

(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
2023年3月2日(02.03.2023)



(10) 国際公開番号

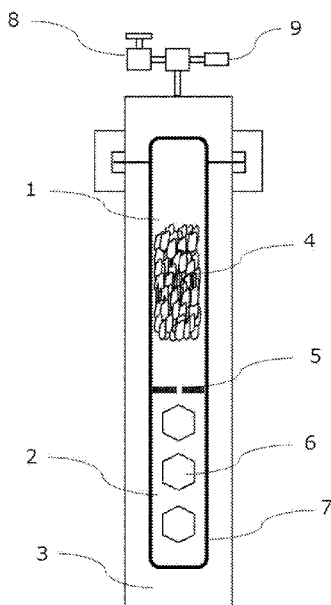
WO 2023/027077 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/38 (2006.01) C30B 7/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/031744
- (22) 国際出願日: 2022年8月23日(23.08.2022)
- (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 2021-137526 2021年8月25日(25.08.2021) JP
- (71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP). 株式会社日本製鋼所(THE JAPAN STEEL WORKS, LTD.) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三川 豊(MIKAWA Yutaka); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 栗本 浩
- 平(KURIMOTO Kouhei); 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目1番1号 株式会社日本製鋼所内 Tokyo (JP). 包全喜(BAO Quanxi); 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目1番1号 株式会社日本製鋼所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,

(54) Title: GALLIUM NITRIDE CRYSTAL, GALLIUM NITRIDE SUBSTRATE, AND METHOD FOR PRODUCING GALLIUM NITRIDE CRYSTAL

(54) 発明の名称: 窒化ガリウム結晶、窒化ガリウム基板及び窒化ガリウム結晶の製造方法

[図1]



(57) Abstract: A gallium nitride crystal having a main surface 1 which is inclined at 0 degree to 10 degrees to the (000-1) crystal plane and contains F, with the total content of halogen elements other than F being 1/100 or less of the F content, and which is a special main surface A that satisfies at least one of the conditions (A1) to (A3), has less specific crystal defects and high quality. It is possible to draw a first line segment which is an imaginary line segment that has a length of 40 mm and extends in a first direction on the special main surface A, and a second line segment which is an imaginary line segment that has a length of 40 mm and extends in a second direction on the special main surface A, the second direction being perpendicular to the first direction. (A1) The facet growth region density is not more than 500 cm⁻² in an arbitrary 10 mm × 10 mm square region on the special main surface A. (A2) At least one 20 mm × 20 mm square region, in which the facet growth region density is less than 5 cm⁻², is found in the special main surface A. (A3) The value of (total area of facet growth regions)/(area of special main surface A) is 40% or less.

WO 2023/027077 A1

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

- (57) 要約: F を含み、F 以外のハロゲン元素の含有量の合計が F の含有量の $1/100$ 以下であり、 $(000-1)$ 結晶面からの傾斜が 0 度以上 10 度以下である主表面 1 を有し、該主表面 1 が条件 (A 1) ~ (A 3) の少なくともいずれか 1 つを充たす特定主面 A である窒化ガリウム結晶は、特定の結晶欠陥が少なく、高品質である; 特定主面 A 上を第一方向に延びる長さ 40 mm の仮想的な線分である第一線分と、該特定主面 A 上を該第一方向と垂直な第二方向に延びる長さ 40 mm の仮想的な線分である第二線分を引くことができ、(A 1) 特定主面 A 上の任意の $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ の正方形領域におけるファセット成長領域密度が 500 cm^{-2} を超えない (A 2) ファセット成長領域密度が 5 cm^{-2} 未満である $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ の正方形領域が特定主面 A 中に少なくとも 1 つ見いだされる; (A 3) (ファセット成長領域面積の総和/特定主面 A の面積) が 40% 以下である。

明 細 書

発明の名称：

窒化ガリウム結晶、窒化ガリウム基板及び窒化ガリウム結晶の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、主として、窒化ガリウム結晶に関する。

背景技術

[0002] 従来、窒化ガリウム（G a N）結晶は、大きなバンドギャップを有し、さらにバンド間遷移が直接遷移型であることから、半導体材料として用いられており、紫外、青色等の発光ダイオードや半導体レーザ等の比較的短波長側の発光素子、電子素子、半導体センサなどの各種半導体デバイスに使用されている。

近年は、G a N結晶は、発光デバイス用途に加え、電力用半導体素子（パワーデバイス）や高周波パワーデバイスにも用いられるようになってきている。このため、高電圧、大電流に耐え得るG a N結晶の開発が進められている。

また、これらのデバイスは、同種の材料からなり、かつ結晶欠陥の少ない高品質な半導体基板（自立基板）を用いて製造されることが好ましく、このような半導体基板となり得るG a N結晶の製造技術が盛んに研究されている。

[0003] G a N結晶の製造方法として、アモノサーマル法などの液相成長法やハイドライド気相成長法（H V P E法）などの気相成長法等が知られている。

H V P E法は、水素気流中でG aの塩化物とN H₃を炉内に導入し熱分解させ、熱分解で発生する結晶を基板上に堆積させる方法である。

一方、アモノサーマル法は、超臨界状態および／または亜臨界状態にあるアンモニアなどの窒素を含有する溶媒と、原材料の溶解－析出反応を利用して所望の結晶材料を製造する方法である。結晶成長へ適用するときは、アンモニアなどの窒素含有溶媒への原料溶解度の温度依存性を利用して温度差により過飽和状態を発生させて結晶を析出させる。具体的には、オートクレー

ブなどの耐圧性容器内に結晶原料や種結晶を入れて密閉し、ヒーター等で加熱することにより耐圧性容器内に高温域と低温域を形成し、その一方において原料を溶解し、他方において結晶を育成することにより、結晶を製造することができる（例えば、特許文献1～3参照）。

アモノサーマル法は、HVPE法に比べて原料利用効率がよく、製造コストを抑制することができるという点において利点がある。また、アモノサーマル法は、GaN結晶の高品質化および大口径化を可能とすることができるため、近年、実用化が進められてきた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2003-277182号公報

特許文献2：特開2005-8444号公報

特許文献3：特開2011-68545号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述の通り、アモノサーマル法によるGaNの結晶成長は、製造コストの抑制や、結晶の高品質化および大口径化の観点からは有利である。一方で、本発明者らの検討によれば、アモノサーマル法により得られるGaN結晶は、その成長過程において特定の結晶欠陥が生じる場合があり、結晶品質の観点でいまだ改善の余地があることが見出された。

かかる状況下、本発明は、特定の結晶欠陥が少ない高品質のGaN結晶およびGaN基板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の結晶欠陥の発生を抑制したGaN結晶を作製することに成功した。

また、本発明者らは、アモノサーマル法において、特定の種結晶を用い、かつ結晶成長工程における圧力条件および温度条件を特定の範囲とすること

により、特定の結晶欠陥の発生を抑制したGaN結晶を得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] 本発明の実施形態には下記が含まれるが、限定されるものではない。

[1] Fを含み、F以外のハロゲン元素の含有量の合計がFの含有量の1/100以下であり、(000-1)結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面1を有し、該主表面1が、下記の条件(A1)～(A3)の少なくともいずれか1つを充たす特定主面Aである、窒化ガリウム結晶。

(A1) 該特定主面A上を第一方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第一線分と、該特定主面A上を該第一方向と垂直な第二方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第二線分を引くことができ、特定主面A上の任意の10mm×10mmの正方形領域におけるファセット成長領域密度が 500 cm^{-2} を超えない

(A2) 該特定主面A上を第一方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第一線分と、該特定主面A上を該第一方向と垂直な第二方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第二線分を引くことができ、ファセット成長領域密度が 5 cm^{-2} 未満である20mm×20mmの正方形領域が特定主面A中に少なくとも1つ見いだされる

(A3) 該特定主面A上を第一方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第一線分と、該特定主面A上を該第一方向と垂直な第二方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第二線分を引くことができ、特定主面Aの面積に対するファセット成長領域の面積の総和の比率(ファセット成長領域面積の総和/特定主面Aの面積)が40%以下である

[2] 反対側の主表面である(0001)結晶面からの傾斜が0度以上10度以下であり、前記条件(A1)において、特定主面A上の任意の10mm×10mmの正方形領域におけるファセット成長領域密度が 100 cm^{-2} を超えない主表面2を有し、前記条件(A3)において、特定主面Aの面積に対するファセット成長領域の面積の総和の前記比率が10%以下である、

[1]に記載の窒化ガリウム結晶。

[3] フッ素を $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以上、 $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下の濃度で含有する [1] または [2] に記載の窒化ガリウム結晶。

[4] 前記主表面 1 が前記条件 (A 1) と条件 (A 2) または条件 (A 3) とを同時に満たす特定主面 A を有するか、または、前記主表面 1 が前記条件 (A 1)、条件 (A 2) および条件 (A 3) を同時に満たす特定主面 A を有する [1] ~ [3] のいずれか 1 つに記載の窒化ガリウム結晶。

[5] 前記主表面 1 が前記条件 (A 2) と条件 (A 3) とを同時に満たす特定主面 A を有する [1] ~ [3] のいずれかに記載の窒化ガリウム結晶。

[6] 前記主表面 1 が、さらに下記の条件 (B 1) を満たす特定主面 A である、[1] ~ [5] のいずれか 1 つに記載の窒化ガリウム結晶。

(B 1) 前記第一線分上において、各 ω スキャンの際の X 線入射面を当該第一線分と平行にして 002 反射の XRC を 5 mm 間隔で測定したとき、全測定点間での XRC の FWHM の最大値が 40 arcsec 未満である

[7] 前記主表面 1 が、さらに下記の条件 (B 2) を満たす特定主面 A である、[1] ~ [6] のいずれか 1 つに記載の窒化ガリウム結晶。

(B 2) 前記第一線分上において、各 ω スキャンの際の X 線入射面を当該第一線分と平行にして 002 反射の XRC を 5 mm 間隔で測定したとき、全測定点間での XRC のピーク角度の最大値と最小値との差が 0.2° 未満である

[8] 転位密度が $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 未満である、[1] ~ [7] のいずれか 1 つに記載の窒化ガリウム結晶。

[9] 水素濃度が $2 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である、[1] ~ [8] のいずれか 1 つに記載の窒化ガリウム結晶。

[10] 酸素濃度が $2 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である、[1] ~ [9] のいずれか 1 つに記載の窒化ガリウム結晶。

[0008] [11] (000-1) 結晶面からの傾斜が 0 度以上 10 度以下である主表面 1、および反対側の主表面である (0001) 結晶面からの傾斜が 0 度

以上10度以下である主表面2を有し、c軸方向厚みが1mm以上であり、主面積1と主面積2の面積比（主面積1／主面積2）が0.5以上1以下である、窒化ガリウム結晶。

[12] (000-1)結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面1、および反対側の主表面である(0001)結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面2を有し、c軸方向厚みが1mm以上であり、(10-1-1)面と(10-1-2)面の面積比が以下の関係式(C)を充たす、窒化ガリウム結晶。

(10-1-2)面の面積／{(10-1-1)面の面積+(10-1-2)面の面積} < 0.5 . . . (C)

