(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5589997号
(P5589997)

(45)発行日　平成26年9月17日(2014.9.17)　(24)登録日　平成26年8月8日(2014.8.8)

(51)Int.Cl.　　F I
C30B 29/38 (2006.01)　　C30B 29/38　D
C30B 19/06 (2006.01)　　C30B 19/06　Z

請求項の数 5　(全 48 頁)

(21)出願番号　特願2011-198636(P2011-198636)
(22)出願日　平成23年9月12日(2011.9.12)
(62)分割の表示　特願2006-154427(P2006-154427)の分割
原出願日　平成18年6月2日(2006.6.2)
(65)公開番号　特開2012-20931(P2012-20931A)
(43)公開日　平成24年2月2日(2012.2.2)
審査請求日　平成23年9月12日(2011.9.12)

(73)特許権者　000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込１丁目３番６号
(74)代理人　100089118
弁理士　酒井　宏明
(72)発明者　皿山　正二
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内
(72)発明者　岩田　浩和
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内
(72)発明者　布施　晃広
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】結晶製造装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
アルカリ金属とＩＩＩ族金属とを含む混合融液を保持する坩堝と、
前記混合融液に接する容器空間へ窒素原料ガスを供給するガス供給装置と、
前記ガス供給装置と前記容器空間とを繋ぐ領域に保持された第１のアルカリ金属融液と、
前記ガス供給装置と前記容器空間とを繋ぐ領域とは異なる、前記容器空間に連通する領域に保持された第２のアルカリ金属融液と、
前記第１のアルカリ金属融液の温度および／または前記第２のアルカリ金属融液の温度を制御する制御手段と、
前記坩堝を結晶成長温度に加熱する加熱装置とを備え、
前記制御手段は、前記第１のアルカリ金属融液の温度を凝縮温度に、前記第２のアルカリ金属融液の温度を蒸発抑制温度に設定し、
前記蒸発抑制温度は、アルカリ金属の蒸気圧が前記混合融液におけるアルカリ金属の蒸気圧に略一致する温度であり、
前記凝縮温度は、アルカリ金属蒸気が凝縮し融液として溜まる温度であることを特徴とする結晶製造装置。
【請求項２】
前記坩堝を内部に含み、前記第２のアルカリ金属融液を溜める融液溜め部を有する反応容器と、

一方端が前記反応容器に連結され、他方端が前記ガス供給装置に連結されたガス導入管とをさらに備え、
前記制御手段は、
前記融液溜め部を加熱／冷却する第１の加熱／冷却器と、
前記ガス導入管のうち、前記第１のアルカリ金属融液が凝縮する融液凝縮部を加熱／冷却する第２の加熱／冷却器と、
前記融液溜め部および前記融液凝縮部の温度を所定の温度に設定するように前記第１および第２の加熱／冷却器を制御する制御装置とを含む、請求項１に記載の結晶製造装置。
【請求項３】
前記坩堝を内部に含む反応容器と、
前記第２のアルカリ金属融液を保持する融液保持容器と、
一方端が前記反応容器に連結され、他方端が前記融液保持容器に連結された配管と、
一方端が前記反応容器に連結され、他方端が前記ガス供給装置に連結されたガス導入管とをさらに備え、
前記制御手段は、
前記融液保持容器を加熱／冷却する第１の加熱／冷却器と、
前記ガス導入管のうち、前記第１のアルカリ金属融液が凝縮する融液凝縮部を加熱／冷却する第２の加熱／冷却器と、
前記融液保持容器および前記融液凝縮部の温度を所定の温度に設定するように前記第１および第２の加熱／冷却器を制御する制御装置とを含む、請求項１に記載の結晶製造装置。
【請求項４】
前記制御装置は、さらに、ＩＩＩ族窒化物結晶の製造終了に応じて、前記第１および第２のアルカリ金属融液を冷却するように前記第１および第２の加熱／冷却器を制御する、請求項２または３に記載の結晶製造装置。
【請求項５】
前記制御装置は、さらに、ＩＩＩ族窒化物結晶の製造終了に応じて、前記融液凝縮部の温度を蒸発促進温度に設定するように前記第１の加熱／冷却器を制御し、前記融液溜め部または前記融液保持容器の温度を前記凝縮温度に設定するように前記第２の加熱／冷却器を制御し、
前記蒸発促進温度は、前記融液凝縮部に溜まったアルカリ金属融液が気相輸送によって他の部分へ移動する温度である、請求項２または３に記載の結晶製造装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
この発明は、ＩＩＩ族窒化物結晶を製造する結晶製造装置およびＩＩＩ族窒化物結晶の製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
現在、紫外、紫～青～緑色光源として用いられているＩｎＧａＡｌＮ（ＩＩＩ族窒化物半導体）系デバイスは、その殆どがサファイアおよびシリコンカーバイド（ＳｉＣ）を基板とし、その基板上にＭＯＣＶＤ法（有機金属化学気相成長法）およびＭＢＥ法（分子線結晶成長法）等を用いて作製されている。
【０００３】
このように、サファイアおよびシリコンカーバイドを基板として用いた場合、熱膨張係数および格子定数が基板とＩＩＩ族窒化物半導体とでそれぞれ大きく異なっているため、ＩＩＩ族窒化物半導体内に多くの結晶欠陥が含まれることとなる。この結晶欠陥は、デバイス特性を低下させ、たとえば、発光デバイスにおいては、寿命が短い、動作電力が大きい、等の欠点に直接関係する。
【０００４】

また、サファイア基板は、絶縁体であるため、従来の発光デバイスのように基板側から電極を取り出すことが不可能であった。これにより、ＩＩＩ族窒化物半導体側から電極を取り出すことが必要となる。その結果、デバイスの面積が大きくなり、高コスト化を招くという不都合があった。そして、デバイスの面積が大きくなると、サファイア基板とＩＩＩ族窒化物半導体という異種材料の組み合わせに伴う基板の反りという新たな問題が発生する。

【０００５】

さらに、サファイア基板上に作製されたＩＩＩ族窒化物半導体デバイスは、劈開によるチップ分離が困難であり、レーザダイオード（ＬＤ）において必要とされる共振器端面を得ることは、容易ではない。このため、現在は、ドライエッチング、またはサファイア基板を厚さ１００μｍ以下まで研磨した後に劈開に近い形に分離し、共振器端面の形成を行なっている。したがって、従来のＬＤのように、共振器端面の形成とチップ分離とを単一工程で行なうことが困難であり、工程の複雑化によるコスト高を招いていた。

【０００６】

これらの問題を解決するため、サファイア基板上にＩＩＩ族窒化物半導体を選択的に横方向に成長させるなどの工夫をし、結晶欠陥を低減させることが提案された。これにより、結晶欠陥を低減させることが可能となったが、サファイア基板の絶縁性および上述した劈開の困難性に関する問題は、依然として残っている。

【０００７】

こうした問題を解決するためには、基板上に結晶成長する材料と同一である窒化ガリウム（ＧａＮ）基板が最適である。そのため、気相成長および融液成長等により、バルクＧａＮを結晶成長させる方法が、各種、提案されている。しかし、未だ高品質かつ実用的な大きさを有するＧａＮ基板は、実現されていない。

【０００８】

ＧａＮ基板を実現する１つの方法として、ナトリウム（Ｎａ）をフラックスとして用いたＧａＮ結晶成長方法が提案されている（特許文献１）。この方法は、アジ化ナトリウム（NaN_3）と金属Ｇａとを原料として、ステンレス製の反応容器（容器内寸法：内径＝７．５ｍｍ、長さ＝１００ｍｍ）にNaN_3および金属Ｇａを窒素雰囲気中で封入し、その反応容器を６００～８００℃の温度で２４～１００時間保持することにより、ＧａＮ結晶が成長するものである。

【０００９】

この方法は、６００～８００℃と比較的低温での結晶成長が可能であり、容器内圧力も高々１００ｋｇ／ｃｍ^{2}程度と比較的低く、実用的な成長条件であることが特徴である。

【００１０】

そして、最近では、アルカリ金属とＩＩＩ族金属との混合融液と、窒素を含むＶ族原料とを反応させることにより、高品質なＩＩＩ族窒化物結晶が実現されている（特許文献２）。

【００１１】

また、金属Ｎａと金属Ｇａとを含む混合融液を坩堝に入れ、その坩堝を反応容器内に設置し、さらに、反応容器内の坩堝の外に金属Ｎａ融液を保持し、金属Ｎａの蒸気圧を高めてＧａＮ結晶を結晶成長させる方法も知られている（特許文献３）。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

しかし、ＧａＮ結晶を結晶成長する従来の結晶製造装置においては、ＧａＮ結晶の結晶成長中、混合融液中の金属Ｎａと金属Ｇａとの混合比を略一定に保持することが困難であるという問題がある。即ち、金属Ｎａは、蒸気圧が高く、混合融液からその外部に拡散したり、逆に外部から混合融液に拡散してくる場合がある。更に、金属Ｇａは、結晶成長の進行に伴い、混合融液中から消費される。その結果、混合融液中の金属Ｎａと金属Ｇａとの混合比の変動を抑制することが困難となる。

【００１３】
そこで、この発明は、かかる問題を解決するためになされたものであり、その目的は、アルカリ金属とＩＩＩ族金属との混合比の変動を抑制してＩＩＩ族窒化物結晶を製造する結晶製造装置を提供することである。
【００１４】
また、この発明の別の目的は、アルカリ金属とＩＩＩ族金属との混合比の変動を抑制してＩＩＩ族窒化物結晶を製造する製造方法を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【００１５】
この発明によれば、結晶製造装置は、坩堝と、ガス供給装置と、第２のアルカリ金属融液と、制御手段と、加熱装置とを備える。坩堝は、アルカリ金属とＩＩＩ族金属とを含む混合融液を保持する。ガス供給装置は、混合融液に接する容器空間へ第１のアルカリ金属融液を介して窒素原料ガスを供給する。第２のアルカリ金属融液は、容器空間に連通する領域に保持される。制御手段は、混合融液からのアルカリ金属の蒸発を抑制するように第１のアルカリ金属融液の温度および／または第２のアルカリ金属融液の温度を制御する。加熱装置は、坩堝を結晶成長温度に加熱する。
【００１６】
好ましくは、結晶製造装置は、反応容器と、ガス導入管とをさらに備える。反応容器は、堝を内部に含み、第２のアルカリ金属融液を溜める融液溜め部を有する。ガス導入管は、一方端が反応容器に連結され、他方端がガス供給装置に連結される。制御手段は、第１および第２の加熱／冷却器と、制御装置とを含む。第１の加熱／冷却器は、融液溜め部を加熱／冷却する。第２の加熱／冷却器は、ガス導入管のうち、第１のアルカリ金属融液が凝縮する融液凝縮部を加熱／冷却する。制御装置は、融液溜め部および融液凝縮部の少なくとも一方の温度を蒸発抑制温度に設定するように第１および第２の加熱／冷却器の少なくとも一方を制御する。そして、蒸発抑制温度は、第１および第２のアルカリ金属融液の少なくとも一方から蒸発するアルカリ金属の蒸気圧が混合融液から蒸発するアルカリ金属の蒸気圧に略一致する温度である。
【００１７】
好ましくは、結晶製造装置は、反応容器と、融液保持容器と、配管と、ガス導入管とをさらに備える。反応容器は、坩堝を内部に含む。融液保持容器は、第２のアルカリ金属融液を保持する。配管は、一方端が反応容器に連結され、他方端が融液保持容器に連結される。ガス導入管は、一方端が反応容器に連結され、他方端がガス供給装置に連結される。制御手段は、第１および第２の加熱／冷却器と、制御装置とを含む。第１の加熱／冷却器は、融液保持容器を加熱／冷却する。第２の加熱／冷却器は、ガス導入管のうち、第１のアルカリ金属融液が凝縮する融液凝縮部を加熱／冷却する。制御装置は、融液保持容器および融液凝縮部の少なくとも一方の温度を蒸発抑制温度に設定するように第１および第２の加熱／冷却器の少なくとも一方を制御する。そして、蒸発抑制温度は、第１および第２のアルカリ金属融液の少なくとも一方から蒸発するアルカリ金属の蒸気圧が混合融液から蒸発するアルカリ金属の蒸気圧に略一致する温度である。
【００１８】
好ましくは、制御装置は、第１および第２のアルカリ金属融液の温度を、所定の期間、蒸発抑制温度に設定するように第１および第２の加熱／冷却器を制御する。
【００１９】
好ましくは、制御装置は、さらに、ＩＩＩ族窒化物結晶の製造終了に応じて、第１および第２のアルカリ金属融液を冷却するように第１および第２の加熱／冷却器を制御する。
【００２０】
好ましくは、制御装置は、第１のアルカリ金属融液の温度を、所定の期間、凝縮温度に設定するように第１の加熱／冷却器を制御し、第２のアルカリ金属融液の温度を、所定の期間、蒸発抑制温度に設定するように第２の加熱／冷却器を制御する。凝縮温度は、アルカリ金属蒸気が金属融液として融液凝縮部に溜まる温度である。

【００２１】
好ましくは、制御装置は、さらに、ＩＩＩ族窒化物結晶の製造終了に応じて、融液凝縮部の温度を蒸発促進温度に設定するように第１の加熱／冷却器を制御し、融液溜め部または融液保持容器の温度を凝縮温度に設定するように第２の加熱／冷却器を制御する。蒸発促進温度は、融液凝縮部に溜まったアルカリ金属融液が気相輸送によって他の部分へ移動する温度である。
【００２２】
好ましくは、結晶製造装置は、反応容器と、ガス導入管とをさらに備える。反応容器は、坩堝を内部に含む。ガス導入管は、一方端が反応容器に連結され、他方端がガス供給装置に連結される。そして、第２のアルカリ金属融液は、第１のアルカリ金属融液とともにガス導入管内に保持される。制御手段は、加熱／冷却器と、制御装置とを含む。加熱／冷却器は、ガス導入管のうち、第１および第２のアルカリ金属融液を溜める融液溜め部を加熱／冷却する。制御装置は、融液溜め部の温度を蒸発抑制温度に設定するように加熱／冷却器を制御する。蒸発抑制温度は、第１および第２のアルカリ金属融液から蒸発するアルカリ金属の蒸気圧が混合融液から蒸発するアルカリ金属の蒸気圧に略一致する温度である。
【００２３】
好ましくは、反応容器は、アルカリ金属蒸気を凝縮する融液凝縮部を含む。制御手段は、もう１つの加熱／冷却器をさらに含む。もう１つの加熱／冷却器は、融液凝縮部を加熱／冷却する。そして、制御装置は、さらに、ＩＩＩ族窒化物結晶の製造中、融液凝縮部の温度を蒸気維持温度に設定するようにもう１つの加熱／冷却器を制御するとともに、ＩＩＩ族窒化物結晶の製造終了に応じて、融液溜め部を蒸発促進温度に設定するように加熱／冷却器を制御し、かつ、融液凝縮部を凝縮温度に設定するようにもう１つの加熱／冷却器を制御する。蒸気維持温度は、アルカリ金属をアルカリ金属蒸気として維持する温度である。蒸発促進温度は、融液溜め部に溜まったアルカリ金属融液が気相輸送によって他の部分へ移動する温度である。凝縮温度は、アルカリ金属蒸気が金属融液として融液凝縮部に溜まる温度である。
【００２４】
好ましくは、結晶製造装置は、保持手段をさらに備える。保持手段は、混合融液と容器空間との界面に接するように、または混合融液中に浸漬されるように種結晶を保持する。ガス供給装置は、容器空間の圧力を種結晶からＩＩＩ族窒化物結晶が結晶成長する圧力に設定するように窒素原料ガスを容器空間へ供給する。加熱装置は、坩堝の温度を種結晶からＩＩＩ族窒化物結晶が結晶成長する温度に設定するように坩堝を加熱する。
【００２５】
好ましくは、ガス供給装置は、容器空間の圧力を混合融液と坩堝との界面から多核発生が生じる圧力に設定するように窒素原料ガスを容器空間へ供給する。加熱装置は、坩堝の温度を混合融液と坩堝との界面から多核発生が生じる温度に設定するように坩堝を加熱する。
【００２６】
また、この発明によれば、製造方法は、結晶製造装置を用いてＩＩＩ族窒化物結晶を製造する製造方法である。結晶製造装置は、坩堝と、ガス供給装置と、第２のアルカリ金属融液と、制御手段と、加熱装置とを備える。坩堝は、アルカリ金属とＩＩＩ族金属とを含む混合融液を保持する。ガス供給装置は、混合融液に接する容器空間へ第１のアルカリ金属融液を介して窒素原料ガスを供給する。第２のアルカリ金属融液は、容器空間に連通する領域に保持される。制御手段は、第１のアルカリ金属融液の温度および／または第２のアルカリ金属融液の温度を制御する。加熱装置は、坩堝を結晶成長温度に加熱する。製造方法は、不活性ガスまたは窒素ガス雰囲気中でアルカリ金属およびＩＩＩ族金属が坩堝内に設定される第１の工程と、不活性ガスまたは窒素ガス雰囲気中でアルカリ金属が第１および第２の領域の少なくとも一方に設定される第２の工程と、ガス供給装置が容器空間に窒素原料ガスを供給する第３の工程と、加熱装置が坩堝を結晶成長温度に加熱する第４の

工程と、制御手段が混合融液からのアルカリ金属の蒸発を抑制するように第１および第２のアルカリ金属融液の少なくとも一方の温度を制御する第５の工程とを備える。そして、第１の領域は、窒素原料ガスが容器空間に供給される経路上の領域である。また、第２の領域は、容器空間に連通する領域である。

【００２７】

好ましくは、第５の工程において、制御手段は、第１および第２のアルカリ金属融液の少なくとも一方の温度を蒸発抑制温度に制御する。蒸発抑制温度は、第１および第２のアルカリ金属融液の少なくとも一方から蒸発するアルカリ金属の蒸気圧が混合融液から蒸発するアルカリ金属の蒸気圧に略一致する温度である。

【００２８】

好ましくは、第５の工程において、制御手段は、第１および第２のアルカリ金属融液の両方の温度を蒸発抑制温度に制御する。

【００２９】

好ましくは、製造方法は、所定の期間、加熱装置が坩堝の温度を結晶成長温度に保持し、かつ、制御手段が第１および第２のアルカリ金属融液の温度を蒸発抑制温度に制御する第６の工程をさらに備える。

【００３０】

好ましくは、製造方法は、所定の期間が経過すると、制御手段が第１および第２のアルカリ金属融液の温度を蒸発抑制温度よりも低い温度に制御する第７の工程をさらに備える。

【００３１】

好ましくは、第５の工程において、制御手段は、第１のアルカリ金属融液の温度を凝縮温度に制御し、第２のアルカリ金属の温度を蒸発抑制温度に制御する。凝縮温度は、アルカリ金属蒸気が金属融液として第１の領域に溜まる温度である。

【００３２】

好ましくは、製造方法は、所定の期間、加熱装置が坩堝の温度を結晶成長温度に加熱し、制御手段が第１のアルカリ金属融液の温度を凝縮温度に制御し、かつ、第２のアルカリ金属融液の温度を蒸発抑制温度に制御する第６の工程をさらに備える。

【００３３】

好ましくは、製造方法は、所定の期間が経過すると、制御手段が第１のアルカリ金属融液の温度を蒸発促進温度に制御し、第２のアルカリ金属融液を凝縮温度に制御する第７の工程をさらに備える。蒸発促進温度は、アルカリ金属融液が気相輸送によって他の部分へ移動する温度である。

【００３４】

好ましくは、第２のアルカリ金属融液は、第１の領域に第１のアルカリ金属融液とともに保持される。製造方法の第５の工程において、制御手段は、第１および第２のアルカリ金属融液の温度を蒸発抑制温度に制御する。蒸発抑制温度は、第１および第２のアルカリ金属融液から蒸発するアルカリ金属の蒸気圧が混合融液から蒸発するアルカリ金属の蒸気圧に略等しい温度である。

【００３５】

好ましくは、製造方法は、所定の期間、加熱装置が坩堝の温度を結晶成長温度に加熱し、かつ、制御手段が第１および第２のアルカリ金属融液の温度を蒸発抑制温度に制御する第６の工程をさらに備える。

【００３６】

好ましくは、製造方法は、混合融液と容器空間との界面に接するように、または混合融液中に浸漬されるように種結晶が保持される第６の工程をさらに備える。そして、第３の工程において、ガス供給装置は、容器空間の圧力を種結晶からＩＩＩ族窒化物結晶が結晶成長する種結晶成長圧力に設定するように窒素原料ガスを容器空間へ供給する。また、第４の工程において、加熱装置は、坩堝の温度を種結晶からＩＩＩ族窒化物結晶が結晶成長する種結晶成長温度に設定するように坩堝を加熱する。

【００３７】
好ましくは、第３の工程において、ガス供給装置は、容器空間の圧力を混合融液と坩堝との界面から多核発生が生じる核発生圧力に設定するように窒素原料ガスを容器空間へ供給する。また、第４の工程において、加熱装置は、坩堝の温度を混合融液と坩堝との界面から多核発生が生じる核発生温度に設定するように坩堝を加熱する。
【発明の効果】
【００３８】
この発明においては、第１および第２のアルカリ金属融液の少なくとも一方のアルカリ金属融液によってアルカリ金属とＩＩＩ族金属とを含む混合融液からのアルカリ金属の蒸気を抑制してＩＩＩ族窒化物結晶が結晶成長される。
【００３９】
したがって、この発明によれば、混合融液中のアルカリ金属とＩＩＩ族金属との混合比の変動を抑制してＩＩＩ族窒化物結晶を製造できる。
【００４０】
また、この発明によれば、アルカリ金属とＩＩＩ族金属とを含む混合融液から蒸発するアルカリ金属の蒸気圧と、第１および第２のアルカリ金属融液の少なくとも一方のアルカリ金属融液から蒸発するアルカリ金属の蒸気圧とを略同一にしてＩＩＩ族窒化物結晶が結晶成長される。この場合、ＩＩＩ族窒化物結晶の結晶成長中、混合融液からアルカリ金属融液へのアルカリ金属の移動と、アルカリ金属融液から混合融液へのアルカリ金属の移動とが平衡になる。
【００４１】
したがって、この発明によれば、混合融液中のアルカリ金属とＩＩＩ族金属との混合比の変動を抑制してＩＩＩ族窒化物結晶を製造できる。
【図面の簡単な説明】
【００４２】
【図１】この発明の実施の形態１による結晶製造装置の概略断面図である。
【図２】図１に示す支持装置、配管および熱電対の拡大図である。
【図３】図１に示す上下機構の構成を示す概略図である。
【図４】振動検出信号のタイミングチャートである。
【図５】図１に示す坩堝、反応容器、融液溜め部および融液凝縮部の温度のタイミングチャートである。
【図６】図５に示すタイミングｔ１，ｔ３間における坩堝、反応容器、融液溜め部および融液凝縮部内の状態変化を示す模式図である。
【図７】図５に示すタイミングｔ３における坩堝および反応容器内の状態を示す模式図である。
【図８】種結晶の温度と窒素ガスの流量との関係を示す図である。
【図９】ＧａＮ結晶を成長させる場合の窒素ガス圧と結晶成長温度との関係を示す図である。
【図１０】ＧａＮ結晶の製造方法を説明するための実施の形態１におけるフローチャートである。
【図１１】図５に示すタイミングｔ１，ｔ３間における坩堝、反応容器、融液溜め部および融液凝縮部内の状態変化を示す他の模式図である。
【図１２】ＧａＮ結晶の製造方法を説明するための実施の形態１における他のフローチャートである。
【図１３】図５に示すタイミングｔ１，ｔ３間における坩堝、反応容器、融液溜め部および融液凝縮部内の状態変化を示すさらに他の模式図である。
【図１４】ＧａＮ結晶の製造方法を説明するための実施の形態１におけるさらに他のフローチャートである。
【図１５】実施の形態１による結晶製造装置の他の概略断面図である。
【図１６】実施の形態２による結晶製造装置の概略断面図である。

