

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 7 月 29 日(29.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/084682 A1

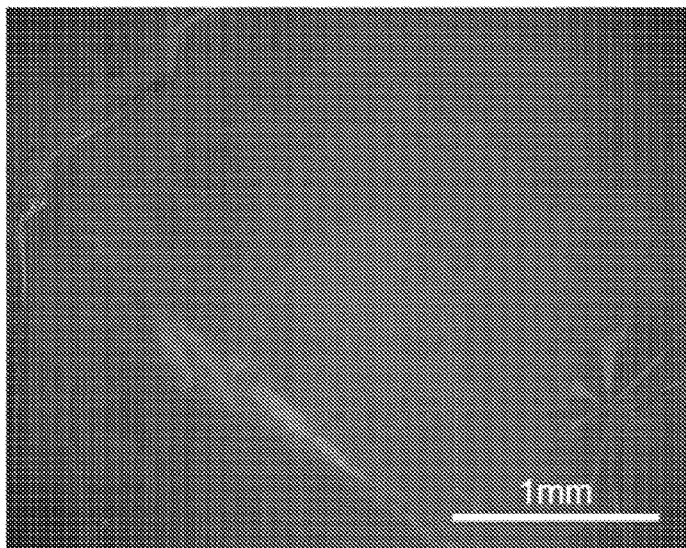
- (51) 国際特許分類:
C30B 29/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/071233
- (22) 国際出願日: 2009 年 12 月 21 日(21.12.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-012963 2009 年 1 月 23 日(23.01.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市中区栄二丁目 9-2 6 ポーラ名古屋ビル Aichi (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平尾 崇行 (HIRAO, Takayuki) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市中区栄二丁目 9-2 6 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 岩井 真 (IWAI, Makoto) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市中区栄二丁目 9-2 6 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 今井 克宏 (IMAI, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市中区栄二丁目 9-2 6 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人アイテック国際特許事務所 (ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄二丁目 9-2 6 ポーラ名古屋ビル Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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,

[続葉有]

(54) Title: GROUP 3B NITRIDE CRYSTAL

(54) 発明の名称: 3B 族窒化物結晶

[図3]



(57) Abstract: A sapphire substrate on the surface of which a gallium nitride thin film is formed is prepared as a seed crystal substrate and housed in a growth container (12). Meanwhile, gallium metal and sodium metal are weighed to have a molar ratio of 25-32:68-75, and put into the growth container (12). The growth container (12) is placed into a reaction chamber (20) and an inlet pipe (22) is connected to the reaction chamber (20), so that the reaction chamber (20) is filled with a nitrogen gas that is supplied from a nitrogen tank (42) through a pressure controlling unit (40). Then, the inside of the reaction chamber (20) is controlled to have a predetermined nitrogen gas pressure and respective target temperatures are set so that the temperature of a lower heater (46) is higher than the temperature of an upper heater (44), thereby growing a crystal of gallium nitride. Consequently, a group 3B nitride crystal having a large grain size and a low dislocation density can be obtained.

(57) 要約: 種結晶基板として、サファイア基板の表面に窒化ガリウムの薄膜が形成されたものを用意し、育成容器 12 に收容する。また、金属ガリウムと金属ナトリウムとをモル比 25~32 : 68~75 となるように秤量して育成容器 12 に收容する。この育成容器 12 を反応容器 20 に入れ、インレットパイプ 22 を反応容器 20 に接続し、窒素ボンベ 42 から圧力制御器 40 を介して窒素ガスを反応容器 20 に充填する。そして、反応容器 20 内が所定の窒素ガス圧となるように制御し、上ヒーター 44 に比べて下ヒーター 46 の温度が高くなるように各目標温度を設定し、窒化ガリウムの結晶を成長させる。これにより、グレインサイズが大きく且つ転位密度の小さい 3B 族窒化物結晶が得られる。

WO 2010/084682 A1

WO 2010/084682 A1



NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, 添付公開書類:

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
TD, TG).

明 細 書

発明の名称： ３Ｂ族窒化物結晶

技術分野

[0001] 本発明は、窒化ガリウムなどの３Ｂ族窒化物結晶に関する。

背景技術

[0002] 近年、窒化ガリウムなどの３Ｂ族窒化物を用いて青色ＬＥＤや白色ＬＥＤ、青紫色半導体レーザなどの半導体デバイスを作製し、その半導体デバイスを各種電子機器へ応用することが活発に研究されている。従来の窒化ガリウム系半導体デバイスは、主に気相法により作製されている。具体的には、サファイア基板やシリコンカーバイド基板の上に窒化ガリウムの薄膜を有機金属気相成長法（MOVPE）などによりヘテロエピタキシャル成長させて作製される。この場合、基板と窒化ガリウムの薄膜との熱膨張係数や格子定数が大きく異なるため、高密度の転位（結晶における格子欠陥の一種）が窒化ガリウムに生じる。このため、気相法では、転位密度の低い高品質な窒化ガリウムを得ることが難しかった。一方、気相法のほかに、液相法も開発されている。フラックス法は、液相法の一つであり、窒化ガリウムの場合、フラックスとして金属ナトリウムを用いることで窒化ガリウムの結晶成長に必要な温度を８００℃程度、圧力を数MPa～数１００MPaに緩和することができる。具体的には、金属ナトリウムと金属ガリウムとの混合融液中に窒素ガスが溶解し、窒化ガリウムが過飽和状態になって結晶として成長する。こうした液相法では、気相法に比べて転位が発生しにくいため、転位密度の低い高品質な窒化ガリウムを得ることができる。

[0003] こうしたフラックス法に関する研究開発も盛んに行われている。例えば、特許文献１には、結晶成長速度や半導体結晶の結晶性・均一性を向上させることを目的とする３Ｂ族窒化物結晶の製法が開示されている。具体的には、金属ナトリウムと金属ガリウムとの混合融液中に種結晶基板を斜めに立てかけるか真っ直ぐに立てて配置し、窒化ガリウムを種結晶基板上に結晶成長さ

せる方法が開示されている。この方法によれば、混合融液は熱対流により結晶成長面に沿って流れるため、結晶成長面の各部に混合融液が十分かつ均一に供給される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-290929（例えば段落0009）

発明の開示

[0005] しかしながら、特許文献1の製法によれば、グレインサイズ（粒界によって囲まれた面積）の大きな窒化ガリウム結晶が得られるものの、転位密度の低いエリア、例えばエッチピット密度（Etch pit density, EPD）のオーダーが $10^4/\text{cm}^2$ 以下のエリアが存在しないことがあった。転位密度が高い窒化ガリウム結晶は、例えば高電圧が印加される電力制御デバイスに利用する場合、厚さ方向に貫通する孔が存在していることが多く、その孔を介してリーク電流が流れるおそれがあるため高電圧を印加できないという問題があった。一方、転位密度が低い窒化ガリウム結晶が存在したとしても、グレインサイズが小さければ粒界を介してリーク電流が流れるおそれがあるため、やはり高電圧を印加できないという問題があった。

[0006] 本発明は、グレインサイズが大きく且つ転位密度の小さい3B族窒化物結晶を提供することを主目的とする。

[0007] 本発明者らは、育成容器内の混合融液の流れの方向と混合融液中の金属ガリウムの濃度とを種々検討したところ、グレインサイズが大きく且つ転位密度の小さい3B族窒化物結晶が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明の3B族窒化物結晶は、グレインサイズが $\phi 1\text{mm}$ の円を内包する大きさであり、該円内のエッチピット密度（EPD）のオーダーが $10^4/\text{cm}^2$ 以下であること（好ましくは、そのオーダーが $10^1/\text{cm}^2$ 以下であること又はエッチピットが確認されないこと）を要旨とする。

[0009] 本発明の3B族窒化物結晶によれば、厚さ方向に高電圧を印加したとして

も、グレインサイズが大きいいため粒界を介してリーク電流が流れるおそれがなく、転位密度が小さいため厚さ方向に貫通する孔がほとんど存在しておらずその孔を介してリーク電流が流れるおそれもない。したがって、高電圧を印加することが要求されるデバイス、例えばハイブリッド自動車用のインバータに用いる電力制御デバイスなどに用いることができる。

[0010] ここで、3 B族窒化物としては、窒化ホウ素（B N）、窒化アルミニウム（A l N）、窒化ガリウム（G a N）、窒化インジウム（I n N）、窒化タリウム（T l N）などが挙げられるが、このうち窒化ガリウムが好ましい。

[0011] 本発明の3 B族窒化物結晶が窒化ガリウム結晶の場合、波長330～385 nmの光を照射したときに青白い蛍光を発する。この窒化ガリウム結晶は、フラックス法により作製される。フラックス法により作製した窒化ガリウムの結晶は、一般に波長330～385 nmの光を照射すると青色の蛍光を発する。これに対して、気相法により作製した窒化ガリウムの結晶は、同様の光を照射すると黄色の蛍光を発する。このため、波長330～385 nmの光を照射したときに発する蛍光の色によって、フラックス法による結晶か気相法による結晶かを区別することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]結晶板製造装置10の全体の構成を示す説明図である。

[図2]育成容器12の説明図（断面図）である。

[図3]実施例1の窒化ガリウム結晶の蛍光顕微鏡像の写真である。

[図4]実施例1でエッチングした窒化ガリウム結晶の外観写真である。

[図5]エッチピットが多いエリアと少ないエリアの拡大視野像を示す写真である。

[図6]実施例1でエッチングした窒化ガリウム結晶の外観写真であって、φ1 mmでエッチピットが少ないエリアを円で示したものである。

[図7]実施例2のエッチピットの多いエリア、少ないエリア及びバンチングの見られるエリアの拡大視野像の写真である。

[図8]実施例3のエッチピットの多いエリア、少ないエリア及びバンチングの

見られるエリアの拡大視野像の写真である。

[図9]実施例4のエッチピットの多いエリア、少ないエリア及びバンチングの見られるエリアの拡大視野像の写真である。

[図10]比較例1のバンチングが見られるエリア及びエッチピットの多いエリアの拡大視野像の写真である。

[図11]比較例2のバンチングが見られるエリア及びエッチピットの多いエリアの拡大視野像の写真である。

[図12]実施例1～4及び比較例1, 2の各エリアのEPDを縦軸に、xの値を横軸にプロットしたグラフである。

[図13]実施例1で温度勾配を設けず均熱条件で育成した場合の窒化ガリウム結晶の蛍光顕微鏡像の写真である。

[図14]結晶板製造装置110の全体の構成を示す説明図である。

[図15]Ga濃度が22mol%未満の場合の結晶成長メカニズムの説明図である。

[図16]Ga濃度が22～32mol%の場合の結晶成長メカニズムの説明図である。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 本発明の3B族窒化物結晶を製造するための好適な装置について、図1及び図2を用いて以下に説明する。図1は結晶板製造装置10の全体構成を示す説明図、図2は育成容器12の説明図（断面図）である。