[13] [1]～[12]のいずれか1つに記載の窒化ガリウム結晶をスライスして得られる、窒化ガリウム基板。

[14] 液相成長法により得られた窒素極性表面を有するGaNシードを準備するシード準備工程と；フッ素を含有する鋳化剤を含む反応容器内の圧力を200MPa以下とし、結晶成長領域の温度を600℃以上として、該GaNシードの該窒素極性表面上にGaN結晶をアモノサーマル法により成長させる結晶成長工程と；を含む窒化ガリウム結晶の製造方法。

[15] 前記GaNシードの窒素極性表面の面積が30cm²以上である、[14]に記載の窒化ガリウム結晶の製造方法。

発明の効果

[0009] 本開示によれば、特定の結晶欠陥の少ない、高品質のGaN結晶およびGaN基板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態で用いることができる結晶製造装置の模式図である。

[図2]本開示におけるファセット成長領域の一例を示した模式図である。

[図3]本開示におけるファセット成長領域密度の算出方法の一例を示した模式図である。

発明を実施するための形態

[0011] 窒化ガリウム結晶では、 (0001) 結晶面と $(000-1)$ 結晶面を総称してc面といい、 $\{10-10\}$ 結晶面をm面、 $\{11-20\}$ 結晶面をa面という。c面に垂直な結晶軸はc軸、m面に垂直な結晶軸はm軸、a面に垂直な結晶軸はa軸と呼ばれる。

本明細書において、結晶軸、結晶面、結晶方位等に言及する場合には、特に断らない限り、GaN結晶の結晶軸、結晶面、結晶方位等を意味する。

六方晶のミラー指数 (hkl) は、 $h+k=i$ の関係があることから、 (hkl) と3桁で表記されることもある。例えば、 (0002) を3桁で表記すると (002) である。

本明細書では、便宜のために、 (0001) 結晶面と $(000-1)$ 結晶面をまとめて (000 ± 1) 結晶面と表記することがある。また、図面においては、 $[0001]$ 方向を+c方向と表し、 $[000-1]$ 方向を-c方向と表す場合がある。

以下において、本発明の1つの実施形態に係る窒化ガリウム、およびその製造方法や製造に用いられる結晶製造装置や部材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、本発明の代表的な実施態様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。

[0012] <窒化ガリウム結晶>

本発明の第一の実施形態は窒化ガリウム結晶に関する。

本発明の第一の実施形態に係る窒化ガリウム(GaN)結晶(以下、単に「GaN結晶」とも称する。)の第一の態様は、 $(000-1)$ 結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面1を有し、該主表面1が、下記の条件(A1)を充たす特定主面Aである、窒化ガリウム結晶である。

(A1) 該特定主面A上を第一方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第一線分と、該特定主面A上を該第一方向と垂直な第二方向に延びる長

さ40mmの仮想的な線分である第二線分を引くことができ、特定主面A上の任意の1cm×1cmの正方形領域におけるファセット成長領域密度が 100cm^{-2} を超えない。

第一の態様のGaN結晶は主表面1の反対側の主表面である(0001)結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面2を有することが好ましい。

[0013] 本発明の一実施形態に係るGaN結晶の第二の態様は、(000-1)結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面1を有し、該主表面1が、下記の条件(A2)を充たす特定主面Aである、窒化ガリウム結晶である。

(A2) 該特定主面A上を第一方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第一線分と、該特定主面A上を該第一方向と垂直な第二方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第二線分を引くことができ、ファセット成長領域密度が 5cm^{-2} 未満である2cm×2cmの正方形領域が特定主面A中に少なくとも1つ見いだされる。

第二の態様のGaN結晶は主表面1の反対側の主表面である(0001)結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面2を有することが好ましい。

[0014] 本発明の一実施形態に係るGaN結晶の第三の態様は、(000-1)結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面1、および反対側の主表面である(0001)結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面2を有し、該主表面1が、下記の条件(A3)を充たす特定主面Aである、窒化ガリウム結晶である。

(A3) 該特定主面A上を第一方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第一線分と、該特定主面A上を該第一方向と垂直な第二方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第二線分を引くことができ、特定主面Aの面積に対するファセット成長領域の面積の比率(ファセット成長領域の面積/特定主面Aの面積)が10%以下である。

第三の態様のGaN結晶は主表面1の反対側の主表面である(0001)結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面2を有することが好ましい。

[0015] 本明細書において、ファセット成長領域とは、主表面1とは異なる面方位にて結晶成長した閉領域をいう。面方位は、特に限定されないが、例えば(10-1-1)面、(10-1-2)面等が挙げられる。ファセット成長領域の形状は、特に限定されないが、典型的には六角形または多角形でありうる。結晶成長過程において、ファセット成長領域は、典型的にはピット構造として生じうるが、本開示におけるファセット成長領域はピット構造に限られない。例えば、主表面を研磨しピット構造を除去した場合において表面にファセット成長領域が存在する場合をも包含する概念である。

ファセット成長領域の態様の例を説明する。

・ファセット成長領域は主表面1上では典型的には六角形または多角形として観察されるが、主表面1に対して垂直方向の断面から見たときには、六角錐または多角錐形状として観察される場合がある。六角形または多角形の直径は、典型的には5~300 μm である。図2(a)はこのような場合の例を示している。

・ファセット成長領域は、複数の六角形または多角形が近接している等の場合には、主表面1上ではこれらが一体化した形状として観察される場合もある。このとき、主表面1に対して垂直方向の断面から見た場合には、複数の六角錐または多角錐の頂点が分離して観察され得る。このように複数のファセット成長領域が一体化して観察されるような場合において、一体化して観察されるファセット成長領域を構成する個々の六角錐または多角錐の頂点を特定できるときは、後述するファセット成長領域密度を算出する際には頂点の数をもってファセット成長領域の個数をカウントする場合がある。図2(b)はこのような場合の例を示している。

[0016] 前記(A1)および(A2)において、ファセット成長領域密度とは、主表面1上の任意の正方形領域中に観察されるファセット成長領域の個数を、

該正方形領域の面積で除したものをいう。具体的には、前記（A 1）においては、 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ の正方形領域中に観察されるファセット成長領域の個数を、該正方形領域の面積で除して算出する。前記（A 2）においては、 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ の正方形領域中に観察されるファセット成長領域の個数を、該正方形領域の面積で除して算出する。ファセット成長領域の個数の観察方法は、ファセット成長領域を特定できるものである限り、特に限定されるものではないが、例えばファセット成長領域に由来するピットの個数を目視や顕微鏡等で観察する方法、フォトルミネッセンス（PL）像中のイエローバンドの輝領域を観察する方法などを用いることができる。

- [0017] 第一の態様におけるGaN結晶は、前記条件（A 1）を充たす特定主面Aを有する。すなわち、GaN結晶の主表面1上に任意の $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ の正方形領域をとったとき、すべての正方形領域について、当該正方形領域におけるファセット成長領域密度が 500 cm^{-2} を超えないことを要する。ファセット成長領域密度は、 100 cm^{-2} 以下が好ましく、 80 cm^{-2} 以下がより好ましく、 50 cm^{-2} 以下が更に好ましく、 30 cm^{-2} 以下が更により好ましく、 10 cm^{-2} 以下が特に好ましい。この場合には、欠陥が少なく、デバイス形成時の歩留まり等に優れたGaN基板が生産性良く得られる。
- [0018] 第二の態様におけるGaN結晶は、前記条件（A 2）を充たす特定主面Aを有する。すなわち、GaN結晶の主表面1上にファセット成長領域密度が 5 cm^{-2} 未満である $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ の正方形領域が少なくとも1つ見いだされることを要する。ファセット成長領域密度は、 4 cm^{-2} 未満が好ましく、 3 cm^{-2} 以下がより好ましく、 2 cm^{-2} 未満が特に好ましい。この場合には、欠陥が少なく、デバイス形成時の歩留まり等に優れたGaN基板が生産性良く得られる。
- [0019] 第三の態様におけるGaN結晶は、前記条件（A 3）を充たす特定主面Aを有する。すなわち、GaN結晶の特定主面Aの面積に対するファセット成長領域の総和の面積比（ファセット成長領域面積の総和／特定主面Aの面積）が40%以下であることを要する。特定主面Aの面積に対するファセット

成長領域の総和の面積比は、20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましく、8%以下であることが更に好ましく、6%以下であることが更に好ましく、5%以下であることが特に好ましい。

[0020] 第一の態様におけるGaN結晶は、前記特定主面Aがさらに前記条件(A2)または(A3)のいずれかを満たすことが好ましい。すなわち、GaN結晶は、前記主表面1が前記条件(A1)と条件(A2)または条件(A3)とを同時に満たす特定主面Aを有することが好ましい。第一の態様におけるGaN結晶は、前記主表面1が前記条件(A1)、条件(A2)および条件(A3)を同時に満たす特定主面Aを有することが特に好ましい。

[0021] 第二の態様におけるGaN結晶は、前記特定主面Aがさらに前記条件(A3)を満たすことが好ましい。すなわち、GaN結晶は、前記主表面1が前記条件(A2)と条件(A3)とを同時に満たす特定主面Aを有することが好ましい。

[0022] 以下、第一の態様におけるGaN結晶の具体的態様を説明するが、該GaN結晶の各要件の構成や特性、用途等は、第二の態様、および第三の態様におけるGaN結晶にも同様に適用することができる。

[0023] GaN結晶の形状は、特段制限されず、不定形のバルク状であってもよく、板状であってもよく、板状である場合、表面形状は、例えば円形であってもよく、四角形、六角形、または八角形等の多角形であってもよい。また、GaN結晶は、GaN単結晶であることが好ましい。

以下、表面形状が円形の板状のGaN結晶を例に構造や特性について説明するが、その説明は適用可能な範囲でこれ以外の形状にも適用することができる。

[0024] GaN結晶の厚さは、特に制限されないが、100 μ m以上、150 μ m以上、250 μ m以上、300 μ m以上、400 μ m以上、500 μ m以上、750 μ m以上、1mm以上、2mm以上等であり得、また、5mm未満、2mm未満、1mm未満、750 μ m未満、500 μ m未満、400 μ m未満、300 μ m未満、250 μ m未満等であり得る。該厚さに特に上限は

ないが、通常20mm以下である。なお、GaN結晶が不定形のバルク状である場合には、結晶の成長方向がこれらの数値範囲を満たすことが好ましい。

GaN結晶の主表面の直径は、特に制限されないが、45mm以上が好ましく、以下段階的に50mm以上、60mm以上、80mm以上、100mm以上でありうる。典型的には、45～55mm（約2インチ）、95～105mm（約4インチ）、145～155mm（約6インチ）、195～205mm（約8インチ）、295～305mm（約12インチ）等である。なお、GaN結晶が、表面形状が円形でない板状である場合、表面で取り得る最大の長さがこれらの数値範囲を満たすことが好ましく、表面で取り得る最大の長さがこれらの数値範囲を満たすことが好ましく、表面で取り得る最小の長さがこれらの数値範囲を満たすことが好ましい。また、GaN結晶が、不定形のバルク状である場合には、結晶の成長方向に垂直な断面で取り得る最大の長さがこれらの数値範囲を満たすことが好ましい。

GaN結晶の主表面の表面積は、特に制限されないが、好ましくは15cm²以上であり、15cm²以上50cm²未満、50cm²以上100cm²未満、100cm²以上200cm²未満、200cm²以上350cm²未満、350cm²以上500cm²未満、500cm²以上750cm²未満などであり得る。なお、GaN結晶が、不定形のバルク状である場合には、取り得る結晶の成長方向に垂直な断面の最大面積がこれらの数値範囲を満たすことが好ましい。

