(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103502514 A
(43)申请公布日 2014.01.08

(21)申请号 201280018140.0

(22)申请日 2012.04.13

(30)优先权数据
2011-091586 2011.04.15 JP
2011-151709 2011.07.08 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.10.12

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2012/060187 2012.04.13

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/141317 JA 2012.10.18

(71)申请人 三菱化学株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 松本创 洲崎训任 藤户健史
长尾哲

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
代理人 庞东成 张志楠

(51)Int.Cl.
*C30B 29/38*(2006.01)
*C30B 33/02*(2006.01)

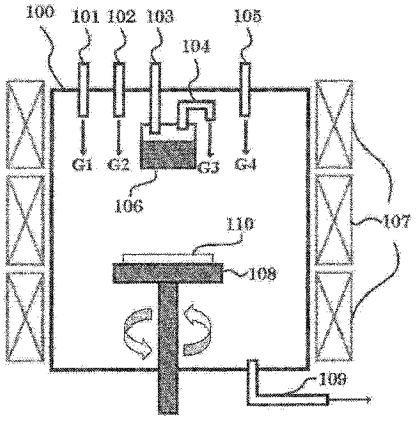
权利要求书1页 说明书14页 附图4页

(54)发明名称

III族氮化物结晶的制造方法和III族氮化物结晶

(57)摘要

本发明提供加工性优异的高品质III族氮化物结晶。通过将III族氮化物单晶在1000℃以上进行热处理，形成含有含III族元素的氧化物、氢氧化物和/或羟基氧化物的覆膜；将该覆膜除去；从而制造出III族氮化物结晶。




CN 103502514 A

1. 一种 III 族氮化物结晶的制造方法，其特征在于，该制造方法包括下述工序 (1) 和工序 (2)：

(1) 覆膜形成工序，在该工序中，通过将 III 族氮化物单晶在 1000℃以上进行热处理而形成含有含 III 族元素的氧化物、氢氧化物和 / 或羟基氧化物的覆膜；

(2) 覆膜除去工序，在该工序中，将该覆膜除去。

2. 如权利要求 1 所述的 III 族氮化物结晶的制造方法，其特征在于，所述覆膜在所述单晶上被直接形成。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的 III 族氮化物结晶的制造方法，其特征在于，在氧源的存在下进行热处理。

4. 如权利要求 1 ～ 3 任一项所述的 III 族氮化物结晶的制造方法，其特征在于，在氧化铝、氧化锆、二氧化钛、或含有它们中的至少一种的烧结体的存在下进行热处理。

5. 如权利要求 1 ～ 4 任一项所述的 III 族氮化物结晶的制造方法，其特征在于，在氧化铝或含有氧化铝的烧结体的存在下进行热处理。

6. 如权利要求 1 ～ 5 任一项所述的 III 族氮化物结晶的制造方法，其特征在于，该制造方法进一步具有加压工序。

7. 一种 III 族氮化物结晶，其特征在于，该结晶在 M 面含有基底面位错以 50nm ～ 500nm 的间隔排列的位错聚集体，该位错聚集体的最大长度为 5μm 以上。

8. 如权利要求 7 所述的 III 族氮化物结晶，其特征在于，所述位错聚集体在 M 面存在 $8\times10^3$ 个 /$cm^2$ 以上。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的 III 族氮化物结晶，其特征在于，以 M 面上的位错聚集体的个数密度 (A) 与孤立位错的个数密度 (B) 之比表示的位错集聚度 (A/B) 为 1% 以上。

10. 如权利要求 7 ～ 9 任一项所述的 III 族氮化物结晶，其特征在于，使结晶生长时的生长方法为 C 面生长。

11. 一种 III 族氮化物结晶，其特征在于，下述的 Δd/d(ave) 为 $4\times10^{-5}$ 以下；

Δd/d(ave)=[d(max)-d(min)]/d(ave)

上述式中，d(max)、d(min) 和 d(ave) 表示沿着生长方向测定与外延生长方向正交的结晶面的晶格面间隔时的最大值、最小值和平均值。

# III 族氮化物结晶的制造方法和 III 族氮化物结晶

## 【技术领域】

[0001] 本发明涉及加工性与结晶品质优异的 III 族氮化物结晶以及具备这样的特性的 III 族氮化物结晶的制造方法。

## 【背景技术】

[0002] III 族氮化物结晶作为发光二极管 (LED) 或半导体激光器 (LD) 之类的发光元件的基板等进行了各种利用。其中，GaN 结晶作为蓝色发光二极管或蓝色半导体激光器等蓝色发光元件的基板是有用的，对其进行了活跃的研究。

[0003] 将 III 族氮化物结晶作为基板使用时，需要将结晶生长后的 III 族氮化物结晶加工成基板的形状。例如，在制作圆盘状的基板时，需要利用结晶用磨石等对生长后的 III 族氮化物结晶的外周进行研磨，将截面制成圆形。此外，为了制成所期望的尺寸，还要频繁地进行切片加工。

[0004] 另外已知，一直以来，在 III 族氮化物结晶中，随着结晶生长，在结晶内部产生残余应力，其结果引起结晶的翘曲（そり）。特别是将在异种基板上生长的 III 族氮化物结晶从异种基板分离时，显著发现翘曲。于是，为了降低这样的翘曲，有人提出了进行热处理（参见专利文献 1）。其中记载了通过进行热处理来减小 III 族氮化物结晶的基板侧面与其相反面之间的位错密度之差，由此来降低翘曲。具体地说，其中记载了将 GaN 层在 1200℃下热处理 24 小时、在 1400℃下热处理 10 分钟、或在 1600℃热处理 2 小时。

[0005] 【现有技术文献】

[0006] 【专利文献】

[0007] 专利文献 1 :日本特开 2003-277195 号公报

## 【发明内容】

[0008] 【发明所要解决的课题】

[0009] 例如对在 c 轴向生长的 GaN 结晶等进行外周加工或切片加工时，由于结晶的外缘或侧壁脆，因而具有外周部有缺口或产生小裂纹的问题。此外以这样的外周部损伤为起点，显然具有容易从外周部向内侧出现较大裂纹的问题。因此，为了应对这样的问题，例如进行了在结晶上涂蜡、调整磨石的粒径、或者调整加工速度等努力。但是，均未能充分解决在外周加工或切片加工时发生损伤或裂纹的问题。

