている。また、耐圧容器12には、窒素ガスポンプ22の窒素ガス配管24が接続されると共に真空ポンプ26の真空引き配管28が接続されている。窒素ガス配管24は、耐圧容器12、ヒータ断熱材20及びヒータカバー14を貫通して加熱空間16の内部に開口している。この窒素ガス配管24は、途中で分岐して耐圧容器12とヒータ断熱材20との隙間にも開口している。ヒータカバー14は、完全に密閉されているわけではなく、ヒータカバー14の内外で大きな圧力差が生じないようにするために、窒素ガスをヒータカバー14の内外に供給する。窒素ガス配管24のうち加熱空間16の内部に通じている分岐管には、流量を調節可能なマスフローコントローラ25が取り付けられている。真空引き配管28は、耐圧容器12を

貫通し、耐圧容器 12 とヒータ断熱材 20 との隙間に開口している。ヒータカバー 14 の外側が真空状態になれば窒素ガス配管 24 によって連結された加熱空間 16 も真空状態になる。

[0017] 回転台 30 は、円盤状に形成され、加熱空間 16 の下方に配置されている。この回転台 30 の下面には、内部磁石 32 を有する回転シャフト 34 が取り付けられている。この回転シャフト 34 は、ヒータカバー 14 及びヒータ断熱材 20 を通過して、耐圧容器 12 の下面と一体化された筒状のケーシング 36 に挿入されている。ケーシング 36 の外周には、筒状の外部磁石 38 が図示しないモータによって回転可能に配置されている。この外部磁石 38 は、ケーシング 36 を介して回転シャフト 34 の内部磁石 32 と向かい合っている。このため、外部磁石 38 が回転するのに伴って内部磁石 32 を有する回転シャフト 34 が回転し、ひいては回転台 30 が回転することになる。また、外部磁石 38 が上下に移動するのに伴って内部磁石 32 を有する回転シャフト 34 が上下に移動し、ひいては回転台 30 が上下に移動することになる。

[0018] 外容器 42 は、有底筒状で金属製の外容器本体 44 と、この外容器本体 44 の上部開口を閉鎖する金属製の外容器蓋 46 とを備えている。外容器蓋 46 には、下面中心から斜め上方に窒素導入パイプ 48 が取り付けられている。この窒素導入パイプ 48 は、回転台 30 の回転に伴って外容器 42 が回転して窒素ガス配管 24 に最接近したとしても、窒素ガス配管 24 に衝突しないように設計されている。具体的には、窒素導入パイプ 48 が窒素ガス配管 24 に最接近したときの両者の距離は、数 mm ～ 数 cm に設定されている。外容器本体 44 の内部には、有底筒状でアルミナ製の育成容器 50 が配置されている。育成容器 50 には、円板状でアルミナ製の種結晶基板トレイ 52 が配置されている。この種結晶基板トレイ 52 は、中央部分に円板状の種結晶基板 54 をはめ込むための凹みを有しており、一端がトレイ台 56 に載せられ、他端が育成容器 50 の底面に接している。種結晶基板 54 は、サファイア基板の表面に 3 B 族窒化物と同じ種類の薄膜が形成されたものを用いて

もよいし、3B族窒化物と同じ種類の基板を用いてもよい。また、育成容器50には、3B族金属やフラックスが收容されている。フラックスとしては、各種金属の中から3B族金属の種類に応じて適宜選択すればよく、例えば3B族金属がガリウムの場合にはアルカリ金属が好ましく、金属ナトリウムや金属カリウムがより好ましく、金属ナトリウムが更に好ましい。3B族金属やフラックスは加熱することにより混合融液となる。本実施形態では、外容器42及び育成容器50は、回転台30の回転中心と同軸になるように配置されている。このため、回転中は育成容器50内の混合融液は水平方向に回転し、垂直方向に大きく揺れ動くことはない。

[0019] このようにして構成された本実施形態の結晶板製造装置10の使用例について説明する。この結晶板製造装置10は、フラックス法により3B族窒化物を製造するのに用いられる。以下には、3B族窒化物結晶板として窒化ガリウム結晶板を製造する場合を例に挙げて説明する。この場合、種結晶基板54としてはGaNテンプレート、3B族金属としては金属ガリウム、フラックスとしては金属ナトリウムを用意する。育成容器50内で種結晶基板54を金属ガリウム及び金属ナトリウムを含む混合融液に浸漬し、回転台30を回転させると共に各ヒータ18a～18dで加熱空間16を加熱しながら混合融液に加圧窒素ガスを供給することにより、混合融液中で種結晶基板54上に窒化ガリウムの結晶を成長させる。混合融液にカーボンを適量加えると、雑晶の生成が抑制されるため好ましい。雑晶とは、種結晶基板54以外の場所に結晶化した窒化ガリウムを意味する。育成容器50内の混合融液中で成長した窒化ガリウム結晶板は、冷却後、容器に有機溶剤（例えばメタノールやエタノールなどの低級アルコール）を加えて該有機溶剤にフラックスなどの不要物を溶かすことにより回収することができる。こうして得られた窒化ガリウム結晶板は、インクルージョンの含有率が0～10%（成長条件によっては0～2%）となる。インクルージョンは、窒化ガリウムの結晶中に取り込まれた混合融液（金属ガリウムと金属ナトリウムとの融液）が固化したものである。インクルージョンの含有率は、窒化ガリウム結晶板の板面