[0025] GaN結晶の主表面の結晶の態様は、特に制限されず、例えばc面、a面、m面であってよいが、特にc面であることが好ましい。

[0026] GaN結晶に不純物として含有される元素の濃度は、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) で測定するのが一般的である。

GaN結晶中の水素(H)の濃度は、好ましくは 2×10^{19} atoms/cm³以下、より好ましくは 1×10^{19} atoms/cm³以下、さらに好ましくは 5×10^{18} atoms/cm³以下、特に好ましくは 1×10^{18} ato

ms/cm^3 以下である。また、本実施形態のGaN結晶はアモノサーマル法で成長されることから、H（水素）を $1 \times 10^{17} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 以上の濃度で含有し得る。また、GaN結晶中の酸素（O）の濃度は、好ましくは $2 \times 10^{19} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 以下、より好ましくは $1 \times 10^{19} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 以下、さらに好ましくは $5 \times 10^{18} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 以下、特に好ましくは $1 \times 10^{18} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 以下である。また、本実施形態のGaN結晶はアモノサーマル法で成長されることから、H（水素）を $1 \times 10^{17} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 以上、O（酸素）を $1 \times 10^{17} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 以上の濃度で含有し得る。

[0027] また、本実施形態のGaN結晶は、結晶中にハロゲン元素を含んでいてもよい。ハロゲン元素は、例えばアモノサーマル法に用いる鉍化剤によって導入されうる。含んでいてもよいハロゲン元素の好例としては、フッ素（F）が挙げられる。

Fを含有する鉍化剤を用いてアモノサーマル法でGaN結晶を成長させた場合、Fを $1 \times 10^{15} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 以上の濃度で含有されていてよいが、好ましくは $1 \times 10^{18} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 以下であり、より好ましくは $5 \times 10^{17} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 以下であり、さらに好ましくは $1 \times 10^{17} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 以下である。

GaN結晶が含んでいてもよいフッ素以外のハロゲン元素としては、塩素（Cl）、臭素（Br）、ヨウ素（I）等が挙げられるが、GaN結晶中に実質的に含有するハロゲン元素がフッ素のみであることが好ましい。このような結晶は、例えばハロゲンとしてFを含む鉍化剤のみを用いることにより得られる。

[0028] 本実施形態のGaN結晶の好適な態様の一例としては、以下が挙げられる。結晶中にハロゲン元素を含み、実質的に含有するハロゲン元素がフッ素のみであり、（000-1）結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面1を有し、該主表面1が、下記の条件（A1）～（A3）の少なくともいずれか1つを充たす特定主面Aである、窒化ガリウム結晶。

(A1) 該特定主面A上を第一方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第一線分と、該特定主面A上を該第一方向と垂直な第二方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第二線分を引くことができ、特定主面A上の任意の10mm×10mmの正方形領域におけるファセット成長領域密度が 500 cm^{-2} を超えない、好ましくは 100 cm^{-2} を超えない

(A2) 該特定主面A上を第一方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第一線分と、該特定主面A上を該第一方向と垂直な第二方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第二線分を引くことができ、ファセット成長領域密度が 5 cm^{-2} 未満である20mm×20mmの正方形領域が特定主面A中に少なくとも1つ見いだされる

(A3) 該特定主面A上を第一方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第一線分と、該特定主面A上を該第一方向と垂直な第二方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第二線分を引くことができ、特定主面Aの面積に対するファセット成長領域の面積の総和の比率（ファセット成長領域面積の総和／特定主面Aの面積）が40%以下である、好ましくは10%以下である

[0029] 本明細書においてGaN結晶中に実質的に含有するハロゲン元素がフッ素のみであるとは、結晶中のF以外のハロゲン元素の含有量の合計がFの含有量の $1/100$ 以下であることをいう。結晶中のF以外のハロゲン元素の含有量の合計が上記範囲であることにより、反応容器に用いる部材（例えば、ライニング材）が腐食されにくい。同様の観点から、結晶中のF以外のハロゲン元素の含有量の合計はFの含有量の $1/150$ 以下であることがより好ましく、 $1/200$ 以下であることがさらに好ましい。

[0030] 本実施形態のGaN結晶の好適な態様の別の例としては、以下が挙げられる。結晶中にFを含み、F以外のハロゲン元素の含有量の合計がFの含有量の $1/100$ 以下であり、(000-1)結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面1を有し、該主表面1が、下記の条件(A1)～(A3)の少なくともいずれか1つを充たす特定主面Aである、窒化ガリウム結晶

。

(A1) 該特定主面A上を第一方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第一線分と、該特定主面A上を該第一方向と垂直な第二方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第二線分を引くことができ、特定主面A上の任意の10mm×10mmの正方形領域におけるファセット成長領域密度が 500 cm^{-2} を超えない、好ましくは 100 cm^{-2} を超えない

(A2) 該特定主面A上を第一方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第一線分と、該特定主面A上を該第一方向と垂直な第二方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第二線分を引くことができ、ファセット成長領域密度が 5 cm^{-2} 未満である20mm×20mmの正方形領域が特定主面A中に少なくとも1つ見いだされる

(A3) 該特定主面A上を第一方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第一線分と、該特定主面A上を該第一方向と垂直な第二方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第二線分を引くことができ、特定主面Aの面積に対するファセット成長領域の面積の総和の比率（ファセット成長領域面積の総和／特定主面Aの面積）が40%以下である、好ましくは10%以下である

[0031] 好ましくは、鉍化剤にアルカリ金属を含有する化合物を用いないアモノサーマル法で成長されることから、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)およびカリウム(K)の濃度がそれぞれ $1 \times 10^{15}\text{ atoms/cm}^3$ 未満であり得る。また、Fe濃度は $10^{15}\text{ atoms/cm}^3$ 台あるいはそれ未満、Ni濃度は $10^{15}\text{ atoms/cm}^3$ 台あるいはそれ未満を達成することができる。

[0032] GaN結晶中の線状欠陥の密度の指標となる転位密度は、特に制限されないが、好ましくは $1 \times 10^6\text{ cm}^{-2}$ 以下であり、より好ましくは $5 \times 10^5\text{ cm}^{-2}$ 以下であり、さらに好ましくは $1 \times 10^5\text{ cm}^{-2}$ 以下であり、通常 $1 \times 10^2\text{ cm}^{-2}$ 以上である。GaN結晶をHVPE法により成長させた場合、GaN結晶の転位密度は、通常 10^6 cm^{-2} 以上となる。

[0033] GaN結晶は、前記特定主面A中に直径2mm以上のファセット成長領域が存在しないことが好ましく、直径1.5mm以上のファセット成長領域が存在しないことがより好ましい。

[0034] GaN結晶は、その特定主面A上を第一方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第一線分と、該特定主面A上を該第一方向と垂直な第二方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第二線分を引くことができることを要する。

該特定主面Aは、さらに、下記の条件(B1)および(B2)の少なくとも一方を充たすことが好ましい。

(B1) 当該第一線分上において、各 ω スキャンの際のX線入射面を当該第一線分と平行にして002反射のXRCを5mm間隔で測定したとき、全測定点間でのXRCのFWHMの最大値が40arcsec未満である。

(B2) 当該第一線分上において、各 ω スキャンの際のX線入射面を当該第一線分と平行にして002反射のXRCを5mm間隔で測定したとき、全測定点間でのXRCのピーク角度の最大値と最小値との差が0.2°未満である。

XRCとは、X線ロッキングカーブ（またはX線回折ロッキングカーブ）のことで、そのFWHM (Full Width at Half Maximum) は、結晶の品質評価に一般的に用いられている指標である。

上記条件(B2)にいうXRCのピーク角度の最大値と最小値との差は、簡単にいえば、当該GaN単結晶におけるc軸の方向が第一線分上でどのくらい変動しているかを表している。

第一実施形態に係るGaN単結晶の主表面上に引き得る上記第一線分のうち、少なくとも1つは、該主表面の中心（重心）を通ることが望ましいが、限定されるものではない。

[0035] 上記条件(B1)において、FWHMの最大値は、好ましくは30arcsec未満であり、より好ましくは20arcsec未満である。

上記条件(B2)において、全測定点間でのXRCのピーク角度の最大値

と最小値との差は、好ましくは 0.1° 未満、より好ましくは 0.05° 未満である。

[0036] GaN結晶は、そのa軸方向の曲率半径が5 m以上であることが好ましく、10 m以上がより好ましく、20 m以上が更に好ましく、30 m以上が特に好ましい。曲率半径が大きいものほど結晶格子が平坦に並んでいることになり、転位等の欠陥や割れ等を含まない良質な結晶であるといえる。

[0037] アモノサーマル法で成長されたGaN結晶は、赤外吸収スペクトルの $3140\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ にピークを有し得る。

[0038] 本発明の第二の実施形態は、窒化ガリウム（GaN）結晶に関する。

本発明の第二の実施形態に係るGaN結晶の一態様は、 $(000-1)$ 結晶面からの傾斜が 0° 以上 10° 以下である主表面1、および反対側の主表面である (0001) 結晶面からの傾斜が 0° 以上 10° 以下である主表面2を有し、c軸方向厚みが1 mm以上であり、主面積1と主面積2の面積比（主面積1／主面積2）が 0.5 以上 1 以下である、窒化ガリウム結晶である。

[0039] 主面積1と主面積2の面積比（主面積1／主面積2）は、 0.6 以上が好ましく、 0.7 以上がより好ましく、 0.8 以上が更に好ましい。主面積1と主面積2の面積比が 1 に近いほど、GaN結晶からより面積の大きいGaN基板を得られやすくなり、GaN基板の生産性が向上する。

[0040] 本発明の第二の実施形態に係るGaN結晶の一態様は、 $(000-1)$ 結晶面からの傾斜が 0° 以上 10° 以下である主表面1、および反対側の主表面である (0001) 結晶面からの傾斜が 0° 以上 10° 以下である主表面2を有し、c軸方向厚みが1 mm以上であり、 $(10-1-1)$ 面と $(10-1-2)$ 面の面積比が以下の関係式（C）を充たす、窒化ガリウム結晶である。

$$(10-1-2)\text{ 面の面積} / \{ (10-1-1)\text{ 面の面積} + (10-1-2)\text{ 面の面積} \} < 0.5 \quad \dots (C)$$

[0041] $(10-1-1)$ 面と $(10-1-2)$ 面の面積比（即ち、式（C）の右

辺)は、0.4未満が好ましく、0.3未満以上がより好ましく、0.3未満が更に好ましい。(10-1-1)面と(10-1-2)面の和に対する(10-1-2)面の割合が小さいほど、窒素極性表面の面積がより大きいGaN結晶を得られやすくなり、GaN基板の生産性が向上する。

[0042] 本発明の第二の実施形態に係るGaN結晶のその他の具体的な態様は、前記第一の実施形態に係るGaN結晶と同じものを適用することができる。

[0043] <窒化ガリウム結晶の製造方法>

本発明の第三の実施形態は、GaN結晶の製造方法に関する。第3の実施形態に係るGaN単結晶製造方法は、例えば、前述の第一、第二の実施形態に係るGaN結晶を製造するために使用することができる。

[0044] 本形態のGaN結晶の製造方法は、液相成長法により得られた窒素極性表面を有するGaNシードを準備するシード準備工程と；フッ素を含有する鉍化剤を含む反応容器内の圧力を200MPa以下とし、成長温度600℃以上で、該GaNシードの該窒素極性表面上にGaN結晶をアモノサーマル法により成長させる結晶成長工程と；を、少なくとも有する。