[0010] 进一步地，本发明人在研究中发现，结晶整体存在残余应力也是在加工时从外周部向内侧出现裂纹的一个原因。尽管在专利文献 1 中记载了用于降低翘曲的手段，但其对于本发明所着眼的基底面位错并无任何记载，本发明人对专利文献 1 所记载的手段进行研究，结果可知并未充分解决在外周加工或切片加工时产生损伤或裂纹的问题。

[0011] 此外明确了，即使是在结晶品质这一点上，也有必要进行改良。鉴于这样的现有技术中的问题，本发明人为了提供加工性优异且品质高的 III 族氮化物结晶及其制造方法反复进行了深入研究。

[0012] 【解决课题的手段】

[0013] 结果本发明人发现，将结晶的基底面位错控制在优选状态这一点对于课题的解决是极为重要的。于是进一步进行了研究，结果在与以往不同的条件下对 III 族氮化物结晶进行热处理时，能够将 III 族氮化物结晶的位错控制在优选状态，从而能够一举解决结晶外周部的脆弱性与分布在结晶基板整体的残余应力所致的问题，达到了这样的划时代的成果。此外还发现，由此使位错的分布状态不同于以往，能够提供结晶品质极为优异的 III 族氮化物结晶。本发明是基于这些技术思想实现的，其内容如下所示。

[0014] [1] 一种 III 族氮化物结晶的制造方法，其特征在于，该制造方法包含下述工序 (1) 和 (2)。

[0015] (1) 覆膜形成工序，在该工序中，通过将 III 族氮化物单晶在 1000℃以上进行热处理而形成含有含 III 族元素的氧化物、氢氧化物和 / 或羟基氧化物的覆膜。

[0016] (2) 覆膜除去工序，在该工序中，将该覆膜除去。

[0017] [2] 如 [1] 中所述的 III 族氮化物结晶的制造方法，其特征在于，上述覆膜在上述单晶上被直接形成。

[0018] [3] 如 [1] 或 [2] 中所述的 III 族氮化物结晶的制造方法，其特征在于，在氧源的存在下进行热处理。

[0019] [4] 如 [1] ～ [3] 的任一项所述的 III 族氮化物结晶的制造方法，其特征在于，在氧化铝、氧化锆、二氧化钛、或含有它们中的至少一种的烧结体的存在下进行热处理。

[0020] [5] 如 [1] ～ [4] 的任一项所述的 III 族氮化物结晶的制造方法，其特征在于，在氧化铝或含有氧化铝的烧结体的存在下进行热处理。

[0021] [6] 如 [1] ～ [5] 的任一项所述的 III 族氮化物结晶的制造方法，其特征在于，该制造方法进一步具有加压工序。

[0022] [7] 一种 III 族氮化物结晶，其特征在于，该结晶在 M 面含有基底面位错（基底面転位）以 50nm ～ 500nm 的间隔排列的位错聚集体（転位集合体），该位错聚集体的最大长度为 5μm 以上。

[0023] [8] 如 [7] 中所述的 III 族氮化物结晶，其特征在于，上述位错聚集体在 M 面存在 $8\times10^3$ 个 /$cm^2$ 以上。

[0024] [9] 如 [7] 或 [8] 中所述的 III 族氮化物结晶，其特征在于，以 M 面上的位错聚集体的个数密度 (A) 与孤立位错（孤立転位）的个数密度 (B) 之比表示的位错集聚度 (A/B，転位集積度）为 1% 以上。

[0025] [10] 如 [7] ～ [9] 的任一项所述的 III 族氮化物结晶，其特征在于，使结晶生长时的生长方法为 C 面生长。

[0026] [11] 一种 III 族氮化物结晶，其特征在于，下述的 Δd/d(ave) 为 $4\times10^{-5}$ 以下。

[0027] Δd/d(ave)=[d(max)-d(min)]/d(ave)

[0028] [ 上式中，d(max)、d(min) 和 d(ave) 表示沿着生长方向测定与外延生长方向正交的结晶面的晶格面间隔时的、其最大值、最小值和平均值。]

[0029] 【发明的效果】

[0030] 本发明的 III 族氮化物结晶具有加工性优异、品质高的优异特征。此外，本发明的 III 族氮化物结晶中，在现有 III 族氮化物结晶中所见到的结晶外周部的脆弱性与分布在

结晶基板整体的残余应力的问题得到减轻。利用本发明的制造方法，可以简便地制造具有这样的特征的 III 族氮化物结晶。

## 【附图说明】

[0031] 图 1 为示出结晶制造装置的一例的截面图。

[0032] 图 2 为示出热处理装置的一例的截面图。

[0033] 图 3 为用于说明利用线切割固定在台座上的结晶样品的方式的侧面图 (a) 与俯视图 (b)。

[0034] 图 4 为用于说明一边摇摆线一边切割结晶样品的方式的侧面图。

[0035] 图 5 为示出了基底面位错的分布的阴极发光扫描型电子显微镜像。

[0036] 图 6 为示出 (30-30) 面上的晶格面间隔测定的结果的曲线图。

[0037] 图 7 为将图 6 转换为 a 轴长的变化曲线的曲线图。

## 【具体实施方式】

[0038] 下面对本发明的内容进行详细说明。下述记载的必要特征的说明是基于本发明的代表性实施方式和具体例来进行的，但本发明并不限于这些实施方式和具体例。例如，作为 III 族氮化物结晶的代表例，有时举出 GaN 结晶为例进行说明，但本发明并不限于 GaN 结晶及其制造方法。需要说明的是，本说明书中用“～”表示的数值范围意味着包含“～”前后所记载的数值作为下限值和上限值的范围。