を研磨加工したあと撮影した画像に2値化処理を施すことにより得られる2値画像の黒色部分の面積の占有率である。

[0020] 上述したように窒化ガリウム結晶板を製造する場合、加熱温度は700～1000℃に設定するのが好ましく、800～900℃に設定するのがより好ましい。加熱空間16の温度を均一にするには、上段ヒータ18a、中段ヒータ18b、下段ヒータ18c、底部ヒータ18dの順に温度が高くなるように設定したり、上段ヒータ18aと中段ヒータ18bを同じ温度T1に設定し、下段ヒータ18cと底部ヒータ18dをその温度T1よりも高い温度T2に設定したりするのが好ましい。また、加圧窒素ガスの圧力は、1～7MPaに設定するのが好ましく、2～6MPaに設定するのがより好ましい。加圧窒素ガスの圧力を調整するには、まず、真空ポンプ26を駆動して真空引き配管28を介して耐圧容器12の内部圧力を高真空状態（例えば1Pa以下とか0.1Pa以下）とし、その後、真空引き配管28を図示しないバルブによって閉鎖し、窒素ガスポンプ22から窒素ガス配管24を介してヒータカバー14の内外に窒素ガスを供給することにより行う。窒化ガリウム結晶が成長している間、窒素ガスは混合融液に溶解して消費されて加圧窒素ガスの圧力が低下するため、結晶成長中は加熱空間16に窒素ガスをマスフローコントローラ25により所定流量となるように供給し続ける。この間、窒素ガス配管24のうちヒータカバー14の外側に通じている分岐管は図示しないバルブにより閉鎖する。

[0021] また、種結晶基板54を混合融液に浸漬した育成容器50は、種結晶基板54上での窒化ガリウムの結晶成長速度が5～25μm/h、好ましくは10～25μm/hとなるように回転させる。結晶成長速度が5μm/hを下回ると結晶育成時間が過大となり現実的に製造するのが困難になり、結晶成長速度が25μm/hを上回るとインクルージョンの含有率が増加する傾向にあるため好ましくない。また、育成容器50を回転させるにあたり、反転させることなく一方向に回転させるか、一方向に1分間以上回転させたあと逆方向に1分間以上回転させるという反転操作を繰り返すか、一方向に5秒

間以上回転させたあと0.1秒以上停止し、その後同じ方向に5秒間以上回転させるという間欠操作を繰り返すことが好ましい。後二者の場合、これより短い周期で反転操作や間欠操作を繰り返すと、結晶成長速度が速くなり過ぎ、インクルージョンの含有率が増加してしまうため好ましくない。更に、混合融液が深さ方向（垂直方向）に混ざりすぎると、結晶成長速度が速くなり過ぎ、インクルージョンの含有率が増加してしまうため好ましくない。窒化ガリウム結晶の成長時間は、加熱温度や加圧窒素ガスの圧力に応じて適宜設定すればよく、例えば数時間～数100時間の範囲で設定すればよい。

[0022] 以上詳述したように、本実施形態の結晶板製造装置10によれば、密閉された耐圧容器12内で混合融液の入った育成容器50を穏やかに回転させながら高温下で窒素ガスを導入することにより、インクルージョンの含有率が10%以下、好ましくは2%以下の3B族窒化物結晶が得られる。このため、3B族窒化物結晶が高品質であることが要求される各種の技術分野、例えばポスト蛍光灯といわれている高演色性の白色LEDや高速高密度光メモリ用青紫レーザディスク、ハイブリッド自動車用のインバータに用いるパワーデバイスなどに用いることができる。

[0023] また、中央に種結晶基板54を嵌め込んだ種結晶基板トレイ52を用い、その一端をトレイ台56に載せて傾けた状態で育成容器50内に配置しているため、種結晶基板54の全面において結晶の成長が十分進みやすい。育成容器50の底面の周縁は混合融液が淀みやすいため、その付近に種結晶基板54の一部が位置しているとその部分の結晶の成長が不十分になりやすい。しかし、本実施形態では、種結晶基板トレイ52を用いているため、育成容器50の底面周縁付近に種結晶基板54が位置することはなく、種結晶基板54の全面において結晶の成長が十分進むのである。

[0024] 更に、窒素ガス配管24と窒素導入パイプ48とを分断したため、回転台30と共に外容器42が回転するのをこれらの配管24やパイプ48が妨げることがない。

[0025] 更にまた、上、中、下段ヒータ18a～18cに加えて底部ヒータ18d

を配置したため、加熱空間 16 のうち温度が不均一になりやすい底面付近も含めて全体を均一な温度に維持することができる。

[0026] そしてまた、ケーシング 36 の外周に配置した外部磁石 38 が回転及び上下移動するのに伴って内部磁石 32 と一体化された回転シャフト 34 が回転及び上下移動するようにしたため、耐圧容器 12 の内部を密閉状態に保ったまま外容器 42 を回転及び上下移動させることができる。

実施例

[0027] (実施例 1)