[0045] ・シード準備工程

本工程は、液相成長法により得られた窒素極性表面を有するGaNシードを準備するステップである。

GaNシードの典型例はC面GaN基板である。C面GaN基板では、[0001]側の主表面がガリウム極性表面、[000-1]側の主表面が窒素極性表面である。

本工程で準備するGaNシードは、液相成長法により得られたものである。液相成長法としては公知の手法を採用することができ、アモノサーマル法、Naフラックス法などを例に挙げることができる。中でも、アモノサーマル法により得られたGaNシードであることが好ましく、酸性アモノサーマル法により得られたGaNシードであることが特に好ましい。本発明者らは、種結晶として液相成長法により得られたGaNシードを用い、かつ後述する結晶成長条件を充たすことで、特定の結晶欠陥の発生を抑制したGaN結

晶が得られることを見出した。この詳細な理由はいまだ明らかではないが、以下のように推察される。すなわち、ファセット成長領域は、成長に用いる GaN シード表面上の欠陥等がファセット成長の起点となることで発生すると考えられる。液相成長法により得られた GaN シードは、例えば気相成長法により得られた GaN シードに比べて、転位密度が低く、転位に起因する応力集中部等の欠陥等が少ないため、ファセット成長の起点になりうる欠陥が少なく、ファセット成長領域の発生が抑制されると考えられる。

[0046] GaN シード上で結晶成長させるための GaN シードの表面（成長面）には、ファセット成長の起点となりうる欠陥が少ない方が望ましい。この観点から、GaN シードの成長面の転位密度は、転位密度が $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 未満であることが好ましく、 $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以下がより好ましく、 $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以下が更に好ましく、 $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 以下が更に好ましい。転位密度は低いほど望ましいが、下限は通常 $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ 以上である。

GaN シード上で結晶成長させるための GaN シードの表面（成長面）には、ファセット成長の起点となりうる欠陥が少ない方が望ましい。この観点から、GaN シードの成長面には転位が相対的に集中した転位集中領域が存在しないことも好ましい。転位集中領域は意図的に形成される場合もある。例えば、結晶表面全体としての転位を低減するために特定のマスクパターンを形成して意図的に転位を集中させることで転位低減を図る場合、局所的に転位が集中した転位集中領域が結晶表面に残る場合がありうる。転位集中領域が存在すると、局所的な応力が発生し、ファセット成長の起点となりうる。

上述した GaN シード上で結晶成長させるための GaN シードの表面（成長面）の具体例としては、GaN シードの窒素極性表面が挙げられる。

[0047] GaN シードの窒素極性表面の方位は、法線ベクトルの方向で表すと、好ましくは $[000-1]$ から 2° 以内である。これは、窒素極性表面の法線ベクトルが $[000-1]$ となす角度が、 2° 以内ということである。GaN シードの窒素極性表面の方位は、より好ましくは $[000-1]$ から 1°

以内である。

GaNシードの窒素極性表面の面積は、 15 cm^2 以上 50 cm^2 未満、 50 cm^2 以上 100 cm^2 未満、 100 cm^2 以上 200 cm^2 未満、 200 cm^2 以上 350 cm^2 未満、 350 cm^2 以上 500 cm^2 未満、 500 cm^2 以上 750 cm^2 未満などであり得る。

GaNシードの窒素極性表面が円形であるとき、その直径は通常 45 mm 以上、 305 mm 以下である。該直径は、 45 mm 以上が好ましく、以下段階的に 50 mm 以上、 60 mm 以上、 80 mm 以上、 100 mm 以上でありうる。典型的には、 $45\sim 55\text{ mm}$ （約2インチ）、 $95\sim 105\text{ mm}$ （約4インチ）、 $145\sim 155\text{ mm}$ （約6インチ）、 $195\sim 205\text{ mm}$ （約8インチ）、 $295\sim 305\text{ mm}$ （約12インチ）等である。

例えばGaNシードが直径 50 mm のC面GaN基板である場合、その厚さは、好ましくは $300\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、直径がこれより大きければ、その厚さの好ましい下限値もより大きくなる。GaNシードの厚さに上限は特に無いが、通常は 20 mm 以下である。

[0048] GaNシードのサイズは、後の結晶成長工程で成長させるべきGaN結晶のサイズを考慮して決定する。

例えば、成長させるGaN結晶から、 $[1-100]$ 方向、 $[10-10]$ 方向および $[01-10]$ 方向のサイズがいずれも 45 mm のC面GaN基板を切り出そうとする場合、該GaN結晶を、 $[1-100]$ 方向、 $[10-10]$ 方向および $[01-10]$ 方向のサイズがいずれも 45 mm 以上となるように成長させることが必要である。 $[1-100]$ 方向、 $[10-10]$ 方向および $[01-10]$ 方向のサイズがいずれも 45 mm であるGaN結晶を成長させるには、GaNシードとして、 $[1-100]$ 方向、 $[10-10]$ 方向および $[01-10]$ 方向のサイズがいずれも 45 mm 以上であるものを用いることが好ましい。

GaNシードの窒素極性表面は、通常、研磨または研削により平坦化される。好ましくは、CMP（Chemical Mechanical Polishing）および／または

エッチングによって、平坦化加工により導入されたダメージ層が該窒素極性表面から除去される。

GaNシードの転位密度は、特に制限されないが、好ましくは $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以下であり、より好ましくは $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 以下であり、さらに好ましくは $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 以下であり、通常 $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ 以上である。

[0049] ・結晶成長工程

本工程は、GaNシードの窒素極性表面上にGaN結晶をアモノサーマル法により成長させる工程であり、具体的にはフッ素を含有する鋳化剤を含む反応容器内の圧力を200MPa以下とし、成長温度を600℃以上として、該GaNシードの該窒素極性表面上にGaN結晶をアモノサーマル法により成長させる。

好ましい態様の例示としては、液相成長法により得られた窒素極性表面を有するGaNシード、窒素含有溶媒、原料、および鋳化剤を入れた反応容器内で、窒素含有溶媒が超臨界状態および／または亜臨界状態となるように制御して該GaNシードの表面にGaN結晶を成長させる工程を含む。

[0050] 本発明者らは、前述のGaNシードを用い、かつ上記の結晶成長条件を満たすことで、特定の結晶欠陥の発生を抑制したGaN結晶が得られることを見出した。この詳細な理由はいまだ明らかではないが、以下のように推察される。GaN結晶の窒素極性表面上におけるファセット成長領域の形成は、(000-1)面方向の結晶成長速度に比べて、ファセット面方向の結晶成長速度が相対的に遅いため、ファセット成長領域が埋まりきらずに存在し続けることによると考えられる。具体的には、(10-1-1)面や(10-1-2)面に代表されるファセット面の成長速度が(000-1)面の成長速度に比べて小さいためと考えられる。本発明者らは、反応容器の圧力を200MPa以下とし、結晶成長領域の温度を600℃以上と従来に比べて高温にすることで、特定のファセット面方向の成長速度を向上させることを見出した。これにより、(000-1)面方向とファセット面方向の結晶成長速度の相対的な差が小さくなり、ファセット成長領域の形成を抑制する

ことができると考えられる。前述した液相成長法により得られたGaNシードの採用による抑制効果との併用による相乗効果により、ファセット成長領域密度を劇的に改善することができると推測される。また、後述するように、GaNシードの成長面に外在的に付着する異物を低減することでも、ファセット成長領域密度を効果的に低減することが可能になる。

[0051] さらに、本発明者らは、前述のGaNシードを用い、かつ上記の結晶成長条件を充たすことで、主表面1と主表面2の面積比（主表面1／主表面2）が大きいGaN結晶が得られることを見出した。この詳細な理由はいまだ明らかではないが、以下のように推察される。従来の方法では、主表面の周囲に形成されるファセット面のうち、c軸方向に対してより傾斜の緩やかなファセット面（例えば（10-1-2）面）の成長速度がより傾斜の急なファセット面（例えば（10-1-1）面）の成長速度よりも小さいために、傾斜の緩やかなファセット面の面積が拡大し、これに伴い、窒素極性表面側の主表面（主表面1）の面積が縮小していたと考えられる。本開示の方法によれば、前述のように特定のファセット面方向の結晶成長速度を向上させることができるため、特定のファセット面の面積の拡大を抑制し、主表面1の面積の縮小を抑制できると考えられる。この結果、従来よりも主表面1と主表面2の面積比（主表面1／主表面2）が大きいGaN結晶が得られると推測される。

[0052] 以下、結晶成長工程について詳述する。

[0053] （鉍化剤）

鉍化剤は、フッ素を含有する鉍化剤であれば、特に限定されない。フッ素を含有する鉍化剤の例としては、フッ化アンモニウム、フッ化水素、およびヒドロカルビルアンモニウムフルオリドや、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、フッ化ベンジルトリメチルアンモニウム、フッ化ジプロピルアンモニウム、およびフッ化イソプロピルアンモニウムなどのアルキルアンモニウム塩、フッ化アルキルナトリウムのようなフッ化アルキル金属、フッ化アルカリ土類金属、フッ化金属等が例示される。

このうち、好ましくはフッ化アルカリ、アルカリ土類金属のフッ化物、金属のフッ化物、フッ化アンモニウム、フッ化水素であり、さらに好ましくはフッ化アルカリ、フッ化アンモニウム、周期表13族金属のフッ化物であり、特に好ましくはフッ化アンモニウム (NH_4F)、フッ化ガリウムである。フッ素を含有する鋳化剤を用いることで、結晶性のよい高品質な結晶が得られる傾向がある。より好ましくはハロゲン元素としてフッ素のみを含有する鋳化剤を用いることである。

[0054] 鋳化剤は、フッ素を含有する鋳化剤のみを用いてもよいし、フッ素を含有する鋳化剤とフッ素を含有しない鋳化剤との混合物であってもよい。フッ素を含有しない鋳化剤としては、例えば、塩化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、臭化アンモニウムなどのフッ素以外のハロゲンとアンモニウムイオンからなる酸性鋳化剤；塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウムなどのアルカリ金属とハロゲンからなる中性鋳化剤；塩化ベリリウム、臭化ベリリウム、ヨウ化ベリリウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウムなどのアルカリ土類金属とハロゲンからなる中性鋳化剤；アルカリ土類金属アミド、希土類アミド、窒化アルカリ金属、窒化アルカリ土類金属、アジド化合物、その他ヒドラジン類の塩などの塩基性鋳化剤を挙げることができる。フッ素を含有する鋳化剤とフッ素を含有しない鋳化剤を用いる場合は、全鋳化剤に占めるフッ素を含有する鋳化剤の割合を50mol%以上にすることが好ましく、60mol%以上にすることがより好ましく、80mol%以上にすることがさらに好ましい。フッ素を含有しない鋳化剤としては、鋳化剤による成長速度の方位依存性を利用した育成結晶の形状制御や、雑晶析出の制御の観点から、フッ素以外のハロゲンを含有する鋳化剤を用いることが好ましいが、その場合は鋳化剤の全ハロゲンの50%以上がフッ素であることが好ましく、60%以上がフッ素であることがより好ましく、80%以上がフッ素であることがさらに好ましい。