[0039] 需要说明的是，本说明书中的“C 面”为与六方晶结构（纤锌矿型结晶结构）中的{0001}面等价的面。在 III 族氮化物结晶中，C 面为 III 族面，在氮化镓中相当于 Ga 面。另外，本说明书中的“M 面”为以{1-100}面的形式概括性表示的面，具体地说，意味着 (1-100) 面、(01-10) 面、(-1010) 面、(-1100) 面、(0-110) 面和 (10-10) 面。进而，本说明书中的“A 面”为以{2-1-10}面的形式概括性表示的面，具体地说，意味着 (2-1-10) 面、(-12-10) 面、(-1-120) 面、(-2110) 面、(1-210) 面和 (11-20) 面。

[0040] [III 族氮化物结晶的制造方法]

[0041] （基本构成）

[0042] 本发明 III 族氮化物结晶的制造方法的特征在于，其包含下述工序 (1) 和 (2)。在本发明的制造方法中，至少包括一次在施以 (1) 覆膜形成工序之后实施 (2) 覆膜除去工序的步骤，也可以反复进行包括 (1) 和 (2) 的工序的步骤。此外，在工序 (1) 之前、工序 (1) 与 (2) 的之间、工序 (2) 之后也可以包括 (1) 和 (2) 以外的工序。

[0043] (1) 覆膜形成工序，在该工序中，通过将 III 族氮化物单晶在 1000℃以上进行热处理而形成含有含 III 族元素的氧化物、氢氧化物和 / 或羟基氧化物的覆膜。

[0044] (2) 覆膜除去工序，在该工序中，将该覆膜除去。

[0045] （覆膜形成工序）

[0046] 在本发明制造方法中的覆膜形成工序中，以可在 III 族氮化物单晶上形成含有含 III 族元素的氧化物、氢氧化物和 / 或羟基氧化物的覆膜的条件进行热处理。

[0047] 覆膜形成工序中所用的 III 族氮化物单晶为含有与本发明中要制造的 III 族氮化物结晶相同种类的 III 族氮化物的单晶。例如，在要制造 GaN 结晶的情况下，使用 GaN 单

晶。作为在覆膜形成工序中使用的 III 族氮化物单晶可以使用利用各种生长法进行生长的单晶。作为结晶生长法，可以应用任一公知的结晶生长方法，可以举出例如 HVPE 法、MOCVD 法、熔剂法、氨热法等。具体地说，可优选使用将在蓝宝石等异种基板上生长的 III 族氮化物单晶作为基底基板、利用 HVPE 法生长的 III 族氮化物单晶。此处采用的 HVPE 法的详细条件并无特别限制，例如可参考后述实施例中记载的条件。

[0048] 热处理的温度为 1000℃以上。热处理温度要利用与热处理时间的关系来确定，通常来说，热处理温度优选为 1100℃以上、更优选为 1200℃以上、进一步优选为 1300℃以上。此外，热处理温度的上限值优选为 2500℃以下、更优选为 2220℃以下、进一步优选为 1600℃以下、更进一步优选为 1400℃以下。

[0049] 对于热处理时间，优选在热处理温度高的情况下时间缩短、在热处理温度低的情况下时间延长。通常来说，热处理时间优选为 15 分钟以上、更优选为 30 分钟以上、进一步优选为 1 小时以上。热处理时间的上限值优选为 200 小时以下、更优选为 100 小时以下、进一步优选为 24 小时以下。

[0050] 例如，在采用 1275℃～ 1375℃范围内的热处理温度的情况下，优选进行 0.25 小时～ 24 小时热处理、更优选进行 1.0 小时～ 10 小时热处理。此外，在采用 1150℃～ 1250℃范围内的热处理温度的情况下，优选进行 1.0 小时～ 200 小时热处理、更优选进行 24 小时～ 100 小时热处理。从充分促进覆膜形成的方面出发，在采用 1150℃～ 1250℃范围内的热处理温度的情况下，优选进行 100 小时～ 1000 小时热处理、更优选进行 200 小时～ 500 小时热处理。

[0051] 在上述的对比文献 1 中也对 III 族氮化物单晶进行了热处理，但均未与本发明的覆膜形成工序相当。在对比文献 1 的实施例中，在 1200℃下对 GaN 层进行了 24 小时热处理，但即使在该条件下进行热处理，也未能在 III 族氮化物单晶上形成含有含 III 族元素的氧化物、氢氧化物和 / 或羟基氧化物的覆膜。此外，在对比文献 1 的其它实施例中，对于以 CVD 法形成了 $SiO_2$ 的 GaN 基板，在大气环境下于 1600℃进行了 2 小时热处理，但在本发明人的研究中，在升温至 1400℃以上时，GaN 单晶全部变化为氧化镓，无法再现。由于形成含有含 III 族元素的氧化物、氢氧化物和 / 或羟基氧化物的覆膜这一点与对比文献 1 的目的是相反的，因而对比文献 1 中完全没有暗示本发明的覆膜形成工序。

[0052] 在本发明中，对热处理后的 III 族氮化物单晶进行降温的速度通常被设定为 100℃ / 小时以上，优选为 1000℃ / 小时以上、更优选为 3000℃ / 小时以上。此外，也可利用例如冰水等以 $1\times10^6$℃ / 小时以上的速度进行急冷。

[0053] 升温速度和降温速度可以总是恒定的，也可以随时间而变化。

[0054] 本发明中的热处理可在高压下进行。在高压下进行的情况下的压力优选为 1MPa 以上、更优选为 10MPa 以上、进一步优选为 5GPa 以上。压力在热处理中可以维持恒定、也可以发生变动。优选为维持恒定的情况。加压可对结晶整体进行，也可以仅对结晶的一部分进行。此外，可以根据结晶的部分变化加压的程度。例如，在中央部与外周部，可以改变加压条件。通过部分改变加压条件，可以调整由该部分的热处理产生的轻元素的侵入程度，因而例如可根据结晶的位错密度对每一区域确定加压条件。需要说明的是，在本发明中，也可在热处理后进行加压。例如，可在热处理后进行加压，之后进行后述的覆膜除去工序；也可在进行至覆膜除去工序后进行加压；还可将热处理后的结晶与覆膜除去后的结晶重叠进行