図 1 に示す結晶板製造装置 10 を用いて、窒化ガリウム結晶板を作製した。以下、その手順を詳説する。まず、アルゴン雰囲気グローブボックス内で、内径 $\phi 100\text{ mm}$ の育成容器 50 内の一端にトレイ台 56 を置き、種結晶基板トレイ 52 をトレイ台 56 に立て掛けて角度が 10° になるよう育成容器 50 の底面中央に斜めに置き、その種結晶基板トレイ 52 の中央に種結晶基板 54 として $\phi 3\text{ インチ GaN}$ テンプレートを設置した。さらに金属ナトリウム 110 g 、金属ガリウム 130 g 、炭素 300 mg を育成容器 50 内に充填した。この育成容器 50 を外容器本体 44 内に入れ、外容器本体 44 の開口を窒素導入パイプ 48 の付いた外容器蓋 46 で閉じた。この外容器 42 を、予め真空ベークしてある回転台 30 の上に設置し、耐圧容器 12 に蓋（図示せず）をして密閉した。

[0028] そして、耐圧容器 12 内を真空ポンプ 26 を駆動して 0.1 Pa 以下まで真空引きした。続いて、上段ヒータ 18a、中段ヒータ 18b、下段ヒータ 18c 及び底部ヒータ 18d をそれぞれ 855°C 、 855°C 、 880°C 、 880°C となるように調節して加熱空間 16 の温度を 870°C に加熱しながら、 4.5 MPa まで窒素ガスポンプ 22 から窒素ガスを導入し、外容器 42 を中心軸周りに 30 rpm の速度で回転させた。そして、この状態で 150 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 12 の蓋を開けて中から育成容器 50 を取り出し、育成容器 50 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。この窒化ガリウム結晶板の大きさは $\phi 3$ インチであり、厚さは約 1.5 mm であり、結晶成長速度は約 $10\text{ }\mu\text{ m/h}$ であった。この窒化ガリウム結晶板を厚さ $500\text{ }\mu\text{ m}$ となるよう研磨加工し、撮影した画像に2値化処理を施し、種結晶基板54の外周部を除いた70%の領域内のインクルージョンの面積（2値画像の黒色部分の面積）を求め、70%の領域の全体に占めるインクルージョンの面積の割合すなわちインクルージョン含有率を算出した。

[0029] 具体的なインクルージョン含有率の算出法を図2を用いて以下に説明する。図2は、実施例1の窒化ガリウム結晶板の写真である。この写真は、得られた窒化ガリウム結晶板の研磨前の写真の上に研磨後に割れたかけらを元の位置に戻した合成写真である。また、写真中の点線で示した円は種結晶基板の外周部を除く70%領域の境界を表し、この領域を縦横2本ずつの線分によって区切られた9つの分割領域のうち上中下左右の5つにつき、それぞれインクルージョン含有率を数値で示した。図2から明らかなように、インクルージョン含有率は0～10%であった。また、水銀ランプの光を照射したところ、青色の蛍光を発した。更に、転位密度は 3×10^4 個/ cm^2 であった。転位密度は以下の手順で求めた。すなわち、まず、窒化ガリウム結晶の表面（Ga面）をダイヤラップして、 250°C の酸性液（硫酸：リン酸＝1：3（体積比）の混合溶液）に約2時間浸してエッチング処理を行った。その後、光学顕微鏡を用いて微分干渉像観察を行って単位面積あたりの転位に起因するエッチピットの数を目視により求めた。

[0030] （実施例2）

実施例1と同様の条件で窒化ガリウム結晶の育成を行った。但し、外容器42の回転速度は 1 rpm とした。得られた窒化ガリウム結晶板の大きさは $\phi 3$ インチであり、厚さは約 $750\text{ }\mu\text{ m}$ であり、結晶成長速度は約 $5\text{ }\mu\text{ m/h}$ であった。この窒化ガリウム結晶板についても実施例1と同様にして5つの分割領域のインクルージョン含有率を測定したところ、0～10%であった。また、水銀ランプの光を照射したところ、青色の蛍光を発した。更に、

転位密度は 1×10^4 個 / cm^2 であった。

[0031] (実施例 3)

実施例 1 と同様の条件で窒化ガリウム結晶の育成を行った。但し、外容器 42 の回転速度は 5 rpm とした。得られた窒化ガリウム結晶板の大きさは $\phi 3$ インチであり、厚さは約 1 mm であり、結晶成長速度は約 $7 \mu\text{m/h}$ であった。この窒化ガリウム結晶板についても実施例 1 と同様にして 5 つの分割領域のインクルージョン含有率を測定したところ、0 ~ 1 % であった。また、水銀ランプの光を照射したところ、青色の蛍光を発した。更に、転位密度は 2×10^4 個 / cm^2 であった。

[0032] (実施例 4)

実施例 1 と同様の条件で窒化ガリウム結晶の育成を行った。但し、種結晶基板トレイ 52 は用いず、種結晶基板 54 を直接トレイ台 56 に載せた。また、種結晶基板 54 は $\phi 2$ インチ GaN テンプレートを用い、育成容器 50 は内径 $\phi 70$ mm のアルミナ容器を用い、金属ナトリウム 60 g、金属ガリウム 40 g、炭素 150 mg を育成容器 50 内に充填した。外容器 42 の回転速度は 15 rpm とした。得られた窒化ガリウム結晶板の大きさは $\phi 2$ インチであり、厚さは約 1.5 mm であり、結晶成長速度は約 $10 \mu\text{m/h}$ であった。図 3 は、実施例 4 の窒化ガリウム結晶板の写真である。この窒化ガリウム結晶板についても実施例 1 と同様にして 5 つの分割領域のインクルージョン含有率を測定したところ、0 ~ 1 % であった。また、水銀ランプの光を照射したところ、青色の蛍光を発した。