[0055] 鋳化剤は、GaN結晶を成長させる温度近傍において窒素含有溶媒に対して負の溶解度特性を示すものであることが好ましい。例えば、フッ化アンモニウムは400℃以上の温度領域において、アンモニアに対して負の溶解度特性を示す。通常、結晶成長領域の温度を450℃以上に設定することが好ましいため、フッ化アンモニウムのみを鋳化剤として用いる場合は、結晶成長温度においてフッ化アンモニウムは負の溶解度特性を示す。一方、当該温度で正の溶解度特性を示す塩化アンモニウムなどと組み合わせて用いる場合は、混合比率に応じて各々の溶解度特性に基づいて決まる溶解度曲線の傾きが変わってくる。溶解度曲線の傾きの絶対値が小さいと、結晶成長の効率が悪くなるため、適度な傾きをもった溶解度曲線を示すように混合比率を調整する。

[0056] 窒素含有溶媒に対する鋳化剤に含まれるフッ素のモル濃度は、0.2mol%以上が好ましく、0.27mol%以上がより好ましく、1.0mol%以上がさらに好ましく、1.5mol%以上が特に好ましく、また、30mol%以下が好ましく、20mol%以下がより好ましく、10mol%以下がさらに好ましく、2mol%以下が特に好ましい。濃度が高いと、窒素含有溶媒への原料の溶解度が向上し、成長速度が速くなる傾向があり好ましい。一方濃度が低いと、溶解度を適度に保つことができるため、自発核発生を抑制したり、過飽和度を小さく保つことができるために制御が容易になるため好ましい。

[0057] (圧力)

結晶成長時の反応容器内の圧力は、GaN結晶中の欠陥の発生を抑制する観点から、200MPa以下にして結晶を成長させる。反応容器内の圧力は、5MPa以上であることが好ましく、10MPa以上であることがより好ましく、12MPa以上であることがさらにより好ましく、15MPa以上であることが特に好ましく、20MPa以上であることが最も好ましく、また、150MPa以下であることが好ましく、120MPa以下であることがより好ましく、100MPa以下であることがさらに好ましい。本形態の

製造方法は、比較的低い圧力下においてもGaN結晶を効率よく成長させることができる点に特徴がある。比較的低い圧力で結晶成長させれば、耐圧性容器の肉厚を薄くすることができ、またエネルギー効率を上げて、コストを抑えることができる。

[0058] (GaNシード)

結晶成長工程で用いるGaNシードは、前述のGaNシード準備工程で準備したものをを用いることができる。

[0059] (窒素含有溶媒)

溶媒としては、窒素含有溶媒を用いる。

窒素含有溶媒としては、成長させるGaN結晶の安定性を損なうことのない溶媒が挙げられる。前記溶媒としては、例えば、アンモニア、ヒドラジン、尿素、アミン類（例えば、メチルアミンのような第1級アミン、ジメチルアミンのような第2級アミン、トリメチルアミンのような第3級アミン、エチレンジアミンのようなジアミン）、メラミン等を挙げることができる。これらの溶媒は単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。

溶媒に含まれる水や酸素の量はできるだけ少ないことが望ましく、これらの含有量は1000ppm以下であることが好ましく、10ppm以下であることがより好ましく、0.1ppm以下であることがさらに好ましい。アンモニアを溶媒として用いる場合、その純度は通常99.9%以上であり、好ましくは99.99%以上であり、さらに好ましくは99.999%以上である。

[0060] (原料)

原料としては、種結晶上に成長させようとしているGaN結晶を構成する元素を含む原料を用いる。好ましくはGaN結晶の多結晶原料および／または窒化される金属であり、より好ましくは窒化ガリウムおよび／または金属ガリウムである。多結晶原料は、完全な窒化物である必要はなく、条件によっては周期表第13族元素がメタルの状態（ゼロ価）である金属成分を含有してもよく、例えば、結晶が窒化ガリウムである場合には、窒化ガリウムと

金属ガリウムの混合物が挙げられる。

前記多結晶原料の製造方法は、特に制限されない。例えば、アンモニアガスを流通させた反応容器内で、金属またはその酸化物もしくは水酸化物をアンモニアと反応させることにより生成した窒化物多結晶を用いることができる。また、より反応性の高い金属化合物原料として、ハロゲン化物、アミド化合物、イミド化合物、ガラザンなどの共有結合性M-N結合を有する化合物などを用いることができる。さらに、Gaなどの金属を高温高压で窒素と反応させて作製した窒化物多結晶を用いることもできる。

[0061] 原料として用いる多結晶原料に含まれる水や酸素の量は、少ないことが好ましい。多結晶原料中の酸素含有量は、通常10000ppm以下、好ましくは1000ppm以下、特に好ましくは1ppm以下である。多結晶原料への酸素の混入のしやすさは、水分との反応性または吸収能と関係がある。多結晶原料の結晶性が悪いほど表面にNH基などの活性基が多く存在し、それが水と反応して一部酸化物や水酸化物が生成する可能性がある。このため、多結晶原料としては、通常、できるだけ結晶性が高い物を使用することが好ましい。結晶性は粉末X線回折の半値幅で見積もることができ、(100)の回折線(ヘキサゴナル型窒化ガリウムでは $2\theta = \text{約} 32.5^\circ$)の半値幅が、通常 0.25° 以下、好ましくは 0.20° 以下、さらに好ましくは 0.17° 以下である。

[0062] (反応容器)

GaN結晶の成長反応は、反応容器内で行う。反応容器とは、超臨界状態および/または亜臨界状態の窒素含有溶媒がその内壁面に直接接触しうる状態でGaN結晶の製造を行うための容器を意味し、耐圧性容器内部の構造そのものや、耐圧性容器内に設置されるカプセルなどを好ましい例として挙げることができる。

[0063] 反応容器の耐圧部はNi基合金、Fe基合金、コバルト基合金のいずれか、またはこれらを組み合わせた合金で構成されることが好ましく、特にNi-Fe基合金であることが好ましい(Ni-Fe基合金として特にFe含有

量が30～40質量%であること、その他の元素としてCr、Ti、Al、Nbを含むことが特に好ましい)。

[0064] これらの合金によって反応容器を構成する様態は特に限定されない。耐圧部の内面を耐食性に優れる材料で直接ライニングまたはコーティングして反応容器を形成してもよいし、耐腐食性に優れる材料からなるカプセルを耐圧性容器内に配置してもよい。

反応容器の形状は、円筒形などをはじめとして任意の形状とすることができる。また、反応容器は立設しても横置きにしても斜めに設置して使用してもよいが、立設して使用することが特に好ましい。

[0065] 上記の耐食部としてのライニング材やカプセルには白金族または白金族合金を使用することができる。白金族としては、Pt、Au、Ir、Ru、Rh、Pd、Agが挙げられる。本形態の製造方法では、鉍化剤として、フッ素を含有する化合物を単独で鉍化剤として用いることにより、AgまたはAgを含む合金をライニング材として好適に用いることができる。

[0066] (結晶成長)

シード準備工程において準備したGaNシード、窒素含有溶媒、原料、および鉍化剤を入れた反応容器内で、溶媒が超臨界状態および／または亜臨界状態となるように制御してGaNシード(種結晶)の表面にGaN結晶を成長させる。このときの圧力条件は、上記のとおりである。

成長時の温度は、原料を溶解させる原料溶解領域と種結晶上に結晶を成長させる結晶成長領域とで異なる温度に設定する。本形態の方法において、結晶成長領域の温度は、600℃以上であることを要する。610℃以上であることがより好ましい。また、結晶成長領域の温度は、より高くても構わないが、例えば700℃以下、あるいは650℃以下に好ましく設定することが可能である。原料溶解領域の温度は、負の溶解度特性を有する鉍化剤を使用する場合は結晶成長領域の温度よりも高く設定する。また、正の溶解度特性を有する鉍化剤を使用する場合は結晶成長領域の温度よりも低く設定する。原料溶解領域と結晶成長領域の温度差は、通常は30℃以上に設定し、4

0°C以上にすることが好ましく、また、通常は150°C以下に設定し、120°C以下にすることが好ましい。

結晶成長の初期において、溶解度を調整してGaNシードの表面をエッチングすることも好ましい。これにより、GaNシードの表層部が溶解し、ファセット成長の起点となりうるダメージ層を除去することができる。

[0067] 以上で説明した条件でGaN結晶を成長させることにより、比較的速い成長速度で結晶を成長させることができる。条件を最適化することにより、結晶成長速度は300 $\mu\text{m}/\text{day}$ 以上にすることが可能であり、500 $\mu\text{m}/\text{day}$ 以上にすることが可能であり、700 $\mu\text{m}/\text{day}$ 以上にすることも可能であり、さらには900 $\mu\text{m}/\text{day}$ 以上にすることも可能である。また、低温低圧で実施した場合であっても、従来法よりも速く成長速度を実現することが可能である。

[0068] (準備工程)

上記の成長工程に加え、前述の成長工程の前に、GaNシードの他、窒素含有溶媒、および原料を反応容器に入れる準備工程を有してよい。これらの材料を反応容器に入れる方法は、特に制限されず、例えば、種結晶を反応容器の下部に、原料を反応容器の上部に設置した後に、窒素含有溶媒を流し込む方法が挙げられる。

GaNシード上で結晶成長させるためのGaNシードの表面(成長面)には、ファセット成長の起点となりうる成長阻害要因が少ない方が望ましい。ファセット成長の起点となりうる成長阻害要因としては、上述のように、GaNシードに内在する転位のような結晶欠陥が挙げられるが、それ以外にも外在的にGaNシードの表面に付着する異物も成長阻害要因となりうる。このような異物の例としては、反応容器の内壁に存在する不純物や、原料となるGaN多結晶の微片などが挙げられる。異物がGaNシードの成長面に付着することを避けるため、反応容器中にGaNシードを設置する際のGaNシードの成長面の向きは、反応容器の高さ方向に対して平行か、あるいは下向きの角度を有することが好ましい。この場合には、外在的にGaNシード

の成長面に異物が付着することを避けることができ、ファセット成長を抑制する観点から望ましい。

また、同様にGaNシードの成長面への異物付着防止の観点から、準備工程の前に、反応容器の内壁を十分に洗浄しておくことも好ましい。これにより、予め反応容器の内壁に付着している可能性のある異物を低減し、GaNシードの成長面への異物付着防止につながり、ファセット成長を抑制する観点から望ましい。洗浄方法としては特に限定されないが、例えば、ブラシ等による物理的な洗浄や酸やアルカリ等による化学的な洗浄により内壁に付着した異物を除去することができる。

[0069] (脱気工程)

上記の成長工程に加え、高純度のGaN結晶を得るために、前述した成長工程の前に反応容器内を加熱脱気する脱気工程を有することが好ましい。脱気工程を有することによって、反応容器内の酸素を低減し、GaN結晶に含まれる酸素不純物量を調整することができる。

加熱脱気の方法は特に限定されず、公知の方法により実施することができ、例えば加熱しながら真空ポンプで脱気する方法が挙げられる。

加熱脱気時の温度は特に限定されないが、温度範囲は80℃以上が好ましく、120℃以上がより好ましく、160℃以上が更に好ましく、300℃以下であることが好ましく、280℃以下であることがより好ましく、260℃以下であることが更に好ましい。

加熱脱気時の真空度は高ければ高いほど好ましく、通常、 5×10^{-4} Pa以下が好ましく、 1×10^{-4} Pa以下がより好ましく、 5×10^{-5} Pa以下が更に好ましい。