加压。

[0055] 关于本发明中的热处理，只要为可形成含有含 III 族元素的氧化物、氢氧化物和 / 或羟基氧化物的覆膜的条件，则对进行热处理时的气氛气体的种类并无特别限制。作为具体的气氛气体，可以举出氨 ($NH_3$)、氮 ($N_2$) 或者它们的混合气体。气氛中的氨 ($NH_3$) 浓度或氮 ($N_2$) 浓度并无特别限制，氨 ($NH_3$) 通常为 0.5% 以上、优选为 1% 以上、更优选为 5% 以上，通常为 50% 以下、优选为 25% 以下、更优选为 10% 以下。并且 $N_2$ 浓度通常为 50% 以上、优选为 75% 以上、更优选为 90% 以上，通常为 99.5% 以下、优选为 99% 以下、更优选为 95% 以下。

[0056] 此外，本发明中的热处理可以在密闭体系中进行、或在流通体系中进行，优选在流通体系中进行。在使用氨 ($NH_3$) 与氮 ($N_2$) 的混合气体的情况下，其流量通常为 50ml/min 以上、优选为 150ml/min 以上、更优选为 180ml/min 以上，通常为 500ml/min 以下、优选为 300ml/min 以下、更优选为 250ml/min 以下。

[0057] 进一步地，本发明中的热处理还优选在氧源的存在下进行。此处所说的氧源意味着可供给在热处理时的覆膜形成中所用的氧原子的材料。例如，若为形成 III 族氧化物或形成含有 III 族氢氧化物或羟基氧化物的覆膜的情况，则该氧源意味着可供给构成该 III 族氧化物或构成 III 族氢氧化物或羟基氧化物的氧原子的材料。氧源可作为含有氧原子的气体进行供给，也可通过反应而生成含有氧原子的化合物来进行供给。作为含有氧原子的气体，可以举出氧分子、水分子、二氧化碳分子、一氧化碳分子等。气氛中的含有氧原子的气体或含有氧原子的化合物的浓度并无特别限制，在水分子的情况下通常为 0.1% 以上、优选为 0.5% 以上、更优选为 1.0% 以上，通常为 30% 以下、优选为 20% 以下、更优选为 10% 以下。此外，作为通过反应而生成含有氧原子的化合物的方式，可以举出例如构成反应容器内壁的氧化铝与气氛气体中的氨发生反应而生成水分子气体的示例。作为构成反应容器内壁的材料，此外还可举出二氧化硅、氧化锆、二氧化钛以及含有它们中的至少一种的烧结体等。此外，除了由氧化铝等构成反应容器内壁的方式以外，还可以采用将设置在反应容器内的基板架等的表面利用氧化铝等来构成的方式、或者在反应容器内设置氧化铝棒或氧化铝粉的方式。

[0058] 反应容器的形状并无特别限制，例如可举出筒状的容器，可举出例如筒状的氧化铝管。在使用筒状的反应容器的情况下，对于进行热处理的 III 族氮化物单晶，可将 2 个以上的结晶重叠、并排，并同时进行纵置、横置。此外，为了使气氛气体遍及包括 III 族氮化物单晶的侧面及底面等整个表面，优选按照 III 族氮化物单晶的表面不会与反应容器等进行面接触的方式来配置。通过使用筒状的容器，可以容易地防止 III 族氮化物单晶与反应容器的面接触、可使气氛气体遍及整个表面。

[0059] 利用本发明的覆膜形成工序使 III 族氮化物单晶形成含有含 III 族元素的氧化物、氢氧化物和 / 或羟基氧化物的覆膜的情况通过进行 XRD 分析、或进行利用硝酸清洗后的清洗液分析，可容易地确认。作为含有含 III 族元素的氧化物、氢氧化物和 / 或羟基氧化物的覆膜，可以举出例如 III 族氧化物、III 族氢氧化物或羟基氧化物等，也可以为这些的混合物。具体地说，在 III 族元素为 Ga 的情况下，可以举出氧化镓、羟基氧化镓。在实施了本发明的覆膜形成工序之后，通常形成混合存在有镓金属、氧化镓、羟基氧化镓的覆膜，由于最外表面呈黑色，因而可通过目视确认覆膜形成。需要说明的是，“形成含有含 III 族元素的氧化物、氢氧化物和 / 或羟基氧化物的覆膜”的目的在于以“含有含 III 族元素的氧化物、

氢氧化物和/或羟基氧化物的覆膜”为主成分而形成，并不排除含有在制造过程中混入的杂质或作为副产物生成的镓金属等的覆膜。

[0060] 构成覆膜的上述含有 III 族元素的氧化物、氢氧化物和/或羟基氧化物的量可由酸清洗前后的重量减少比例来求得，可以由所形成的覆膜量推知结晶内部位错的移动。在使用直径 63mmΦ 的基板的情况下，重量减少比例优选为 3% ～ 15%。一般来说，重量减少比例与比表面积有密切关系，不论尺寸及形状如何，存在理想的范围；从充分形成覆膜的方面考虑，其下限优选为 1% 以上、更优选为 2% 以上、特别优选为 2.5% 以上。由于所制造的结晶会减少，因而上限也有条件，优选为 60% 以下、更优选为 35% 以下、特别优选为 25% 以下。

[0061] 含有含 III 族元素的氧化物、氢氧化物和/或羟基氧化物的覆膜可在 III 族氮化物单晶上直接形成，也可在 III 族氮化物单晶上形成作为中间层的其它层，之后进一步在该层的上面形成所述覆膜，但出于本发明的效果更为显著的原因，优选在 III 族氮化物单晶上被直接形成。