[0014] 結晶板製造装置10は、図1に示すように、育成容器12と、この育成容器12を収納する反応容器20と、この反応容器20が配置される電気炉24と、窒素ボンベ42とステンレス製の反応容器20とを接続する配管の途中に設けられた圧力制御器40とを備えている。

[0015] 育成容器12は、有底筒状でアルミナ製の坩堝である。この育成容器12には、図2に示すように、サファイア基板14の表面に3B族窒化物と同じ種類の薄膜16が形成された種結晶基板18が配置される。種結晶基板18は、表面が水平方向に対して角度を持つように（つまり斜めに）配置される

。また、育成容器 12 には、3 B 族金属やフラックスが收容される。フラックスとしては、各種金属の中から 3 B 族金属の種類に応じて適宜選択すればよく、例えば 3 B 族金属がガリウムの場合には、フラックスとしてはアルカリ金属が好ましく、金属ナトリウムや金属カリウムがより好ましく、金属ナトリウムが更に好ましい。3 B 族金属やフラックスは加熱することにより混合融液となる。

[0016] 反応容器 20 は、ステンレス製であり、上部に窒素ガスを導入可能なインレットパイプ 22 が挿入されている。このインレットパイプ 22 の下端は、反応容器 20 内であって育成容器 12 の上方空間に位置している。また、インレットパイプ 22 の上端は、圧力制御器 40 に接続されている。

[0017] 電気炉 24 は、内部に反応容器 20 が配置される中空の円筒体 26 と、この円筒体 26 の上部開口及び下部開口をそれぞれ塞ぐ上蓋 28 及び下蓋 30 とを備えている。この電気炉 24 は、3 ゾーンヒーター式であり、円筒体 26 の内壁に設けられたリング状の 2 つの仕切り板 32、33 により、上ゾーン 34、中ゾーン 35、下ゾーン 36 の 3 つに分けられている。また、上ゾーン 34 を取り囲む内壁には上ヒーター 44 が埋設され、中ゾーン 35 を取り囲む内壁には中ヒーター 45 が埋設され、下ゾーン 36 を取り囲む内壁には下ヒーター 46 が埋設されている。各ヒーター 44、45、46 は、図示しないヒーター制御装置により予め個別に設定された目標温度となるように制御される。なお、反応容器 20 は、上端が上ゾーン 34、下端が下ゾーン 36 に位置するように收容される。

[0018] 圧力制御器 40 は、反応容器 20 へ供給する窒素ガスの圧力が予め設定された目標圧力になるように制御する。

[0019] このようにして構成された本実施形態の結晶板製造装置 10 の使用例について説明する。この結晶板製造装置 10 は、フラックス法により 3 B 族窒化物を製造するのに用いられる。以下には、窒化ガリウム結晶板を製造する場合を例に挙げて説明する。

[0020] まず、種結晶基板 18 として、サファイア基板 14 の表面に窒化ガリウム

の薄膜 16 が形成されたものを用意し、育成容器 12 に入れる。このとき、種結晶基板 18 を水平方向に対して角度を持つように支持する。また、3B 族金属としては金属ガリウム、フラックスとしては金属ナトリウムを用意し、それらを所望のモル比となるように秤量し育成容器 12 に收容する。この育成容器 12 を反応容器 20 に入れ、インレットパイプ 22 を反応容器 20 に接続し、窒素ポンプ 42 から圧力制御器 40 を介して窒素ガスを反応容器 20 に充填する。この反応容器 20 を電気炉 24 の円筒体 26 内の上ゾーン 34 から中ゾーン 35 を経て下ゾーン 36 に至るように收容し、下蓋 30 及び上蓋 28 を閉じる。そして、圧力制御器 40 により反応容器 20 内が所定の窒素ガス圧となるように制御し、図示しないヒーター制御装置により上ヒーター 44、中ヒーター 45、下ヒーター 46 をそれぞれ所定の目標温度となるように制御し、窒化ガリウムの結晶を成長させる。窒素ガス圧は、1～7 MPa に設定するのが好ましく、2～6 MPa に設定するのがより好ましい。また、3つのヒーターの平均温度は 700～1000℃ に設定するのが好ましく、800～900℃ に設定するのがより好ましい。窒化ガリウム結晶の成長時間は、加熱温度や加圧窒素ガスの圧力に応じて適宜設定すればよく、例えば数時間～数 100 時間の範囲で設定すればよい。

[0021] 本実施形態では、育成容器 12 内の混合融液に熱対流を発生させるため、上ヒーター 44 及び中ヒーター 45 に比べて下ヒーター 46 の温度が高くなるように各目標温度を設定する。このようにして発生した熱対流により、図 2 の一点鎖線の矢印で示すように、混合融液は種結晶基板 18 の薄膜 16 の表面に沿って流れる。具体的には、混合融液の温度につき、上部に比べて下部の方が 1～8℃ 高くなるように、上、中、下ヒーター 44～46 の温度を設定するのが好ましい。1℃ を下回ると熱対流があまり生じず、グレインサイズを大きくする効果が得にくくなるため好ましくない。8℃ を上回ると温度の低い育成容器の上部にフラックスが内壁を伝って輸送されてしまい、育成に必要な十分量のフラックスを確保しにくくなるため好ましくない。また、気液界面の過飽和度が、種結晶基板が配置されている領域よりも高くなり

すぎるために、気液界面で雑晶が発生しやすくなり、種結晶基板上への窒化ガリウムの析出が阻害されてしまうため好ましくない。さらに、気液界面が育成領域よりも低温となるために、窒素の溶解速度が遅くなり、育成速度が遅くなるために好ましくない。

[0022] 以上詳述した本実施形態によれば、3B族窒化物の結晶を成長させる際に、種結晶基板18の表面に沿った方向の流れを混合融液に発生させながら育成容器12に窒素ガスを供給するため、グレインサイズが大きくなりやすい。具体的には、3B族窒化物結晶のグレインサイズを $\phi 1\text{ mm}$ の円を内包する大きさにすることができる。また、このような流れが発生している混合融液を用いると、通常は転位密度が高くなりがちだが、その混合融液中の3B族金属の濃度を22~32mol%に設定することにより、転位密度を低く抑えることができる。具体的には、上述した $\phi 1\text{ mm}$ の円内のエッチピット密度(EPD)のオーダーを $10^4/\text{cm}^2$ 以下に抑えることができる。また、25~30mol%、特に25~28mol%に設定した場合には、EPDのオーダーを $10^1/\text{cm}^2$ 以下に抑えるかエッチピッチが確認できない程度にすることができる。

[0023] また、熱対流により混合融液が種結晶基板18の表面に沿って流れるため、モーターなどの外部動力源を用いる必要がなく、製造装置の構成が簡素化される。

[0024] 更に、種結晶基板18を水平方向に対して角度を持つように支持したため、混合融液は熱対流により種結晶基板18の表面に沿って流れやすくなるため適度な流速を確保しやすい。このとき、種結晶基板18を好ましくは $10\sim 90^\circ$ 、より好ましくは $45\sim 90^\circ$ で支持してもよい。こうすれば、混合融液の流速を大きくすることができる。

[0025] 更にまた、電気炉24の内部には仕切り板32、33が設けられているため、これらの仕切り板のない場合に比べて、反応容器20に収納された育成容器12内の混合融液の上部と下部とで温度差がつきやすく、上、中、下ヒーター44~46の温度差によって熱対流の発生度合いを制御しやすい。

- [0026] ところで、本実施形態によって得られる３Ｂ族窒化物の結晶は転位密度が減少すると共にグレインサイズも大きくなるが、そのメカニズムを、図１５及び図１６を参照しながら以下に説明する。なお、以下のメカニズムは後述する実施例及び比較例の結果に基づく推論である。また、混合融液は、ナトリウムフラックス中に３Ｂ族金属であるＧａを溶融させたものを用いた場合を例に挙げて説明する。
- [0027] 第１に、Ｇａ濃度が２２ｍｏｌ％未満の場合とＧａ濃度が２２～３２ｍｏｌ％の場合とを比較すると、前者では、フラックス中のＧａが少ない分、 N_2 が溶けやすいため、飽和時のＧａＮ濃度が高くなり（図１５（ａ）参照）、その結果、種結晶基板上における結晶成長の起点となる核の発生量が多くなる（図１５（ｂ）参照）のに対して、後者では、フラックス中のＧａが多い分、 N_2 が溶けにくいため、飽和時のＧａＮ濃度が低くなり（図１６（ａ）参照）、その結果、核の発生量が少なくなる（図１６（ｂ）参照）と考えられる。ここで、種結晶基板に存在する転位は核を上下方向に貫通すると考えられることから、核の発生量が多いと転位量が多くなり、核の発生量が少ないと転位量が少なくなる。こうしたことから、Ｇａ濃度が２２ｍｏｌ％未満の場合には転位密度が高く、２２～３２ｍｏｌ％の場合には転位密度が低くなったと考えられる。
- [0028] 第２に、Ｇａ濃度が２２ｍｏｌ％未満の場合と、Ｇａ濃度が２２～３２ｍｏｌ％の場合とを比較すると、前者では、核の発生量が多いため隣り合う核同士の間隔が狭い（図１５（ｂ）参照）のに対して、後者では、その間隔が広い（図１６（ｂ）参照）と考えられる。核は角錐台と考えられるため、結晶成長にはＣ面に垂直な方向への成長（Ｃ軸成長）と側面に垂直な方向への成長（横方向成長）とが存在することになるが、前者では横方向に成長する幅が狭いため横方向成長に比べてＣ軸方向成長が優先し、後者では横方向に成長する幅が広いため横方向成長が促進される。横方向成長が促進されると、隣り合う核から発生した転位同士がぶつかり、そこがグレインサイズの端（つまり粒界）になると共にそこに転位の多くが集まって収束する。こうし