加熱脱気時間は長いほうが酸素不純物を低減させる効果が高く好ましいが、より短時間であるほうが生産性向上とコスト低減につながる。加熱脱気時間は2時間以上が好ましく、6時間以上がより好ましく、12時間以上が更に好ましく、72時間以下が好ましく、48時間以下がより好ましく、24時間以下が特に好ましい。

[0070] (加工工程)

上記の成長工程に加え、前述の成長工程の後に、GaN結晶を加工する加工工程を有してよい。加工としては、例えば、得られたGaN結晶をスライスして所望の特性を有する部分のみを取得することが考えられ、前述の結晶品質の要件の範囲を満たす部分のみを取得することが最も好ましい。このようにして得られたGaN結晶を後述するGaN基板として用いることができる。

[0071] <窒化ガリウム基板、およびその製造方法>

本発明の別の実施形態は、前述のGaN結晶をスライスして得られる窒化ガリウム基板（以下、「GaN基板」とも称する）、およびその製造方法である。

GaN基板の直径は50mm以上であり、典型的には50～55mm（約2インチ）、100～105mm（約4インチ）、150～155mm（約6インチ）などである。GaN基板には、ハンドリングに支障がない程度の強度が求められるので、その厚さは通常250 μ m以上であり、直径に応じて更に厚くされ得る。

GaN基板の直径が約2インチのとき、厚さは好ましくは250 μ m以上、より好ましくは300 μ m以上であり、また、好ましくは450 μ m以下、より好ましくは400 μ m以下である。

GaN基板の直径が約4インチのとき、厚さは好ましくは350 μ m以上、より好ましくは400 μ m以上であり、また、好ましくは750 μ m以下、より好ましくは650 μ m以下である。

GaN基板の直径が約6インチのとき、厚さは好ましくは450 μ m以上、より好ましくは550 μ m以上であり、また、好ましくは800 μ m以下、より好ましくは700 μ m以下である。

GaN基板は、窒化物半導体デバイスの製造に好ましく使用され得る。

GaN半導体デバイスの製造過程では、GaN基板の主面上に1種以上の窒化物半導体層をエピタキシャル成長させて、エピタキシャルウエハを形成

する。エピタキシャル成長法としては、MOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy)、MBE (Molecular Beam Epitaxy)、PXD (Pulsed Excitation Deposition)、スパッタリング、HVPEなどの気相法を好ましく用いることができる。

エピタキシャル成長させる窒化物半導体層は、ドーピングによってn型導電性、p型導電性または半絶縁性とすることができる。

上記の結晶成長に用いられるGaNシードは、特段制限されず、公知のものを用いてもよく上述の本発明の別の実施形態であるGaN基板を用いることが好ましい。

上記のGaNシード上へのアモノサーマル法によるGaN結晶の成長は、上述のGaN結晶の製造方法における成長の条件を適用することができる。

上記のGaNシード上へのアモノサーマル法により成長されるGaN結晶の厚さは、500 μ m以上であるが、好ましくは600 μ m以上であり、700 μ m以上であり、800 μ m以上であり、900 μ m以上であってよい。

GaN基板の製造方法の条件は、適用可能な範囲で、上述のGaN結晶およびGaN基板の条件を適用することができる。

[0072] GaN基板を用いて製造し得る窒化物半導体デバイスの例として、発光ダイオード(LED)、レーザダイオード(LD)などの発光デバイス、整流器、バイポーラトランジスタ、電界効果トランジスタ、HEMT (High Electron Mobility Transistor)などの電子デバイス、温度センサ、圧力センサ、放射線センサ、可視-紫外光検出器などの半導体センサ、太陽電池などが挙げられる。

GaN基板の他の用途は、HVPE、THVPE (Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy)、OVPE (Oxide Vapor Phase Epitaxy)、アモノサーマル法、Naフラックス法、その他各種の方法でバルクGaN結晶を成長させる際のシードなどである。

実施例

[0073] 以下に実施例と比較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。

[0074] <評価方法>

(1) ファセット成長領域密度の算出

GaN結晶の窒素極性面を成長したままの状態デジタルカメラにて観察を行った。ファセット成長領域は凹形状となっており、直径は100～数100 μm のサイズであるため肉眼でも容易に観察可能である。また顕微鏡で観察を行ってもよいが、10mm \times 10mm以上の領域を広く観察する必要があるため、できるかぎり低倍率での観察が適している。ファセット成長領域のカウントは、図3に示すように、窒素極性面上に任意に10mm \times 10mmの領域を取り、更に領域内を1mm \times 1mmの領域に分割する。1mm \times 1mm領域毎にファセット成長領域の個数をカウントし合計することで10mm \times 10mmエリア内のファセット成長領域密度を得ることができる。また、窒素極性面上に任意に20mm \times 20mmの領域を取り、更に領域内を1mm \times 1mmの領域に分割する。個々のエリアでファセット成長領域の個数をカウントし合計することで20mm \times 20mmの領域内の個数を得た。更に面積4 cm^2 で割ることで20mm \times 20mmエリア内のファセット成長領域密度を得た。

(2) XRC測定

X線源にCuK α を用いたX線回折装置 [(株)リガク製 SmartLab] を用いて、上記作製したC面GaNウエハにおける002反射のX線ロックアップカーブ(XRC)を測定した。X線回折装置の入射光学系には、Ge(440)4結晶モノクロメータを用いた。X線ビームの長手制限スリットのサイズを2mmとした。

また面内オフ角分布を測定するため、窒素極性面上のa軸に平行な線分Yの上で、5mm間隔で ω スキャンによる測定を行った。 ω のバラツキである

$\Delta\omega$ とから曲率半径の算出も行った。

[0075] <実施例 1 >

本実施例では、図 1 に示す反応装置を用いて GaN 結晶を成長させた。

内面を Ag でライニングを施した、Ni-Fe 基合金製オートクレーブ（内表面積に対する容積の比率 2.3 (cm)）を耐圧容器として用いて結晶成長を行った。外壁を備える容器への充填作業は大気雰囲気にて行った。耐圧容器は、充填作業前に、内壁を洗浄した。洗浄方法は、加熱したアルカリ溶液を用いて内壁付着物を溶解後、ナイロンスポンジにて内壁をこすり洗浄し、純水リンスを行った。

[0076] 種結晶としてアモノサーマル法により成長された六方晶系 GaN 単結晶（m 軸方向 68 mm × a 軸方向 60 mm × c 軸方向 0.6 mm）を用いた。種結晶の主面である（000-1）面はワイヤーソーでスライス後、KOH によるエッチング仕上げがされた。本種結晶 6 を直径 0.2 mm のタングステンワイヤーによりモリブデン製種子結晶支持枠に吊るし、オートクレーブ下部の結晶成長領域 2 に設置した。種結晶の（000-1）面が僅かに下向きになるように設置した。種結晶の（000-1）面の転位密度は、平均で $10^4/cm^2$ 台であった。また、転位集中領域は存在しなかった。

[0077] 下部の結晶成長領域 2 と上部の原料溶解領域 1 の間にモリブデン製のバッフル板 5 を設置した。さらに原料 4 として多結晶 GaN 粒子 5800 g を秤量し、オートクレーブ上部領域（原料溶解領域 1）内に設置した。次に鉍化剤源として十分に乾燥された純度 99.9% の NH_4F を充填するアンモニアに対して 10 mol% になるよう秤量し耐圧容器内に投入した。

[0078] つづいてバルブ 8 が装着されたオートクレーブの蓋を閉めた。次いでオートクレーブに付属したバルブ 8 を介して導管を真空ポンプに通じるように操作し、バルブ 8 を開けて真空脱気した。その後、真空状態を維持しながらオートクレーブをドライアイスマタノール溶媒によって冷却し、一旦バルブ 8 を閉じた。つづいて導管を NH_3 ボンベに通じるように操作した後、再びバルブ 8 を開け連続して外気に触れることなく NH_3 をオートクレーブに充填した

後、再びバルブ8を閉じた。オートクレーブの温度を室温に戻し、外表面を十分に乾燥させオートクレーブの重量を計測した。NH₃充填量はマスフローメーターの値により確認し、充填率33%に調整した。

[0079] つづいてオートクレーブを上下に2分割されたヒーターで構成された電気炉内に収納した。オートクレーブ外表面の原料溶解領域1の温度が588.5℃、結晶成長領域2の温度が617.4℃（温度差28.9℃）になるよう昇温し、設定温度に達した後、その温度にて14日間保持した。オートクレーブ内の圧力は120MPaであった。また保持中のオートクレーブ外面制御温度のバラツキは±0.5℃以下であった。成長初期において、溶解度を調整して種結晶の表面をエッチングし、ダメージ層を除去した。

取り出された結晶はc軸方向厚みが2.7mmであった。結晶の窒素極性面の面積とガリウム極性面の面積の比率（窒素極性面／ガリウム極性面）は、0.76であった。（10-1-1）面と（10-1-2）面の面積の和に対する（10-1-2）面の面積の比率は0.22であった。窒素極性面は目視では平坦で、ファセット成長領域は極めて少なかった。本結晶のXRCを測定し半値全幅（FWHM）が002反射で19arcsecであった。a軸方向に50mmの線分上を5mm間隔でωスキャン測定を実施し、Δωが±0.03°であった。曲率半径は50mと算出された。

本結晶の窒素極性面上のファセット成長領域個数のカウントを行った。任意の1cm×1cmの測定エリアを5カ所測定し、それぞれのファセット成長領域密度は2cm⁻²、94cm⁻²、2cm⁻²、5cm⁻²、0cm⁻²であった。更に2mm×2mmのエリアを選択しファセット成長領域個数のカウントを行ったところ18個であった。密度に換算すると4.5cm⁻²であった。

本結晶の主面積1の面積に対するファセット成長領域の面積の総和の比率は、4%であった。

[0080] <比較例1>

種結晶としてHVPE法により成長したGaN結晶（窒素極性面を主面と

して直径50mm、c軸方向寸法0.6mm)を用いた以外は、実施例1と全く同条件で結晶成長を行った。種結晶の転位密度は、平均で $10^6/\text{cm}^2$ 台であった。また、転位集中領域が存在した。

取り出された結晶はc軸方向厚みが約3mmであった。窒素極性面は目視で凹凸が激しく、個々のファセット成長領域の個数をカウントすることが不可能な状態であった。本結晶のXRCを測定し半値全幅(FWHM)が002反射で $34\sim 47\text{ arcsec}$ であった。a軸方向に40mmの線分上を5mm間隔で ω スキャン測定を実施し、 $\Delta\omega$ が $\pm 0.6^\circ$ であった。曲率半径は3mと算出された。

本結晶の窒素極性面上のファセット成長領域は上述の通り、全面ファセット成長をしており凹凸が激しいため密度のカウントはできなかった。

[0081] <比較例2>

種結晶は実施例1と全く同等品質のアモノサーマル法により成長した結晶から切り出されたもので、サイズも同等のものを用いた。成長条件は実施例1と比べて、温度のみを変更しており、オートクレーブ外表面の原料溶解領域1の温度が 555.8°C 、結晶成長領域2の温度が 593.0°C (温度差 37.2°C)になるよう昇温し、設定温度に達した後、その温度にて14日間保持した。オートクレーブ内の圧力は 110MPa であった。また保持中のオートクレーブ外面制御温度のバラツキは $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以下であった。