[0033] (実施例 5)

実施例 4 と同様の条件で窒化ガリウム結晶の育成を行った。但し、外容器 42 の回転速度は 60 rpm とした。得られた窒化ガリウム結晶板の大きさは $\phi 2$ インチであり、厚さは約 1.5 mm であり、結晶成長速度は約 $10 \mu\text{m/h}$ であった。この窒化ガリウム結晶板についても実施例 1 と同様にして 5 つの分割領域のインクルージョン含有率を測定したところ、0 ~ 5 % であった。また、水銀ランプの光を照射したところ、青色の蛍光を発した。

[0034] (実施例 6)

実施例 4 と同様の条件で窒化ガリウム結晶の育成を行った。但し、外容器 42 の回転速度は 100 rpm とした。得られた窒化ガリウム結晶板の大きさは $\phi 2$ インチであり、厚さは約 1.5 mm であり、結晶成長速度は約 $10 \mu\text{m}/\text{h}$ であった。この窒化ガリウム結晶板についても実施例 1 と同様にして 5 つの分割領域のインクルージョン含有率を測定したところ、0 ~ 10 % であった。また、水銀ランプの光を照射したところ、青色の蛍光を発した。

[0035] (実施例 7)

実施例 4 と同様の条件で窒化ガリウム結晶の育成を行った。但し、外容器 42 の回転速度は 30 rpm で 5 分毎に反転させた。得られた窒化ガリウム結晶板の大きさは $\phi 2$ インチであり、厚さは約 2 mm であり、結晶成長速度は約 $13 \mu\text{m}/\text{h}$ であった。図 4 は、実施例 7 の窒化ガリウム結晶板の写真である。この窒化ガリウム結晶板についても実施例 1 と同様にして 5 つの分割領域のインクルージョン含有率を測定したところ、0 ~ 1 % であった。また、水銀ランプの光を照射したところ、青色の蛍光を発した。更に、転位密度は 5×10^4 個 / cm^2 であった。

[0036] (実施例 8)

実施例 7 と同様の条件で窒化ガリウム結晶の育成を行った。但し、外容器 42 の回転速度は 30 rpm で 3 分毎に反転させた。得られた窒化ガリウム結晶板の大きさは $\phi 2$ インチであり、厚さは約 2.5 mm であり、結晶成長速度は約 $17 \mu\text{m}/\text{h}$ であった。この窒化ガリウム結晶板についても実施例 1 と同様にして 5 つの分割領域のインクルージョン含有率を測定したところ、0 ~ 1 % であった。また、水銀ランプの光を照射したところ、青色の蛍光を発した。

[0037] (実施例 9)

実施例 7 と同様の条件で窒化ガリウム結晶の育成を行った。但し、外容器 42 の回転速度は 30 rpm で 1 分毎に反転させた。得られた窒化ガリウム結晶板の大きさは $\phi 2$ インチであり、厚さは約 3.8 mm であり、結晶成長

速度は約 $25 \mu\text{m}/\text{h}$ であった。この窒化ガリウム結晶板についても実施例 1 と同様に 5 つの分割領域のインクルージョン含有率を測定したところ、 $0 \sim 10\%$ であった。また、水銀ランプの光を照射したところ、青色の蛍光を発した。

[0038] (実施例 10)

実施例 7 と同様の条件で窒化ガリウム結晶の育成を行った。但し、外容器 42 は回転速度 30rpm で 5 秒回転しそののち 1 秒停止しそののち同方向に 5 秒回転させる間欠運動を繰り返した。得られた窒化ガリウム結晶板の大きさは $\phi 2$ インチであり、厚さは約 3mm であり、結晶成長速度は約 $20 \mu\text{m}/\text{h}$ であった。この窒化ガリウム結晶板についても実施例 1 と同様に 5 つの分割領域のインクルージョン含有率を測定したところ、 $0 \sim 5\%$ であった。また、水銀ランプの光を照射したところ、青色の蛍光を発した。

[0039] (比較例 1)

実施例 4 と同様の条件で窒化ガリウム結晶の育成を行った。但し、外容器 42 は回転させなかった。得られた窒化ガリウム結晶の大きさは $\phi 2$ インチであり、厚さは約 1.5mm であり、結晶成長速度は約 $10 \mu\text{m}/\text{h}$ であり、色は部分的に褐色に着色していた。図 5 は、比較例 1 の窒化ガリウム結晶板の写真である。この窒化ガリウム結晶板についても実施例 1 と同様に 5 つの分割領域のインクルージョン含有率を測定したところ、 $0 \sim 42\%$ であった。また、転位密度は $5 \times 10^4 \text{個}/\text{cm}^2$ であった。

[0040] (比較例 2)

実施例 1 と同様の条件で窒化ガリウム結晶の育成を行った。但し、外容器 42 の回転速度は 30rpm で 15 秒毎に反転させ、結晶育成時間は 100 時間とした。得られた窒化ガリウム結晶の大きさは $\phi 3$ インチであり、厚さは約 3mm であり、結晶成長速度は約 $30 \mu\text{m}/\text{h}$ であった。図 6 は、比較例 2 の窒化ガリウム結晶板の写真である。この窒化ガリウム結晶板についても実施例 1 と同様に 5 つの分割領域のインクルージョン含有率を測定したところ、 $6 \sim 30\%$ であった。また、転位密度は $1 \times 10^5 \text{個}/\text{cm}^2$ であった。