たことから、Ga濃度が22mol%未満の場合には転位密度が高くなると共にグレインサイズが小さくなり（図15（c）参照）、22～32mol%の場合には転位密度が低くなると共にグレインサイズが大きくなった（図16（c）参照）と考えられる。

[0029] なお、Ga濃度が32mol%を超えると、転位密度が高くなるが、そのメカニズムは次のようなものと考えられる。すなわち、Ga濃度が32mol%を超えると、核の発生量が少なすぎて横方向成長が支配的となり、C軸方向の成長がほとんどなくなって剣山型の結晶が成長すると考えられる。このとき、飽和時のGaN濃度が低すぎるため、グレインとグレインとの間が離れすぎて隣り合う核から発生した転位同士が会合しづらくなる。その結果、粒界の幅が広がってしまい、本来粒界で収束するはずの転位が収束せずにそのまま残り、転位密度が高くなったと考えられる。

[0030] なお、上述した実施形態では、種結晶基板18の表面に沿った方向の流れを混合融液に発生させるにあたり、熱対流を利用したが、外部モーターによって回転するシャフト付きの回転台を電気炉24内に設け、育成容器12を収納する反応容器20をこの回転台に載せて回転させることにより該育成容器12内の混合融液に種結晶基板18の表面に沿った方向の流れを発生させてもよい。なお、その具体例を図14に示す。図14の結晶板製造装置110は、反応容器20が回転可能な点以外は結晶板製造装置10と同じであるため、以下には結晶板製造装置10と相違する点のみを説明する。反応容器20は、下面に回転シャフト52が取り付けられた円盤状の回転台50の上に載置されている。回転シャフト52は、内部磁石54を有しており、筒状ケーシング58の外側にリング状に配置された外部磁石56が図示しない外部モーターによって回転するのに伴って回転する。反応容器20に差し込まれたインレットパイプ22は、上ゾーン34内で切断されている。このため、回転シャフト52が回転すると、回転台50の上に載置された反応容器20も支障なく回転する。また、窒素ポンプ42から圧力制御器40を介して電気炉24内に充填された窒素ガスは、インレットパイプ22から反応容器

22内に導入される。この結晶板製造装置110を使用することにより、育成容器12内の混合融液に種結晶基板18の表面に沿った方向の流れを発生させることができる。混合融液に生じる渦状の流れが種結晶基板18の表面と平行になるように育成容器12内での種結晶基板の姿勢を決めるのが好ましい。

実施例

[0031] (実施例1)

図1に示す結晶板製造装置10を用いて、窒化ガリウム結晶板を作製した。以下、その手順を詳説する。まず、アルゴン雰囲気グローブボックス内で、 $10 \times 15 \text{ mm}$ の種結晶基板18を育成容器12内で水平方向に対する角度が 60° になるように側壁に立てかけると共に、金属ガリウムと金属ナトリウムとをモル比で $\text{Ga} : \text{Na} = x : (100 - x)$ 、 $x = 28$ となるように秤量し、育成容器12内に入れた。この育成容器12を反応容器20内に入れ、窒素パージを行いながら反応容器20を電気炉24の円筒体26に入れ、上蓋28と下蓋30を閉じて密閉した。その後、所定の育成条件で窒化ガリウム結晶を育成させた。本実施例では、育成条件は、窒素圧力 4.5 MPa 、平均温度 875°C にして、 100 時間育成を行った。また、上ヒーター44及び中ヒーター45の設定温度は 865°C 、下ヒーター46の設定温度は 885°C にし、上ヒーター44の上端から下ヒーター46の下端までの温度勾配(ΔT)を 20°C に設定した。このとき、育成容器12内の混合融液における気液界面と育成容器の底部分との間の温度差は、約 5°C であった。このような温度勾配を設けることにより、育成容器12内の混合融液の熱対流を発生させた。これにより、図2の一点鎖線の矢印で示すように、混合融液は種結晶基板18の薄膜16の表面に沿って下から上へと対流することになる。反応終了後、室温まで自然冷却したのち、反応容器20を開けて中から育成容器12を取り出し、育成容器12にエタノールを投入し、金属ナトリウムをエタノールに溶かしたあと、育成した窒化ガリウム結晶板を回収した。

[0032] 実施例 1 の窒化ガリウム結晶の蛍光顕微鏡像の写真を図 3 に示す。蛍光顕微鏡像の写真は、波長 330～385 nm の紫外線を照射したときに発する蛍光を写したものである。図 3 は、便宜上、グレースケールで表示したが、実際には青白く光る不純物帯発光から粒界が確認でき、およそそのグレインサイズを見積もることができる。この図 3 より、グレインサイズが少なくとも ϕ 1 mm の円を内包する大きな窒化ガリウム結晶が得られたことが確認された。

[0033] また、実施例 1 の窒化ガリウム結晶の表面（Ga 面）をダイヤラップして、250℃の酸性液（硫酸：リン酸＝1：3（体積比）の混合溶液）に約 2 時間浸してエッチング処理を行った。エッチング後、光学顕微鏡を用いて微分干渉像観察を行い、転位に起因するエッチピットを観察した。エッチングした窒化ガリウム結晶の外観写真を図 4 に示す。この外観写真は、エッチング後の窒化ガリウム結晶の微分干渉像を光学顕微鏡を用いて観察し、数十枚の画像を結合して作成した。異形であるのは、育成後の冷却時に結晶がクラックのところで割れたことや結晶の側面（Ga 面に対して垂直な面）からもエッチングを受けたことなどによる。また、黒色の溝はクラックがエッチングにより拡大した跡である。薄い水色（図 4 ではモノクロ表示のためグレー）の箇所は、エッチングしてもピットが空かなかった転位の少ない部分又は転位の存在しない部分である。

[0034] 更に、100 μ m 四方の拡大視野で、エッチピット密度（Etch pit density, EPD）を計算した。観察した拡大視野像を図 5 に示す。EPD の評価は以下のようにして行った。上述した微分干渉像観察を行い、転位に起因するピット（エッチピット）を目視で判断した。具体的には、（1）エッチピットが多いと見られるエリア、（2）エッチピットが少ないと見られるエリア、（3）バンチングが見られるエリアに分別して、それぞれのエリアにおいて EPD を計算した。バンチングとは、結晶表面の各々の原子ステップ成長速度に違いが生じることにより、ステップ密度にゆらぎが生じ、巨視的に観察可能な段差ができる現象をいう。EPD は、100 μ m 四方の各エリアに

において、エッチピットの数进行計算して求めた。エッチピットは、転位の中心がより深くエッチングされるために、六角錐のピットとして形成される。また、エッチピットは、数 μm ～数 $10\mu\text{m}$ のサイズで存在しているが、これは転位の種類によってサイズが異なるためと考えられる（大きいものから螺旋転位、混合転位、刃状転位の順になると考えられる）。これらのことから、各エリアのEPDは、様々なエッチピットの数进行合計を面積で除した値とした。なお、実施例1のエッチピットが少ないエリアのように、エッチピットが確認されなかったエリアについては、便宜上、EPDを $<10^1/\text{cm}^2$ とした。また、実施例1では、上記（3）のバンチングが見られるエリアは確認されなかった。

[0035] EPDの結果を踏まえて、 $\phi 1\text{mm}$ でエッチピットが少ないエリアを図6に示す。図6では、図4の外観写真において、 $\phi 1\text{mm}$ でエッチピットが少ないエリア（EPDのオーダーが $10^4/\text{cm}^2$ 以下のエリア）を円で示した。このように、実施例1で得られた窒化ガリウム結晶板は、グレインサイズが $\phi 1\text{mm}$ の円を内包する大きさであり且つその円内のEPDのオーダーが $10^4/\text{cm}^2$ 以下であることがわかる。

[0036] （実施例2～4）

実施例2～4では、実施例1の x の値がそれぞれ $x=22$, 25 , 32 となるように金属ガリウムと金属ナトリウムとを秤量した以外は、実施例1と同様にして窒化ガリウム結晶板を製造した。これらについても、実施例1と同様にして微分干渉像観察を行い、エッチピットを目視で判断し、上記（1）～（3）の各エリアのEPDを求めた。実施例2～4の結果をそれぞれ図7～図9に示す。

[0037] （比較例1, 2）

比較例1, 2では、実施例1の x の値がそれぞれ $x=18$, 36 となるように金属ガリウムと金属ナトリウムとを秤量した以外は、実施例1と同様にして窒化ガリウム結晶板を製造した。これらについても、実施例1と同様にして微分干渉像観察を行い、エッチピットを目視で判断し、上記（1）～（

3) の各エリアのEPDを求めた。比較例1, 2の結果をそれぞれ図10, 11に示す。

[0038] (評価)

実施例1～4及び比較例1, 2の各エリアのEPDを縦軸に、 x の値を横軸にプロットしたグラフを図12に示す。図12より、実施例1～4（つまり $x = 22 \sim 32$ ）の場合には $\phi 1\text{ mm}$ の円内のEPDのオーダーが $10^4/\text{cm}^2$ 以下のエリアが存在したのに対して、比較例1, 2（つまり $x = 18, 36$ ）の場合にはこうしたエリアが存在しなかった。また、実施例1～4及び比較例1, 2（つまり $x = 18 \sim 36$ ）の場合には、グレインサイズが上述した $\phi 1\text{ mm}$ の円を内包する大きさであり且つ x が大きいほどグレインサイズが大きくなる傾向が見られたのに対して、実施例1で温度勾配（ ΔT ）を設けず均熱条件で育成した場合には、図13の蛍光顕微鏡像に示すようにグレインサイズが $\phi 0.2 \sim 0.3\text{ mm}$ の円を内包する程度の大きさだった。図13から明らかなように、均熱条件で育成した場合には、粒界に起因する不純物帯発光が多くグレインサイズが小さかった。