[0062] （覆膜除去工序）

[0063] 在本发明的覆膜除去工序中，将覆膜形成工序中形成的覆膜除去。

[0064] 作为覆膜除去方法，可以举出将结晶浸渍在酸溶液中的方法或机械研磨法。从效率性与简便性优异的方面考虑，优选将结晶浸渍在酸溶液或混酸溶液中的方法。浸渍结晶时所使用的酸种适宜为硝酸，此外还可以举出硫酸、盐酸。优选使用浓度为 10% 以上的酸、更优选浓度为 30% 以上。在使用高浓度的酸溶液或混酸溶液时，具有使覆膜除去的效率提高的倾向。在浸渍在酸溶液或混酸溶液中时，可以酌情选择附加控制(例如，对酸溶液或混酸溶液进行搅拌、或施以超声波振动进行搅拌等)来进行。使用酸溶液或混酸溶液的覆膜除去工序优选在加热下进行。具体地说，优选在 60℃以上进行、更优选在 80℃以上进行。

[0065] 对于覆膜除去工序中的覆膜的除去来说，可以不必完全除去在覆膜形成工序中形成的含有含 III 族元素的氧化物、氢氧化物和/或羟基氧化物的覆膜。例如，在实施覆膜除去工序后的结晶表面可以残留有含有 III 族元素的氧化物、氢氧化物和/或羟基氧化物，也可以将含有它们的覆膜完全除去。此外，在覆膜除去工序中，也可以在除去含有含 III 族元素的氧化物、氢氧化物和/或羟基氧化物的覆膜的同时除去含有 III 族元素的氧化物、氢氧化物和/或羟基氧化物以外的成分，优选至少除去 III 族金属，特别优选除去镓金属。III 族金属可通过浸渍在上述的酸溶液或混酸溶液中来除去。

[0066] 本发明中的覆膜除去工序可以在实施覆膜形成工序之后立即进行，也可以间隔时间后进行，还可以在实施其它工序后进行。作为其它工序，可以举出例如利用研磨盘进行的粗加工、后述的切片工序、外周加工等。

[0067] [III 族氮化物结晶]

[0068] （特征）

[0069] 本发明的 III 族氮化物结晶的特征在于，其在 M 面含有基底面位错以 50nm ～ 500nm 的间隔排列的位错聚集体，该位错聚集体的最大长度为 5μm 以上。

[0070] 本发明中所说的基底面位错与 GaN 结晶等中广为人知的穿透位错(threadingdislocation)不同。穿透位错为使 GaN 结晶在蓝宝石基板等异种基板上进行气相生长时由于晶格常数大不相同而产生的相当于 GaN 结晶中的 $10^9$ 个/$cm^2$ 左右的数目的位错。与此相对，本发明中所说的基底面位错为在应力诱导（应力誘起）下在底面上产生滑

动（すべり）时所导入的位错，具有其传播方向与 GaN 的基底面 (0001) 面平行的特征（参照 Koji Maeda, Kunio Suzuki, Masaki Ichihara, Satoshi Nishiguchi, Kana Ono, Yutaka Mera and Shin Takeuchi, Physica B ;Condensed Matter, Volumes273-274, 1999, Pages 134-139）。本发明人通过 SEM-CL 观察与透过型电子显微镜观察捕捉到了一边在基底面上画着弧形传播的形态。

[0071] 本发明中所说的位错聚集体是基底面位错以 50nm ～ 500nm 的间隔排列的结构体。在现有的 III 族氮化物结晶中，对于基底面位错以这样狭小的间隔并列排列的位错聚集体，未曾以 5μm 以上的范围进行观察。对于本发明的 III 族氮化物结晶中所观察的位错聚集体，基底面位错优选 10 个以上并排排列、更优选 100 个以上并排排列、进一步优选 1000 个以上并排排列。对于位错聚集体的尺寸，最大长度优选为 5μm 以上、更优选为 10μm 以上、进一步优选为 50μm 以上。此外，最大长度优选为 400μm 以下、更优选为 200μm 以下、进一步优选为 100μm 以下。

[0072] 本发明的 III 族氮化物结晶中，位错聚集体的个数密度优选为 $5\times10^3$ 个 /$cm^2$ 以上、更优选为 $8\times10^3$ 个 /$cm^2$ 以上、进一步优选为 $1\times10^4$ 个 /$cm^2$ 以上。本发明中，对位错聚集体的个数密度进行测定的面为 M 面。

[0073] （位错的控制）

[0074] 本发明人对现有的 III 族氮化物结晶进行了仔细的显微镜观察，结果确认到在结晶的外周部具有 $1\times10^8cm^{-2}$ 的高位错密度的区域。还确认到同种位错一直到结晶中心为止广泛分布为 $10^6cm^{-2}$ ～ $10^7cm^{-2}$ 的低密度。本发明人发现，这样的基底面位错在外周部局部集中与外周部的脆弱化相关；同时，相对于外周部的局部集中而在中心部呈均匀分散的状态成为在结晶整体分布的残余应力的一个原因。因此，通过控制基底面位错，成功地提高了 III 族氮化物结晶的加工性。

[0075] 具体地说，根据本发明的制造方法，通过将 III 族氮化物单晶在 1000℃以上进行热处理来形成含有含 III 族元素的氧化物、氢氧化物和 / 或羟基氧化物的覆膜，从而成功地在中心部将孤立分散的位错（孤立位错：未形成位错聚集体而孤立的位错）集聚在同一面内。由此，在结晶的中心部观察到大量的满足上述条件的位错聚集体。例如，通过按照本发明的制造方法对 GaN 结晶等 III 族氮化物结晶进行热处理，可使中心部的位错聚集体的数目增加至 2 倍～ 10 倍。由此，通过在结晶中心部使位错集聚为位错聚集体，可减少此外区域的孤立位错的数目。具体地说，以在 M 面观察到的位错聚集体的个数密度 (A) 与孤立位错的个数密度 (B) 之比表示的位错集聚度 (A/B) 优选为 1% 以上、更优选为 2% 以上、进一步优选为 3% 以上。其结果，之前在结晶整体存在的残余应力减小，不易以脆性低的外周部产生的小裂纹等损伤为起点而产生较大的裂纹。可认为这样的基底面位错的集合乃以降低结晶内部残余应力的驱动力起辅助作用的形式使基底面位错呈现出最稳定配置之结果。需要说明的是，如图 5 所示的实施例 11 的阴极发光扫描型电子显微镜观察结果所示，将孤立位错集聚在同一面内意味着孤立位错集中在同一面内。