【図１７】図１６に示す坩堝、反応容器、融液溜め部および融液凝縮部の温度のタイミングチャートである。
【図１８】図１７に示すタイミングｔ１，ｔ３間における坩堝、反応容器、融液溜め部および融液凝縮部内の状態変化を示す模式図である。
【図１９】ＧａＮ結晶の製造方法を説明するための実施の形態２におけるフローチャートである。
【図２０】図１７に示すタイミングｔ１，ｔ３間における坩堝、反応容器、融液溜め部および融液凝縮部内の状態変化を示す他の模式図である。
【図２１】ＧａＮ結晶の製造方法を説明するための実施の形態２における他のフローチャートである。
【図２２】実施の形態３による結晶製造装置の概略断面図である。
【図２３】ＧａＮ結晶の製造方法を説明するための実施の形態３における第１のフローチャートである。
【図２４】ＧａＮ結晶の製造方法を説明するための実施の形態３における第２のフローチャートである。
【図２５】ＧａＮ結晶の製造方法を説明するための実施の形態３における第３のフローチャートである。
【図２６】実施の形態３による結晶製造装置の他の概略断面図である。
【図２７】実施の形態４による結晶製造装置の概略断面図である。
【図２８】ＧａＮ結晶の製造方法を説明するための実施の形態４における第１のフローチャートである。
【図２９】ＧａＮ結晶の製造方法を説明するための実施の形態４における第２のフローチャートである。
【発明を実施するための形態】
【００４３】
本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。なお、図中同一または相当部分には同一符号を付してその説明は繰返さない。
【００４４】
［実施の形態１］
図１は、この発明の実施の形態１による結晶製造装置の概略断面図である。図１を参照して、この発明の実施の形態１による結晶製造装置１００は、坩堝１０と、反応容器２０と、ベローズ３０と、支持装置４０と、加熱装置５０，６０と、温度センサー５１，６１，７１，８１と、加熱／冷却器７０，８０と、ガス供給管９０，２００と、バルブ１１０，１５０と、圧力調整器１２０と、ガスボンベ１３０，２２０と、排気管１４０と、真空ポンプ１６０と、圧力センサー１７０と、配管１８０と、熱電対１９０と、流量計２１０と、振動印加装置２３０と、上下機構２４０と、振動検出装置２５０と、温度制御装置２６０と、アルカリ金属融液２８０，２９０とを備える。
【００４５】
坩堝１０は、略円柱形状を有し、ボロンナイトライド（ＢＮ）またはＳＵＳ３１６Ｌからなる。反応容器２０は、坩堝１０と所定の間隔を隔てて坩堝１０の周囲に配置される。すなわち、反応容器２０は、坩堝１０を内部に含む。そして、反応容器２０は、本体部２１と、蓋部２２と、融液溜め部２３とからなる。本体部２１、蓋部２２および融液溜め部２３の各々は、ＳＵＳ３１６Ｌからなり、本体部２１と蓋部２２との間は、メタルオーリングによってシールされる。また、融液溜め部２３は、本体部２１の底面に設けられる。
【００４６】
ベローズ３０は、重力方向ＤＲ１において、坩堝１０の上側で反応容器２０に連結される。支持装置４０は、中空の筒形状からなり、一部がベローズ３０を介して反応容器２０内の空間２４内へ挿入される。
【００４７】
加熱装置５０は、反応容器２０の外周面２０Ａを囲むように配置される。加熱装置６０

は、反応容器２０の底面２０Ｂに対向して配置される。温度センサー５１，６１は、それぞれ、加熱装置５０，６０に近接して配置される。

【００４８】

加熱／冷却器７０は、融液溜め部２３の周囲を囲むように配置され、加熱／冷却器８０は、ガス供給管９０のうち、融液凝縮部９０Ａの周囲を囲むように配置される。温度センサー７１，８１は、それぞれ、加熱／冷却器７０，８０に近接して配置される。

【００４９】

ガス供給管９０は、ガス導入管９１，９２からなる。ガス供給管９１は、融液凝縮部９０Ａを有し、一方端がベローズ３０に連結され、他方端がバルブ１１０に連結される。ガス供給管９２は、一方端がバルブ１１０に連結され、他方端が圧力調整器１２０を介してガスボンベ１３０に連結される。バルブ１１０は、ガス供給管９０に装着され、ガス供給管９１とガス供給管９２とを連結する。

【００５０】

圧力調整器１２０は、ガスボンベ１３０の近傍でガス供給管９０（ガス供給管９２）に装着される。ガスボンベ１３０は、ガス供給管９０（ガス供給管９２）に連結される。

【００５１】

排気管１４０は、一方端がバルブ１５０を介して反応容器２０に連結され、他方端が真空ポンプ１６０に連結される。バルブ１５０は、反応容器２０の近傍で排気管１４０に装着される。真空ポンプ１６０は、排気管１４０の他方端に連結される。

【００５２】

圧力センサー１７０は、反応容器２０に取り付けられる。配管１８０および熱電対１９０は、支持装置４０の内部に挿入される。ガス供給管２００は、一方端が配管１８０に連結され、他方端が流量計２１０を介してガスボンベ２２０に連結される。流量計２１０は、ガスボンベ２２０の近傍でガス供給管２００に装着される。ガスボンベ２２０は、ガス供給管２００の他方端に連結される。上下機構２４０は、ベローズ３０の上側において支持装置４０に取り付けられる。

【００５３】

アルカリ金属融液２８０は、金属ナトリウム（金属Ｎａ）融液からなり、融液溜め部２３に保持される。アルカリ金属融液２９０は、金属Ｎａ融液からなり、ガス供給管９０の融液凝縮部９０Ａに保持される。

【００５４】

坩堝１０は、金属Ｎａと、金属ガリウム（金属Ｇａ）とを含む混合融液２７０を保持する。反応容器２０は、坩堝１０の周囲を覆う。融液溜め部２３は、アルカリ金属融液２８０を溜める。ベローズ３０は、支持装置４０を保持するとともに、反応容器２０の内部と外部とを遮断する。また、ベローズ３０は、支持装置４０の重力方向ＤＲ１への移動に伴って重力方向ＤＲ１に伸縮する。支持装置４０は、反応容器２０内に挿入された一方端にＧａＮ結晶からなる種結晶５を支持する。

【００５５】

加熱装置５０は、ヒーターと、電流源とからなる。そして、加熱装置５０は、温度制御装置２６０からの制御信号ＣＴＬ１に応じて電流源によってヒーターに電流を流し、反応容器２０の外周面２０Ａから坩堝１０および反応容器２０を結晶成長温度に加熱する。温度センサー５１は、加熱装置５０のヒーターの温度Ｔ１を検出し、その検出した温度Ｔ１を温度制御装置２６０へ出力する。

【００５６】

加熱装置６０も、ヒーターと、電流源とからなる。そして、加熱装置６０は、温度制御装置２６０からの制御信号ＣＴＬ２に応じて電流源によってヒーターに電流を流し、反応容器２０の底面２０Ｂから坩堝１０および反応容器２０を結晶成長温度に加熱する。温度センサー６１は、加熱装置６０のヒーターの温度Ｔ２を検出し、その検出した温度Ｔ２を温度制御装置２６０へ出力する。

【００５７】

加熱／冷却器７０は、加熱部と冷却部とからなる。加熱部は、ヒーターと、電流源とからなり、電流源によってヒーターに電流を流すことによって融液溜め部２３を加熱する。また、冷却部は、融液溜め部２３に冷風を吹きつけることによって融液溜め部２３を冷却する。加熱／冷却器７０は、温度制御装置２６０からの制御信号ＣＴＬ３に応じて、融液溜め部２３の温度を蒸発抑制温度に加熱し、または融液溜め部２３の温度を凝縮温度に冷却する。ここで、蒸発抑制温度は、混合融液２７０から蒸発するアルカリ金属（金属Ｎａ）の蒸気圧P_{Na-Ga}がアルカリ金属融液２８０から蒸発するアルカリ金属（金属Ｎａ）の蒸気圧P_{Na}に略一致する温度である。また、凝縮温度は、アルカリ金属蒸気（金属Ｎａ蒸気）が金属融液として溜まる温度である。

【００５８】

温度センサー７１は、加熱／冷却器７０の加熱部または冷却部の温度Ｔ３を検出し、その検出した温度Ｔ３を温度制御装置２６０へ出力する。

【００５９】

加熱／冷却器８０は、加熱／冷却器７０と同じ構造からなる。そして、加熱／冷却器８０は、温度制御装置２６０からの制御信号ＣＴＬ４に応じて、融液凝縮部９０Ａの温度を凝縮温度に設定し、または融液凝縮部９０Ａの温度を蒸発促進温度に加熱する。ここで、蒸発促進温度は、アルカリ金属が気相輸送によって他の部分へ移動する温度である。

【００６０】

温度センサー８１は、加熱／冷却器８０の加熱部または冷却部の温度Ｔ４を検出し、その検出した温度Ｔ４を温度制御装置２６０へ出力する。

【００６１】

ガス供給管９０は、ガスボンベ１３０から圧力調整器１２０を介して供給された窒素ガスをアルカリ金属融液２９０を介して反応容器２０内へ供給する。バルブ１１０は、ガス供給管９０内の窒素ガスを反応容器２０内へ供給し、または窒素ガスの反応容器２０内への供給を停止する。また、バルブ１１０は、ガス供給管９０をガス供給管９１，９２に分離し、またはガス供給管９１，９２を連結する。圧力調整器１２０は、ガスボンベ１３０からの窒素ガスを所定の圧力にしてガス供給管９０に供給する。

【００６２】

ガスボンベ１３０は、窒素ガスを保持する。排気管１４０は、反応容器２０内の気体を真空ポンプ１６０へ通過させる。バルブ１５０は、反応容器２０内と排気管１４０とを空間的に繋げ、または反応容器２０内と排気管１４０とを空間的に遮断する。真空ポンプ１６０は、排気管１４０およびバルブ１５０を介して反応容器２０内の真空引きを行なう。

【００６３】

圧力センサー１７０は、反応容器２０内の圧力を検出する。配管１８０は、ガス供給管２００から供給された窒素ガスを一方端から支持装置４０内へ放出して種結晶５を冷却する。熱電対１９０は、種結晶５の温度Ｔ５を検出し、その検出した温度Ｔ５を温度制御装置２６０へ出力する。なお、支持装置４０内に放出された窒素ガスは、支持装置４０の図示されていない開口部を介して結晶製造装置１００外へ放出される。

【００６４】

ガス供給管２００は、ガスボンベ２２０から流量計２１０を介して供給された窒素ガスを配管１８０へ供給する。流量計２１０は、温度制御装置２６０からの制御信号ＣＴＬ５に応じて、ガスボンベ２２０から供給された窒素ガスの流量を調整してガス供給管２００へ供給する。ガスボンベ２２０は、窒素ガスを保持する。

【００６５】

振動印加装置２３０は、たとえば、圧電素子からなり、所定の周波数を有する振動を支持装置４０に印加する。上下機構２４０は、振動検出装置２５０からの振動検出信号ＢＤＳに応じて、後述する方法によって、種結晶５が空間２４と混合融液２７０との気液界面２に接するように支持装置４０を上下する。

【００６６】

振動検出装置２５０は、たとえば、加速度ピックアップからなり、支持装置４０の振動

を検出するとともに、支持装置４０の振動を示す振動検出信号ＢＤＳを上下機構２４０へ出力する。

【００６７】

温度制御装置２６０は、温度Ｔ１～Ｔ５をそれぞれ温度センサー５１，６１，７１，８１および熱電対１９０から受け、その受けた温度Ｔ１～Ｔ５に基づいてそれぞれ制御信号ＣＴＬ１～ＣＴＬ５を生成する。より具体的には、温度制御装置２６０は、温度センサー５１からの温度Ｔ１に基づいて、坩堝１０および反応容器２０を結晶成長温度に加熱するための制御信号ＣＴＬ１を生成し、温度センサー６１からの温度Ｔ２に基づいて、坩堝１０および反応容器２０を結晶成長温度に加熱するための制御信号ＣＴＬ２を生成する。また、温度制御装置２６０は、温度センサー７１からの温度Ｔ３に基づいて、融液溜め部２３の温度を蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに制御するための制御信号ＣＴＬ３を生成し、または融液溜め部２３の温度を凝縮温度Ｔｃｏｈに制御するための制御信号ＣＴＬ３を生成する。さらに、温度制御装置２６０は、温度センサー８１からの温度Ｔ４に基づいて、融液凝縮部９０Ａの温度を凝縮温度Ｔｃｏｈに制御するための制御信号ＣＴＬ４を生成し、または融液凝縮部９０Ａの温度を蒸発促進温度Ｔｅｖに制御するための制御信号ＣＴＬ４を生成する。さらに、温度制御装置２６０は、熱電対１９０からの温度Ｔ５に基づいて、種結晶５の温度Ｔ５を結晶成長温度よりも低い温度に設定する流量からなる窒素ガスを流すための制御信号ＣＴＬ５を生成する。

【００６８】

そして、温度制御装置２６０は、その生成した制御信号ＣＴＬ１，ＣＴＬ２をそれぞれ加熱装置５０，６０へ出力し、制御信号ＣＴＬ３，ＣＴＬ４をそれぞれ加熱／冷却器７０，８０へ出力し、制御信号ＣＴＬ５を流量計２１０へ出力する。

【００６９】

図２は、図１に示す支持装置４０、配管１８０および熱電対１９０の拡大図である。図２を参照して、支持装置４０は、筒状部材４１と、固定部材４２，４３とを含む。筒状部材４１は、略円形の断面形状を有する。固定部材４２は、略Ｌ字形状の断面形状を有し、筒状部材４１の一方端４１１側において筒状部材４１の外周面４１Ａおよび底面４１Ｂに固定される。また、固定部材４３は、略Ｌ字形状の断面形状を有し、筒状部材４１の一方端４１１側において固定部材４２と対称に配置されるように筒状部材４１の外周面４１Ａおよび底面４１Ｂに固定される。その結果、筒状部材４１および固定部材４２，４３によって囲まれた領域には、空間部４４が形成される。

【００７０】

配管１８０は、略円形の断面形状を有し、筒状部材４１の内部に配置される。この場合、配管１８０の底面１８０Ａは、筒状部材４１の底面４１Ｂに対向するように配置される。そして、配管１８０の底面１８０Ａには、複数の空孔１８１が形成される。配管１８０内へ供給された窒素ガスは、複数の空孔１８１を介して筒状部材４１の底面４１Ｂに吹き付けられる。

【００７１】

熱電対１９０は、一方端１９０Ａが筒状部材４１の底面４１Ｂに接するように筒状部材４１の内部に配置される（図２の（ａ）参照）。

【００７２】

そして、種結晶５は、空間部４４に嵌合する形状を有し、空間部４４に嵌合することにより支持装置４０によって支持される。この場合、種結晶５は、筒状部材４１の底面４１Ｂに接する（図２の（ｂ）参照）。

【００７３】

したがって、種結晶５と筒状部材４１との間の熱伝導率が高くなる。その結果、熱電対１９０によって種結晶５の温度Ｔ５を検出できるとともに、配管１８０から筒状部材４１の底面４１Ｂに吹き付けられた窒素ガスによって種結晶５を容易に冷却できる。なお、この実施の形態１においては、種結晶自体が種結晶５のように支持装置４０に嵌合可能な形状であるが、支持装置４０と接する構造であれば、種結晶５の形状からなるアダプターを

介して六角柱状の種結晶が保持されていてもよい。

【００７４】

図３は、図１に示す上下機構２４０の構成を示す概略図である。図３を参照して、上下機構２４０は、凹凸部材２４１と、歯車２４２と、軸部材２４３と、モータ２４４と、制御部２４５とを含む。

【００７５】

凹凸部材２４１は、略三角形状の断面形状からなり、筒状部材４１の外周面４１Ａに固定される。歯車２４２は、軸部材２４３の一方端に固定され、凹凸部材２４１と噛み合う。軸部材２４３は、その一方端が歯車２４２に連結され、他方端がモータ２４４のシャフト（図示せず）に連結される。

【００７６】

モータ２４４は、制御部２４５からの制御に従って歯車２４２を矢印２４６または２４７の方向へ回転させる。制御部２４５は、振動検出装置２５０からの振動検出信号ＢＤＳに基づいて、歯車２４２を矢印２４６または２４７の方向へ回転させるようにモータ２４４を制御する。

【００７７】

歯車２４２が矢印２４６の方向へ回転すれば、支持装置４０は、重力方向ＤＲ１において上方向へ移動し、歯車２４２が矢印２４７の方向へ回転すれば、支持装置４０は、重力方向ＤＲ１において下方向へ移動する。

【００７８】

したがって、歯車２４２を矢印２４６または２４７の方向へ回転させることは、支持装置４０を重力方向ＤＲ１において上下させることに相当する。凹凸部材２４１の重力方向ＤＲ１の長さは、支持装置４０が種結晶５を上下させる距離に相当する長さである。

【００７９】

図４は、振動検出信号ＢＤＳのタイミングチャートである。図４を参照して、振動検出装置２５０によって検出される振動検出信号ＢＤＳは、種結晶５が混合融液２７０に接していないとき、信号成分ＳＳ１からなり、種結晶５が混合融液２７０に接しているとき、信号成分ＳＳ２からなり、種結晶５が混合融液２７０に浸漬されているとき、信号成分ＳＳ３からなる。

【００８０】

種結晶５が混合融液２７０に接していないとき、種結晶５は、振動印加装置２３０により印加された振動によって大きく振動するので、振動検出信号ＢＤＳは、振幅が相対的に大きい信号成分ＳＳ１からなる。一方、種結晶５が混合融液２７０に接しているとき、種結晶５は、振動印加装置２３０から振動が印加されても、混合融液２７０の粘性によって大きく振動できないので、振動検出信号ＢＤＳは、振幅が相対的に小さい信号成分ＳＳ２からなる。また、種結晶５が混合融液２７０に浸漬されているとき、種結晶５は、振動印加装置２３０から振動が印加されても、混合融液２７０の粘性によってさらに振動し難くなるので、振動検出信号ＢＤＳは、振幅が信号成分ＳＳ２よりも小さい信号成分ＳＳ３からなる。

【００８１】

再び、図３を参照して、制御部２４５は、振動検出装置２５０から振動検出信号ＢＤＳを受けると、振動検出信号ＢＤＳの信号成分を検出する。そして、制御部２４５は、その検出した信号成分が信号成分ＳＳ１からなるとき、振動検出信号ＢＤＳの信号成分が信号成分ＳＳ２またはＳＳ３になるまで、支持装置４０を重力方向ＤＲ１において降下させるようにモータ２４４を制御する。

【００８２】

より具体的には、制御部２４５は、歯車２４２を矢印２４７の方向へ回転させるようにモータ２４４を制御し、モータ２４４は、制御部２４５からの制御に従って歯車２４２を軸部材２４３を介して矢印２４７の方向へ回転させる。これによって、支持装置４０は、重力方向ＤＲ１において下方向へ移動する。

【００８３】
そして、制御部２４５は、振動検出装置２５０から受ける振動検出信号ＢＤＳの信号成分が信号成分ＳＳ１から信号成分ＳＳ２またはＳＳ３へ切換わると、歯車２４２の回転を停止するようにモータ２４４を制御し、モータ２４４は、制御部２４５からの制御に従って歯車２４２の回転を停止させる。これによって、支持装置４０は、移動を停止し、種結晶５を気液界面２に保持し、または種結晶５を混合融液２７０中に保持する。一方、制御部２４５は、信号成分ＳＳ２またはＳＳ３からなる振動検出信号ＢＤＳを振動検出装置２５０から受けたとき、支持装置４０の移動を停止するようにモータ２４４を制御する。
【００８４】
このように、上下機構２４０は、振動検出装置２５０が検出する振動検出信号ＢＤＳに基づいて、種結晶５が混合融液２７０に接するように、または種結晶５が混合融液２７０に浸漬されるように支持装置４０を重力方向ＤＲ１に移動させる。
【００８５】
図５は、図１に示す坩堝１０、反応容器２０、融液溜め部２３および融液凝縮部９０Ａの温度のタイミングチャートである。また、図６は、図５に示すタイミングｔ１，ｔ３間における坩堝１０、反応容器２０、融液溜め部２３および融液凝縮部９０Ａ内の状態変化を示す模式図である。さらに、図７は、図５に示すタイミングｔ３における坩堝１０および反応容器２０内の状態を示す模式図である。さらに、図８は、種結晶５の温度と窒素ガスの流量との関係を示す図である。
【００８６】
なお、図５において、直線ｋ１は、坩堝１０および反応容器２０の温度を示し、曲線ｋ２および直線ｋ３は、種結晶５の温度を示し、曲線ｋ４は、融液溜め部２３の温度を示し、曲線ｋ５は、融液凝縮部９０Ａの温度を示す。
【００８７】
図５を参照して、加熱装置５０，６０は、タイミングｔ５までの期間において、直線ｋ１に従って温度が上昇し、かつ、８００℃に保持されるように坩堝１０および反応容器２０を加熱する。また、加熱／冷却器７０は、タイミングｔ５までの期間において、曲線ｋ４に従って温度が上昇し、かつ、蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに保持されるように融液溜め部２３を加熱する。さらに、加熱／冷却器８０は、タイミングｔ５までの期間において、曲線ｋ５に従って温度が上昇し、かつ、凝縮温度Ｔｃｏｈに保持されるように融液凝縮部９０Ａを加熱する。
【００８８】
加熱装置５０，６０が坩堝１０および反応容器２０を加熱し始めたとき、坩堝１０内には、金属Ｎａ６および金属Ｇａ７が存在し、加熱／冷却部７０が融液溜め部２３を加熱し始め、かつ、加熱／冷却部８０が融液凝縮部９０Ａを加熱し始めたとき、融液溜め部２３には、金属Ｎａ６が存在し、融液凝縮部９０Ａには、金属Ｎａは存在しない（図６の（ａ）参照）。
【００８９】
そして、坩堝１０および反応容器２０の温度がタイミングｔ１において９８℃に達すると、坩堝１０中の金属Ｎａ６は溶け、約３０℃で既に溶けている金属Ｇａ７と混ざり合う。その後、ＧａとＮａとの金属間化合物が生成され、この金属間化合物は、５６０℃以上の温度において坩堝１０中で混合融液２７０となる。そして、坩堝１０および反応容器２０の温度は、タイミングｔ３において８００℃に達する。
【００９０】
また、融液溜め部２３の温度がタイミングｔ２において９８℃に達すると、融液溜め部２３内の金属Ｎａ６は溶け、アルカリ金属融液２８０が融液溜め部２３に生成される。その後、融液溜め部２３の温度は、タイミングｔ３において蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに達する。さらに、融液凝縮部９０Ａの温度は、タイミングｔ３において凝縮温度Ｔｃｏｈに達する。
【００９１】