取り出された結晶はc軸方向厚みが2.9mmであった。結晶の窒素極性面の面積とガリウム極性面の面積の比率(窒素極性面/ガリウム極性面)は、0.46であった。(10-1-1)面と(10-1-2)面の面積の和に対する(10-1-2)面の面積の比率は0.56であった。窒素極性面は目視では平坦エリアが多かったものの、ファセット成長領域が多数認められた。本結晶のXRCを測定し半値全幅(FWHM)が002反射で 18.5 arcsec であった。a軸方向に60mmの線分上を5mm間隔で ω スキャン測定を実施し、 $\Delta\omega$ が $\pm 0.02^\circ$ であった。曲率半径は240mと算出された。

本結晶の窒素極性面上のファセット成長領域個数のカウントを行った。任意の1 cm×1 cmの測定エリアを5カ所測定し、それぞれのファセット成長領域密度は15 cm⁻²、863 cm⁻²、497 cm⁻²、1280 cm⁻²、787 cm⁻²であった。

本結晶の主面積1の面積に対するファセット成長領域の面積の総和の比率は、42%であった。

[0082] <比較例3>

種結晶としてHVPE法により成長したGaN結晶（窒素極性面を主面として直径50 mm、c軸方向寸法0.6 mm）を用いた以外は、比較例2と全く同条件で結晶成長を行った。

取り出された結晶はc軸方向厚みが約3 mmであった。窒素極性面は目視で凹凸が激しく、個々のファセット成長領域の個数をカウントすることが不可能な状態であった。本結晶のXRCを測定し半値全幅（FWHM）が002反射で82~143 arcsecでマルチピークとなっていた。a軸方向に40 mmの線分上を5 mm間隔でωスキャン測定を実施し、Δωが±0.8°であった。曲率半径は1 mと算出された。

本結晶の窒素極性面上のファセット成長領域は上述の通り、全面ファセット成長をしており凹凸が激しいため密度のカウントはできなかった。

[0083] [表1]

表1

	GaNシードの成長方法	反応容器内圧力	結晶成長領域温度	ファセット成長領域密度の最大値	ファセット成長領域の面積比	(002)反射FWHM	Δω	a軸方向曲率半径
	-	(MPa)	(°C)	(cm ⁻²)	(%)	(arcsec)	(°)	(m)
実施例1	アモノサーマル法	120	617°C	94	4	19	±0.03	50
比較例1	HVPE法	120	617°C	-※	>50	34~47	±0.6	3
比較例2	アモノサーマル法	110	593°C	1280	42	18	±0.02	240
比較例3	HVPE法	110	593°C	-※	>50	82~143	±0.8	1

※全面ファセット成長をしており凹凸が激しいため密度のカウントは出来なかった

[0084] ・付記

本開示には、以下の発明 [B 1] ~ [B 15] が含まれることを付記する

。

[B 1] (000-1) 結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面1、および反対側の主表面である(0001) 結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面2を有し、該主表面1が、下記の条件(A 1) を満たす特定主面Aである、窒化ガリウム結晶。

(A 1) 該特定主面A上を第一方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第一線分と、該特定主面A上を該第一方向と垂直な第二方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第二線分を引くことができ、特定主面A上の任意の1cm×1cmの正方形領域におけるファセット成長領域密度が 100cm^{-2} を超えない

[B 2] (000-1) 結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面1、および反対側の主表面である(0001) 結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面2を有し、該主表面1が、下記の条件(A 2) を満たす特定主面Aである、窒化ガリウム結晶。

(A 2) 該特定主面A上を第一方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第一線分と、該特定主面A上を該第一方向と垂直な第二方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第二線分を引くことができ、ファセット成長領域密度が 5cm^{-2} 未満である20mm×20mmの正方形領域が特定主面A中に少なくともひとつ見いだされる

[B 3] (000-1) 結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面1、および反対側の主表面である(0001) 結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面2を有し、該主表面1が、下記の条件(A 3) を満たす特定主面Aである、窒化ガリウム結晶。

(A 3) 該特定主面A上を第一方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第一線分と、該特定主面A上を該第一方向と垂直な第二方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第二線分を引くことができ、特定主面Aの面積に対するファセット成長領域の面積の総和の比率(ファセット成長領域面積の総和/特定主面Aの面積)が10%以下である

[B 4] 前記主表面1が、さらに下記の条件(B 1) を満たす特定主面A

である、[1]～[3]のいずれか1つに記載の窒化ガリウム結晶。

(B1) 前記第一線分上において、各 ω スキャンの際のX線入射面を当該第一線分と平行にして(002)反射のXRCを5mm間隔で測定したとき、全測定点間でのXRCのFWHMの最大値が40arcsec未満である

[B5] 前記主表面1が、さらに下記の条件(B2)を充たす特定主面Aである、[1]～[4]のいずれか1つに記載の窒化ガリウム結晶。

(B2) 前記第一線分上において、各 ω スキャンの際のX線入射面を当該第一線分と平行にして(002)反射のXRCを5mm間隔で測定したとき、全測定点間でのXRCのピーク角度の最大値と最小値との差が0.2°未満である

[B6] 結晶中にハロゲン元素を含む、[B1]～[B5]のいずれか1つに記載の窒化ガリウム結晶。

[B7] 実質的に含有するハロゲン元素がフッ素のみである、[B6]に記載の窒化ガリウム結晶。

[B8] 転位密度が $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 未満である、[B1]～[B7]のいずれか1つに記載の窒化ガリウム結晶。

[B9] 水素濃度が $2 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である、[B1]～[B8]のいずれか1つに記載の窒化ガリウム結晶。

[B10] 酸素濃度が $2 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である、[B1]～[B9]のいずれか1つに記載の窒化ガリウム結晶。

[0085] [B11] (000-1)結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面1、および反対側の主表面である(0001)結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面2を有し、c軸方向厚みが1mm以上であり、主面積1と主面積2の面積比(主面積1/主面積2)が0.5以上1以下である、窒化ガリウム結晶。

[B12] (000-1)結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面1、および反対側の主表面である(0001)結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面2を有し、c軸方向厚みが1mm以上であり

、(10-1-1)面と(10-1-2)面の面積比が以下の関係式(C)を充たす、窒化ガリウム結晶。

(10-1-2)面の面積 / {(10-1-1)面の面積 + (10-1-2)面の面積} < 0.5 . . . (C)

[B13] [B1] ~ [B12]のいずれか1つに記載の窒化ガリウム結晶をスライスして得られる、窒化ガリウム基板。

[B14] 液相成長法により得られた窒素極性表面を有するGaNシードを準備するシード準備工程と；フッ素を含有する鋳化剤を含む反応容器内の圧力を200MPa以下とし、結晶成長領域の温度を600℃以上として、該GaNシードの該窒素極性表面上にGaN結晶をアモノサーマル法により成長させる結晶成長工程と；を含む窒化ガリウム結晶の製造方法。

[B15] 前記GaNシードの窒素極性表面の面積が30cm²以上である、[B14]に記載の窒化ガリウム結晶の製造方法。

産業上の利用可能性

[0086] 本開示によれば、特定欠陥の抑制された高品質のGaN結晶を製造することができる。本開示の製造方法により効率よく製造されるGaN結晶は、周期表第13族元素の窒化物系半導体からなる青色発光ダイオード(LED)や青色半導体レーザ(LD)用だけでなく、電力用半導体素子(パワーデバイス)や高周波パワーデバイス用のGaN基板などの幅広い用途に応用することができる。このため、本開示の産業上の利用可能性は極めて高い。

符号の説明

[0087] 1 上部(原料溶解領域)
 2 下部(結晶成長領域)
 3 オートクレーブ
 4 原料
 5 バッフル板
 6 種結晶(GaNシード)
 7 Agライニング

8 バルブ

9 圧力計

請求の範囲

[請求項1]

Fを含み、

F以外のハロゲン元素の含有量の合計がFの含有量の $1/100$ 以下であり、

(000-1)結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面1を有し、該主表面1が、下記の条件(A1)～(A3)の少なくともいずれか1つを充たす特定主面Aである、窒化ガリウム結晶。

(A1)該特定主面A上を第一方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第一線分と、該特定主面A上を該第一方向と垂直な第二方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第二線分を引くことができ、特定主面A上の任意の $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ の正方形領域におけるファセット成長領域密度が 500cm^{-2} を超えない

(A2)該特定主面A上を第一方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第一線分と、該特定主面A上を該第一方向と垂直な第二方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第二線分を引くことができ、ファセット成長領域密度が 5cm^{-2} 未満である $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ の正方形領域が特定主面A中に少なくとも1つ見いだされる

(A3)該特定主面A上を第一方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第一線分と、該特定主面A上を該第一方向と垂直な第二方向に延びる長さ40mmの仮想的な線分である第二線分を引くことができ、特定主面Aの面積に対するファセット成長領域の面積の総和の比率(ファセット成長領域面積の総和/特定主面Aの面積)が40%以下である

[請求項2]

反対側の主表面である(0001)結晶面からの傾斜が0度以上10度以下であり、前記条件(A1)において、特定主面A上の任意の $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ の正方形領域におけるファセット成長領域密度が 100cm^{-2} を超えない主表面2を有し、前記条件(A3)において、特定主面Aの面積に対するファセット成長領域の面積の総和の前

記比率が10%以下である、請求項1に記載の窒化ガリウム結晶。

[請求項3] フッ素を $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以上、 $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下の濃度で含有する請求項1に記載の窒化ガリウム結晶。

[請求項4] 前記主表面1が前記条件(A1)と条件(A2)または条件(A3)とを同時に満たす特定主面Aを有するか、または、前記主表面1が前記条件(A1)、条件(A2)および条件(A3)を同時に満たす特定主面Aを有する請求項1に記載の窒化ガリウム結晶。

[請求項5] 前記主表面1が前記条件(A2)と条件(A3)とを同時に満たす特定主面Aを有する請求項1に記載の窒化ガリウム結晶。

[請求項6] 前記主表面1が、さらに下記の条件(B1)を満たす特定主面Aである、請求項1に記載の窒化ガリウム結晶。

(B1) 前記第一線分上において、各 ω スキャンの際のX線入射面を当該第一線分と平行にして002反射のXRCを5mm間隔で測定したとき、全測定点間でのXRCのFWHMの最大値が 40 arcsec 未満である

[請求項7] 前記主表面1が、さらに下記の条件(B2)を満たす特定主面Aである、請求項1に記載の窒化ガリウム結晶。

(B2) 前記第一線分上において、各 ω スキャンの際のX線入射面を当該第一線分と平行にして002反射のXRCを5mm間隔で測定したとき、全測定点間でのXRCのピーク角度の最大値と最小値との差が 0.2° 未満である