[0076] 若根据本发明的制造方法进行热处理来形成覆膜、将所形成的覆膜除去，则除上述效果之外，还能够容易地除去结晶外周部的脆弱区域。尽管不拘泥于任何理论，但可认为其原因在于，氧、氮、碳、氢或含有它们的分子被导入到位错芯的原子键合被切开而成的间隙中，从而使位错周边的纤锌矿型结晶结构的完全性受损。结果其呈极脆弱的状态，若施与

在力学上远低于外周加工的冲击，则呈仅该处发生粉碎的级别。因此，还可大幅抑制以外周部的损伤为起点向中心部的裂纹传播。此外，只要除去极脆弱的部分，即可大幅改善外周部的脆弱性。由此，可一举解决中心部的残余应力与外周部的脆弱性这两个问题，从这方面来看，本发明的制造方法是优异的。此外，由此提供的本发明的 III 族氮化物结晶具有外周部的脆性得到改良、残余应力减小、不易带有裂纹、结晶品质优异之类的特征。

[0077] （结晶的特性）

[0078] 本发明 III 族氮化物结晶的机械加工损伤阻抗值低。此外，本发明 III 族氮化物结晶的位错传播最大距离长。此处所说的位错传播最大距离是指在通过维氏试验导入的维氏压痕周边所观察到的位错中的最长距离。

[0079] 本发明另一方式的 III 族氮化物结晶的特征在于，Δd/d(ave) 为 $4\times10^{-5}$ 以下。本发明人发现，通过使 III 族氮化物结晶的 Δd/d(ave) 为 $4\times10^{-5}$ 以下，可降低其残余应力，由此成功地提高了 III 族氮化物结晶的加工性。

[0080] 此处所说的晶格常数的变化 Δd/d(ave) 为表示沿着生长方向测定与外延生长方向正交的结晶面的晶格面间隔时的变化大小的尺度，是由

[0081] Δd/d(ave)=[d(max)-d(min)]/d(ave)

[0082] 所导出的参数。此处，d(max) 表示测定范围中的晶格面间隔的最大值，d(min) 表示测定范围中的晶格面间隔的最小值，d(ave) 表示测定范围中的晶格面间隔的平均值。通过减小 Δd/d(ave)，可使残余应力降低。

[0083] 本发明 III 族氮化物结晶的 Δd/d(ave) 通常为 $4\times10^{-5}$ 以下、优选为 $3\times10^{-5}$ 以下、更优选为 $2\times10^{-5}$ 以下。通过使 Δd/d(ave) 为 $4\times10^{-5}$ 以下，能够降低 III 族氮化物结晶中的残余应力、能够抑制加工时的裂纹的发生。

[0084] 此外，对于上述 d(max)、d(min) 和 d(ave) 的测定范围，可根据作为测定对象的 III 族氮化物结晶的尺寸来任意确定。需要说明的是，在本发明中，作为测定距离使其为 3.5mm、作为测定间隔使其为 100μm 来进行上述晶格面间隔的测定。

[0085] 此外，在使用 III 族氮化物结晶的情况下，上述 Δd/d(ave) 中，可将测定的结晶面变换为 a 轴长的变化。例如，在求出了 {10-10} 面、{30-30} 面、{2-1-10} 面、{4-2-20} 面的晶格面间隔在生长方向的晶格常数变化的情况下，分别乘以 2/√3、2√3、1、2，则求出 a 轴长。

[0086] （结晶性的控制）

[0087] 为了使 Δd/d(ave) 为 $4\times10^{-5}$ 以下，可按照本发明的制造方法将 III 族氮化物单晶在 1000℃以上进行热处理，将基底面位错控制在最佳位置。此处，由于与基底面位错的滑动面（辷り面）(C 面）正交的方向的变形分布是同样的，因而通过热处理，可容易地产生位错间的集合行为。若集合行为发展到纵向排列，则各基底面位错所具有的变形分布相抵，进行了体系内的内部变形的降低（位错的多边形化）。基底面位错的集合行为依赖于温度。例如，为了使 Δd/d(ave) 为 $4\times10^{-5}$ 以下，可在 1000℃以上的温度进行热处理；为了使 Δd/d(ave) 为 $3\times10^{-5}$ 以下，可在 1100℃以上的温度进行热处理；为了使 Δd/d(ave) 为 $2\times10^{-5}$ 以下，可在 1200℃以上的温度进行热处理。

[0088] （结晶的种类）

[0089] 本发明的 III 族氮化物结晶含有 III 族元素的氮化物。具体地说，可以举出氮化

镓、氮化铝、氮化铟、或它们混杂而成的单晶。例如，可以举出如下得到的 GaN 结晶或 AlGaN 结晶作为优选的实例：按照本发明的制造方法对 C 面生长的 GaN 单晶进行热处理来形成覆膜，除去该覆膜，得到所述 GaN 结晶或 AlGaN 结晶。

[0090] 此外，按照本发明的制造方法可以容易地制造大型的 III 族氮化物结晶，因而可将本发明的 III 族氮化物结晶制成大尺寸。例如可制成 3 英寸以上的大型 III 族氮化物结晶。此外，本发明的 III 族氮化物结晶可以根据需要通过酌情加工来制成基板而被有效应用。根据本发明，能够低成本地提供例如基底面基板、非极性基板、半极性基板。

[0091] 【实施例】

[0092] 下面举出实施例和比较例进一步具体地说明本发明的特征。只要不脱离本发明的宗旨，以下的实施例中所示的材料、用量、比例、处理内容、处理过程等可进行适宜变更。因而，不应解释为本发明的范围受以下所示具体例的限定。