[0039] 本出願は、2009年1月23日に出願された日本国特許出願第2009-012963号を優先権主張の基礎としており、その内容の全てが引用により本明細書に含まれる。

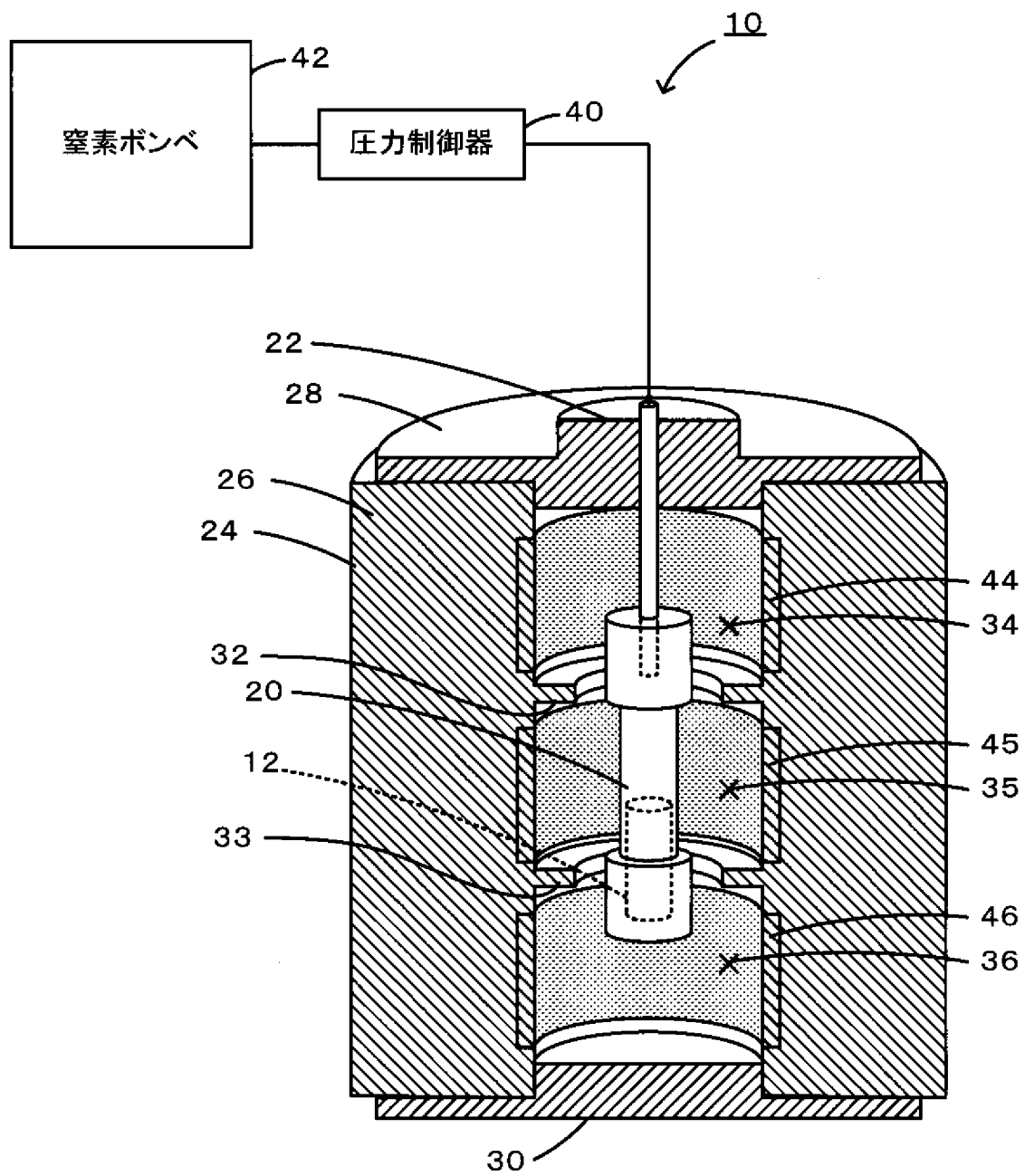
産業上の利用可能性

[0040] 本発明は、パワーアンプに代表される高周波デバイスのほか、青色LEDや白色LED、青紫色半導体レーザなどの半導体デバイスに利用可能である。

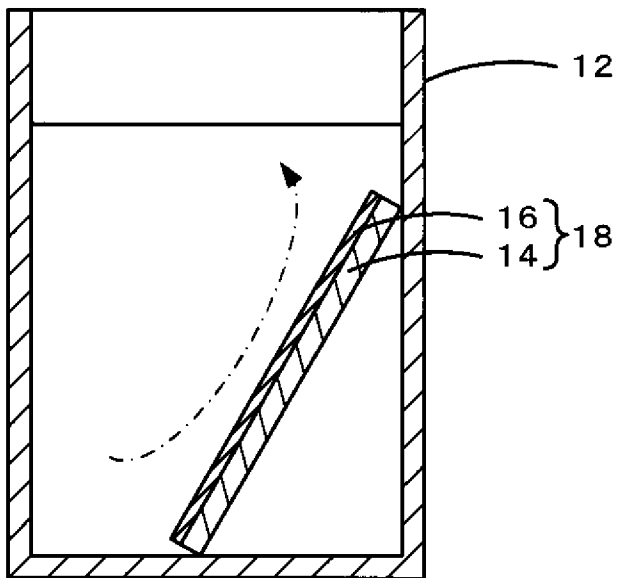
請求の範囲

- [請求項1] グレインサイズが ϕ 1 mmの円を内包する大きさであり、該円内のエッチピット密度のオーダーが $10^4/\text{cm}^2$ 以下である、
3 B族窒化物結晶。
- [請求項2] 前記円内のエッチピット密度のオーダーが $10^1/\text{cm}^2$ 以下である、
、
請求項 1 に記載の 3 B族窒化物結晶。
- [請求項3] 前記円内のエッチピットが確認されない、
請求項 1 に記載の 3 B族窒化物結晶。
- [請求項4] 前記 3 B族窒化物は、窒化ガリウムである、
請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の 3 B族窒化物結晶。
- [請求項5] 波長 330 ～ 385 nmの光を照射したときに青白い蛍光を発する、
、
請求項 4 に記載の 3 B族窒化物結晶。

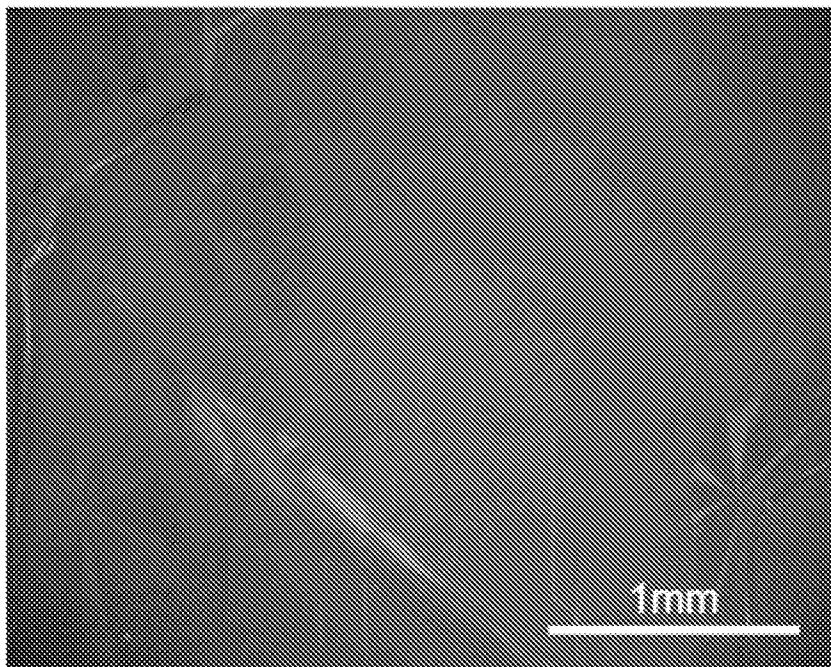
[図1]



[図2]