た。

[0041] (比較例 3)

実施例 10 と同様の条件で窒化ガリウム結晶の育成を行った。但し、外容器 42 は回転速度 30 rpm で 3 秒回転しそののち 1 秒停止しそののち同方向に 3 秒回転させる間欠運動を繰り返した。また、結晶育成時間は 100 時間とした。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、厚さは約 3 mm であり、結晶成長速度は約 $30 \mu\text{m}/\text{h}$ であった。この窒化ガリウム結晶板についても実施例 1 と同様にして 5 つの分割領域のインクルージョン含有率を測定したところ、0 ~ 20 % であった。また、水銀ランプの光を照射したところ、青色の蛍光を発した。更に、転位密度は 1×10^5 個/ cm^2 であった。

[0042] なお、実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 3 の結晶成長条件及び結果を表 1 に示した。表 1 から明らかなように、比較例 1 (回転なし) に比べて、実施例 1 ~ 10 (回転あり) ではインクルージョン含有率を 10 % 以下に抑えることができた。また、比較例 2 (30 rpm で 15 秒毎に反転) では、回転させたにもかかわらずインクルージョン含有率が高かったが、これは混合融液の深さ方向 (垂直方向) に混ざりすぎて結晶成長速度が速くなりすぎたことによると考えられる。これに対して、実施例 7 ~ 9 (30 rpm で 5 ~ 1 分毎に反転) では、反転させるものの、周期が長いため、結晶成長速度が穏やかになりインクルージョン含有率が低くなったと考えられる。また、比較例 3 (30 rpm で 3 秒毎に間欠動作) では、回転させたにもかかわらずインクルージョン含有率が高かったが、これは混合融液の深さ方向 (垂直方向) に混ざりすぎて結晶成長速度が速くなりすぎたことによると考えられる。これに対して、実施例 10 (5 秒毎に間欠動作) では、間欠周期が長いため、結晶成長速度が穏やかになりインクルージョン含有率が低くなったと考えられる。

[0043]

[表1]

	種結晶基板 のサイズ (インチ)	回転について		結晶成長 速度 ($\mu\text{m/h}$)	インクルージョン 含有率 (%)	転位密度 (個/ cm^2)
		速度(rpm)	方法			
実施例1	$\phi 3$	30	反転なし	10	0~10	3×10^4
実施例2	$\phi 3$	1	反転なし	5	0~10	1×10^4
実施例3	$\phi 3$	5	反転なし	7	0~1	2×10^4
実施例4	$\phi 2$	15	反転なし	10	0~1	(未測定)
実施例5	$\phi 2$	60	反転なし	10	0~5	(未測定)
実施例6	$\phi 2$	100	反転なし	10	0~10	(未測定)
実施例7	$\phi 2$	30	5分毎反転	13	0~1	5×10^4
実施例8	$\phi 2$	30	3分毎反転	17	0~1	(未測定)
実施例9	$\phi 2$	30	1分毎反転	25	0~10	(未測定)
実施例10	$\phi 2$	30	5秒毎1秒停止	20	0~5	(未測定)
比較例1	$\phi 2$	—	回転なし	10	0~42	5×10^4
比較例2	$\phi 3$	30	15秒毎反転	30	6~30	1×10^5
比較例3	$\phi 2$	30	3秒毎1秒停止	30	0~20	1×10^5

[0044] 本出願は、2009年1月21日に出願された日本国特許出願第2009-011264号及び2009年1月28日に出願された日本国特許出願第2009-017289号を優先権主張の基礎としており、その内容の全てが引用により本明細書に含まれる。