[0093] (1) 热处理和加工成品率的评价

[0094] 准备利用 MOCVD 在直径 76mmΦ 的蓝宝石基板上进行 GaN 的生长的以 C 面为主面的模板基板，将其作为基底基板 110，置于直径 85mm、厚度 20mm 的涂布有 SiC 的碳制造的基板架 108 上，配置在 HVPE 装置的反应器 100 内（参照图 1）。将反应器 100 内加热至 1020℃后，通过导入管 103 供给 HCl 气体，将与储池 106 中的 Ga 反应而发生的 GaCl 气体 G3 通过导入管 104 供给到反应器内。在这样的基底基板 110 上的 GaN 层生长工序中，将反应器温度在 1020℃保持 29 小时，并使生长压力为 $1.01\times10^{5}$Pa、使 GaCl 气体 G3 的分压为 $6.52\times10^{2}$Pa、使 $NH_3$ 气体 G4 的分压为 $7.54\times10^{3}$Pa、使氯化氢 (HCl) 的分压为 $3.55\times10^{1}$Pa。在 GaN 层生长工序终止后，将反应器内降温到室温，得到作为 III 族氮化物结晶的 C 面生长 GaN 结晶。所得到的 GaN 结晶的生长面表面状态为镜面，利用触针式膜厚计测定出的厚度为 3.5mm，并且利用精密称量计测定出的重量为 63.0311g。对所得到的 GaN 结晶不进行清洗、蚀刻、盖层化（キャップ）等前处理，进行接下来的热处理（高温腐蚀退火）。

[0095] 在热处理中，将 GaN 结晶 201 设置在氧化铝管 ($Al_2O_3$99.7%)200 内，一边将氨·氮混合气体以 200ml/min 的流量由气体导入管 203 导入一边实施该热处理。对于氨·氮混合气体 ($NH_3$8.5%+$N_2$91.5%) 将氨气与氮气在 4.9MPa 的 47 升储瓶中进行混合后放置 45 日以上直至成为均匀的混合气体，之后进行使用。在升温时，使用加热器 202 以 300℃ / 小时由室温升温至 600℃，以 250℃ / 小时由 600℃升温至 1300℃。其后在 1300℃进行 6 小时热处理。其后以 100℃ / 小时由 1300℃冷却至 600℃。热处理后的结晶表面呈黑色，利用 XRD 进行鉴定，结果判断有氢氧化镓、氧化镓、镓金属混杂存在。由此确认到，由于氨与炉心管部件的氧化铝发生反应而生成的水分子的作用，GaN 结晶发生了水解反应。

[0096] 将所得到的结晶浸渍在 120℃的浓硝酸 ($HNO_3$69% 含有）中，完全除去表面附着的镓金属，得到表面残存有呈奶油色的羟基氧化镓与白色的氧化镓的结晶样品（实施例 1）。浓硝酸处理后的重量为 61.1681g，因而重量减少比例为 2.96%。在假定仅热处理气氛中的水分子对覆膜形成有贡献的情况下，使用热处理前后的结晶的重量与热处理气氛条件，将气体 1mol 的体积乘以覆膜形成所消耗的氧量，将所得到的值除以通过炉内的总气体量，由此可估算出气氛中的水分子浓度。所求得的水分子浓度为 1.38%。由此确认到，在热处理后的结晶表面形成了含有含 III 属元素的氧化物、氢氧化物和 / 或羟基氧化物的覆膜，在其内部存在有 GaN 结晶。

[0097] 还准备在不进行上述热处理的情况下制造出的结晶样品（比较例 1）以及在 1200℃下进行 96 小时而制造出的结晶样品（比较例 2）。在比较例 1 和比较例 2 的结晶样品中，未确认到含有含 III 族元素的氧化物、氢氧化物和 / 或羟基氧化物的覆膜的形成。

[0098] 为了对所得到的结晶样品的加工性进行评价，按下述过程实施将结晶加工成晶片形状的圆形的外周加工和将结晶调整为晶片厚度的切片加工。

[0099] ＜外周加工＞

[0100] 作为结晶磨削用磨石，使用金刚石磨料粒的平均粒径为 25μm、焊接剂（ボンド剤）玻璃化的磨石，按照磨石加工面与结晶的 (0001) 面垂直的方式进行配置。使磨石旋转速度为 2500m/min、使结晶旋转速度为 5mm/sec。并进行控制，以使结晶每 1 次旋转，磨石加工面靠近结晶中心 0.02mm ～ 0.04mm。

[0101] ＜切片加工＞

[0102] 准备直径 50mm、厚度 3.5mm 的以圆盘状的 (0001) 面为主面的结晶样品 1，如图 3 所示使用环氧系接合剂固定在台座 2 上。此处，图 3(a) 为正面图、图 3(b) 为侧面图。作为结晶切断用线（ワイヤー）W，准备将 70 根在表面电沉积有平均粒径为 12μm ～ 25μm 的金刚石磨料粒的线并列配置而成的装置，其中的 6 根在结晶样品的切削中发挥作用。并列配置的各线 W 如图 4(a) 所示通过辊 R1 与辊 R2 同向旋转而走行，对 2 个辊 R1, R2 进行控制以使其如图 4(b) 所示彼此不同地上下移动而进行摇摆。在动作中进行设定，以使得在辊 R1 与辊 R2 之间形成的线直线状部的中点不发生摇摆。控制摇摆的最大摆角 Φ 为 10°、线的最大行进速度为 330m/min、线的摇摆周期为 800 次 /min。

[0103] 对于加工后得到的各结晶进行加工评价。对于进行外周加工的 10 结晶，将未产生裂纹、破裂的情况判定为“合格”，将产生了裂纹、破裂的情况判定为“不合格”。此外，对于在外周加工中判定为“合格”的结晶进行切片加工的评价，将此时也未产生在裂纹、破裂的情况判定为“合格”，将产生了裂纹、破裂的情况判定为“不合格”。将判定为“合格”的个数的比例（单位 %）作为加工成品率，结果列于下表 1。

[0104] 【表 1】

[0105]

| | 热处理条件 | 有无形成含有含 III 族元素的化合物的覆膜 | 加工成品率(%) | |
|---|---|---|---|---|
| | | | 切片加工 | 外周加工 |
| 实施例 1 | 1300℃、6 小时 | 有 | 70 | 100 |
| 比较例 1 | 未进行热处理 | 无 | 10 | 90 |
| 比较例 2 | 1200℃、96 小时 | 无 | 33 | 100 |