そうすると、坩堝１０および反応容器２０が８００℃に加熱され、融液溜め部２３が蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに加熱される過程において、アルカリ金属融液２８０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧$Ｐ_{Ｎａ}$は、徐々に高くなり、混合融液２７０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧$Ｐ_{Ｎａ－Ｇａ}$も徐々に高くなる。そして、混合融液２７０および／またはアルカリ金属融液２８０から蒸発した金属Ｎａは、坩堝１０、反応容器２０および融液溜め部２３の温度よりも低温である凝縮温度Ｔｃｏｈに保持された融液凝縮部９０Ａに凝縮される。その結果、融液凝縮部９０Ａには、アルカリ金属融液２９０が生成される。

【００９２】

そして、タイミングｔ３において、混合融液２７０から蒸発するアルカリ金属の蒸気圧$Ｐ_{Ｎａ－Ｇａ}$は、アルカリ金属融液２８０から蒸発するアルカリ金属の蒸気圧$Ｐ_{Ｎａ}$に略一致する。すなわち、混合融液２７０からの金属Ｎａの蒸発と、アルカリ金属融液２８０からの金属Ｎａの蒸発とが略平衡になる（図６の（ｂ）参照）。

【００９３】

したがって、混合融液２７０からアルカリ金属融液２８０への金属Ｎａの気相輸送とアルカリ金属融液２８０から混合融液２７０への金属Ｎａの気相輸送と、が略平衡になり、見かけ上、混合融液２７０とアルカリ金属融液２８０との間で金属Ｎａの移動が停止される。その結果、混合融液２７０およびアルカリ金属融液２８０からの金属Ｎａの蒸発による混合融液２７０中の金属Ｎａと金属Ｇａとの混合比の変動が抑制される。

【００９４】

このとき、融液凝縮部９０Ａの温度が金属Ｎａの融点以上で、かつ、Ｎａの実質的蒸発が生じない温度であれば、ガス供給管９０内においてバルブ１１０側への金属Ｎａの拡散を無視でき、混合融液２７０中の金属Ｎａと金属Ｇａとの混合比の変動を一層抑制できる。ここで言うＮａの実質的蒸発が生じない温度とは、たとえば、２００～３００℃である。２００℃におけるＮａの蒸気圧は、約$１．８×１０^{－２}$Ｐａであり、３００℃におけるＮａの蒸気圧は、約１．８Ｐａであり、これ以上の温度であっても、多少の蒸発による拡散はあるが、混合融液２７０中の金属Ｎａと金属Ｇａとの混合比の変動を抑制できる。したがって、凝縮温度Ｔｃｏｈは、好ましくは、２００～３００℃の範囲に設定される。

【００９５】

窒素ガスは、圧力調整器１２０によって圧力調整され、ガス供給管９０を介して空間２４内に充填されている（図７参照）。

【００９６】

また、坩堝１０および反応容器２０の温度が８００℃に達するタイミングｔ３で、上下機構２４０は、振動検出装置２５０からの振動検出信号ＢＤＳに基づいて、上述した方法によって支持装置４０を上下し、種結晶５を混合融液２７０に接触させる。

【００９７】

そして、坩堝１０および反応容器２０の温度が８００℃程度の高温状態では、空間２４内の窒素ガス４は、金属Ｎａを媒介として混合融液２７０中に取り込まれる。この場合、混合融液２７０中の窒素濃度または$Ｇａ_{ｘ}Ｎ_{ｙ}$（ｘ，ｙは実数）の濃度は、空間２４と混合融液２７０との気液界面２付近において最も高いため、ＧａＮ結晶が気液界面２に接した種結晶５から成長し始める。なお、この発明においては、$Ｇａ_{ｘ}Ｎ_{ｙ}$を「ＩＩＩ族窒化物」と言い、$Ｇａ_{ｘ}Ｎ_{ｙ}$の濃度を「ＩＩＩ族窒化物濃度」と言う。

【００９８】

窒素ガスを配管１８０内へ供給しない場合、種結晶５の温度Ｔ５は、混合融液２７０の温度と同じ８００℃であるが、この発明においては、種結晶５付近の混合融液２７０中の窒素またはＩＩＩ族窒化物の過飽和度を上げるために、配管１８０内へ窒素ガスを供給して種結晶５を冷却し、種結晶５の温度Ｔ５を混合融液２７０の温度よりも低くする。

【００９９】

より具体的には、種結晶５の温度Ｔ５は、タイミングｔ３以降、曲線ｋ２に従って８００℃よりも低い温度Ｔｓ１に設定される。この温度Ｔｓ１は、例えば、７９０℃である。種結晶５の温度Ｔ５を温度Ｔｓ１に設定する方法について説明する。

【０１００】
温度制御装置２６０は、温度センサー５１，６１からそれぞれ受けた温度Ｔ１，Ｔ２が８００＋α℃（＝坩堝１０および反応容器２０を８００℃に設定したときの加熱装置５０，６０に含まれるヒーターの温度）に達すると、種結晶５の温度Ｔ５を温度Ｔｓ１に設定する流量からなる窒素ガスを流すための制御信号ＣＴＬ５を生成して流量計２１０へ出力する。
【０１０１】
そうすると、流量計２１０は、制御信号ＣＴＬ５に応じて、温度Ｔ５を温度Ｔｓ１に設定する流量からなる窒素ガスをガスボンベ２２０からガス供給管２００を介して配管１８０内へ流す。種結晶５の温度は、窒素ガスの流量に略比例して８００℃から低下し、窒素ガスの流量が流量ｆｒ１（ｓｃｃｍ）になると、種結晶５の温度Ｔ５は、温度Ｔｓ１に設定される（図８参照）。
【０１０２】
したがって、流量計２１０は、流量ｆｒ１からなる窒素ガスを配管１８０内へ流す。そして、配管１８０内へ供給された窒素ガスは、配管１８０の複数の空孔１８１から筒状部材４１の底面４１Ｂに吹き付けられる。
【０１０３】
これによって、種結晶５は、筒状部材４１の底面４１Ｂを介して冷却され、種結晶５の温度Ｔ５は、タイミングｔ４で温度Ｔｓ１に低下し、その後、タイミングｔ５まで温度Ｔｓ１に保持される。
【０１０４】
加熱装置５０，６０のヒーターの温度Ｔ１，Ｔ２は、混合融液２７０の温度と所定の温度差αを有するため、温度制御装置２６０は、種結晶５の温度Ｔ５が８００℃から低下し始めると、温度センサー５１，６１からそれぞれ受けた温度Ｔ１，Ｔ２が８００＋α℃に設定されるように制御信号ＣＴＬ１，２によってそれぞれ加熱装置５０，６０を制御する。
【０１０５】
なお、この発明においては、好ましくは、種結晶５の温度Ｔ５は、タイミングｔ３以降、直線ｋ３に従って低下するように制御される。すなわち、種結晶５の温度Ｔ５は、タイミングｔ３からタイミングｔ５までの間で８００℃から温度Ｔｓ２（＜Ｔｓ１）まで低下される。この場合、流量計２１０は、温度制御装置２６０からの制御信号ＣＴＬ５に基づいて、直線ｋ６に従って配管１８０内へ流す窒素ガスの流量を０から流量ｆｒ２（＞ｆｒ１）まで増加する。窒素ガスの流量が流量ｆｒ２になると、種結晶５の温度Ｔ５は、温度Ｔｓ１よりも低い温度Ｔｓ２に設定される。そして、温度Ｔｓ２は、たとえば、７５０℃である。
【０１０６】
このように、混合融液２７０の温度（＝８００℃）と種結晶５の温度Ｔ５との差を徐々に大きくすることによって、種結晶５付近の混合融液２７０中の窒素またはＩＩＩ族窒化物の過飽和度が徐々に大きくなり、ＧａＮ結晶の結晶成長を少なくとも継続できる。
【０１０７】
結晶製造装置１００においてＧａＮ結晶を結晶成長させる場合、種結晶５は、結晶製造装置１００において種結晶５を用いずに結晶成長させたＧａＮ結晶からなる。図９は、ＧａＮ結晶を成長させる場合の窒素ガス圧と結晶成長温度との関係を示す図である。図９において、横軸は、結晶成長温度を表し、縦軸は、窒素ガス圧を表す。また、領域ＲＥＧ１は、ＧａＮ結晶が溶解する領域であり、領域ＲＥＧ２は、坩堝１０の混合融液２７０に接する底面および側面において多くの核が自発的に発生し、ｃ軸（＜０００１＞）方向に成長した柱状形状のＧａＮ結晶が製造される領域であり、領域ＲＥＧ３は、ＧａＮ結晶が種結晶から結晶成長する領域である。
【０１０８】
したがって、種結晶５を作製する場合、領域ＲＥＧ２内における窒素ガス圧および結晶

成長温度を用いてＧａＮ結晶を成長させる。この場合、坩堝１０内の底面および側壁に多くの核が発生し、ｃ軸方向に成長した柱状形状のＧａＮ結晶が製造される。

【０１０９】

そして、結晶成長させた多くのＧａＮ結晶の中から図２に示す形状のＧａＮ結晶を切り出して種結晶５を作製する。したがって、種結晶５の突出部５Ａ（図２の（ｂ）参照）は、ｃ軸（＜０００１＞）方向に成長したＧａＮ結晶からなる。

【０１１０】

作製した種結晶５は、上述した方法によって支持装置４０の空間部４４に嵌合され、支持装置４０に固定される。

【０１１１】

再び、図５を参照して、ＧａＮ結晶の結晶成長がタイミングｔ５で終了すると、加熱装置５０，６０は、坩堝１０および反応容器２０の加熱を停止し、坩堝１０および反応容器２０の温度は、曲線ｋ１に従って８００℃から低下し、種結晶５の温度Ｔ５は、温度Ｔｓ１（または温度Ｔｓ２）から低下する。

【０１１２】

一方、加熱／冷却器７０は、曲線ｋ４に従って融液溜め部２３を冷却し、融液溜め部２３の温度は、タイミングｔ６からタイミングｔ７までの間、凝縮温度Ｔｃｏｈに保持される。また、加熱／冷却器８０は、曲線ｋ５に従って融液凝縮部９０Ａを加熱し、融液凝縮部９０Ａは、タイミングｔ６からタイミングｔ７までの間、蒸発促進温度Ｔｅｖに保持される。ここで、蒸発促進温度Ｔｅｖは、アルカリ金属融液２９０が気相輸送によって融液凝縮部９０Ａから他の部分へ移動する温度である。

【０１１３】

タイミングｔ６からタイミングｔ７までの間、融液溜め部２３の温度は、凝縮温度Ｔｃｏｈに保持され、融液凝縮部９０Ａの温度は、蒸発促進温度Ｔｅｖに保持される結果、アルカリ金属融液２９０は、蒸発して融液溜め部２３へ気相輸送される。そして、タイミングｔ７においては、融液凝縮部９０Ａには、アルカリ金属融液２９０は存在しない。なお、アルカリ金属融液２９０が融液凝縮部９０Ａから融液溜め部２３へ気相輸送される場合、バルブ１１０は閉じられているため、アルカリ金属融液２９０から蒸発した金属Ｎａの蒸気が圧力調整器１２０側へ拡散することはない。

【０１１４】

タイミングｔ７において、アルカリ金属融液２９０の融液凝縮部９０Ａから融液溜め部２３への気相輸送が終了すると、加熱／冷却器７０は、融液溜め部２３を冷却し、加熱／冷却器８０は、融液凝縮部９０Ａを冷却する。これによって、坩堝１０、反応容器２０、融液溜め部２３および融液凝縮部９０Ａは、タイミングｔ７以降、室温へ向かって冷却される。

【０１１５】

図１０は、ＧａＮ結晶の製造方法を説明するための実施の形態１におけるフローチャートである。図１０を参照して、一連の動作が開始されると、バルブ１１０によってガス供給管９０をガス供給管９１，９２に分離し、Ａｒガスが充填されたグローブボックス内へ坩堝１０、反応容器２０およびガス供給管９１を入れる。そして、Ａｒガス雰囲気中で金属Ｎａを反応容器２０の融液溜め部２３に入れる（ステップＳ１）。なお、Ａｒガスは、水分量が１ｐｐｍ以下であり、かつ、酸素量が１ｐｐｍ以下であるＡｒガスである（以下、同じ）。その後、Ａｒガス雰囲気中で金属Ｎａおよび金属Ｇａを坩堝１０に入れる（ステップＳ２）。この場合、金属Ｎａおよび金属Ｇａを５：５の混合比で坩堝１０に入れる。そして、金属Ｎａおよび金属Ｇａを入れた坩堝１０を反応容器２０内に設置する。

【０１１６】

その後、Ａｒガス雰囲気中で種結晶５を坩堝１０内の金属Ｎａおよび金属Ｇａの上側に設置する（ステップＳ３）。より具体的には、種結晶５を支持装置４０の一方端４１１側に形成された空間部４４へ嵌合することによって（図２の（ｂ）参照）、種結晶５を坩堝１０内の金属Ｎａおよび金属Ｇａの上側に設置する。

【０１１７】
引続いて、グローブボックスから坩堝１０、反応容器２０およびガス供給管９１を取り出し、坩堝１０、反応容器２０およびガス供給管９１内にＡｒガスを充填した状態で坩堝１０、反応容器２０およびガス供給管９１を結晶製造装置１００に設定する。
【０１１８】
そして、ガス供給管９２をバルブ１１０に連結し、バルブ１１０を閉じた状態でバルブ１５０を開け、真空ポンプ１６０によって坩堝１０、反応容器２０およびガス供給管９１内に充填されたＡｒガスを排気する。真空ポンプ１６０によって坩堝１０、反応容器２０およびガス供給管９１内を所定の圧力（０．１３３Ｐａ以下）まで真空引きした後、バルブ１５０を閉じ、バルブ１１０を開けて窒素ガスをガスボンベ１３０からガス供給管９０を介して坩堝１０および反応容器２０内へ充填する。この場合、圧力調整器１２０によって坩堝１０および反応容器２０内の圧力が０．１ＭＰａ程度になるように坩堝１０および反応容器２０内へ窒素ガスを供給する。
【０１１９】
そして、圧力センサー１７０によって検出した反応容器２０内の圧力が０．１ＭＰａ程度になると、バルブ１１０を閉じ、バルブ１５０を開けて真空ポンプ１６０によって坩堝１０、反応容器２０およびガス供給管９１内に充填された窒素ガスを排気する。この場合も、真空ポンプ１６０によって坩堝１０、反応容器２０およびガス供給管９１内を所定の圧力（０．１３３Ｐａ以下）まで真空引きする。
【０１２０】
そして、この坩堝１０、反応容器２０およびガス供給管９１内の真空引きと坩堝１０、反応容器２０およびガス供給管９１内への窒素ガスの充填とを数回繰り返し行なう。
【０１２１】
その後、真空ポンプ１６０によって坩堝１０、反応容器２０およびガス供給管９１内を所定の圧力まで真空引きした後、バルブ１５０を閉じ、バルブ１１０を開けて圧力調整器１２０によって坩堝１０、反応容器２０およびガス供給管９１内の圧力が１．０１ＭＰａの範囲になるように坩堝１０、反応容器２０およびガス供給管９１内へ窒素ガスを充填する（ステップＳ４）。
【０１２２】
その後、加熱装置５０，６０によって坩堝１０および反応容器２０を８００℃に加熱し（ステップＳ５）、加熱／冷却器７０によって、アルカリ金属融液２８０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na}が混合融液２７０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致する蒸発抑制温度Ｔｅｖｃにアルカリ金属融液２８０の温度を制御する（ステップＳ６）。
【０１２３】
また、加熱／冷却器８０によって、窒素ガスを供給するガス供給管９０のうち、坩堝１０および反応容器２０の空間２４に近い領域（＝融液凝縮部９０Ａ）の温度を凝縮温度Ｔｃｏｈに制御する（ステップＳ７）。
【０１２４】
この場合、融液溜め部２３に保持された金属Ｎａは、融点が約９８℃であるので、融液溜め部２３が蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに加熱される過程で溶融され、アルカリ金属融液２８０になる。そして、気液界面１が発生する（図１参照）。気液界面１は、アルカリ金属融液２８０と反応容器２０内の空間２４との界面に位置する。
【０１２５】
また、坩堝１０および反応容器２０が８００℃に加熱される過程で、坩堝１０内の金属Ｎａおよび金属Ｇａも液体になり、金属Ｎａと金属Ｇａとの混合融液２７０が坩堝１０内に発生する。
【０１２６】
そして、融液溜め部２３の温度が蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに近づき、かつ、坩堝１０の温度が８００℃に近づくに従って、アルカリ金属融液２８０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧

P_{Na}および混合融液２７０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na-Ga}は、徐々に高くなり、反応容器２０内の空間２４に存在する金属Ｎａ蒸気が増加する。空間２４に存在する金属Ｎａ蒸気の一部は、坩堝１０および反応容器２０の温度よりも低温である融液凝縮部９０Ａへ拡散し、融液凝縮部９０Ａでアルカリ金属融液２９０として凝縮する。そして、蒸気圧P_{Na}が蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致する。

【０１２７】

その後、上下機構２４０は、上述した方法によって、種結晶５を混合融液２７０に接触させる（ステップＳ８）。そして、坩堝１０および反応容器２０の温度が８００℃程度の高温状態では、空間２４内の窒素ガスが金属Ｎａを媒介として混合融液２７０中へ取り込まれていることから、種結晶５からＧａＮ結晶が成長し始める。このときの坩堝１０および反応容器２０の温度および反応容器２０内の窒素ガス圧力は、図９に示す領域ＲＥＧ３の領域である。

【０１２８】

その後、所定の時間（数十時間～数百時間）、坩堝１０および反応容器２０の温度が８００℃に保持され、融液溜め部２３のアルカリ金属融液２８０の温度が蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに保持され、融液凝縮部９０Ａの温度が凝縮温度Ｔｃｏｈに保持される（ステップＳ９）。また、種結晶５の温度Ｔ５が上述した方法によって混合融液２７０の温度（＝８００℃）よりも低い温度Ｔｓ１またはＴｓ２に設定される（ステップＳ１０）。

【０１２９】

そして、ＧａＮ結晶の成長が進行すると、空間２４内の窒素ガスが消費され、空間２４内の窒素ガスが減少する。そうすると、空間２４内の圧力Ｐ１がガス供給管９０内の圧力Ｐ２よりも低くなり（Ｐ１＜Ｐ２）、空間２４内とガス供給管９０内との間に差圧が発生し、ガス供給管９１内の窒素ガスは、アルカリ金属融液２９０（＝金属Ｎａ融液）を介して空間２４内へ供給される。すなわち、窒素ガスが坩堝１０および反応容器２０の空間２４へ補給される（ステップＳ１１）。このとき、アルカリ金属融液２９０がガス供給管９１の軸方向の断面全面を塞いで存在（バルブ１１０側と反応容器２０側を仕切るように存在）していても、アルカリ金属融液２９０が液体であるために、窒素ガスの差圧によってアルカリ金属融液２９０を押しのけるようにして、窒素ガスが反応容器２０内の空間２４に導入されることとなる。

【０１３０】

その後、種結晶５が混合融液２７０に接触するように、上述した方法によって種結晶５を移動させる（ステップＳ１２）。これによって、大きなサイズのＧａＮ結晶が成長する。

【０１３１】

そして、所定の時間が経過すると、坩堝１０および反応容器２０の温度が降温されて（ステップＳ１３）、ＧａＮ結晶の製造が終了する。

【０１３２】

なお、ステップＳ１３の後、融液溜め部２３の温度は、凝縮温度Ｔｃｏｈに保持され、融液凝縮部９０Ａの温度は、蒸発促進温度Ｔｅｖに保持される。その結果、アルカリ金属融液２９０は、気相輸送によって融液凝縮部９０Ａから融液溜め部２３へ移動される。そして、図１０に示すフローチャートに従って、次回のＧａＮ結晶の製造が行なわれる。

【０１３３】

このように、ガス供給管９０内の融液凝縮部９０Ａに溜まったアルカリ金属融液２９０が反応容器２０内の融液溜め部２３へ移動された状態で次回のＧａＮ結晶を製造するための原料の仕込みが行なわれる。

【０１３４】

上述したように、この発明においては、アルカリ金属融液２８０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na}を混合融液２７０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致させてＧａＮ結晶が製造される。そして、蒸気圧P_{Na}を蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致させることは、加熱／冷却器７０が融液溜め部２３を蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに加熱することに

よって実現される。

【０１３５】

したがって、上述したように、アルカリ金属融液２８０と混合融液２７０との間における金属Ｎａの移動が、見かけ上、なくなり、混合融液２７０中における金属Ｎａと金属Ｇａとの混合比の変動が抑制される。その結果、金属Ｎａと金属Ｇａとの混合比の変動を抑制してＧａＮ結晶を製造できる。

【０１３６】

また、窒素ガスを反応容器２０内へ供給するガス供給管９０の融液凝縮部９０Ａは、アルカリ金属蒸気がアルカリ金属融液として溜まる凝縮温度Ｔｃｏｈに保持されてＧａＮ結晶が製造される。そして、融液凝縮部９０Ａの温度を凝縮温度Ｔｃｏｈに保持することは、加熱／冷却器８０が融液凝縮部９０Ａを凝縮温度Ｔｃｏｈに制御（加熱／冷却）することによって実現される。

【０１３７】

したがって、金属Ｎａ蒸気が反応容器２０内の空間２４からガス供給管９０内へ拡散しても、その拡散した金属Ｎａは、アルカリ金属融液２９０として融液凝縮部９０Ａに溜まる。そして、反応容器２０内の空間２４に存在する金属Ｎａの外部への拡散が抑制される。その結果、混合融液２７０中における金属Ｎａと金属Ｇａとの混合比の変動が抑制され、金属Ｎａと金属Ｇａとの混合比の変動を抑制してＧａＮ結晶を製造できる。

【０１３８】

上記においては、ガス供給管９０内の融液凝縮部９０Ａに金属Ｎａを仕込まずにアルカリ金属融液２８０，２９０をそれぞれ融液溜め部２３および融液凝縮部９０Ａに保持してＧａＮ結晶を結晶成長させると説明したが、この実施の形態１においては、これに限らず、融液溜め部２３および融液凝縮部９０Ａの両方に金属Ｎａを仕込んでアルカリ金属融液２８０，２９０をそれぞれ融液溜め部２３および融液凝縮部９０Ａに保持するようにしてもよい。