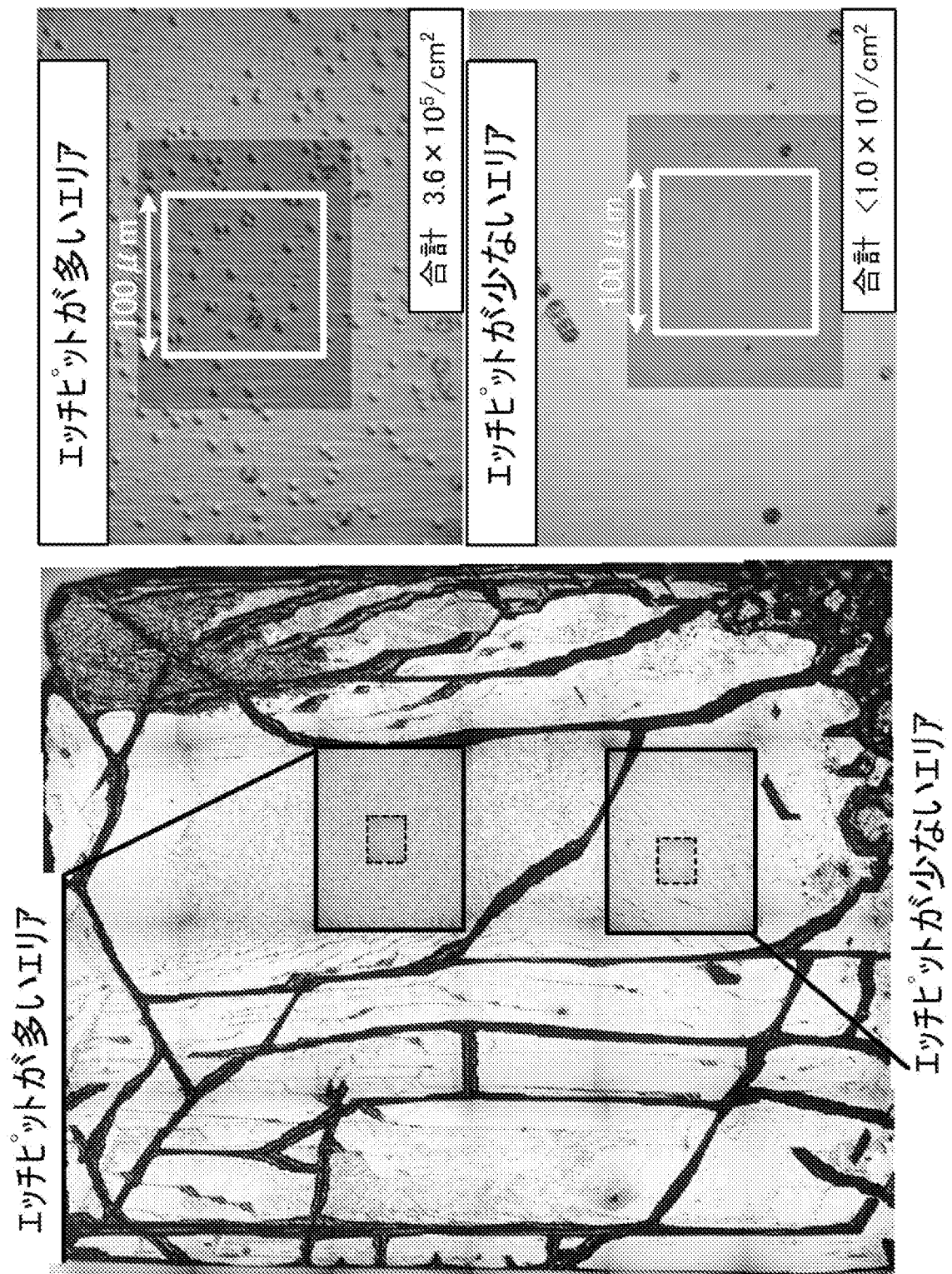
[図3]



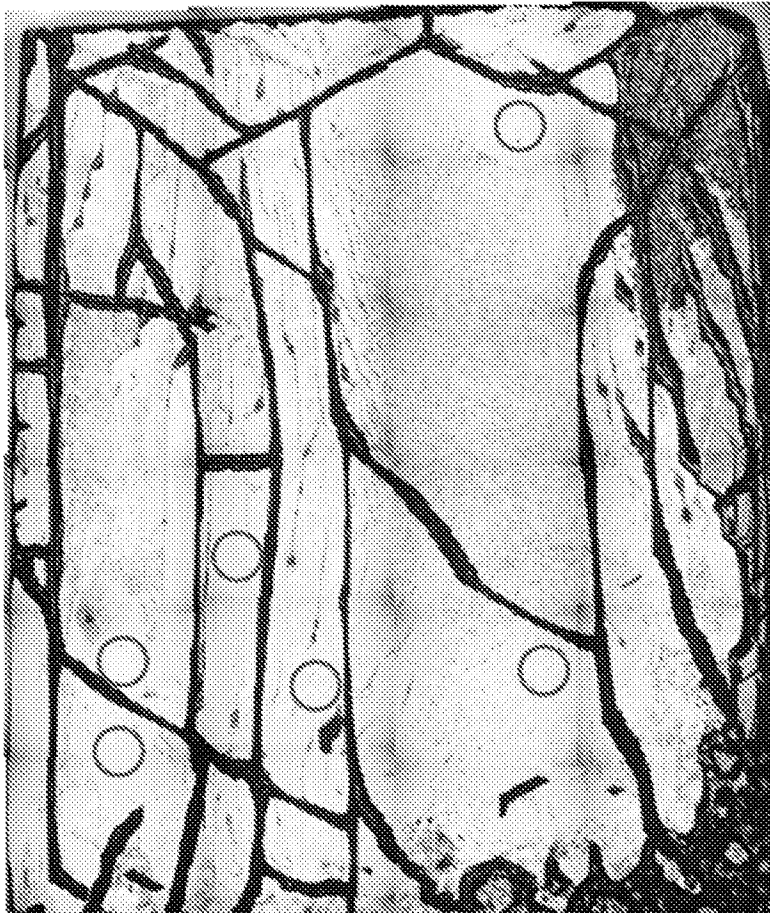
[図4]



[図5]



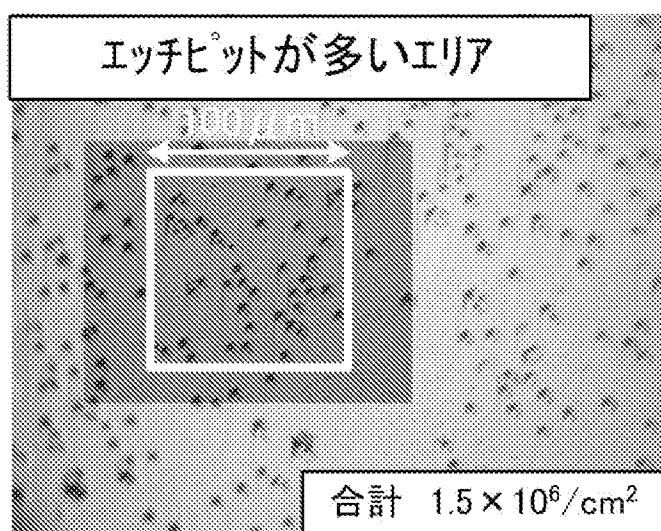
[図6]



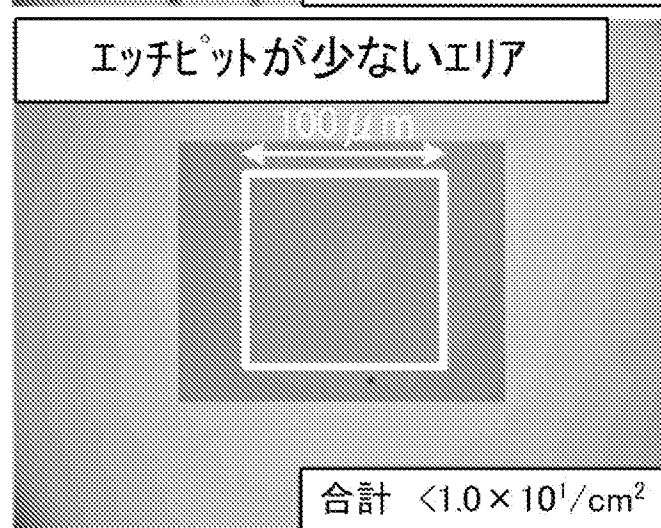
○ : $\phi 1\text{mm}$ でエッチピットが少ない領域

[図7]

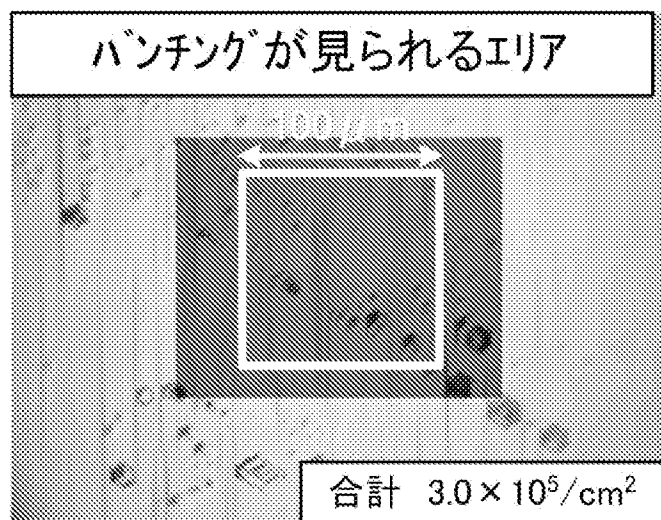
(a)