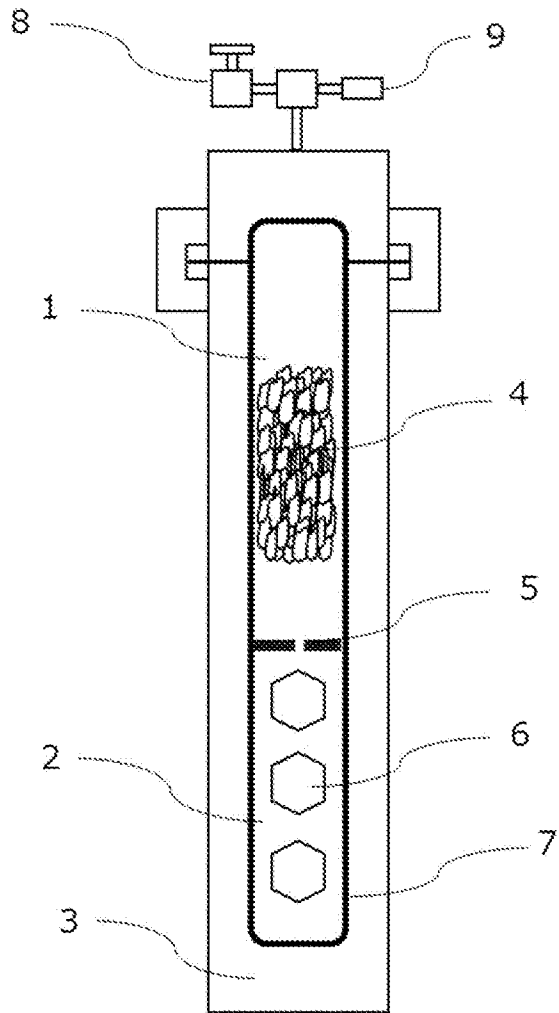
[請求項8] 転位密度が $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 未満である、請求項1に記載の窒化ガリウム結晶。

[請求項9] 水素濃度が $2 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である、請求項1に記載の窒化ガリウム結晶。

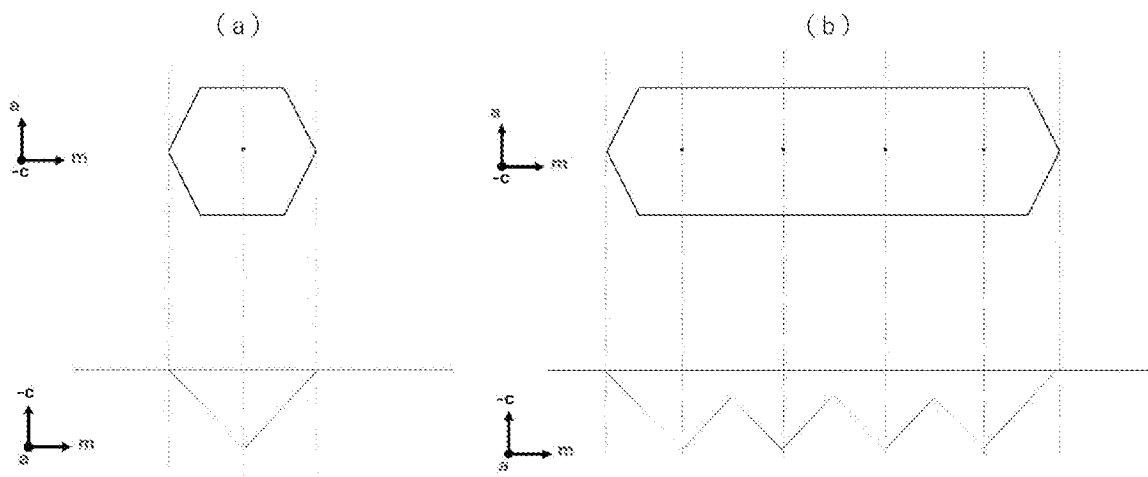
[請求項10] 酸素濃度が $2 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である、請求項1に記載の窒化ガリウム結晶。

- [請求項11] (000-1) 結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面1、および反対側の主表面である(0001) 結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面2を有し、c軸方向厚みが1mm以上であり、主面積1と主面積2の面積比(主面積1/主面積2)が0.5以上1以下である、窒化ガリウム結晶。
- [請求項12] (000-1) 結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面1、および反対側の主表面である(0001) 結晶面からの傾斜が0度以上10度以下である主表面2を有し、c軸方向厚みが1mm以上であり、(10-1-1)面と(10-1-2)面の面積比が以下の関係式(C)を充たす、窒化ガリウム結晶。
- $$(10-1-2) \text{ 面の面積} / \{ (10-1-1) \text{ 面の面積} + (10-1-2) \text{ 面の面積} \} < 0.5 \quad \dots (C)$$
- [請求項13] 請求項1～12のいずれか1項に記載の窒化ガリウム結晶をスライスして得られる、窒化ガリウム基板。
- [請求項14] 液相成長法により得られた窒素極性表面を有するGaNシードを準備するシード準備工程と；フッ素を含有する鉍化剤を含む反応容器内の圧力を200MPa以下とし、結晶成長領域の温度を600℃以上として、該GaNシードの該窒素極性表面上にGaN結晶をアモノサーマル法により成長させる結晶成長工程と；を含む窒化ガリウム結晶の製造方法。
- [請求項15] 前記GaNシードの窒素極性表面の面積が30cm²以上である、請求項14に記載の窒化ガリウム結晶の製造方法。

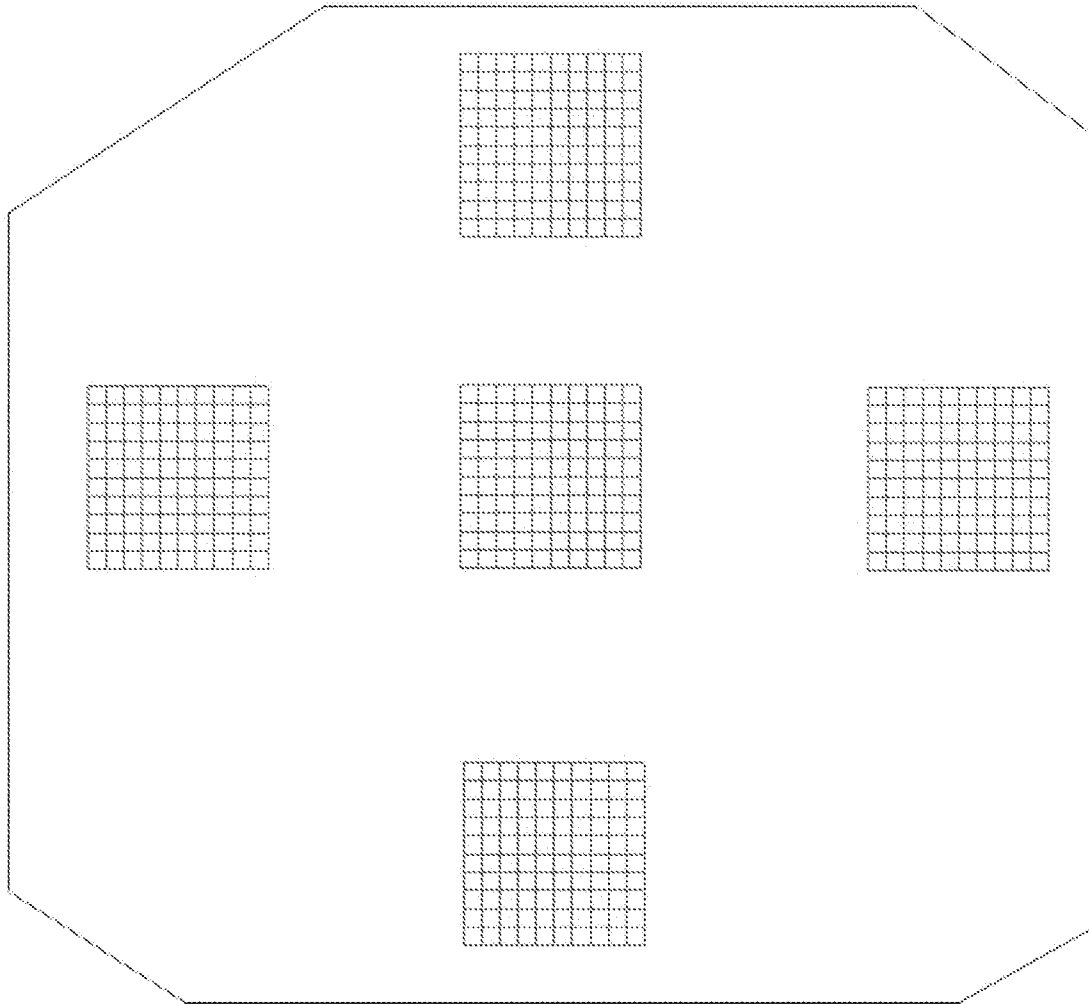
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/031744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C30B 29/38</i> (2006.01)i; <i>C30B 7/10</i> (2006.01)i FI: C30B29/38 D; C30B7/10 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; C30B7/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)		
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 2013-56398 A (SUMITOMO ELECTRIC IND., LTD.) 28 March 2013 (2013-03-28) paragraph [0041]	11 1-10, 12-15
X A	JP 2013-38116 A (SUMITOMO ELECTRIC IND., LTD.) 21 February 2013 (2013-02-21) paragraph [0034]	11 1-10, 12-15
A	JP 2015-178438 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 08 October 2015 (2015-10-08) entire text	1-15
A	WO 2015/107813 A1 (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 23 July 2015 (2015-07-23) entire text	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 13 September 2022		Date of mailing of the international search report 04 October 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/031744

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2013-56398	A	28 March 2013	US 2013/0061841 paragraph [0049]	A1
				WO 2013/035373	A1
				TW 201312645	A
JP	2013-38116	A	21 February 2013	US 2013/0032013 paragraph [0044]	A1
				WO 2013/018534	A1
				TW 201311417	A
JP	2015-178438	A	08 October 2015	US 2016/0233306 entire text	A1
				WO 2015/020161	A1
				EP 3031958	A1
				TW 201512472	A
				KR 10-2016-0040566	A
				CN 105917035	A
WO	2015/107813	A1	23 July 2015	US 2016/0319460 entire text	A1
				EP 3031958	A1
				CN 105917035	A
				TW 201512472	A
				KR 10-2016-0040566	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C30B 29/38(2006.01)i; C30B 7/10(2006.01)i FI: C30B29/38 D; C30B7/10		
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）） C30B29/38; C30B7/10 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 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022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） JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamII)		
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 2013-56398 A (住友電気工業株式会社) 28.03.2013 (2013 - 03 - 28) [0041]	11 1-10,12-15
X A	JP 2013-38116 A (住友電気工業株式会社) 21.02.2013 (2013 - 02 - 21) [0034]	11 1-10,12-15
A	JP 2015-178438 A (三菱化学株式会社) 08.10.2015 (2015 - 10 - 08) 全文	1-15
A	WO 2015/107813 A1 (三菱化学株式会社) 23.07.2015 (2015 - 07 - 23) 全文	1-15
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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	13.09.2022	国際調査報告の発送日 04.10.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 末松 佳記 4G 3443 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/031744

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2013-56398	A	28.03.2013	US	2013/0061841	A1	
				[0049]			
				WO	2013/035373	A1	
				TW	201312645	A	
JP	2013-38116	A	21.02.2013	US	2013/0032013	A1	
				[0044]			
				WO	2013/018534	A1	
				TW	201311417	A	
JP	2015-178438	A	08.10.2015	US	2016/0233306	A1	
				全文			
				WO	2015/020161	A1	
				EP	3031958	A1	
				TW	201512472	A	
				KR	10-2016-0040566	A	
				CN	105917035	A	
WO	2015/107813	A1	23.07.2015	US	2016/0319460	A1	
				全文			
				EP	3031958	A1	
				CN	105917035	A	
				TW	201512472	A	
				KR	10-2016-0040566	A	