【０１３９】

図１１は、図５に示すタイミングｔ１，ｔ３間における坩堝１０、反応容器２０、融液溜め部２３および融液凝縮部９０Ａ内の状態変化を示す他の模式図である。図１１を参照して、金属Ｎａ６は、融液溜め部２３および融液凝縮部９０Ａの両方に仕込まれる（図１１の（ａ）参照）。そして、加熱装置５０，６０は、坩堝１０および反応容器２０を８００℃に加熱し、加熱／冷却器７０は、融液溜め部２３を蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに加熱し、加熱／冷却器８０は、融液凝縮部９０Ａを凝縮温度Ｔｃｏｈに加熱する。その結果、融液溜め部２３に仕込まれた金属Ｎａ６は、溶けてアルカリ金属融液２８０になり、融液凝縮部９０Ａに仕込まれた金属Ｎａ６は、溶けてアルカリ金属融液２９０になり、坩堝１０内に仕込まれた金属Ｎａ６および金属Ｇａ７は、溶けて混合融液２７０になる。そして、アルカリ金属融液２８０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na}が混合融液２７０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致する状態でＧａＮ結晶の結晶成長が行なわれる。

【０１４０】

図１２は、ＧａＮ結晶の製造方法を説明するための実施の形態１における他のフローチャートである。金属Ｎａ６を融液溜め部２３および融液凝縮部９０Ａの両方に仕込む場合、ＧａＮ結晶の結晶成長は、図１２に示すフローチャートに従って行なわれる。

【０１４１】

図１２に示すフローチャートは、図１０に示すフローチャートのステップＳ１をステップＳ１Ａに代えたものであり、その他は、図１０に示すフローチャートと同じである。

【０１４２】

図１２を参照して、一連の動作が開始されると、バルブ１１０によってガス供給管９０をガス供給管９１，９２に分離し、Ａｒガスが充填されたグローブボックス内へ坩堝１０、反応容器２０およびガス供給管９１を入れる。そして、Ａｒガス雰囲気中で金属Ｎａを反応容器２０の融液溜め部２３およびガス供給管９１内の融液凝縮部９０Ａに入れる（ス

テップＳ１Ａ）。なお、金属Ｎａ６を融液凝縮部９０Ａへ仕込むときは、Ａｒガス雰囲気中で、バルブ１１０を開けてバルブ１１０側から金属Ｎａ６が融液凝縮部９０Ａに仕込まれ、その後、バルブ１１０が閉じられる。

【０１４３】

そして、上述したステップＳ２～ステップＳ１３が順次実行され、ＧａＮ結晶の結晶成長が終了する。

【０１４４】

なお、ＧａＮ結晶が図１２に示すフローチャートに従って製造される場合も、ＧａＮ結晶の結晶成長が終了すると、融液凝縮部９０Ａに溜まったアルカリ金属融液２９０は、上述した方法によって、反応容器２０の融液溜め部２３へ気相輸送によって移動される。

【０１４５】

金属Ｎａ６を融液溜め部２３および融液凝縮部９０Ａの両方に仕込んでおくことによって、混合融液２７０が８００℃に昇温され、アルカリ金属融液２８０が蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに昇温される過程において、混合融液２７０および／またはアルカリ金属融液２８０から蒸発して融液凝縮部９０Ａにアルカリ金属融液２９０として溜まる金属Ｎａの量を減少させることができ、混合融液２７０中における金属Ｎａと金属Ｇａとの混合比の変動をさらに抑制できる。

【０１４６】

また、上記においては、反応容器２０の融液溜め部２３のみ、または融液溜め部２３および融液凝縮部９０Ａの両方に金属Ｎａを仕込んでアルカリ金属融液２８０，２９０をそれぞれ融液溜め部２３および融液凝縮部９０Ａに保持すると説明したが、この実施の形態１においては、これに限らず、融液凝縮部９０Ａのみに金属Ｎａを仕込んでアルカリ金属融液２８０，２９０をそれぞれ融液溜め部２３および融液凝縮部９０Ａに保持するようにしてもよい。

【０１４７】

図１３は、図５に示すタイミングｔ１，ｔ３間における坩堝１０、反応容器２０、融液溜め部２３および融液凝縮部９０Ａ内の状態変化を示すさらに他の模式図である。図１３を参照して、アルカリ金属融液２９０を生成するための金属Ｎａ６は、融液凝縮部９０Ａのみに仕込まれる（図１３の（ａ）参照）。そして、加熱装置５０，６０は、坩堝１０および反応容器２０を８００℃に加熱し、加熱／冷却器７０は、融液溜め部２３を蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに加熱し、加熱／冷却器８０は、融液凝縮部９０Ａを凝縮温度Ｔｃｏｈに加熱する。その結果、融液凝縮部９０Ａに仕込まれた金属Ｎａ６は、溶けてアルカリ金属融液２９０になり、坩堝１０内に仕込まれた金属Ｎａ６および金属Ｇａ７は、溶けて混合融液２７０になる。坩堝１０の温度が８００℃に近づくに従って、混合融液２７０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧$Ｐ_{Ｎａ－Ｇａ}$は、徐々に高くなり、混合融液２７０から蒸発した金属Ｎａは、融液溜め部２３にアルカリ金属融液２８０として溜まる。その後、アルカリ金属融液２８０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧$Ｐ_{Ｎａ}$が混合融液２７０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧$Ｐ_{Ｎａ－Ｇａ}$に略一致するまで、金属Ｎａは、気相輸送によって混合融液２７０からアルカリ金属融液２８０へ移動する。そして、アルカリ金属融液２８０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧$Ｐ_{Ｎａ}$が混合融液２７０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧$Ｐ_{Ｎａ－Ｇａ}$に略一致すると、金属Ｎａの混合融液２７０からアルカリ金属融液２８０への気相輸送が停止され、その状態でＧａＮ結晶の結晶成長が行なわれる。

【０１４８】

図１４は、ＧａＮ結晶の製造方法を説明するための実施の形態１におけるさらに他のフローチャートである。金属Ｎａ６を融液凝縮部９０Ａのみに仕込む場合、ＧａＮ結晶の結晶成長は、図１４に示すフローチャートに従って行なわれる。

【０１４９】

図１４に示すフローチャートは、図１０に示すフローチャートのステップＳ１をステップＳ１Ｂに代えたものであり、その他は、図１０に示すフローチャートと同じである。

【０１５０】

図１４を参照して、一連の動作が開始されると、バルブ１１０によってガス供給管９０をガス供給管９１，９２に分離し、Ａｒガスが充填されたグローブボックス内へ坩堝１０、反応容器２０およびガス供給管９１を入れる。そして、Ａｒガス雰囲気中で金属Ｎａをガス供給管９１内の融液凝縮部９０Ａに入れる（ステップＳ１Ｂ）。なお、金属Ｎａ６を融液凝縮部９０Ａへ仕込むときは、Ａｒガス雰囲気中で、バルブ１１０を開けてバルブ１１０側から金属Ｎａ６が融液凝縮部９０Ａに仕込まれ、その後、バルブ１１０が閉じられる。

【０１５１】

そして、上述したステップＳ２～ステップＳ１３が順次実行され、ＧａＮ結晶の結晶成長が終了する。

【０１５２】

なお、ＧａＮ結晶が図１４に示すフローチャートに従って製造される場合も、ＧａＮ結晶の結晶成長が終了すると、融液凝縮部９０Ａに溜まったアルカリ金属融液２９０は、上述した方法によって、反応容器２０の融液溜め部２３へ気相輸送によって移動される。

【０１５３】

実施の形態１による結晶製造装置は、図１５に示す結晶製造装置１００Ａであってもよい。図１５は、実施の形態１による結晶製造装置の他の概略断面図である。図１５を参照して、結晶製造装置１００Ａは、図１に示す結晶製造装置１００の反応容器２０を反応容器３００に代え、加熱／冷却器７０を加熱／冷却器７０Ａに代え、温度センサー７１を温度センサー７１Ａに代え、温度制御装置２６０を温度制御装置２６０Ａに代え、配管３１０、容器３２０、加熱装置３３０および温度センサー３３１を追加したものであり、その他は、結晶製造装置１００と同じである。

【０１５４】

反応容器３００は、図１に示す反応容器２０の本体部２１を本体部３０１に代えたものであり、その他は、反応容器２０と同じである。本体部３０１は、図１に示す本体部２１の融液溜め部２３を削除し、配管３１０からの接続部を設けたものであり、その他は、本体部２１と同じである。

【０１５５】

なお、結晶製造装置１００Ａにおいては、加熱装置５０は、反応容器３００の外周面３００Ａの周囲を覆うように配置され、加熱装置６０は、反応容器３００の底面３００Ｂに対向して配置される。

【０１５６】

配管３１０は、一方端が反応容器３００に連結される。容器３２０は、配管３１０の他方端側に連結される。加熱／冷却器７０Ａは、容器３２０の側面および底面に対向して配置される。温度センサー７１Ａは、加熱／冷却器７０Ａに近接して配置される。加熱装置３３０は、配管３１０に対向して配置される。温度センサー３３１は、加熱装置３３０に近接して配置される。

【０１５７】

加熱／冷却器７０Ａは、温度制御装置２６０Ａからの制御信号ＣＴＬ３に応じて、容器３２０を蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに加熱し、または容器３２０を凝縮温度Ｔｃｏｈに冷却する。温度センサー７１Ａは、加熱／冷却器７０Ａの加熱部または冷却部の温度Ｔ３を検出して温度制御装置２６０Ａへ出力する。

【０１５８】

配管３１０は、反応容器３００の空間２４と容器３２０内の空間とを連通させる。容器３２０は、アルカリ金属融液２８０を保持する。

【０１５９】

加熱装置３３０は、ヒーターと、電流源とからなり、温度制御装置２６０Ａからの制御信号ＣＴＬ６に応じて、電流源によってヒーターに電流を流し、配管３１０を８００℃（＝結晶成長温度）に加熱する。温度センサー３３１は、加熱装置３３０のヒーターの温度Ｔ６を検出し、その検出した温度Ｔ６を温度制御装置２６０Ａへ出力する。温度制御装置

２６０Ａは、温度センサー３３１から温度Ｔ６を受け、その受けた温度Ｔ６に基づいて、配管３１０の温度を８００℃（＝結晶成長温度）に設定するための制御信号ＣＴＬ６を生成して加熱装置３３０へ出力する。温度制御装置２６０Ａは、その他、温度制御装置２６０と同じ機能を果たす。

【０１６０】

結晶製造装置１００ＡにおいてＧａＮ結晶の結晶成長が行なわれる場合、１）アルカリ金属融液２８０，２９０を生成するための金属Ｎａを容器３２０のみに仕込む、２）アルカリ金属融液２８０，２９０を生成するための金属Ｎａを融液凝縮部９０Ａおよび容器３２０に仕込む、３）アルカリ金属融液２８０，２９０を生成するための金属Ｎａを融液凝縮部９０Ａのみに仕込む、のいずれかが用いられる。

【０１６１】

上記の１）が用いられる場合、図１０に示すフローチャートに従って結晶製造装置１００ＡにおいてＧａＮ結晶の結晶成長が行なわれる。また、上記の２）が用いられる場合、図１２に示すフローチャートに従って結晶製造装置１００ＡにおいてＧａＮ結晶の結晶成長が行なわれる。さらに、上記の３）が用いられる場合、図１４に示すフローチャートに従って結晶製造装置１００ＡにおいてＧａＮ結晶の結晶成長が行なわれる。そして、図１０に示すフローチャート、図１２に示すフローチャートおよび図１４に示すフローチャートのいずれかに従ってＧａＮ結晶の結晶成長が行なわれる場合、容器３２０に保持されたアルカリ金属融液２８０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na}が混合融液２７０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致するように、加熱／冷却器７０Ａは、容器３２０を蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに加熱する。

【０１６２】

このように、実施の形態１においては、混合融液２７０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致する蒸気圧P_{Na}を有するアルカリ金属融液２８０は、反応容器３００内に保持される必要はなく、反応容器３００外に保持されていてもよい。この場合、反応容器３００の空間２４と容器３２０の空間とを連通する配管３１０は、加熱装置３３０によって、結晶成長温度、一般的には、金属Ｎａ蒸気が凝縮しない温度に加熱される。配管３１０の温度が、金属Ｎａ蒸気が凝縮する温度に設定されていると、空間２４内の金属Ｎａが配管３１０の内壁に凝縮し、混合融液２７０からの金属Ｎａの蒸発が増加し、混合融液２７０中の金属Ｎａと金属Ｇａとの混合比の変動が大きくなるので、これを防止するために、配管３１０の温度を金属Ｎａ蒸気が凝縮しない温度に設定することにしたものである。

【０１６３】

また、結晶製造装置１００Ａを用いてＧａＮ結晶を製造する場合も、ＧａＮ結晶の結晶成長が終了すると、融液凝縮部９０Ａに保持されたアルカリ金属融液２９０は、上述した方法によって、容器３２０内へ気相輸送される。

【０１６４】

その他は、結晶製造装置１００と同じである。

【０１６５】

なお、上記においては、種結晶５を混合融液２７０と空間２４との気液界面２に接触させてＧａＮ結晶を結晶成長させると説明したが、この発明においては、これに限らず、種結晶５を混合融液２７０に浸漬させてＧａＮ結晶を結晶成長してもよい。この場合、図１０に示すフローチャート、図１２に示すフローチャートおよび図１４に示すフローチャートのステップＳ８において、種結晶５は、上下機構２４０によって混合融液２７０中に浸漬され、ステップＳ１２において、種結晶５は、混合融液２７０中へ浸漬されるように上下機構２４０によって移動される。

【０１６６】

また、上記においては、２つのアルカリ金属融液２８０，２９０のうち、反応容器２０の融液溜め部２３または容器３２０に保持されたアルカリ金属融液２８０の温度を蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに制御してＧａＮ結晶を製造すると説明したが、この実施の形態１におい

ては、これに限らず、２つのアルカリ金属融液２８０，２９０の両方の温度を蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに制御してＧａＮ結晶を製造するようにしてもよい。この場合、加熱／冷却器８０は、温度制御装置２６０または２６０Ａからの制御信号ＣＴＬ４に応じて、タイミングｔ３からタイミングｔ５の間、融液凝縮部９０Ａの温度を蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに設定し、タイミングｔ６からタイミングｔ７の間、融液凝縮部９０Ａの温度を蒸発促進温度Ｔｅｖに設定する。

【０１６７】

実施の形態１においては、加熱／冷却器７０，８０および温度制御装置２６０は、「制御手段」を構成する。

【０１６８】

また、加熱／冷却器７０は、「第１の加熱／冷却器」を構成し、加熱／冷却器８０は、「第２の加熱／冷却器」を構成し、加熱／冷却器７０，８０を制御する温度制御装置２６０は、「制御装置」を構成する。

【０１６９】

さらに、加熱／冷却器７０Ａ，８０および温度制御装置２６０Ａは、「制御手段」を構成する。

【０１７０】

さらに、加熱／冷却器７０Ａは、「第１の加熱／冷却器」を構成し、加熱／冷却器８０は、「第２の加熱／冷却器」を構成し、加熱／冷却器７０Ａ，８０を制御する温度制御装置２６０Ａは、「制御装置」を構成する。

【０１７１】

さらに、ガス供給管９０は、「ガス導入管」を構成し、容器３２０は、「融液保持容器」を構成する。

【０１７２】

さらに、アルカリ金属融液２９０は、「第１のアルカリ金属融液」を構成し、アルカリ金属融液２８０は、「第２のアルカリ金属融液」を構成する。

【０１７３】

さらに、ガス供給管９０、バルブ１１０、圧力調整器１２０およびガスボンベ１３０は、「ガス供給装置」を構成する。

【０１７４】

さらに、支持装置４０、振動印加装置２３０、上下機構２４０および振動検出装置２５０は、種結晶５を保持する「保持手段」を構成する。

【０１７５】

［実施の形態２］

図１６は、実施の形態２による結晶製造装置の概略断面図である。図１６を参照して、実施の形態２による結晶製造装置１００Ｂは、図１に示す結晶製造装置１００の加熱／冷却器７０，８０をそれぞれ加熱／冷却器７０Ｂ，８０Ａに代えたものであり、その他は、結晶製造装置１００と同じである。

【０１７６】

加熱／冷却器７０Ｂは、融液溜め部２３を蒸発促進温度Ｔｅｖに加熱し、または融液溜め部２３を凝縮温度Ｔｃｏｈに冷却する。加熱／冷却器８０Ａは、融液凝縮部９０Ａを蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに加熱し、または融液凝縮部９０Ａを蒸発促進温度Ｔｅｖに加熱する。

【０１７７】

図１７は、図１６に示す坩堝１０、反応容器２０、融液溜め部２３および融液凝縮部９０Ａの温度のタイミングチャートである。図１７を参照して、坩堝１０および反応容器２０の温度制御は、上述した曲線ｋ１に従って行なわれ、種結晶５の温度制御は、上述した曲線ｋ２または直線ｋ３に従って行なわれる。

【０１７８】

結晶製造装置１００Ｂにおいては、加熱／冷却器７０Ｂは、曲線ｋ９に従って、タイミ

ングｔ８で融液溜め部２３を蒸発促進温度Ｔｅｖに加熱し、タイミングｔ８からタイミングｔ５までの間、融液溜め部２３を蒸発促進温度Ｔｅｖに保持し、タイミングｔ６からタイミングｔ７までの間、融液溜め部２３を凝縮温度Ｔｃｏｈに冷却する。

【０１７９】

また、結晶製造装置１００Ｂにおいては、加熱／冷却器８０Ａは、曲線ｋ８に従って、タイミングｔ３で融液凝縮部９０Ａを蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに加熱し、タイミングｔ３からタイミングｔ５までの間、融液凝縮部９０Ａを蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに保持し、タイミングｔ６からタイミングｔ７までの間、融液凝縮部９０Ａを蒸発促進温度Ｔｅｖに加熱する。

【０１８０】

図１８は、図１７に示すタイミングｔ１，ｔ３間における坩堝１０、反応容器２０、融液溜め部２３および融液凝縮部９０Ａ内の状態変化を示す模式図である。

【０１８１】

図１８を参照して、加熱装置５０，６０が坩堝１０および反応容器２０を加熱し始めたとき、坩堝１０内には、金属Ｎａ６および金属Ｇａ７が存在し、加熱／冷却部７０Ｂが融液溜め部２３を加熱し始め、かつ、加熱／冷却部８０Ａが融液凝縮部９０Ａを加熱し始めたとき、融液溜め部２３には、金属Ｎａ６が存在し、融液凝縮部９０Ａには、金属Ｎａは存在しない（図１８の（ａ）参照）。

【０１８２】

そして、坩堝１０および反応容器２０の温度がタイミングｔ１において９８℃に達すると、坩堝１０中の金属Ｎａ６は溶け、約３０℃で既に溶けている金属Ｇａ７と混ざり合う。その後、ＧａとＮａとの金属間化合物が生成され、この金属間化合物は、５６０℃以上の温度において坩堝１０中で混合融液２７０となる。そして、坩堝１０および反応容器２０の温度は、タイミングｔ３において８００℃に達する。

【０１８３】

また、融液溜め部２３の温度が９８℃以上に達すると、融液溜め部２３内の金属Ｎａ６は溶け、アルカリ金属融液が融液溜め部２３に生成される。その後、融液溜め部２３の温度は、タイミングｔ８において蒸発促進温度Ｔｅｖに達し、タイミングｔ８からタイミングｔ３までの間、蒸発促進温度Ｔｅｖに保持される。さらに、融液凝縮部９０Ａの温度は、タイミングｔ３において蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに達する。

【０１８４】

そうすると、融液溜め部２３の温度が蒸発促進温度Ｔｅｖに保持されている期間（タイミングｔ８からタイミングｔ３までの期間）、融液溜め部２３に生成されたアルカリ金属融液から金属Ｎａが蒸発し、その蒸発した金属Ｎａ蒸気は、坩堝１０および反応容器２０よりも低温部であるガス供給管９０内の融液凝縮部９０Ａにアルカリ金属融液２９０として凝縮する。そして、タイミングｔ３においては、融液溜め部２３に生成されたアルカリ金属融液は、全て、気相輸送によって融液凝縮部９０Ａへ移動する。タイミングｔ３においては、融液凝縮部９０Ａの温度は、蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに設定されているので、アルカリ金属融液２９０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na}は、混合融液２７０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致する。すなわち、混合融液２７０からの金属Ｎａの蒸発と、アルカリ金属融液２９０からの金属Ｎａの蒸発とが略平衡になる（図１８の（ｂ）参照）。

【０１８５】

したがって、混合融液２７０からアルカリ金属融液２９０への金属Ｎａの気相輸送とアルカリ金属融液２９０から混合融液２７０への金属Ｎａの気相輸送と、が略平衡になり、見かけ上、混合融液２７０とアルカリ金属融液２９０との間で金属Ｎａの移動が停止される。その結果、混合融液２７０およびアルカリ金属融液２９０からの金属Ｎａの蒸発による混合融液２７０中の金属Ｎａと金属Ｇａとの混合比の変動が抑制される。

【０１８６】

図１９は、ＧａＮ結晶の製造方法を説明するための実施の形態２におけるフローチャー

トである。図１９に示すフローチャートは、図１０に示すフローチャートのステップＳ６、ステップＳ７およびステップ９をそれぞれステップＳ６Ａ、ステップＳ７Ａおよびステップ９Ａに代えたものであり、その他は、図１０に示すフローチャートと同じである。

【０１８７】

図１９を参照して、一連の動作が開始されると、上述したステップＳ１～ステップＳ５が順次実行される。そして、ステップＳ５の後、加熱／冷却器８０Ａは、ガス供給管９０の融液凝縮部９０Ａの温度をアルカリ金属融液２９０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na}が混合融液２７０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致する蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに制御する（ステップＳ６Ａ）。

【０１８８】

そして、加熱／冷却器７０Ｂは、融液溜め部２３を蒸発促進温度Ｔｅｖに加熱する（ステップＳ７Ａ）。これによって、融液溜め部２３に生成されたアルカリ金属融液は、蒸発して気相輸送によってガス供給管９０内の融液凝縮部９０Ａにアルカリ金属融液２９０として溜まる。そして、アルカリ金属融液２９０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na}は、混合融液２７０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na-Ga}と略平衡になる。

【０１８９】

その後、上述したステップＳ８が実行され、所定の時間、坩堝１０および反応容器２０は、８００℃（＝結晶成長温度）に保持され、反応容器２０の融液溜め部２３は、蒸発促進温度Ｔｅｖに保持され、ガス供給管９０の融液凝縮部９０Ａは、蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに保持される（ステップＳ９Ａ）。

【０１９０】

そして、上述したステップＳ１０～ステップＳ１３が順次実行され、一連の動作が終了する。

【０１９１】

なお、ＧａＮ結晶が図１９に示すフローチャートに従って製造される場合も、ＧａＮ結晶の結晶成長が終了すると、融液凝縮部９０Ａに溜まったアルカリ金属融液２９０は、上述した方法によって、反応容器２０の融液溜め部２３へ気相輸送によって移動される。あるいは、次に同様の結晶成長を行なう場合は、そのまま融液凝縮部９０Ａにアルカリ金属融液２９０を残したままでもよい。