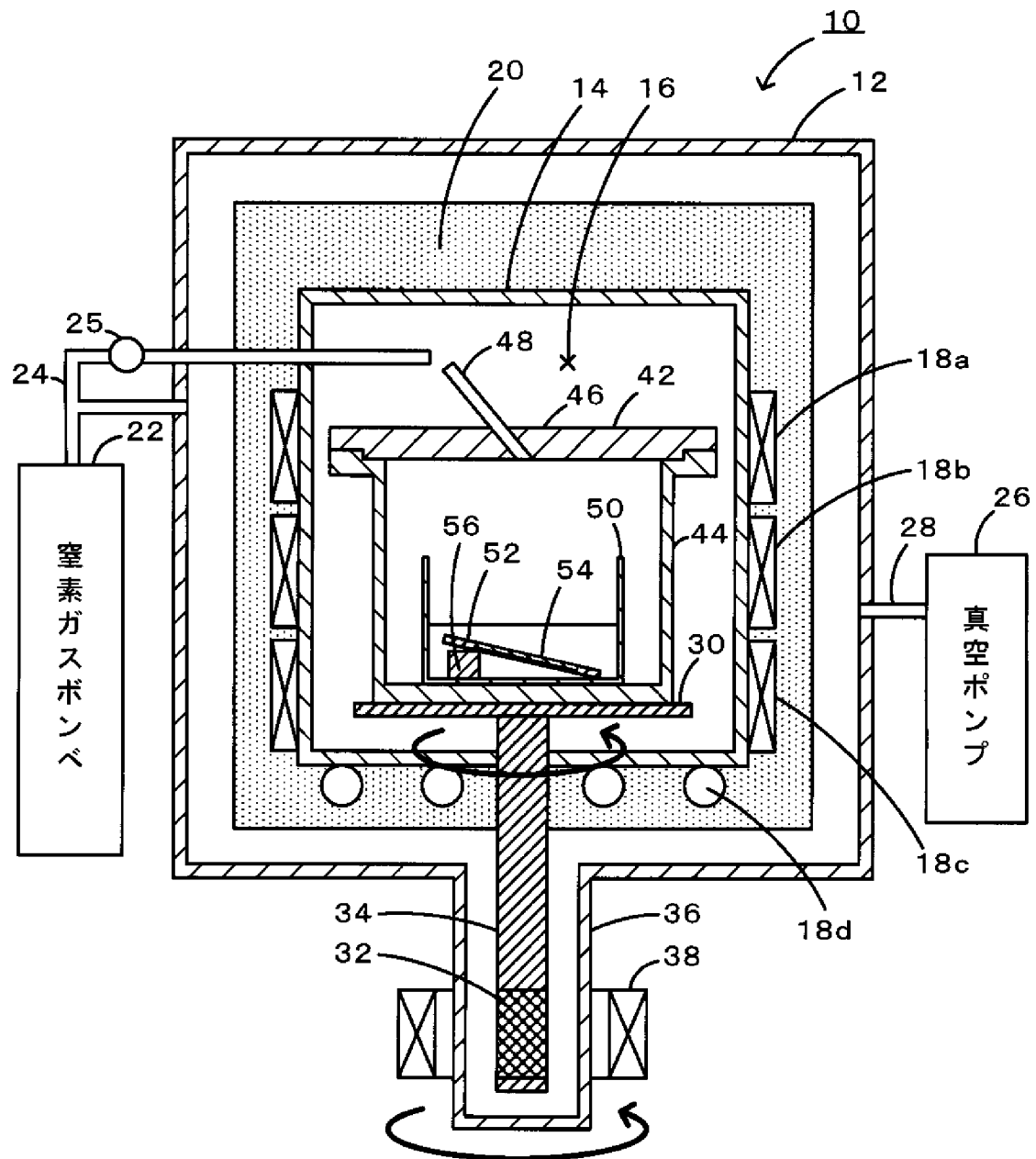
産業上の利用可能性

[0045] 本発明は、パワーアンプに代表される高周波デバイスのほか、青色LEDや白色LED、青紫色半導体レーザなどの半導体デバイスに利用可能である。

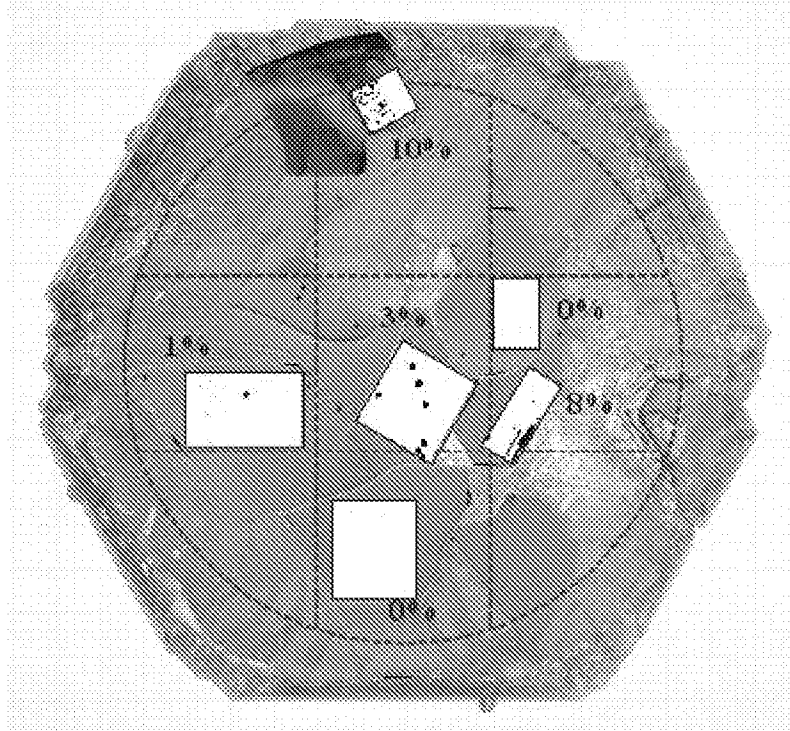
請求の範囲

- [請求項1] 3 B族金属とフラックスとを含む融液から窒素含有ガスの存在下で種結晶基板上に3 B族窒化物結晶を生成させた3 B族窒化物結晶板であって、
- 前記種結晶基板のうち外周部を除く全面積の70%の領域に生成した3 B族窒化物結晶のインクルージョンの含有率が10%以下である、
- 3 B族窒化物結晶板。
- [請求項2] 前記インクルージョンの含有率が2%以下である、
- 請求項1に記載の3 B族窒化物結晶板。
- [請求項3] 前記インクルージョンが少なくとも前記フラックスを含む成分からなる、
- 請求項1又は2に記載の3 B族窒化物結晶板。
- [請求項4] 前記インクルージョンの含有率は、板面を研磨加工したあと撮影した画像に2値化処理を施すことにより得られる2値画像の黒色部分の面積の占有率である、
- 請求項1～3のいずれか1項に記載の3 B族窒化物結晶板。
- [請求項5] 前記3 B族窒化物は、窒化ガリウムである、
- 請求項1～4のいずれか1項に記載の3 B族窒化物結晶板。
- [請求項6] 前記フラックスは、少なくともナトリウムを含む金属融液である、
- 請求項1～5のいずれか1項に記載の3 B族窒化物結晶板。
- [請求項7] 転位密度が 10^5 個/cm²以下である、
- 請求項1～6のいずれか1項に記載の3 B族窒化物結晶板。
- [請求項8] 水銀ランプの光を照射したときに青色の蛍光を発する、
- 請求項1～7のいずれか1項に記載の3 B族窒化物結晶板。