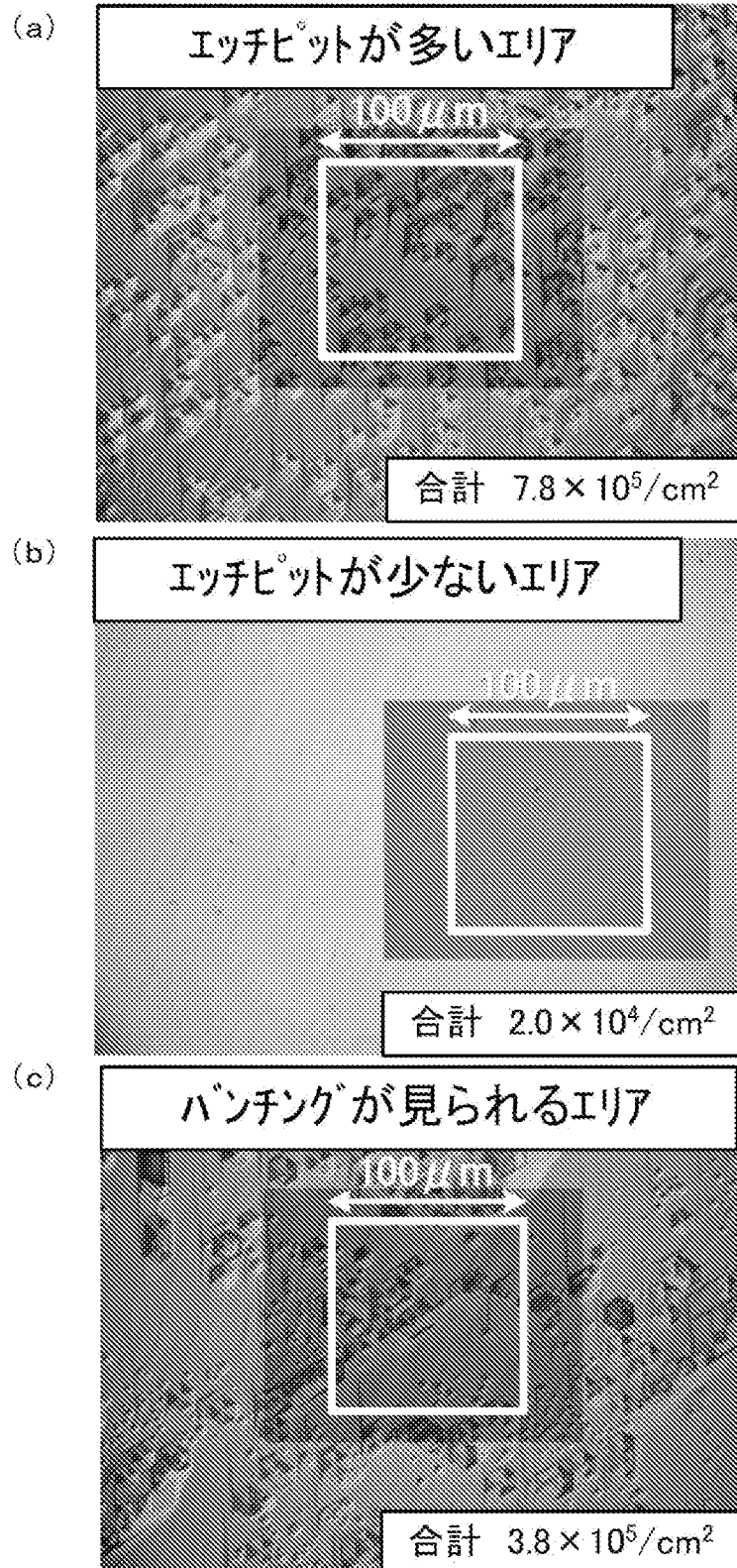
(b)



(c)

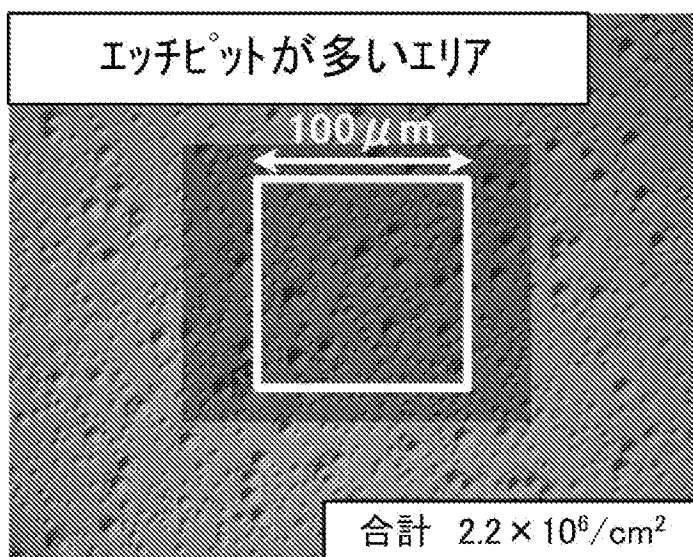


[図8]

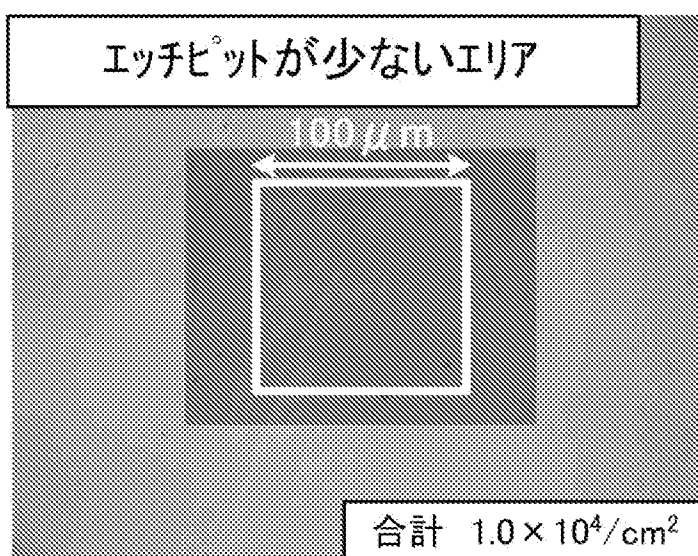


[図9]

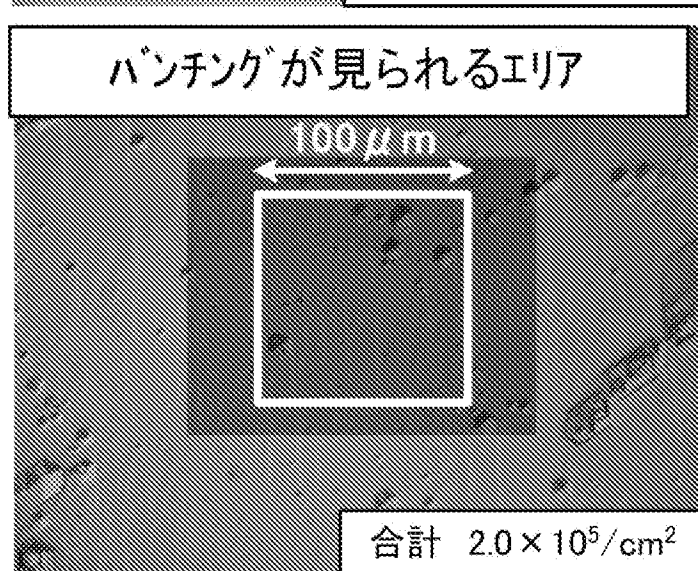
(a)



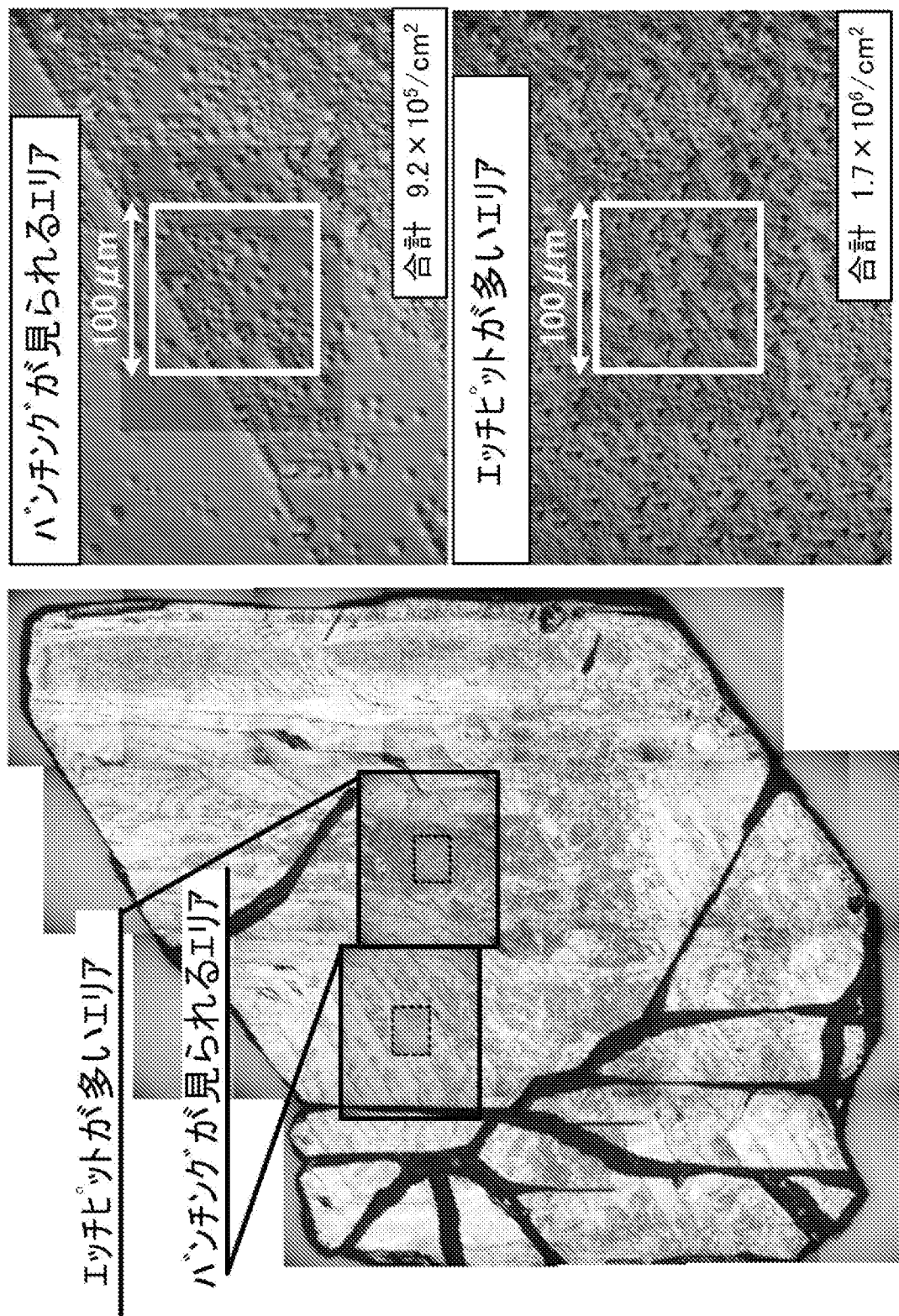
(b)