【０１９２】

上述したように、窒素ガスを反応容器２０内へ供給するガス供給管９０内の融液凝縮部９０Ａに保持されたアルカリ金属融液２９０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na}と混合融液２７０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na-Ga}とを略平衡にすることによって、混合融液２７０からの金属Ｎａの蒸発を実質的に抑制し、混合融液２７０中における金属Ｎａと金属Ｇａとの混合比の変動を抑制できる。

【０１９３】

上記においては、ガス供給管９０内の融液凝縮部９０Ａに金属Ｎａを仕込まずにアルカリ金属融液２９０を融液凝縮部９０Ａに保持してＧａＮ結晶を結晶成長させると説明したが、この実施の形態２においては、これに限らず、融液凝縮部９０Ａのみに金属Ｎａを仕込んでアルカリ金属融液２９０を融液凝縮部９０Ａに保持するようにしてもよい。

【０１９４】

図２０は、図１７に示すタイミングｔ１，ｔ３間における坩堝１０、反応容器２０、融液溜め部２３および融液凝縮部９０Ａ内の状態変化を示す他の模式図である。図２０を参照して、アルカリ金属融液２９０を生成するための金属Ｎａ６は、融液凝縮部９０Ａのみに仕込まれる（図２０の（ａ）参照）。そして、加熱装置５０，６０は、坩堝１０および反応容器２０を８００℃に加熱し、加熱／冷却器７０Ｂは、融液溜め部２３を蒸発促進温度Ｔｅｖに加熱し、加熱／冷却器８０Ａは、融液凝縮部９０Ａを蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに加熱する。その結果、融液凝縮部９０Ａに仕込まれた金属Ｎａ６は、溶けてアルカリ金属融液２９０になり、坩堝１０内に仕込まれた金属Ｎａ６および金属Ｇａ７は、溶けて混合融液２７０になる。そして、アルカリ金属融液２９０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{N}

$_{a}$が混合融液２７０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致する状態でＧａＮ結晶の結晶成長が行なわれる。この場合、融液溜め部２３には、アルカリ金属融液が溜まることはない。

【０１９５】

図２１は、ＧａＮ結晶の製造方法を説明するための実施の形態２における他のフローチャートである。アルカリ金属融液２９０を生成するための金属Ｎａ６を融液凝縮部９０Ａのみに仕込む場合、ＧａＮ結晶の結晶成長は、図２１に示すフローチャートに従って行なわれる。

【０１９６】

図２１に示すフローチャートは、図１９に示すフローチャートのステップＳ１をステップＳ１Ａに代えたものであり、その他は、図１９に示すフローチャートと同じである。

【０１９７】

図２１を参照して、一連の動作が開始されると、バルブ１１０によってガス供給管９０をガス供給管９１，９２に分離し、Ａｒガスが充填されたグローブボックス内へ坩堝１０、反応容器２０およびガス供給管９１を入れる。そして、Ａｒガス雰囲気中で金属Ｎａをガス供給管９１内の融液凝縮部９０Ａに入れる（ステップＳ１Ａ）。なお、金属Ｎａ６を融液凝縮部９０Ａへ仕込むときは、Ａｒガス雰囲気中で、バルブ１１０を開けてバルブ１１０側から金属Ｎａ６が融液凝縮部９０Ａに仕込まれ、その後、バルブ１１０が閉じられる。

【０１９８】

そして、上述したステップＳ２～５，Ｓ６Ａ，Ｓ７Ａ，Ｓ８，Ｓ９Ａ，Ｓ１０～Ｓ１３が順次実行され、ＧａＮ結晶の結晶成長が終了する。

【０１９９】

なお、ＧａＮ結晶が図２１に示すフローチャートに従って製造される場合も、ＧａＮ結晶の結晶成長が終了すると、融液凝縮部９０Ａに溜まったアルカリ金属融液２９０は、上述した方法によって、反応容器２０の融液溜め部２３へ気相輸送によって移動される。あるいは、次に同様の結晶成長を行なう場合は、そのまま融液凝縮部９０Ａにアルカリ金属融液２９０を残したままでもよい。

【０２００】

アルカリ金属融液２９０を生成するための金属Ｎａ６を融液凝縮部９０Ａのみに仕込んでおくことによって、混合融液２７０が８００℃に昇温され、アルカリ金属融液２９０が蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに昇温され、融液溜め部２３が蒸発促進温度Ｔｅｖに昇温される過程において、混合融液２７０から蒸発して他の部分にアルカリ金属融液として溜まる金属Ｎａの量を減少させることができ、混合融液２７０中における金属Ｎａと金属Ｇａとの混合比の変動をさらに抑制できる。

【０２０１】

なお、実施の形態２においては、結晶製造装置１００から結晶製造装置１００Ａへの変更と同じ変更を結晶製造装置１００Ｂに加えてもよい。この場合、次の２つのパターンによってＧａＮ結晶が製造される。第１のパターンは、金属Ｎａ６を容器３２０に仕込み、加熱／冷却器７０Ａによって容器３２０を蒸発促進温度Ｔｅｖに加熱し、加熱／冷却器８０Ａによって融液凝縮部９０Ａを蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに加熱して容器３２０に仕込んだ金属Ｎａ６をガス供給管９０の融液凝縮部９０Ａへ気相輸送させてＧａＮ結晶を製造し、ＧａＮ結晶の製造後、加熱／冷却器７０Ａによって容器３２０を凝縮温度Ｔｃｏｈに冷却し、加熱／冷却器８０Ａによって融液凝縮部９０Ａを蒸発促進温度Ｔｅｖに加熱してアルカリ金属融液２９０を容器３２０へ気相輸送して次回のＧａＮ結晶の製造の準備を行なうパターンである。また、第２のパターンは、金属Ｎａ６をガス供給管９０の融液凝縮部９０Ａに仕込み、加熱／冷却器７０Ａによって容器３２０を蒸発促進温度Ｔｅｖに加熱し、加熱／冷却器８０Ａによって融液凝縮部９０Ａを蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに加熱してＧａＮ結晶を製造し、ＧａＮ結晶の製造後、加熱／冷却器７０Ａによって容器３２０を凝縮温度Ｔｃｏｈに冷却し、加熱／冷却器８０Ａによって融液凝縮部９０Ａを蒸発促進温度Ｔｅｖ

に加熱してアルカリ金属融液２９０を容器３２０へ気相輸送して次回のＧａＮ結晶の製造の準備を行なうパターンである。

【０２０２】

なお、加熱／冷却器７０Ｂ，８０Ａおよび温度制御装置２６０は、「制御手段」を構成する。

【０２０３】

また、加熱／冷却器８０Ａは、「加熱／冷却器」を構成し、加熱／冷却器７０Ｂは、「もう１つの加熱／冷却器」を構成し、加熱／冷却器７０Ｂ，８０Ａを制御する温度制御装置２６０は、「制御装置」を構成する。

【０２０４】

さらに、融液凝縮部９０Ａは、「融液溜め部」を構成し、融液溜め部２３は、「融液凝縮部」を構成する。

【０２０５】

その他は、実施の形態１と同じである。

【０２０６】

［実施の形態３］

図２２は、実施の形態３による結晶製造装置の概略断面図である。図２２を参照して、実施の形態３による結晶製造装置１００Ｃは、図１に示す結晶製造装置１００のベローズ３０、支持装置４０、配管１８０、熱電対１９０、ガス供給管２００、流量計２１０、ガスボンベ２２０、振動印加装置２３０、上下機構２４０および振動検出装置２５０を削除し、温度制御装置２６０を温度制御装置２６０Ｂに代えたものであり、その他は、結晶製造装置１００と同じである。

【０２０７】

結晶製造装置１００Ｃにおいては、ガス供給管９０は、その一方端が反応容器２０の蓋部２２に連結される。

【０２０８】

温度制御装置２６０Ｂは、温度制御装置２６０の機能のうち、熱電対１９０から温度Ｔ５を受け、その受けた温度Ｔ５に基づいて制御信号ＣＴＬ５を生成して流量計２１０へ出力する機能を削除した機能を有する。

【０２０９】

このように、結晶製造装置１００Ｃは、種結晶５を冷却する機能および種結晶５を気液界面２に接触させるように種結晶５を上下させる機能を結晶製造装置１００から削除した結晶製造装置に相当する。つまり、結晶製造装置１００Ｃは、種結晶５を用いずにＧａＮ結晶を製造する結晶製造装置である。したがって、結晶製造装置１００Ｃにおいては、図９に示す領域ＲＥＧ２に含まれる結晶成長温度および窒素ガス圧を用いてＧａＮ結晶が製造される。

【０２１０】

結晶製造装置１００Ｃにおいて、ＧａＮ結晶を製造する場合、図６に示す金属Ｎａ６の仕込み方法、図１１に示す金属Ｎａ６の仕込み方法および図１３に示す金属Ｎａ６の仕込み方法のいずれかの仕込み方法が用いられる。

【０２１１】

図２３から図２５は、それぞれ、ＧａＮ結晶の製造方法を説明するための実施の形態３における第１から第３のフローチャートである。

【０２１２】

図６に示す金属Ｎａ６の仕込み方法が用いられる場合、図２３に示すフローチャートに従ってＧａＮ結晶が製造される。図２３に示すフローチャートは、図１０に示すフローチャートのステップＳ３、ステップＳ８、ステップＳ１０およびステップＳ１２を削除したものであり、その他は、図１０に示すフローチャートと同じである。この場合、ステップＳ４において、図９に示す領域ＲＥＧ２に含まれる窒素ガス圧になるように窒素ガスが坩堝１０および反応容器２０の空間２４に充填される。また、ＧａＮ結晶が図２３に示すフ

ローチャートに従って製造される場合も、ＧａＮ結晶の結晶成長が終了すると、融液凝縮部９０Ａに溜まったアルカリ金属融液２９０は、上述した方法によって、反応容器２０の融液溜め部２３へ気相輸送によって移動される。

【０２１３】

図１１に示す金属Ｎａ６の仕込み方法が用いられる場合、図２４に示すフローチャートに従ってＧａＮ結晶が製造される。図２４に示すフローチャートは、図１２に示すフローチャートのステップＳ３、ステップＳ８、ステップＳ１０およびステップＳ１２を削除したものであり、その他は、図１２に示すフローチャートと同じである。この場合、ステップＳ４において、図９に示す領域ＲＥＧ２に含まれる窒素ガス圧になるように窒素ガスが坩堝１０および反応容器２０の空間２４に充填される。また、ＧａＮ結晶が図２４に示すフローチャートに従って製造される場合も、ＧａＮ結晶の結晶成長が終了すると、融液凝縮部９０Ａに溜まったアルカリ金属融液２９０は、上述した方法によって、反応容器２０の融液溜め部２３へ気相輸送によって移動される。

【０２１４】

図１３に示す金属Ｎａ６の仕込み方法が用いられる場合、図２５に示すフローチャートに従ってＧａＮ結晶が製造される。図２５に示すフローチャートは、図１４に示すフローチャートのステップＳ３、ステップＳ８、ステップＳ１０およびステップＳ１２を削除したものであり、その他は、図１４に示すフローチャートと同じである。この場合、ステップＳ４において、図９に示す領域ＲＥＧ２に含まれる窒素ガス圧になるように窒素ガスが坩堝１０および反応容器２０の空間２４に充填される。また、ＧａＮ結晶が図２５に示すフローチャートに従って製造される場合も、ＧａＮ結晶の結晶成長が終了すると、融液凝縮部９０Ａに溜まったアルカリ金属融液２９０は、上述した方法によって、反応容器２０の融液溜め部２３へ気相輸送によって移動される。

【０２１５】

実施の形態３による結晶製造装置は、図２６に示す結晶製造装置１００Ｄであってもよい。図２６は、実施の形態３による結晶製造装置の他の概略断面図である。図２６を参照して、結晶製造装置１００Ｄは、図２２に示す結晶製造装置１００Ｃの反応容器２０を反応容器３００に代え、加熱／冷却器７０を加熱／冷却器７０Ａに代え、温度センサー７１を温度センサー７１Ａに代え、温度制御装置２６０Ｂを温度制御装置２６０Ｃに代え、配管３１０、容器３２０、加熱装置３３０および温度センサー３３１を追加したものであり、その他は、結晶製造装置１００Ｃと同じである。

【０２１６】

反応容器３００、加熱／冷却器７０Ａ、温度センサー７１Ａ、配管３１０、容器３２０、加熱装置３３０および温度センサー３３１については、上述したとおりである。

【０２１７】

温度制御装置２６０Ｃは、温度センサー３３１から温度Ｔ６を受け、その受けた温度Ｔ６に基づいて、配管３１０の温度を８００℃（＝結晶成長温度）に設定するための制御信号ＣＴＬ６を生成して加熱装置３３０へ出力する。温度制御装置２６０Ｃは、その他、温度制御装置２６０Ｂと同じ機能を果たす。

【０２１８】

結晶製造装置１００ＤにおいてＧａＮ結晶の結晶成長が行なわれる場合、１）アルカリ金属融液２８０，２９０を生成するための金属Ｎａを容器３２０のみに仕込む、２）アルカリ金属融液２８０，２９０を生成するための金属Ｎａを融液凝縮部９０Ａおよび容器３２０に仕込む、３）アルカリ金属融液２８０，２９０を生成するための金属Ｎａを融液凝縮部９０Ａのみに仕込む、のいずれかが用いられる。

【０２１９】

上記の１）が用いられる場合、図２３に示すフローチャートに従って結晶製造装置１００ＤにおいてＧａＮ結晶の結晶成長が行なわれる。また、上記の２）が用いられる場合、図２４に示すフローチャートに従って結晶製造装置１００ＤにおいてＧａＮ結晶の結晶成長が行なわれる。さらに、上記の３）が用いられる場合、図２５に示すフローチャートに

従って結晶製造装置１００ＤにおいてＧａＮ結晶の結晶成長が行なわれる。そして、図２３に示すフローチャート、図２４に示すフローチャートおよび図２５に示すフローチャートのいずれかに従ってＧａＮ結晶の結晶成長が行なわれる場合、容器３２０に保持されたアルカリ金属融液２８０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧$Ｐ_{Ｎａ}$が混合融液２７０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧$Ｐ_{Ｎａ－Ｇａ}$に略一致するように、加熱／冷却器７０Ａは、容器３２０を蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに加熱する。

【０２２０】

このように、実施の形態３においては、混合融液２７０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧$Ｐ_{Ｎａ－Ｇａ}$に略一致する蒸気圧$Ｐ_{Ｎａ}$を有するアルカリ金属融液２８０は、反応容器３００内に保持される必要はなく、反応容器３００外に保持されていてもよい。この場合、反応容器３００の空間２４と容器３２０の空間とを連通する配管３１０は、加熱装置３３０によって、結晶成長温度、一般的には、金属Ｎａ蒸気が凝縮しない温度に加熱される。配管３１０の温度が、金属Ｎａ蒸気が凝縮する温度に設定されていると、空間２４内の金属Ｎａが配管３１０の内壁に凝縮し、混合融液２７０からの金属Ｎａの蒸発が増加し、混合融液２７０中の金属Ｎａと金属Ｇａとの混合比の変動が大きくなるので、これを防止するために、配管３１０の温度を金属Ｎａ蒸気が凝縮しない温度に設定することにしたものである。

【０２２１】

また、結晶製造装置１００Ｄを用いてＧａＮ結晶を製造する場合も、ＧａＮ結晶の結晶成長が終了すると、融液凝縮部９０Ａに保持されたアルカリ金属融液２９０は、上述した方法によって、容器３２０内へ気相輸送される。

【０２２２】

その他は、結晶製造装置１００Ｃと同じである。

【０２２３】

上述したように、実施の形態３においては、混合融液２７０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧$Ｐ_{Ｎａ－Ｇａ}$をアルカリ金属融液２８０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧$Ｐ_{Ｎａ}$に略一致させて自発核発生によってＧａＮ結晶が製造される。

【０２２４】

したがって、実施の形態３によれば、混合融液２７０中の金属Ｎａと金属Ｇａとの混合比の変動を抑制して自発核発生によってＧａＮ結晶を製造できる。

【０２２５】

なお、加熱／冷却器７０，８０および温度制御装置２６０Ｂは、「制御手段」を構成する。

【０２２６】

また、加熱／冷却器７０，８０を制御する温度制御装置２６０Ｂは、「制御装置」を構成する。

【０２２７】

さらに、加熱／冷却器７０Ａ，８０および温度制御装置２６０Ｃは、「制御手段」を構成する。

【０２２８】

さらに、加熱／冷却器７０Ａ，８０を制御する温度制御装置２６０Ｃは、「制御装置」を構成する。

【０２２９】

その他は、実施の形態１と同じである。

【０２３０】

［実施の形態４］

図２７は、実施の形態４による結晶製造装置の概略断面図である。図２７を参照して、実施の形態４による結晶製造装置１００Ｅは、図２２に示す結晶製造装置１００Ｃの加熱／冷却器７０，８０をそれぞれ加熱／冷却器７０Ｂ，８０Ａに代えたものであり、その他は、結晶製造装置１００Ｃと同じである。

【０２３１】
加熱／冷却器７０Ｂ，８０Ａについては、実施の形態２において説明したとおりである。
【０２３２】
結晶製造装置１００Ｅを用いてＧａＮ結晶を製造する場合、図１８に示す金属Ｎａ６の仕込み方法および図２０に示す金属Ｎａ６の仕込み方法のいずれかの仕込み方法が用いられる。
【０２３３】
図２８および図２９は、それぞれ、ＧａＮ結晶の製造方法を説明するための実施の形態４における第１および第２のフローチャートである。
【０２３４】
図１８に示す金属Ｎａ６の仕込み方法が用いられる場合、図２８に示すフローチャートに従ってＧａＮ結晶が製造される。図２８に示すフローチャートは、図１９に示すフローチャートのステップＳ３、ステップＳ８、ステップＳ１０およびステップＳ１２を削除したものであり、その他は、図１９に示すフローチャートと同じである。この場合、ステップＳ４において、図９に示す領域ＲＥＧ２に含まれる窒素ガス圧になるように窒素ガスが坩堝１０および反応容器２０の空間２４に充填される。また、ＧａＮ結晶が図２８に示すフローチャートに従って製造される場合も、ＧａＮ結晶の結晶成長が終了すると、融液凝縮部９０Ａに溜まったアルカリ金属融液２９０は、上述した方法によって、反応容器２０の融液溜め部２３へ気相輸送によって移動される。
【０２３５】
図２０に示す金属Ｎａ６の仕込み方法が用いられる場合、図２９に示すフローチャートに従ってＧａＮ結晶が製造される。図２９に示すフローチャートは、図２１に示すフローチャートのステップＳ３、ステップＳ８、ステップＳ１０およびステップＳ１２を削除したものであり、その他は、図２１に示すフローチャートと同じである。この場合、ステップＳ４において、図９に示す領域ＲＥＧ２に含まれる窒素ガス圧になるように窒素ガスが坩堝１０および反応容器２０の空間２４に充填される。また、ＧａＮ結晶が図２９に示すフローチャートに従って製造される場合も、ＧａＮ結晶の結晶成長が終了すると、融液凝縮部９０Ａに溜まったアルカリ金属融液２９０は、上述した方法によって、反応容器２０の融液溜め部２３へ気相輸送によって移動される。
【０２３６】
金属Ｎａ６を融液凝縮部９０Ａのみに仕込んでおくことによって、混合融液２７０が８００℃に昇温され、アルカリ金属融液２９０が蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに昇温され、融液溜め部２３が蒸発促進温度Ｔｅｖに昇温される過程において、混合融液２７０から蒸発して他の部分にアルカリ金属融液として溜まる金属Ｎａの量を減少させることができ、混合融液２７０中における金属Ｎａと金属Ｇａとの混合比の変動をさらに抑制できる。
【０２３７】
なお、実施の形態４においては、結晶製造装置１００から結晶製造装置１００Ａへの変更と同じ変更を結晶製造装置１００Ｅに加えてもよい。この場合、次の２つのパターンによってＧａＮ結晶が製造される。第１のパターンは、金属Ｎａ６を容器３２０に仕込み、加熱／冷却器７０Ａによって容器３２０を蒸発促進温度Ｔｅｖに加熱し、加熱／冷却器８０Ａによって融液凝縮部９０Ａを蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに加熱して容器３２０に仕込んだ金属Ｎａ６をガス供給管９０の融液凝縮部９０Ａへ気相輸送させてＧａＮ結晶を製造し、ＧａＮ結晶の製造後、加熱／冷却器７０Ａによって容器３２０を凝縮温度Ｔｃｏｈに冷却し、加熱／冷却器８０Ａによって融液凝縮部９０Ａを蒸発促進温度Ｔｅｖに加熱してアルカリ金属融液２９０を容器３２０へ気相輸送して次回のＧａＮ結晶の製造の準備を行なうパターンである。また、第２のパターンは、金属Ｎａ６をガス供給管９０の融液凝縮部９０Ａに仕込み、加熱／冷却器７０Ａによって容器３２０を蒸発促進温度Ｔｅｖに加熱し、加熱／冷却器８０Ａによって融液凝縮部９０Ａを蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに加熱してＧａＮ結晶を製造し、ＧａＮ結晶の製造後、加熱／冷却器７０Ａによって容器３２０を凝縮温度

Ｔｃｏｈに冷却し、加熱／冷却器８０Ａによって融液凝縮部９０Ａを蒸発促進温度Ｔｅｖに加熱してアルカリ金属融液２９０を容器３２０へ気相輸送して次回のＧａＮ結晶の製造の準備を行なうパターンである。

【０２３８】

その他は、実施の形態１，３と同じである。

【０２３９】

上述した実施の形態１から実施の形態４においては、反応容器２０の融液溜め部２３に保持されたアルカリ金属融液２８０の温度および／またはガス供給管９０の融液凝縮部９０Ａに保持されたアルカリ金属融液２９０の温度を加熱／冷却器７０，７０Ｂおよび／または加熱／冷却器８０，８０Ａによってアルカリ金属融液２８０および／またはアルカリ金属融液２９０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na}が混合融液２７０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致する蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに制御することによって混合融液２７０中の金属Ｎａと金属ＧａとのＮａの混合比の変動を抑制することを説明した。

【０２４０】

また、上述した実施の形態１から実施の形態４においては、反応容器３００外の容器３２０に保持されたアルカリ金属融液２８０の温度および／またはガス供給管９０の融液凝縮部９０Ａに保持されたアルカリ金属融液２９０の温度を加熱／冷却器７０Ａおよび／または加熱／冷却器８０，８０Ａによってアルカリ金属融液２８０および／またはアルカリ金属融液２９０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na}が混合融液２７０から蒸発する金属Ｎａの蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致する蒸発抑制温度Ｔｅｖｃに制御することによって混合融液２７０中の金属Ｎａと金属ＧａとのＮａの混合比の変動を抑制することを説明した。

【０２４１】

この発明による結晶製造装置は、上述した２つのアルカリ金属融液２８０，２９０の少なくとも一方のアルカリ金属融液の温度をアルカリ金属から蒸発するアルカリ金属の蒸気圧が混合融液から蒸発するアルカリ金属の蒸気圧に略一致する蒸発抑制温度に制御してＧａＮ結晶を製造するものに限らず、一般的には、アルカリ金属とＩＩＩ族金属とを含む混合融液からのアルカリ金属の蒸発を抑制するように第１のアルカリ金属融液の温度および／または第２のアルカリ金属融液の温度を制御する制御手段を備えてＩＩＩ族窒化物結晶を製造するものであればよい。