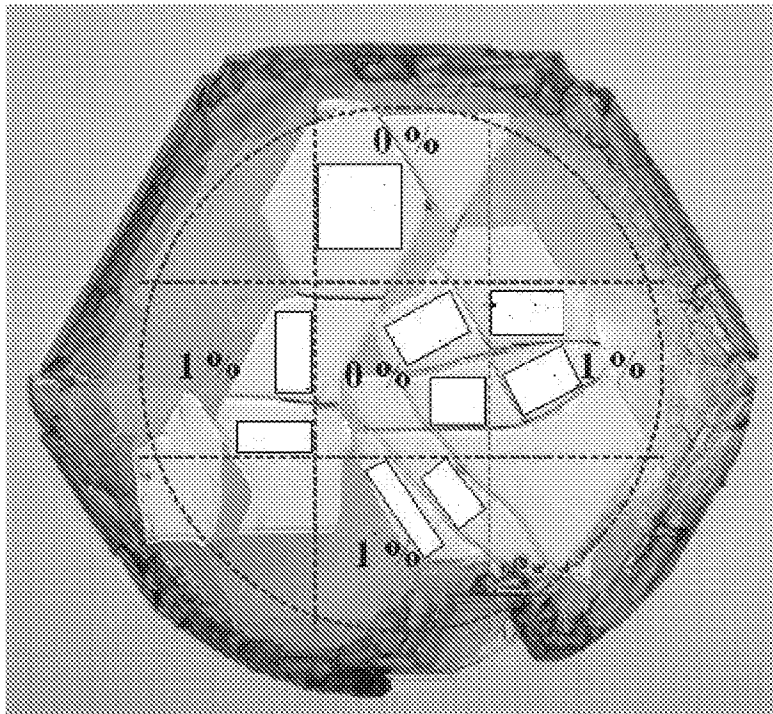
[図1]



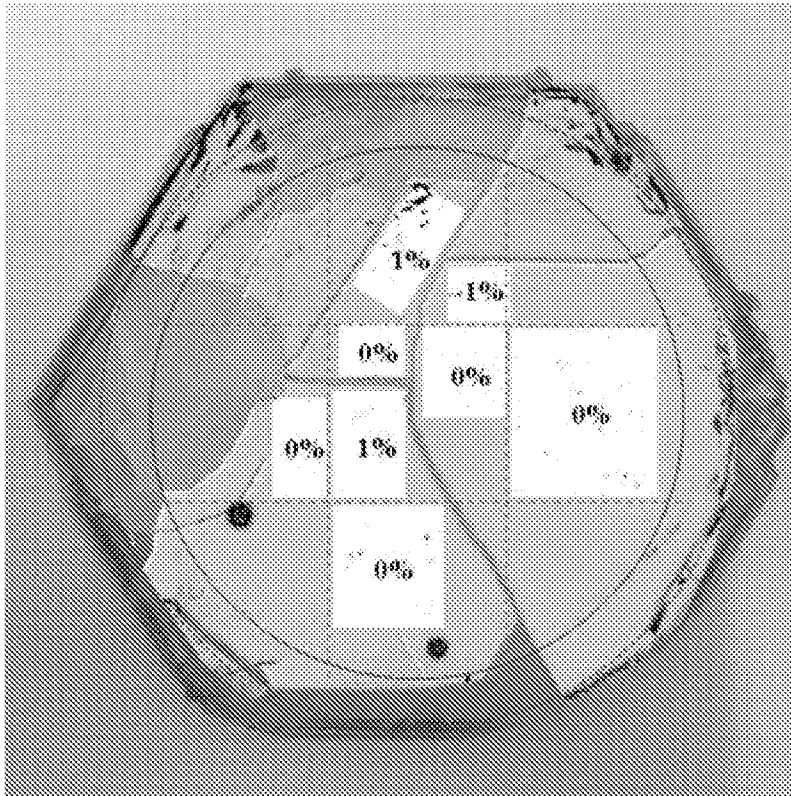
[図2]



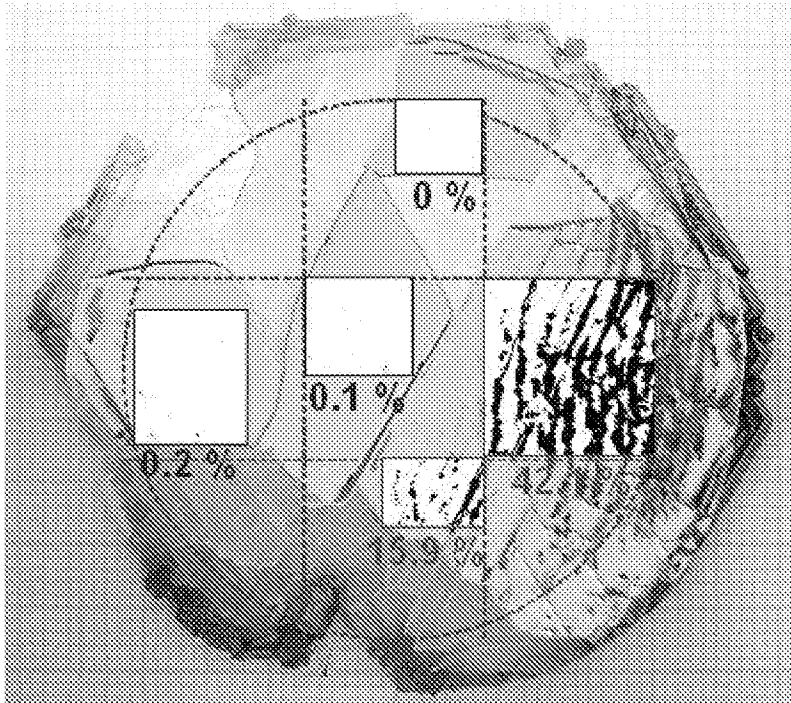
[図3]