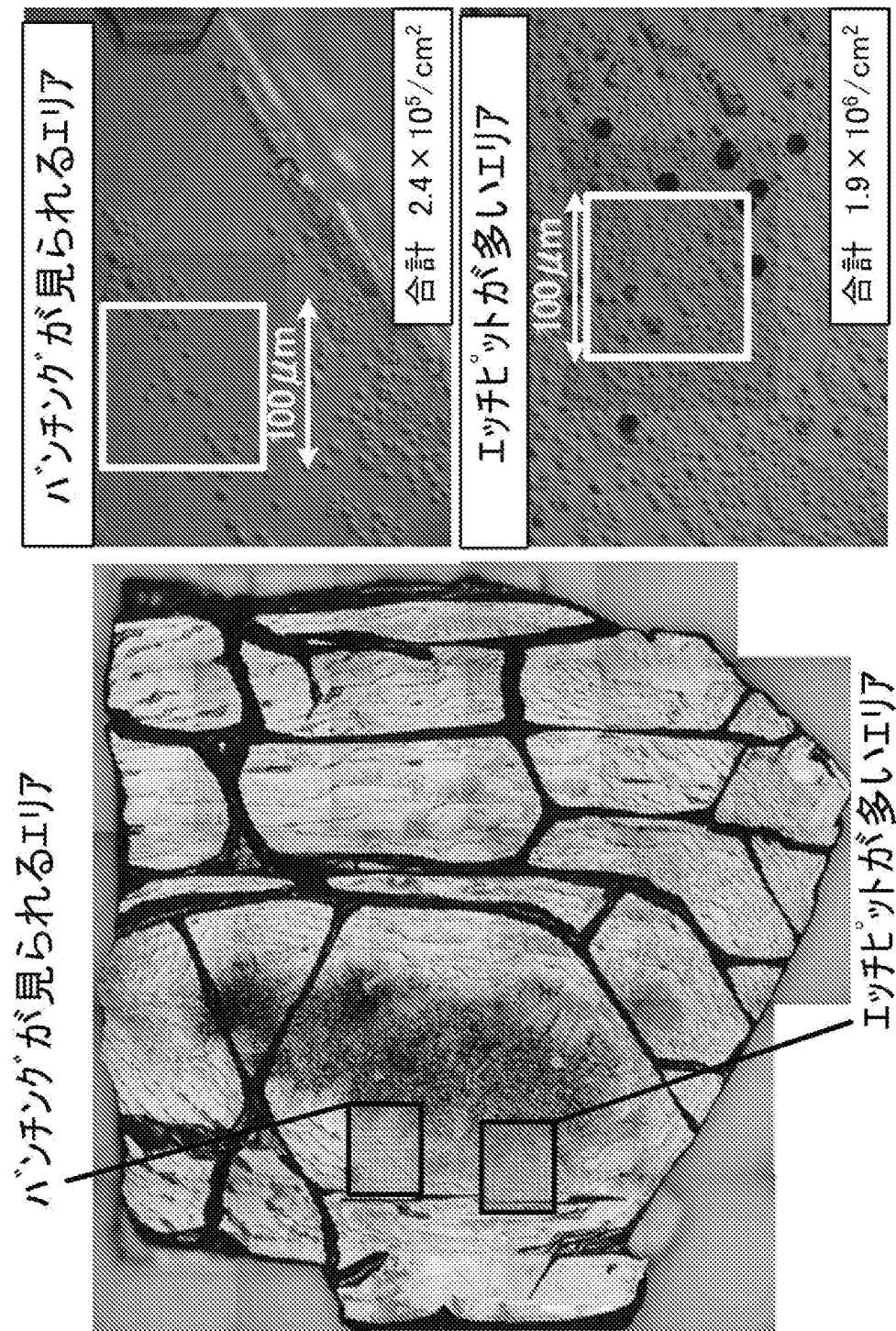
(c)



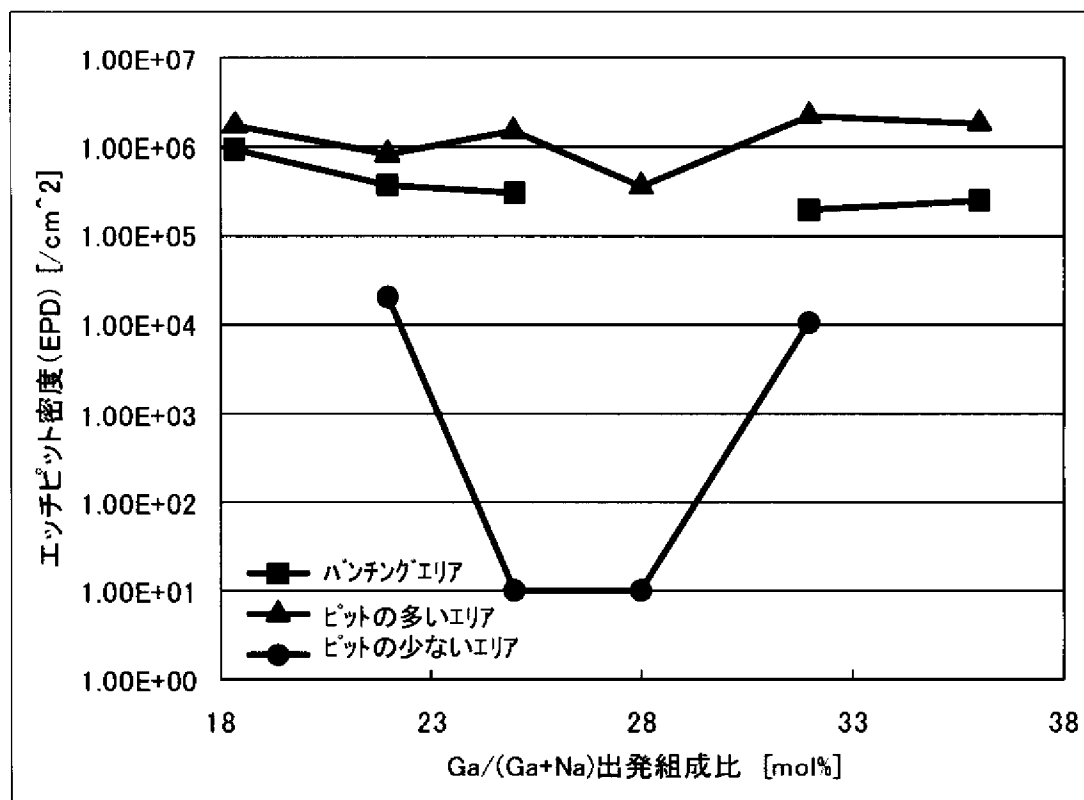
[図10]



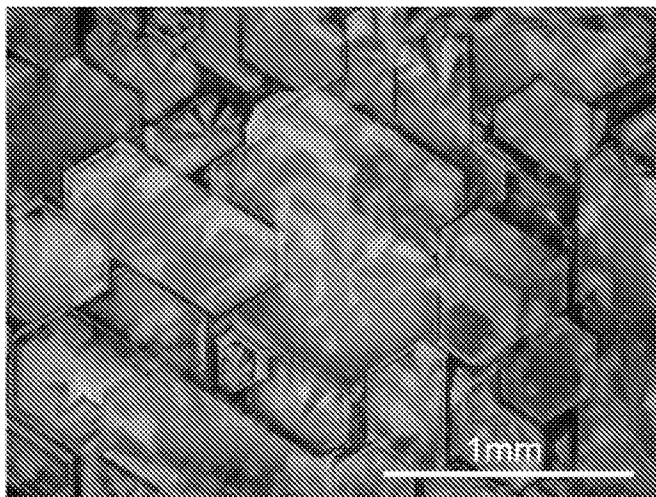
[図11]



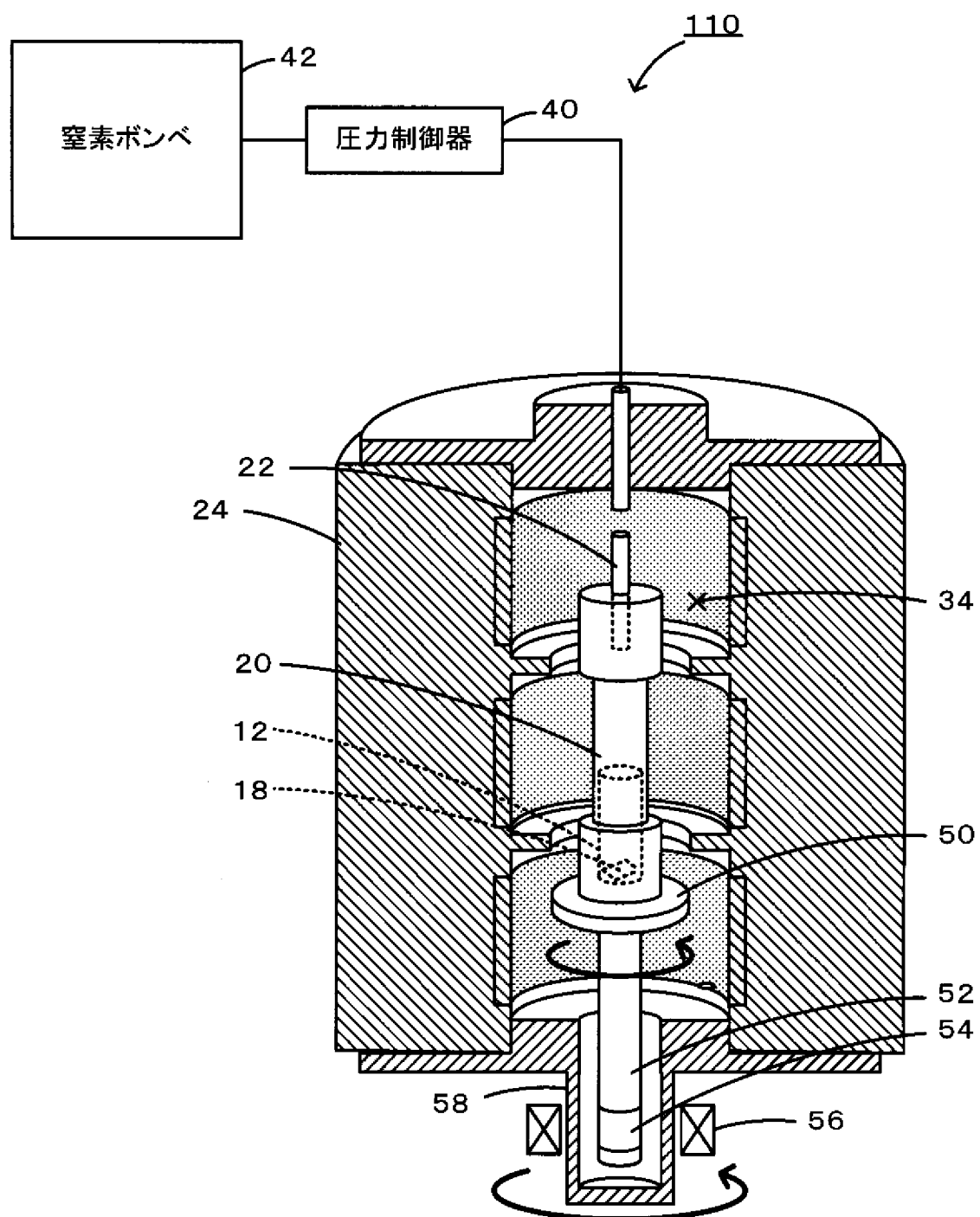
[図12]