【０２４２】

また、上述した実施の形態１から実施の形態４においては、結晶成長温度は、８００℃であると説明したが、この発明においては、これに限らず、結晶成長温度は、実施の形態１，２においては、図９に示す領域ＲＥＧ３に含まれる結晶成長温度であればよく、実施の形態３，４においては、図９に示す領域ＲＥＧ２に含まれる結晶成長温度であればよい。また、窒素ガス圧力は、実施の形態１，２においては、図９に示す領域ＲＥＧ３に含まれる圧力であればよく、実施の形態３，４においては、図９に示す領域ＲＥＧ２に含まれる圧力であればよい。

【０２４３】

さらに、実施の形態１または実施の形態２による結晶製造装置は、結晶製造装置１００，１００Ａ，１００Ｂから振動印加装置２３０、上下機構２４０および振動検出装置２５０を削除したものであってもよい。この場合、種結晶５は、上下方向へ移動されないが、坩堝１０内に入れられた金属Ｎａおよび金属Ｇａが融けた状態で混合融液２７０に接触するように支持装置４０によって支持される。したがって、ＧａＮ結晶は、混合融液２７０中の金属Ｎａと金属ＧａとのＮａの混合比の変動が抑制された状態で種結晶５から成長する。その結果、大きいサイズのＧａＮ結晶を製造できる。

【０２４４】

さらに、実施の形態１または実施の形態２による結晶製造装置は、結晶製造装置１００，１００Ａ，１００Ｂから配管１８０、熱電対１９０、ガス供給管２００、流量計２１０およびガスボンベ２２０を削除したものであってもよい。この場合、種結晶５の温度Ｔ５は、ＧａＮ結晶の結晶成長中、混合融液２７０の温度よりも低温に制御されないが、種結

晶５は、支持装置４０によって混合融液２７０に接触されるので、ＧａＮ結晶は、混合融液２７０中の金属Ｎａと金属Ｇａとの混合比の変動が抑制された状態で種結晶５から成長する。その結果、大きなサイズのＧａＮ結晶を製造できる。

【０２４５】

さらに、実施の形態１または実施の形態２による結晶製造装置は、結晶製造装置１００，１００Ａ，１００Ｂから配管１８０、熱電対１９０、ガス供給管２００、流量計２１０、ガスボンベ２２０、振動印加装置２３０、上下機構２４０および振動検出装置２５０を削除したものであってもよい。この場合、種結晶５は、上下方向へ移動されず、種結晶５の温度Ｔ５は、混合融液２７０の温度よりも低い温度に制御されないが、坩堝１０内に入れられた金属Ｎａおよび金属Ｇａが融けた状態で混合融液２７０に接触するように支持装置４０によって支持される。したがって、ＧａＮ結晶は、混合融液２７０中の金属Ｎａと金属Ｇａとの混合比の変動が抑制された状態で種結晶５から成長する。その結果、大きいサイズのＧａＮ結晶を製造できる。

【０２４６】

さらに、上記においては、Ａｒガス雰囲気中で金属Ｎａおよび金属Ｇａを坩堝１０に入れ、Ａｒガス雰囲気中で金属Ｎａを融液溜め部２３および／または融液凝縮部９０Ａに入れると説明したが、この発明においては、これに限らず、Ｈｅ、ＮｅおよびＫｒ等のＡｒガス以外のガスまたは窒素ガス雰囲気中で金属Ｎａおよび金属Ｇａを坩堝１０に入れ、金属Ｎａを融液溜め部２３および／または融液凝縮部９０Ａに入れてもよく、一般的には、不活性ガスまたは窒素ガス雰囲気中で金属Ｎａおよび金属Ｇａを坩堝１０に入れ、金属Ｎａを融液溜め部２３および／または融液凝縮部９０Ａに入れればよい。そして、この場合、不活性ガスまたは窒素ガスは、水分量が１ｐｐｍ以下であり、かつ、酸素量が１ｐｐｍ以下である。

【０２４７】

さらに、金属Ｇａと混合する金属は、Ｎａであると説明したが、この発明においては、これに限らず、リチウム（Ｌｉ）およびカリウム（Ｋ）等のアルカリ金属、またはマグネシウム（Ｍｇ）、カルシウム（Ｃａ）およびストロンチウム（Ｓｒ）等のアルカリ土類金属を金属Ｇａと混合して混合融液２７０を生成してもよい。そして、これらのアルカリ金属が溶けたものは、アルカリ金属融液を構成し、これらのアルカリ土類金属が溶けたものは、アルカリ土類金属融液を構成する。

【０２４８】

さらに、窒素ガスに代えて、アジ化ナトリウムおよびアンモニア等の窒素を構成元素に含む化合物を用いてもよい。そして、これらの化合物は、窒素原料ガスを構成する。

【０２４９】

さらに、Ｇａに代えて、ボロン（Ｂ）、アルミニウム（Ａｌ）およびインジウム（Ｉｎ）等のＩＩＩ族金属を用いてもよい。

【０２５０】

したがって、この発明による結晶製造装置または製造方法は、一般的には、アルカリ金属またはアルカリ土類金属とＩＩＩ族金属（ボロンを含む）との混合融液を用いてＩＩＩ族窒化物結晶を製造するものであればよい。

【０２５１】

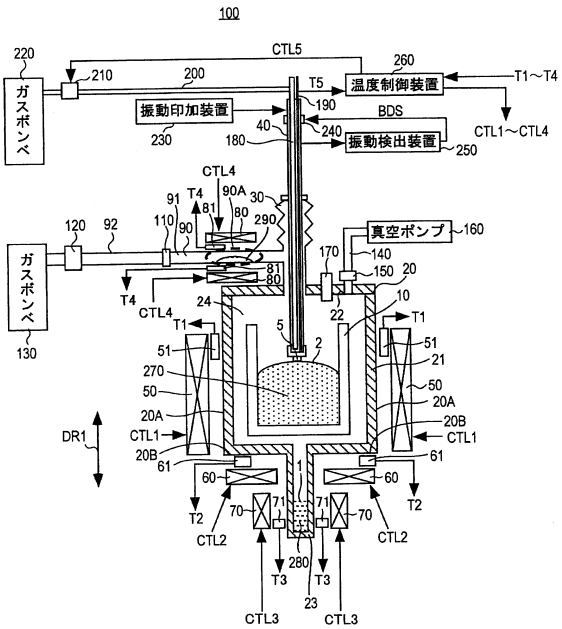
そして、この発明による結晶製造装置または製造方法を用いて製造したＩＩＩ族窒化物結晶は、発光ダイオード、半導体レーザ、フォトダイオードおよびトランジスタ等のＩＩＩ族窒化物半導体デバイスの作製に用いられる。

【０２５２】

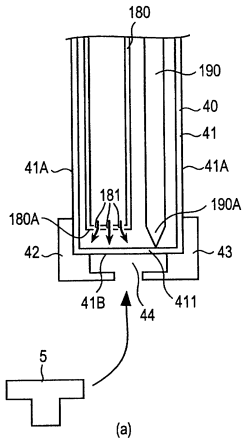
今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した実施の形態の説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

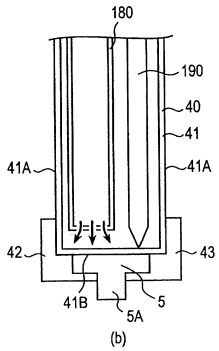
【産業上の利用可能性】

【０２５３】
この発明は、アルカリ金属とＩＩＩ族金属との混合比の変動を抑制してＩＩＩ族窒化物結晶を製造する結晶製造装置に適用される。また、この発明は、アルカリ金属とＩＩＩ族金属との混合比の変動を抑制してＩＩＩ族窒化物結晶を製造する製造方法に適用される。
【符号の説明】
【０２５４】
１，２　気液界面、４　窒素ガス、５　種結晶、１０　坩堝、２０，３００　反応容器、２０Ａ，４１Ａ　外周面、２０Ｂ，４１Ｂ，１８０Ａ　底面、２１，３０１　本体部、２２　蓋部、２３　融液溜め部、２４　空間、３０　ベローズ、４０　支持装置、４１　筒状部材、４２，４３　固定部材、４４　空間部、５０，６０，３３０　加熱装置、５１，６１，７１，７１Ａ，８１，３３１　温度センサー、７０，７０Ａ，７０Ｂ，８０，８０Ａ　加熱／冷却器、９０，９１，９２，２００　ガス供給管、９０Ａ　融液凝縮部、１００，１００Ａ，１００Ｂ，１００Ｃ，１００Ｄ，１００Ｅ　結晶製造装置、１１０，１５０　バルブ、１２０　圧力調整器、１３０，２２０　ガスボンベ、１４０　排気管、１６０　真空ポンプ、１７０　圧力センサー、１８０　配管、１８１　空孔、１９０　熱電対、１９０Ａ，４１１　一方端、２１０　流量計、２３０　振動印加装置、２４０　上下機構、２４１　凹凸部材、２４２　歯車、２４３　軸部材、２４４　モータ、２４５　制御部、２４６，２４７　矢印、２５０　振動検出装置、２６０，２６０Ａ，２６０Ｂ，２６０Ｃ　温度制御装置、２７０　混合融液、２８０，２９０　アルカリ金属融液。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０２５５】
【特許文献１】米国特許第５８６８８３７号明細書
【特許文献２】特開２００１－５８９００号公報
【特許文献３】特開２００５－２６３５７１号公報
【図１】

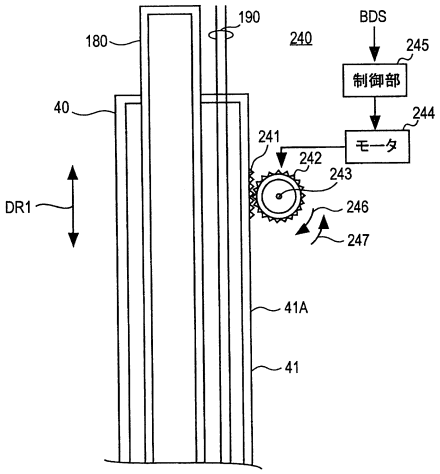


【図２】

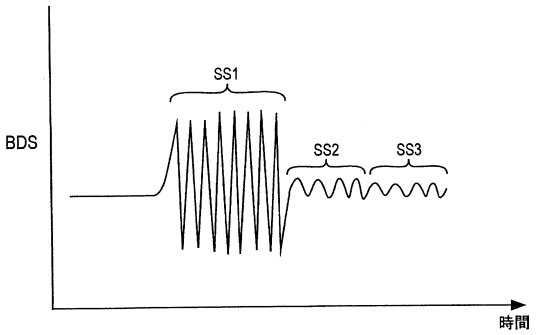




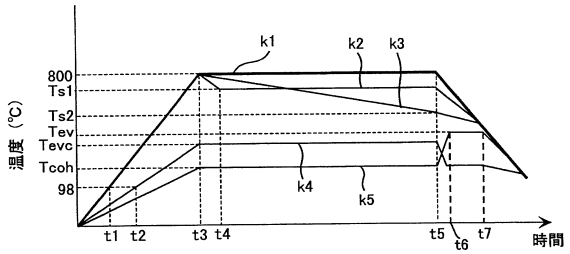
【図３】


190
180
240
BDS
245
制御部
40
244
241
モータ
242
243
DR1
246
247
41A
41

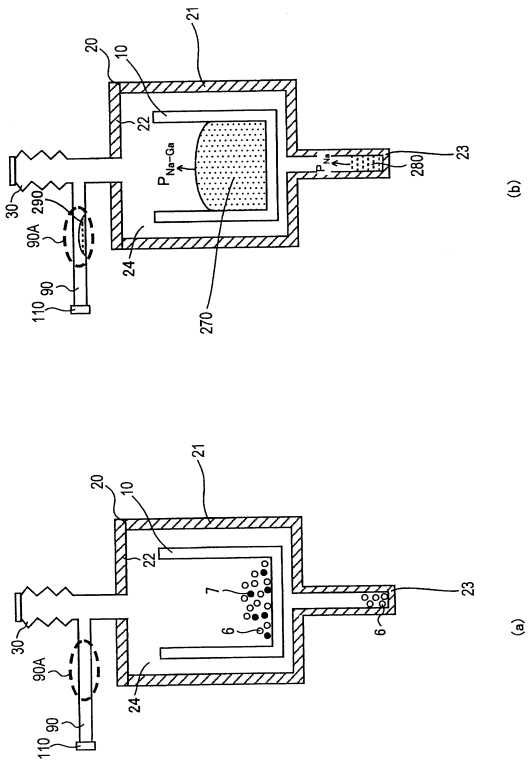
【図４】


SS1
BDS
SS2
SS3
時間

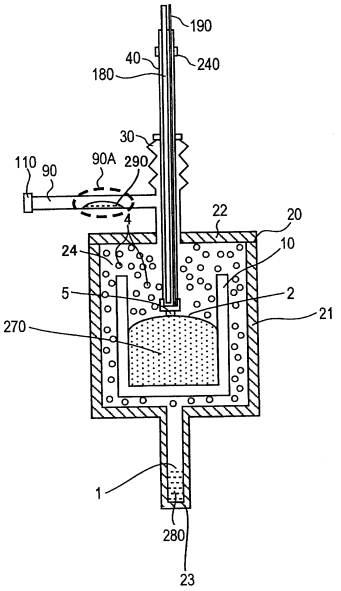
【図５】


k1
k2
k3
800
Ts1
Ts2
Tev
Tevc
Tcoh
98
温度（℃）
k4
k5
t1
t2
t3
t4
t5
t6
t7
時間

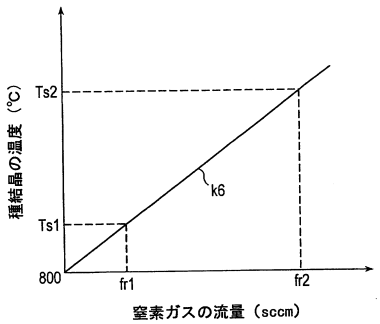
【図６】


21
20
10
22
23
280
30
290
90A
24
90
110
270
(b)
21
20
10
22
23
7
6
6
30
90A
24
90
110
(a)