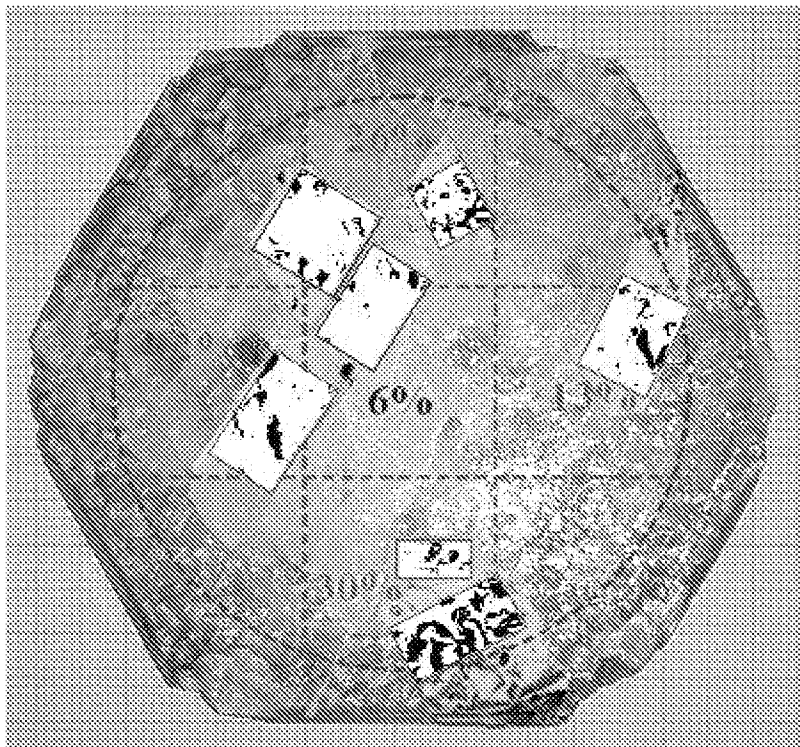
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/38 (2006.01) i, C30B9/10 (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

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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	JP 2007-217227 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 30 August 2007 (30.08.2007), examples (Family: none)	1-8
X	JP 2007-119325 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 17 May 2007 (17.05.2007), examples (Family: none)	1-8
X	JP 2006-290671 A (Hitachi Cable, Ltd.), 26 October 2006 (26.10.2006), paragraphs [0040] to [0065] & US 2006/0228870 A1	1-8

☒ 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 February, 2010 (16.02.10)

Date of mailing of the international search report
02 March, 2010 (02.03.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070827

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/111278 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 24 November 2005 (24.11.2005), entire text & US 2008/0283968 A1 & EP 1754810 A1 & KR 10-2007-0011476 A & CN 1957117 A	1-8
A	JP 2005-263622 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 September 2005 (29.09.2005), entire text & JP 4189423 B & US 2007/0215035 A1 & WO 2005/080648 A & WO 2005/080648 A1 & CN 1922345 A	1-8
A	JP 2007-238343 A (NGK Insulators, Ltd.), 20 September 2007 (20.09.2007), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2007-254161 A (NGK Insulators, Ltd.), 04 October 2007 (04.10.2007), entire text & US 2007/0215033 A1 & EP 1837422 A2	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C30B29/38 (2006.01)i, C30B9/10 (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 (I P C))

Int.Cl. C30B1/00-35/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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	JP 2007-217227 A (住友電気工業株式会社) 2007.08.30, 実施例 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2007-119325 A (住友電気工業株式会社) 2007.05.17, 実施例 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2006-290671 A (日立電線株式会社) 2006.10.26, 段落[0040]-[0065] & US 2006/0228870 A1	1-8

☒ 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

1 6 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

若土 雅之

4 G

3 7 7 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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	WO 2005/111278 A1 (住友電気工業株式会社) 2005. 11. 24, 全文 & US 2008/0283968 A1 & EP 1754810 A1 & KR 10-2007-0011476 A & CN 1957117 A	1-8
A	JP 2005-263622 A (松下電器産業株式会社) 2005. 09. 29, 全文 & JP 4189423 B & US 2007/0215035 A1 & WO 2005/080648 A & WO 2005/080648 A1 & CN 1922345 A	1-8
A	JP 2007-238343 A (日本碍子株式会社) 2007. 09. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2007-254161 A (日本碍子株式会社) 2007. 10. 04, 全文 & US 2007/0215033 A1 & EP 1837422 A2	1-8