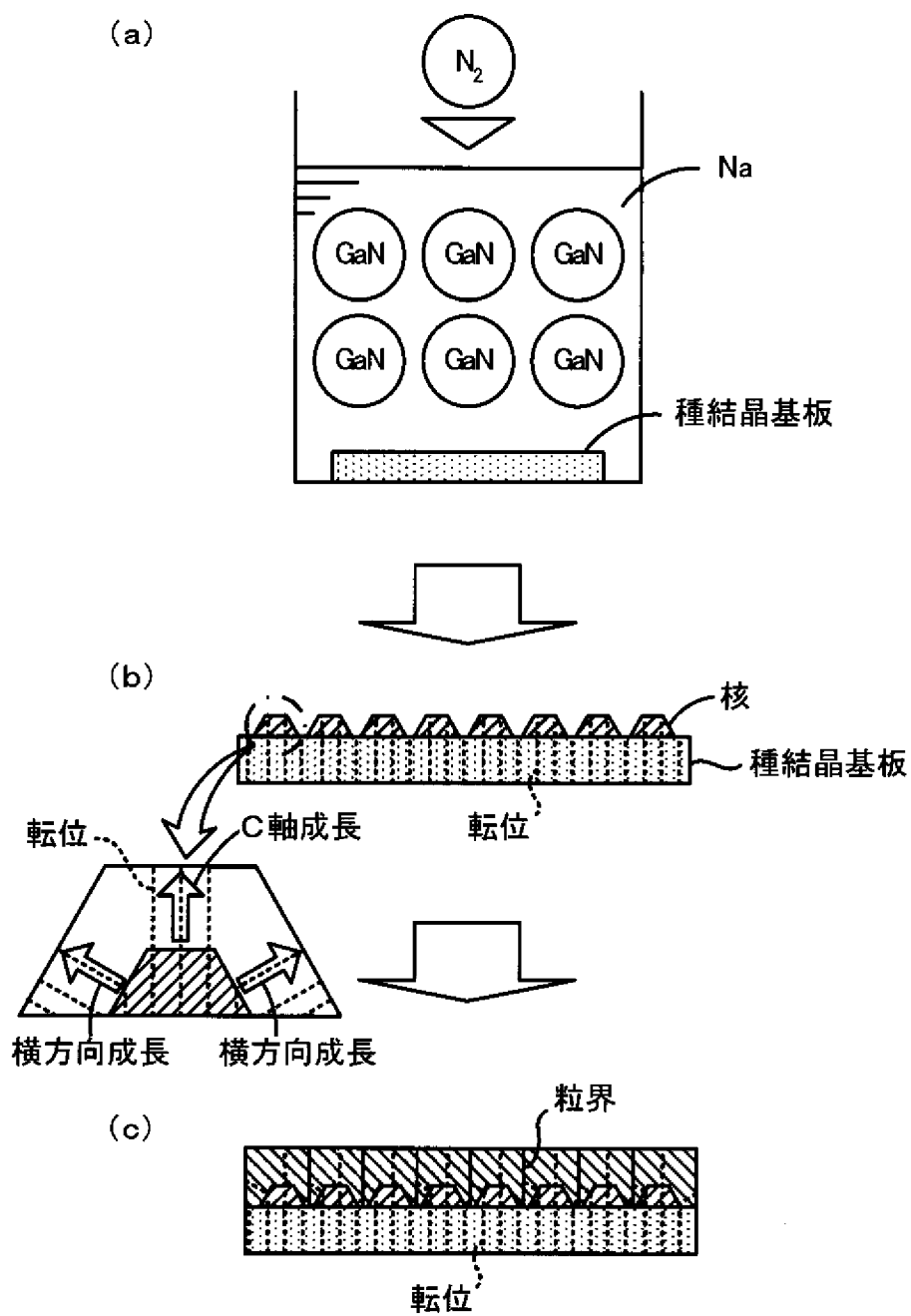
[図13]



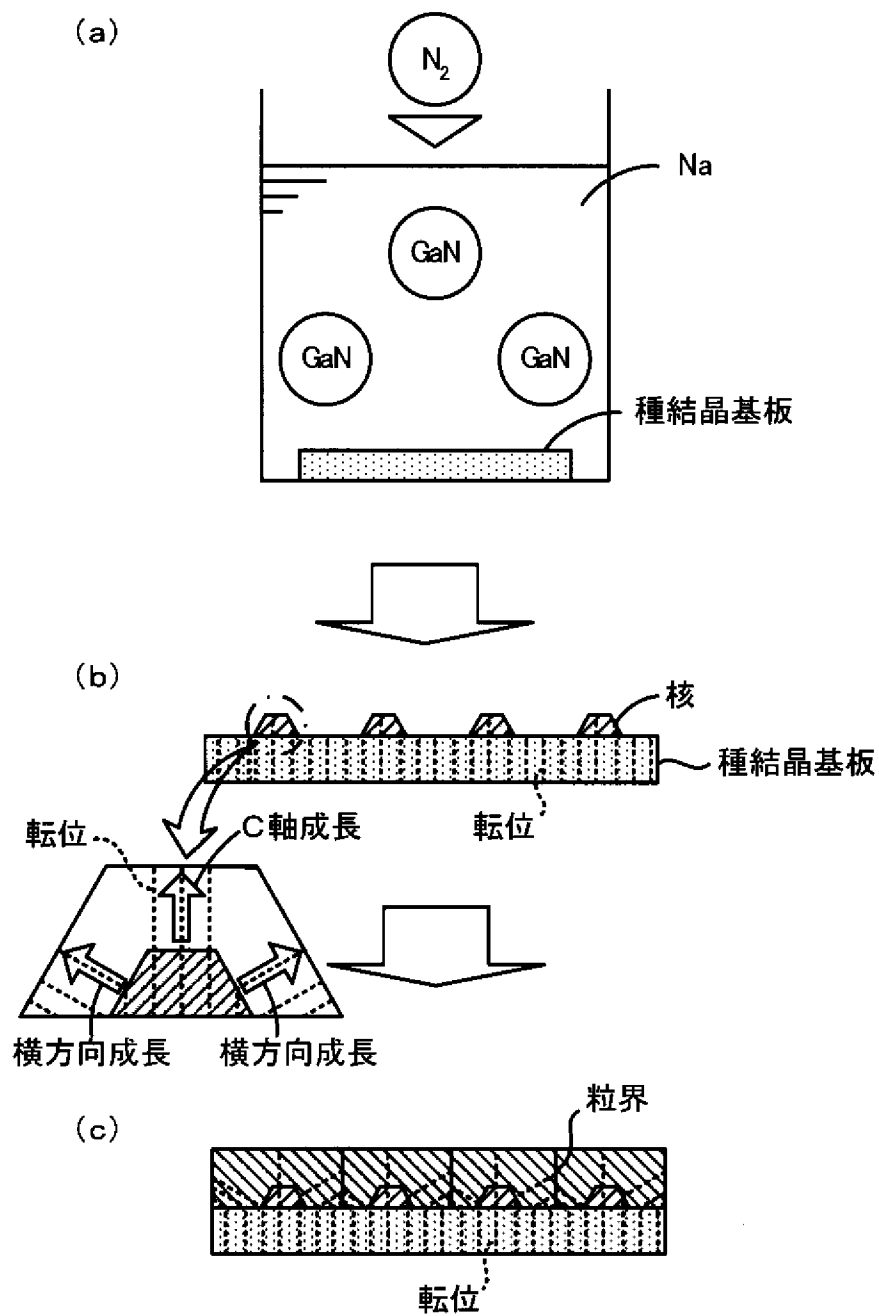
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071233

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/38 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C30B1/00-35/00, C23C16/00-16/56, H01L21/205

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

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

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

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/122865 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 01 November 2007 (01.11.2007), example 2 & US 2009/0095212 A	1-5
X	JP 2008-94704 A (NGK Insulators, Ltd.), 24 April 2008 (24.04.2008), example 1 (Family: none)	1-5
E, X	JP 2010-52967 A (Panasonic Corp.), 11 March 2010 (11.03.2010), paragraph [0027]; example 1 (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2010 (15.03.10)Date of mailing of the international search report
30 March, 2010 (30.03.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071233

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-187317 A (NGK Insulators, Ltd.), 14 July 2005 (14.07.2005), examples 1, 3 (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C30B29/38 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C30B1/00-35/00, C23C16/00-16/56, H01L21/205

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (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	WO 2007/122865 A1 (日本碍子株式会社) 2007.11.01, 実施例2 & US 2009/0095212 A	1-5
X	JP 2008-94704 A (日本碍子株式会社) 2008.04.24, 実施例1 (ファミリーなし)	1-5
E,X	JP 2010-52967 A (パナソニック株式会社) 2010.03.11, [0027], 実施例1 (ファミリーなし)	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之

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

4 G

9 2 7 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-187317 A (日本碍子株式会社) 2005.07.14, 実施例1、実施例3 (ファミリーなし)	1-5