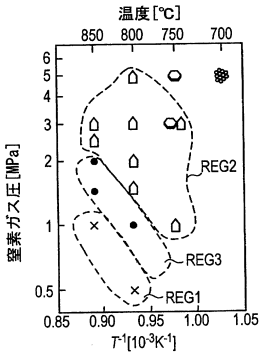
【図７】



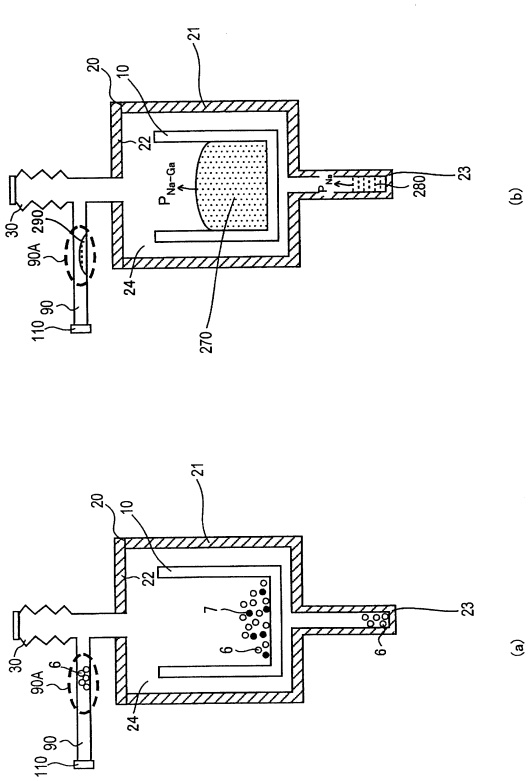
【図８】



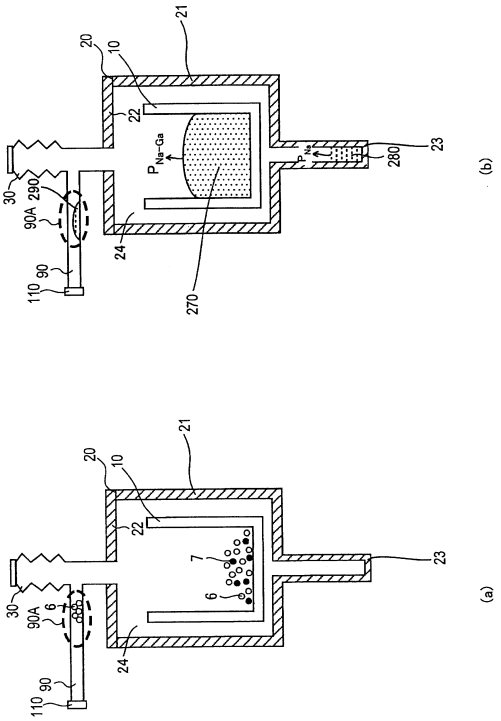
【図９】



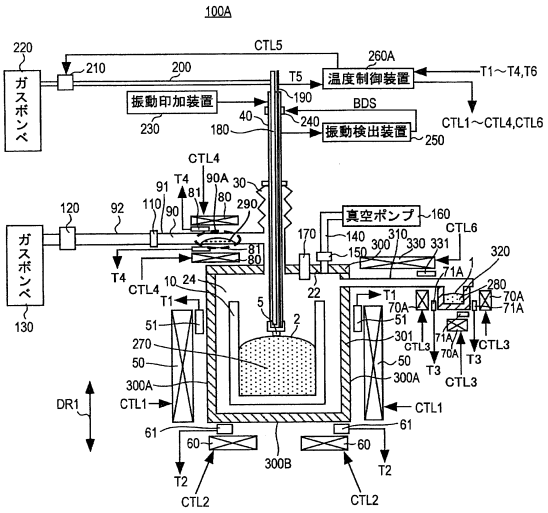
【図１１】



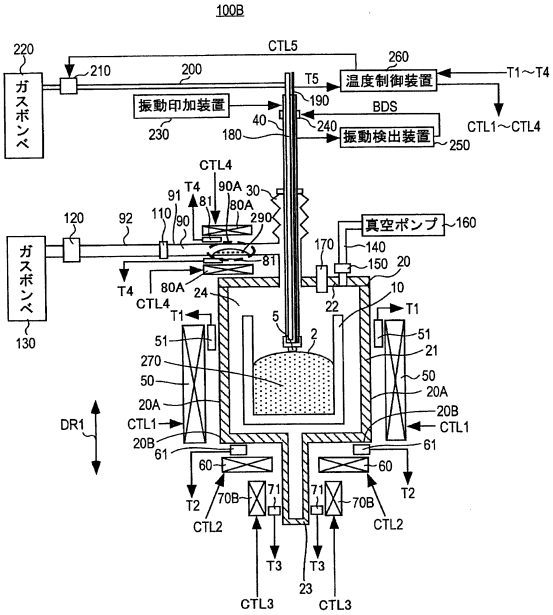
【図１３】



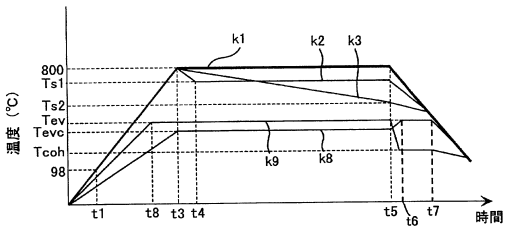
【図１５】



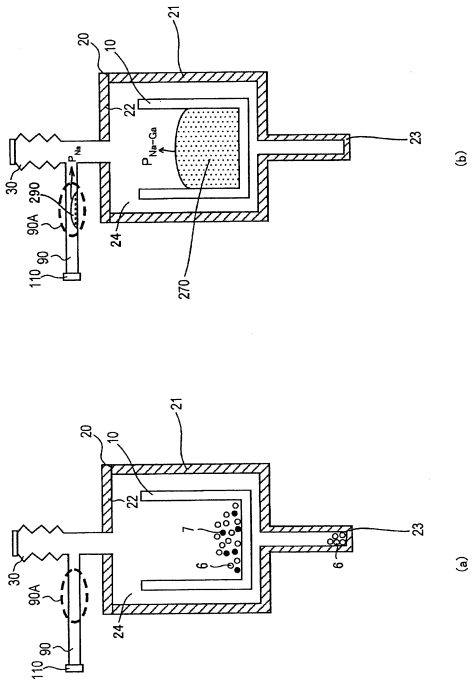
【図１６】



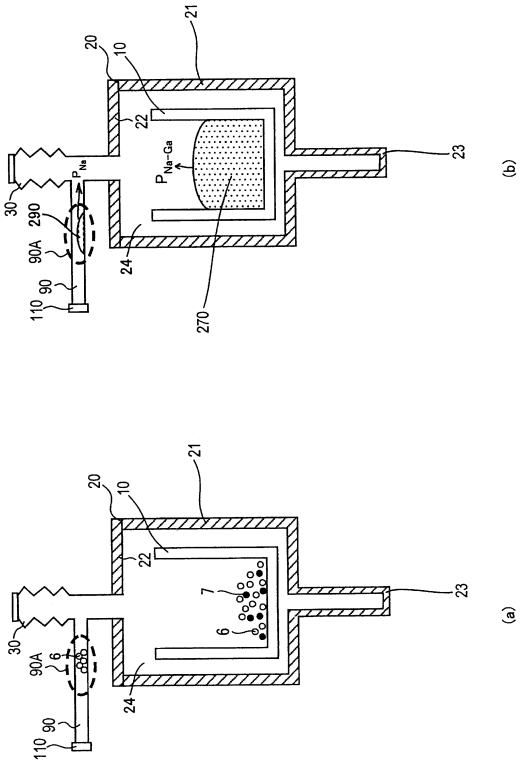
【図１７】



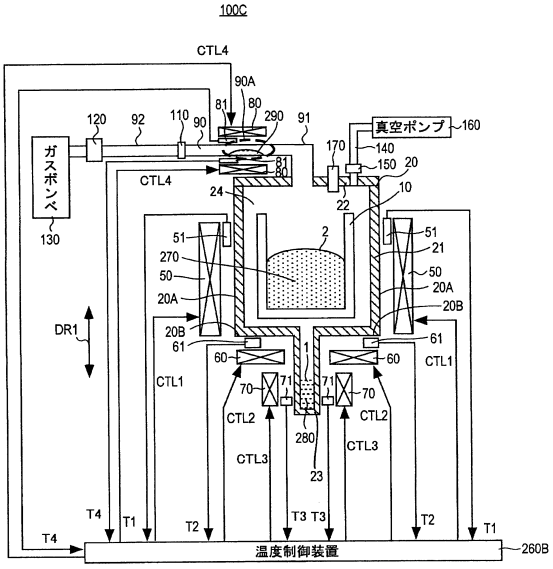
【図１８】



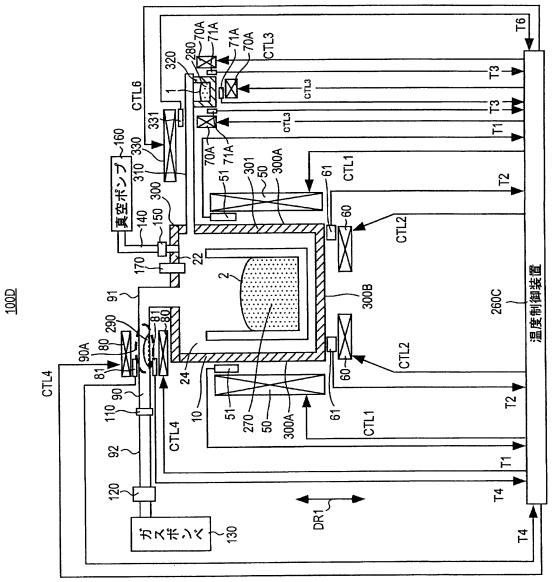
【図２０】



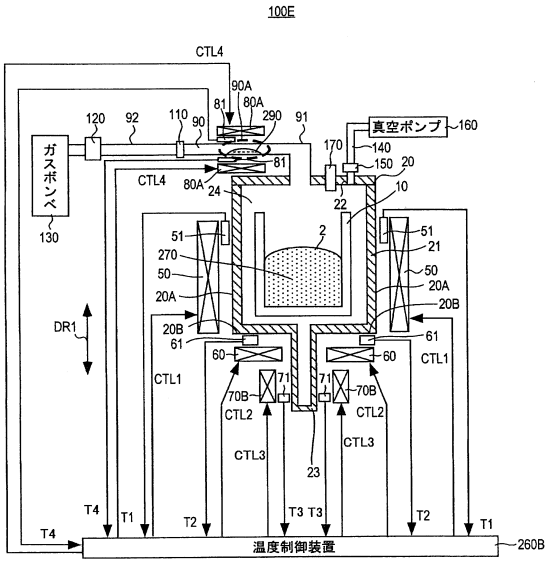
【図２２】



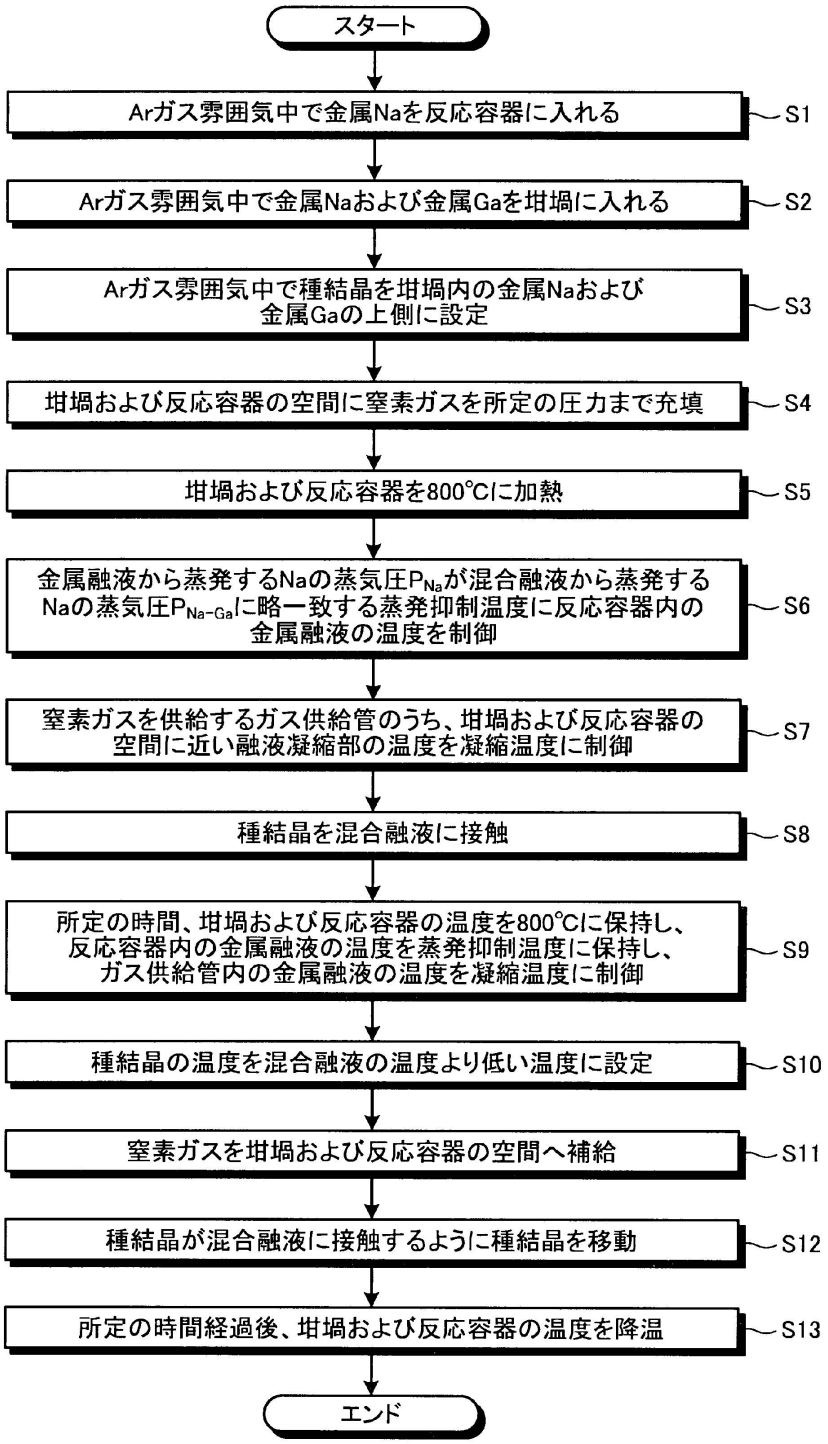
【図２６】



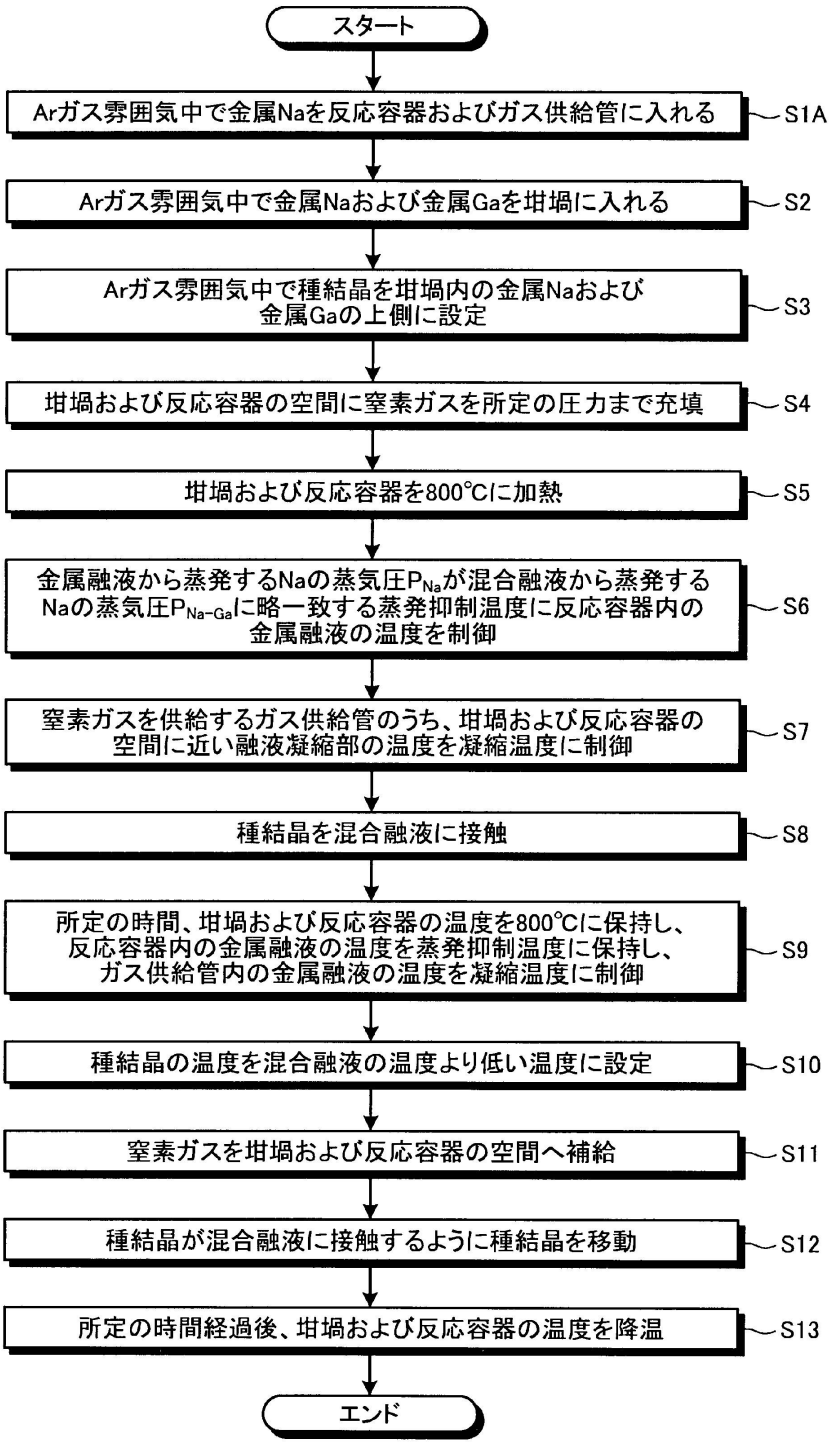
【図２７】



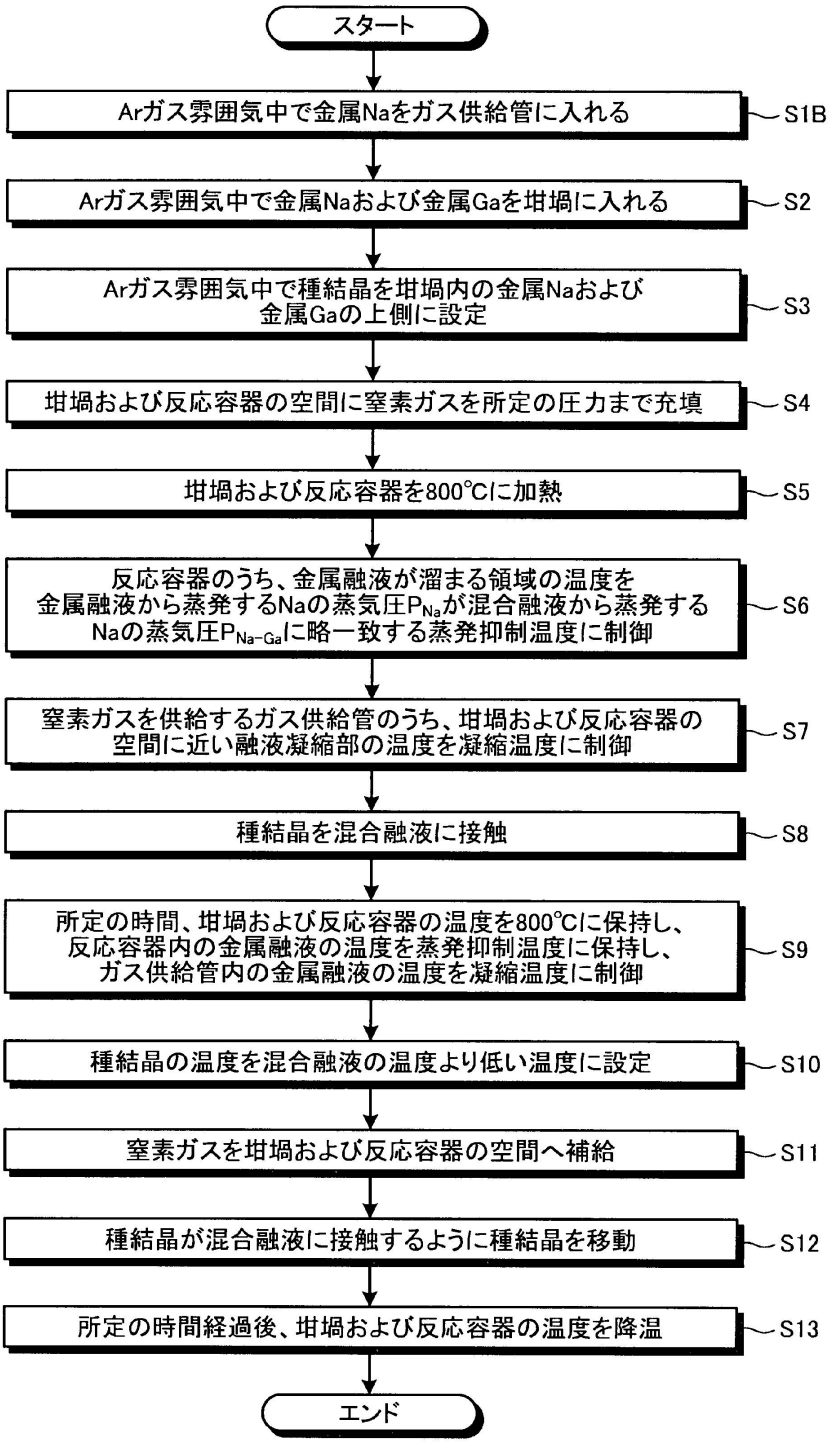
【図１０】


スタート
Arガス雰囲気中で金属Naを反応容器に入れる
S1
Arガス雰囲気中で金属Naおよび金属Gaを坩堝に入れる
S2
Arガス雰囲気中で種結晶を坩堝内の金属Naおよび金属Gaの上側に設定
S3
坩堝および反応容器の空間に窒素ガスを所定の圧力まで充填
S4
坩堝および反応容器を800℃に加熱
S5
金属融液から蒸発するNaの蒸気圧P_{Na}が混合融液から蒸発するNaの蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致する蒸発抑制温度に反応容器内の金属融液の温度を制御
S6
窒素ガスを供給するガス供給管のうち、坩堝および反応容器の空間に近い融液凝縮部の温度を凝縮温度に制御
S7
種結晶を混合融液に接触
S8
所定の時間、坩堝および反応容器の温度を800℃に保持し、反応容器内の金属融液の温度を蒸発抑制温度に保持し、ガス供給管内の金属融液の温度を凝縮温度に制御
S9
種結晶の温度を混合融液の温度より低い温度に設定
S10
窒素ガスを坩堝および反応容器の空間へ補給
S11
種結晶が混合融液に接触するように種結晶を移動
S12
所定の時間経過後、坩堝および反応容器の温度を降温
S13
エンド

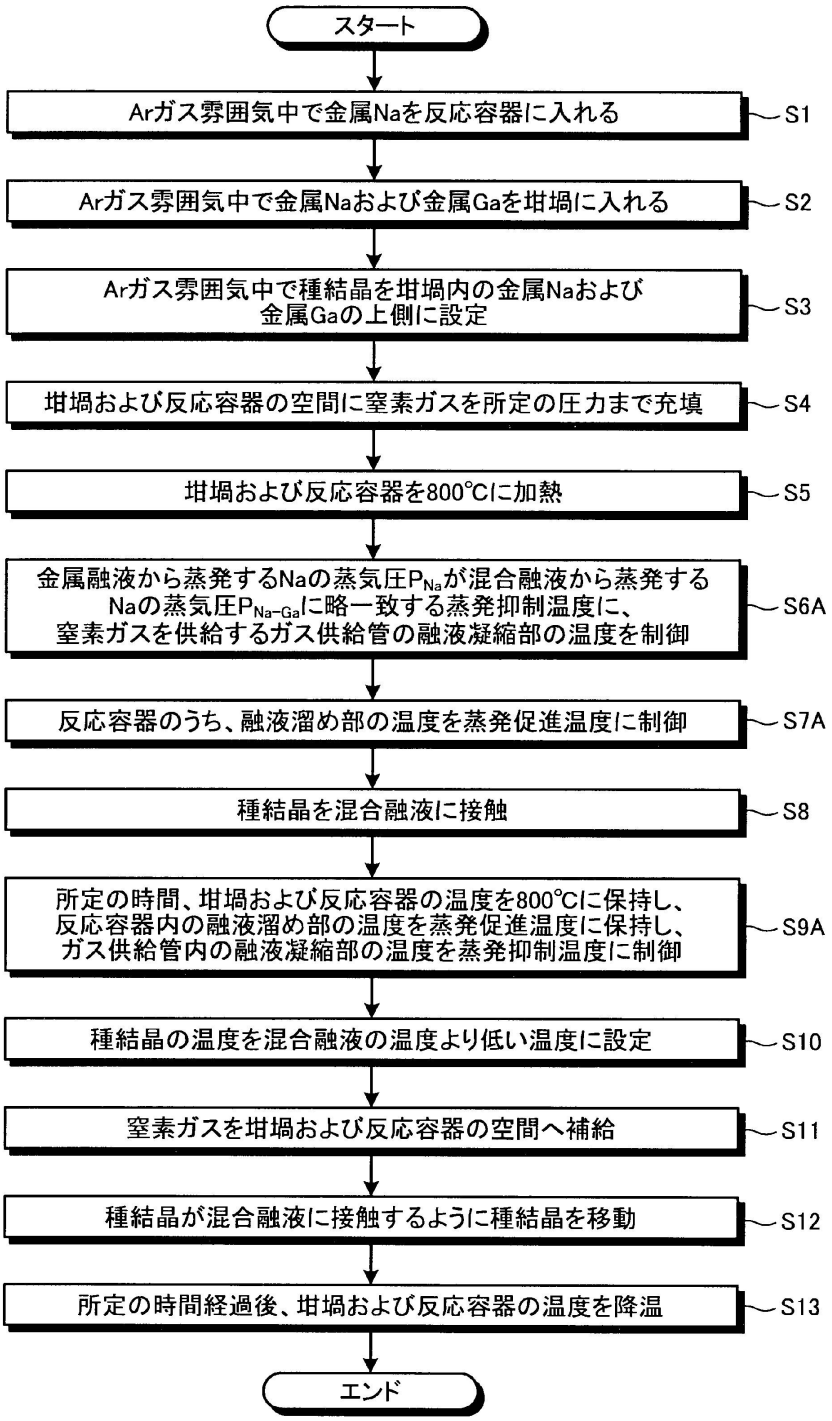
【図１２】


スタート
Arガス雰囲気中で金属Naを反応容器およびガス供給管に入れる
S1A
Arガス雰囲気中で金属Naおよび金属Gaを坩堝に入れる
S2
Arガス雰囲気中で種結晶を坩堝内の金属Naおよび金属Gaの上側に設定
S3
坩堝および反応容器の空間に窒素ガスを所定の圧力まで充填
S4
坩堝および反応容器を800℃に加熱
S5
金属融液から蒸発するNaの蒸気圧P_{Na}が混合融液から蒸発するNaの蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致する蒸発抑制温度に反応容器内の金属融液の温度を制御
S6
窒素ガスを供給するガス供給管のうち、坩堝および反応容器の空間に近い融液凝縮部の温度を凝縮温度に制御
S7
種結晶を混合融液に接触
S8
所定の時間、坩堝および反応容器の温度を800℃に保持し、反応容器内の金属融液の温度を蒸発抑制温度に保持し、ガス供給管内の金属融液の温度を凝縮温度に制御
S9
種結晶の温度を混合融液の温度より低い温度に設定
S10
窒素ガスを坩堝および反応容器の空間へ補給
S11
種結晶が混合融液に接触するように種結晶を移動
S12
所定の時間経過後、坩堝および反応容器の温度を降温
S13
エンド

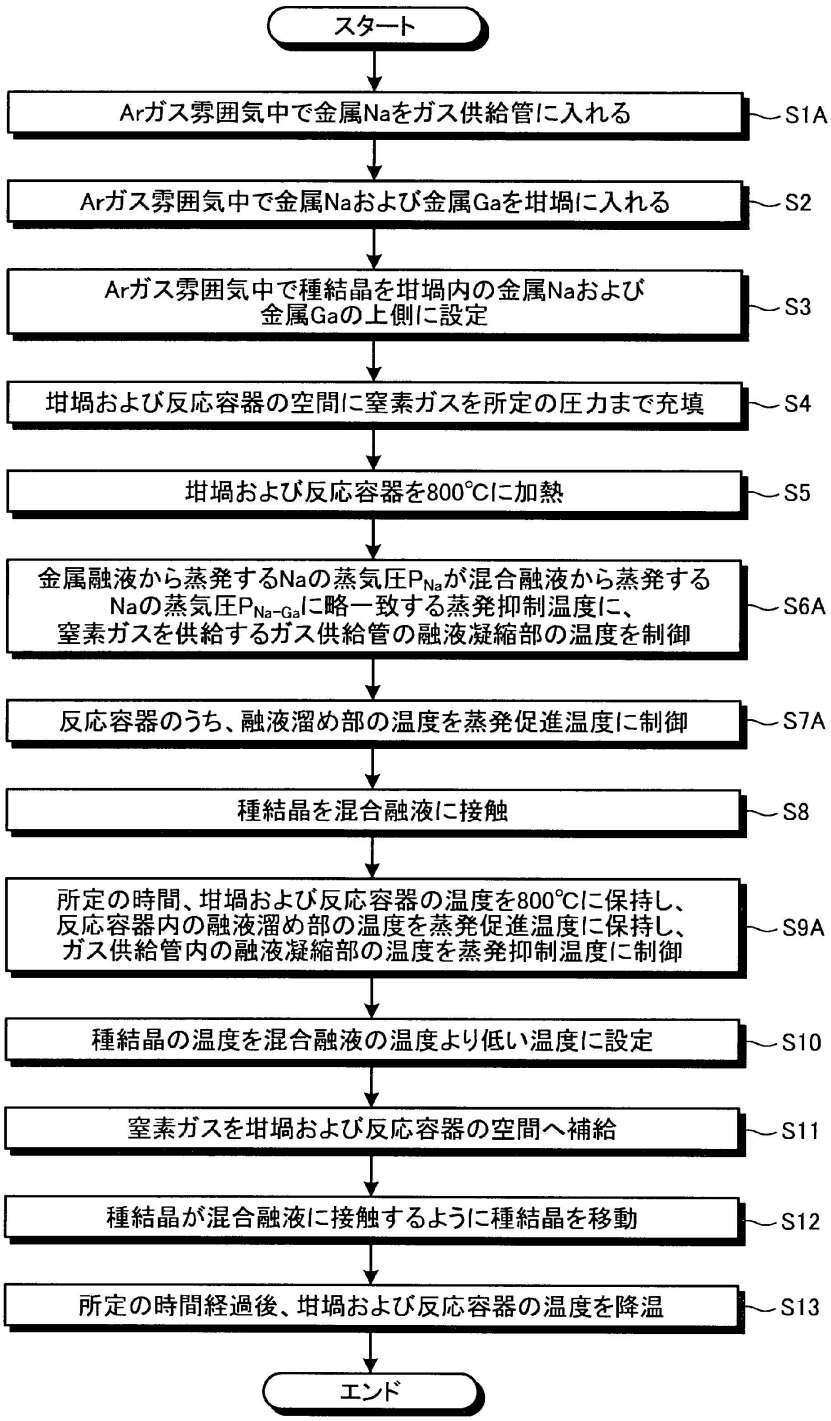
【図１４】


スタート
Arガス雰囲気中で金属Naをガス供給管に入れる
S1B
Arガス雰囲気中で金属Naおよび金属Gaを坩堝に入れる
S2
Arガス雰囲気中で種結晶を坩堝内の金属Naおよび金属Gaの上側に設定
S3
坩堝および反応容器の空間に窒素ガスを所定の圧力まで充填
S4
坩堝および反応容器を800℃に加熱
S5
反応容器のうち、金属融液が溜まる領域の温度を金属融液から蒸発するNaの蒸気圧P_{Na}が混合融液から蒸発するNaの蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致する蒸発抑制温度に制御
S6
窒素ガスを供給するガス供給管のうち、坩堝および反応容器の空間に近い融液凝縮部の温度を凝縮温度に制御
S7
種結晶を混合融液に接触
S8
所定の時間、坩堝および反応容器の温度を800℃に保持し、反応容器内の金属融液の温度を蒸発抑制温度に保持し、ガス供給管内の金属融液の温度を凝縮温度に制御
S9
種結晶の温度を混合融液の温度より低い温度に設定
S10
窒素ガスを坩堝および反応容器の空間へ補給
S11
種結晶が混合融液に接触するように種結晶を移動
S12
所定の時間経過後、坩堝および反応容器の温度を降温
S13
エンド

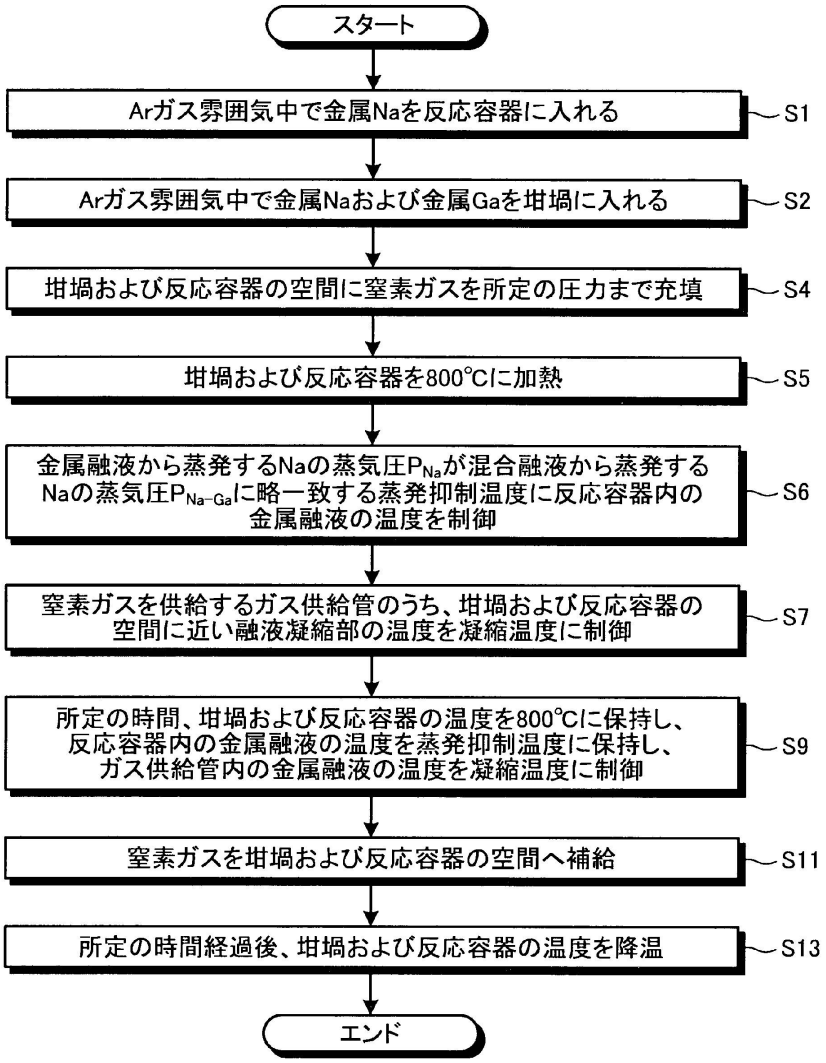
【図１９】


スタート
Arガス雰囲気中で金属Naを反応容器に入れる
S1
Arガス雰囲気中で金属Naおよび金属Gaを坩堝に入れる
S2
Arガス雰囲気中で種結晶を坩堝内の金属Naおよび
金属Gaの上側に設定
S3
坩堝および反応容器の空間に窒素ガスを所定の圧力まで充填
S4
坩堝および反応容器を800℃に加熱
S5
金属融液から蒸発するNaの蒸気圧P_{Na}が混合融液から蒸発する
Naの蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致する蒸発抑制温度に、
窒素ガスを供給するガス供給管の融液凝縮部の温度を制御
S6A
反応容器のうち、融液溜め部の温度を蒸発促進温度に制御
S7A
種結晶を混合融液に接触
S8
所定の時間、坩堝および反応容器の温度を800℃に保持し、
反応容器内の融液溜め部の温度を蒸発促進温度に保持し、
ガス供給管内の融液凝縮部の温度を蒸発抑制温度に制御
S9A
種結晶の温度を混合融液の温度より低い温度に設定
S10
窒素ガスを坩堝および反応容器の空間へ補給
S11
種結晶が混合融液に接触するように種結晶を移動
S12
所定の時間経過後、坩堝および反応容器の温度を降温
S13
エンド

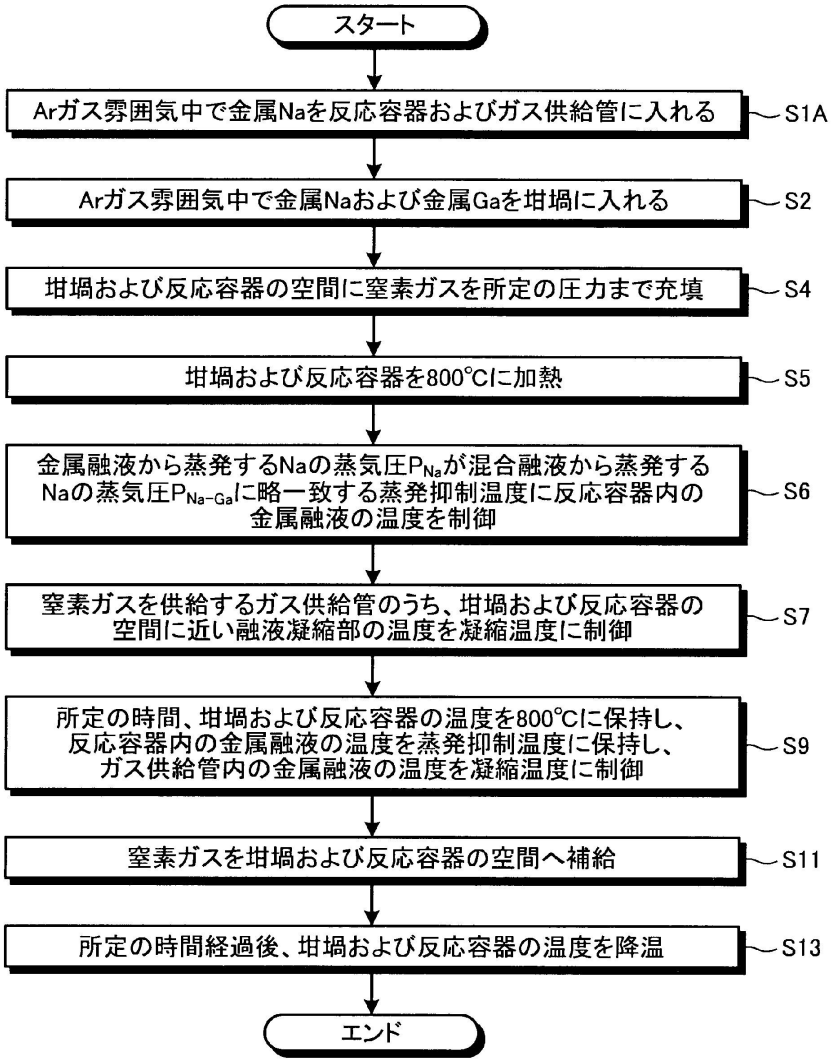
【図２１】


スタート
Arガス雰囲気中で金属Naをガス供給管に入れる
S1A
Arガス雰囲気中で金属Naおよび金属Gaを坩堝に入れる
S2
Arガス雰囲気中で種結晶を坩堝内の金属Naおよび金属Gaの上側に設定
S3
坩堝および反応容器の空間に窒素ガスを所定の圧力まで充填
S4
坩堝および反応容器を800℃に加熱
S5
金属融液から蒸発するNaの蒸気圧P_{Na}が混合融液から蒸発するNaの蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致する蒸発抑制温度に、窒素ガスを供給するガス供給管の融液凝縮部の温度を制御
S6A
反応容器のうち、融液溜め部の温度を蒸発促進温度に制御
S7A
種結晶を混合融液に接触
S8
所定の時間、坩堝および反応容器の温度を800℃に保持し、反応容器内の融液溜め部の温度を蒸発促進温度に保持し、ガス供給管内の融液凝縮部の温度を蒸発抑制温度に制御
S9A
種結晶の温度を混合融液の温度より低い温度に設定
S10
窒素ガスを坩堝および反応容器の空間へ補給
S11
種結晶が混合融液に接触するように種結晶を移動
S12
所定の時間経過後、坩堝および反応容器の温度を降温
S13
エンド

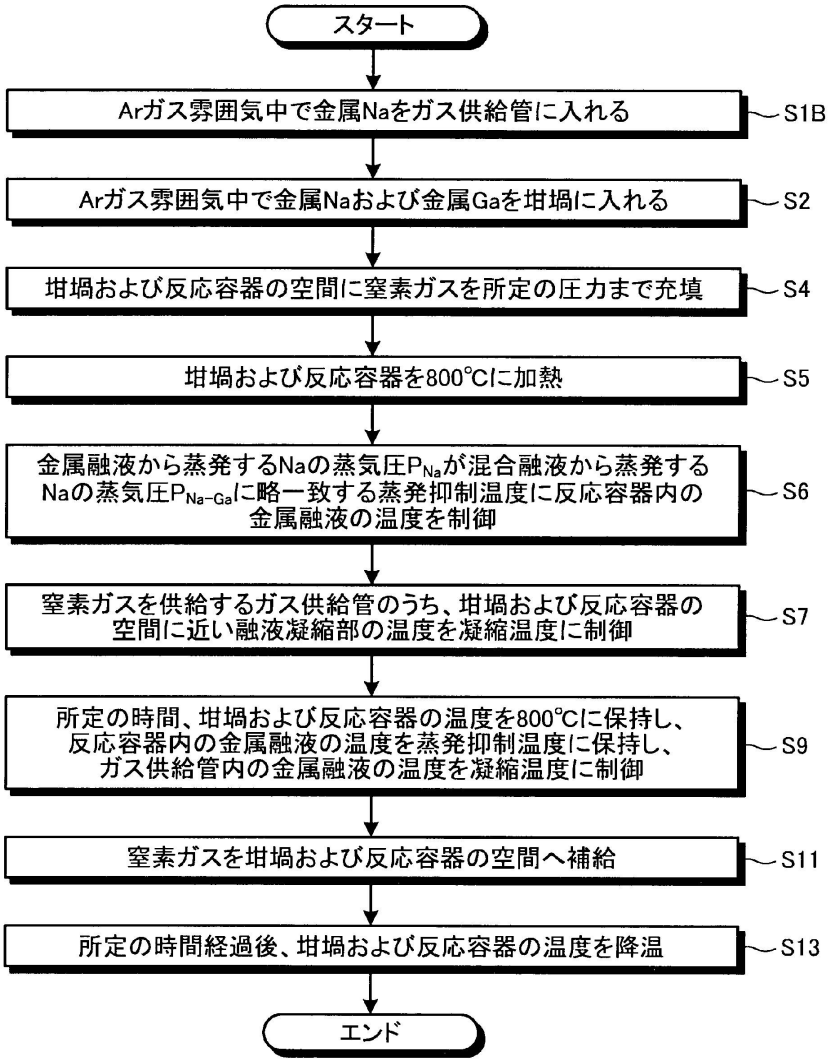
【図２３】


スタート
Arガス雰囲気中で金属Naを反応容器に入れる
S1
Arガス雰囲気中で金属Naおよび金属Gaを坩堝に入れる
S2
坩堝および反応容器の空間に窒素ガスを所定の圧力まで充填
S4
坩堝および反応容器を800℃に加熱
S5
金属融液から蒸発するNaの蒸気圧P_{Na}が混合融液から蒸発するNaの蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致する蒸発抑制温度に反応容器内の金属融液の温度を制御
S6
窒素ガスを供給するガス供給管のうち、坩堝および反応容器の空間に近い融液凝縮部の温度を凝縮温度に制御
S7
所定の時間、坩堝および反応容器の温度を800℃に保持し、反応容器内の金属融液の温度を蒸発抑制温度に保持し、ガス供給管内の金属融液の温度を凝縮温度に制御
S9
窒素ガスを坩堝および反応容器の空間へ補給
S11
所定の時間経過後、坩堝および反応容器の温度を降温
S13
エンド

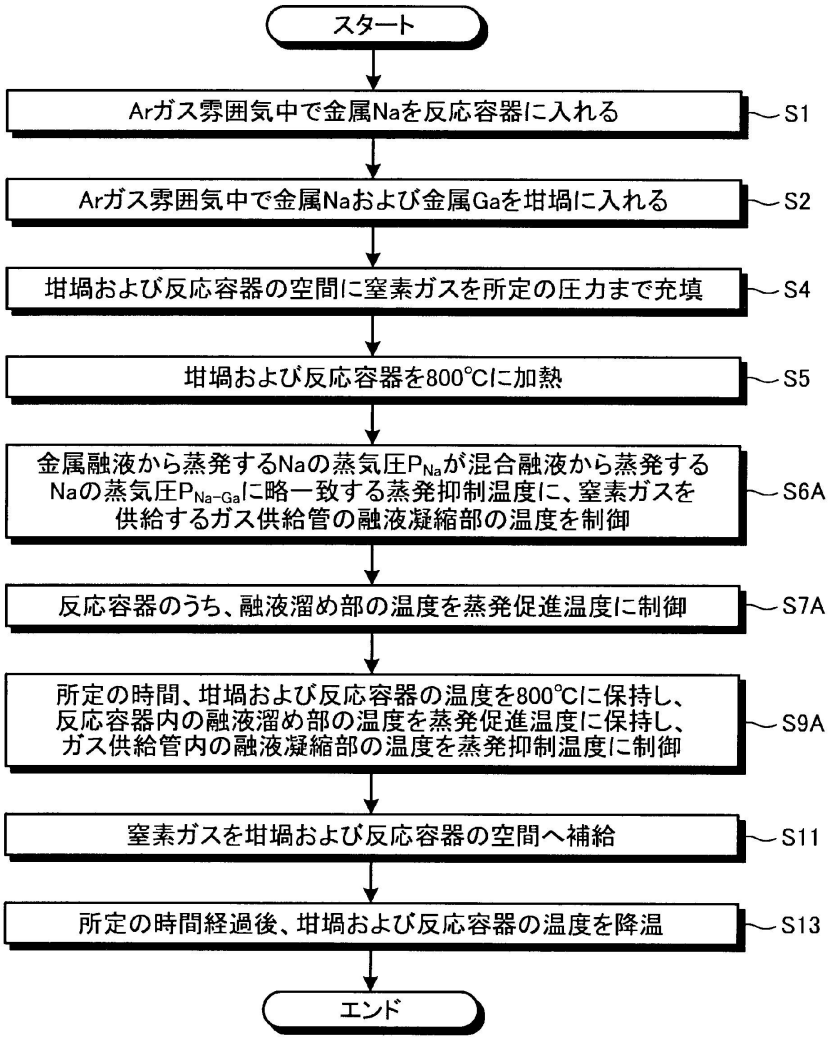
【図２４】


スタート
Arガス雰囲気中で金属Naを反応容器およびガス供給管に入れる
S1A
Arガス雰囲気中で金属Naおよび金属Gaを坩堝に入れる
S2
坩堝および反応容器の空間に窒素ガスを所定の圧力まで充填
S4
坩堝および反応容器を800℃に加熱
S5
金属融液から蒸発するNaの蒸気圧P_{Na}が混合融液から蒸発するNaの蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致する蒸発抑制温度に反応容器内の金属融液の温度を制御
S6
窒素ガスを供給するガス供給管のうち、坩堝および反応容器の空間に近い融液凝縮部の温度を凝縮温度に制御
S7
所定の時間、坩堝および反応容器の温度を800℃に保持し、反応容器内の金属融液の温度を蒸発抑制温度に保持し、ガス供給管内の金属融液の温度を凝縮温度に制御
S9
窒素ガスを坩堝および反応容器の空間へ補給
S11
所定の時間経過後、坩堝および反応容器の温度を降温
S13
エンド

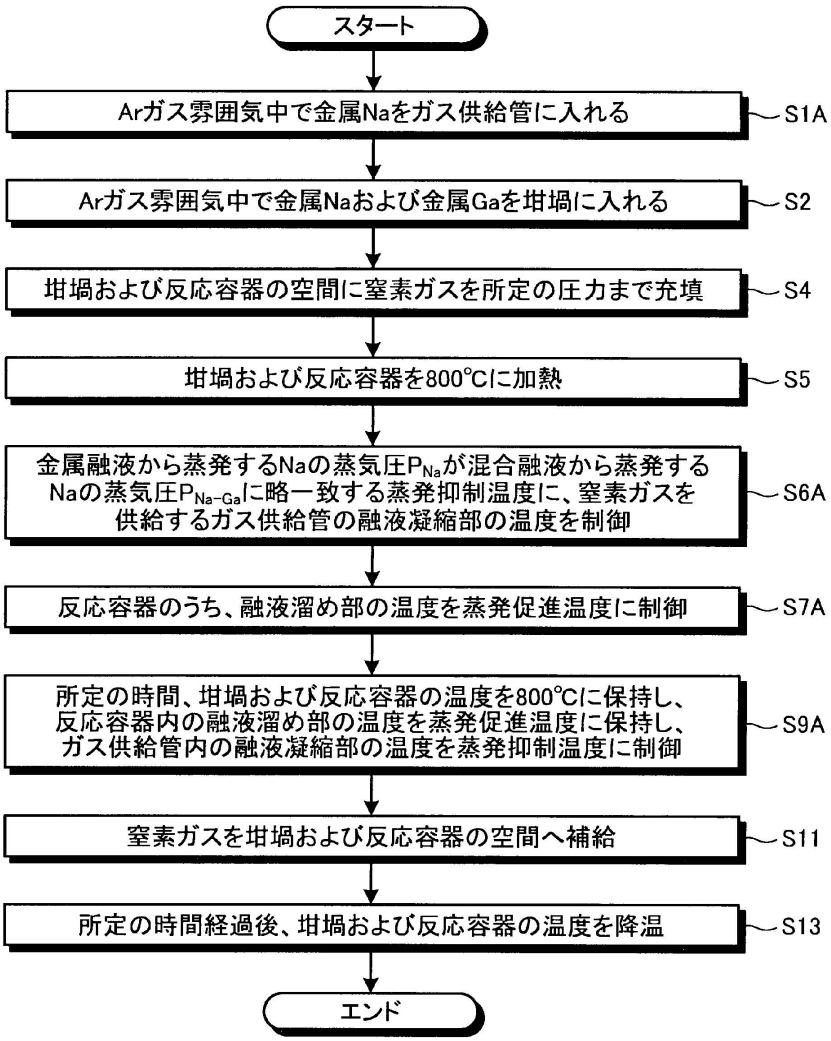
【図２５】


スタート
Arガス雰囲気中で金属Naをガス供給管に入れる
S1B
Arガス雰囲気中で金属Naおよび金属Gaを坩堝に入れる
S2
坩堝および反応容器の空間に窒素ガスを所定の圧力まで充填
S4
坩堝および反応容器を800℃に加熱
S5
金属融液から蒸発するNaの蒸気圧P_{Na}が混合融液から蒸発するNaの蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致する蒸発抑制温度に反応容器内の金属融液の温度を制御
S6
窒素ガスを供給するガス供給管のうち、坩堝および反応容器の空間に近い融液凝縮部の温度を凝縮温度に制御
S7
所定の時間、坩堝および反応容器の温度を800℃に保持し、反応容器内の金属融液の温度を蒸発抑制温度に保持し、ガス供給管内の金属融液の温度を凝縮温度に制御
S9
窒素ガスを坩堝および反応容器の空間へ補給
S11
所定の時間経過後、坩堝および反応容器の温度を降温
S13
エンド

【図２８】


スタート
Arガス雰囲気中で金属Naを反応容器に入れる
S1
Arガス雰囲気中で金属Naおよび金属Gaを坩堝に入れる
S2
坩堝および反応容器の空間に窒素ガスを所定の圧力まで充填
S4
坩堝および反応容器を800℃に加熱
S5
金属融液から蒸発するNaの蒸気圧P_{Na}が混合融液から蒸発するNaの蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致する蒸発抑制温度に、窒素ガスを供給するガス供給管の融液凝縮部の温度を制御
S6A
反応容器のうち、融液溜め部の温度を蒸発促進温度に制御
S7A
所定の時間、坩堝および反応容器の温度を800℃に保持し、反応容器内の融液溜め部の温度を蒸発促進温度に保持し、ガス供給管内の融液凝縮部の温度を蒸発抑制温度に制御
S9A
窒素ガスを坩堝および反応容器の空間へ補給
S11
所定の時間経過後、坩堝および反応容器の温度を降温
S13
エンド

【図２９】


スタート
Arガス雰囲気中で金属Naをガス供給管に入れる
S1A
Arガス雰囲気中で金属Naおよび金属Gaを坩堝に入れる
S2
坩堝および反応容器の空間に窒素ガスを所定の圧力まで充填
S4
坩堝および反応容器を800℃に加熱
S5
金属融液から蒸発するNaの蒸気圧P_{Na}が混合融液から蒸発するNaの蒸気圧P_{Na-Ga}に略一致する蒸発抑制温度に、窒素ガスを供給するガス供給管の融液凝縮部の温度を制御
S6A
反応容器のうち、融液溜め部の温度を蒸発促進温度に制御
S7A
所定の時間、坩堝および反応容器の温度を800℃に保持し、反応容器内の融液溜め部の温度を蒸発促進温度に保持し、ガス供給管内の融液凝縮部の温度を蒸発抑制温度に制御
S9A
窒素ガスを坩堝および反応容器の空間へ補給
S11
所定の時間経過後、坩堝および反応容器の温度を降温
S13
エンド

フロントページの続き

(72)発明者　東　康弘
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内

審査官　若土　雅之

(56)参考文献　特開２００５－２４７６５７（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－３１３０９８（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０６４０９８（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－２６３５７１（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－０８９２５７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ３０Ｂ　　１／００－３５／００