[0106] 如表 1 所示确认到，通过对 GaN 结晶实施热处理，加工性提高、成品率飞跃性地提高。

[0107] 此外，对于实施例 1 中制造的 GaN 结晶进行机械加工损伤阻抗测定，结果为 8.9J/$m^2$。此外，对实施例 1 中制造的 GaN 结晶的基板中心附近的位错传播最大距离进行测定，结果为 25.9μm。

[0108] (2) 热处理与位错聚集体的个数密度测定

[0109] 利用与 (1) 相同的方法得到厚度 3.5mm 的 C 面生长 GaN 结晶。将该结晶以 M 面和

A 面劈开（劈界）呈 1/4 尺寸之后，利用与 (1) 中相同的方法在 1300℃进行 6 小时的热处理，得到黑色表面的结晶。通过将其浸渍在 120℃的硝酸 (99.9%) 中将 Ga 金属完全除去，得到结晶表面残存有呈奶油色的氢氧化镓和白色的氧化镓的结晶样品。

[0110] 除了上述实施了热处理的结晶样品（实施例 11）以外，还得到了未实施热处理的比较用结晶样品（比较例 11）。

[0111] 由所得到的各结晶样品切出 M 面切片板片，对一侧 M 面施以化学研磨，直至达到适于荧光显微镜观察和 SEM-CL 观察的表面状态，得到具有 3.0mm±0.05mm 的同样厚度的 M 面单面研磨样品。此外还与之相区别地对 C 面的表面和背面进行 500μm 以上的磨削研磨以除去 C 面的表面和背面的氢氧化镓层、氧化镓层，之后施以化学研磨，直至达到适于 SEM-CL 观察的表面状态，得到具有 1.3mm±0.05mm 的同样厚度的 C 面双面研磨样品。

[0112] 使用荧光显微镜（倍数 5 倍）对 M 面单面研磨样品的研磨表面进行观察，结果在进行了热处理的实施例 11 的样品中以 10μm ～ 50μm 的尺寸观察到了基底面位错集聚而成的位错聚集体。在距离 M 面单面研磨样品的外缘 25mm、20mm、15mm 的各部位，使用同样的荧光显微镜计数在约 0.0054$cm^2$ 的面积中存在的位错聚集体的个数。通过将该个数除以测定面积，计算出位错聚集体的个数密度。使用阴极发光扫描型电子显微镜，计数在 0.0017$cm^2$ 的面积中存在的孤立位错（未形成位错聚集体的孤立的位错）的个数，计算出孤立位错的个数密度。结果列于下表 2。此外，阴极发光扫描型电子显微镜的观察结果见图 5。2】

[0113] 表

[0114] 【

| 样品 | 有无热处理 | 测定部位 | 位错聚集体的个数密度A（个／$cm^2$） | 孤立位错的个数密度B（个／$cm^2$） | 位错集聚度A／B（%） |
|---|---|---|---|---|---|
| 实施例11 | 有 | 距离外缘25mm | $1.80\times10^4$ | $4.06\times10^5$ | 4.43 |
| | | 距离外缘20mm | $9.60\times10^3$ | $2.94\times10^5$ | 3.27 |
| | | 距离外缘15mm | $1.40\times10^4$ | $4.18\times10^5$ | 3.35 |
| 比较例11 | 无 | 距离外缘25mm | $2.60\times10^3$ | $9.71\times10^5$ | 0.27 |
| | | 距离外缘20mm | $3.40\times10^3$ | $1.52\times10^6$ | 0.22 |
| | | 距离外缘15mm | $5.90\times10^3$ | $4.65\times10^6$ | 0.13 |

[0115] 由表 2 可知，通过进行热处理可增加位错聚集体的个数密度、同时可减少孤立位错的个数密度，确认到位错聚集成位错聚集体。

[0116] 使用扫描型电子显微镜阴极发光对于进行了热处理的实施例 11 样品中的一个位错聚集体进行了详细观察。所使用的扫描型电子显微镜阴极发光的空间分解能为 3nm，将电子射线的加速电压设定为 3kV。设入射电子射线与 m 轴向平行。进行观察的结果为，在 c 轴向和 a 轴向分别以 5μm 以上的范围观察到了基底面位错在 c 轴向以 50nm ～ 500nm 间隔并列的结构。

[0117] 另一方面，对于未进行热处理的比较例 11 的样品中的位错聚集体也同样地使用扫描型电子显微镜阴极发光进行了观察。其结果，尽管确认到含有以 50nm ～ 500nm 间隔并列的结构，但其范围在 c 轴向和 a 轴向均小于 5μm。

[0118] 另外，对于未进行与比较例 11 相同热处理的结晶样品，即使是在实施了 M 面截面研磨的状态下在与实施例 12 同样的环境下在 900℃进行 6 小时热处理（比较例 12），也未能形成含有氧化物、氢氧化物和 / 或羟基氧化物的覆膜，在 M 面截面的荧光显微镜观察中也完全没有形成与基底面位错的移动相伴的聚集体。

[0119] 进一步地，即使是在同样的环境下在 1200℃下进行 24 小时热处理（比较例 13），也未形成含有氧化物、氢氧化物和 / 或羟基氧化物的覆膜，在 M 面截面的荧光显微镜观察中也完全没有与基底面位错的移动相伴地形成聚集体。

[0120] (3) 晶格面间隔测定

[0121] 为了对结晶整体的变形分布进行定量研究，如下通过 X 射线衍射对于进行了 (2) 的热处理的实施例 11 的样品以及未进行热处理的比较例 11 的样品进行晶格面间隔测定。

[0122] 这些样品的晶格面间隔的测定使用高分辨率 X 射线衍射装置来进行。

[0123] X 射线光束使用基于 X 射线管球的 CuKα1 线，利用单色器与针孔型狭缝进行会聚（絞り），使样品表面以高斯光束近似的半值全宽 (full width at half maximum :FWHM) 计呈水平方向为 100μm、垂直方向为 200μm。将样品按照 c 轴向与水平方向平行的方式固定于样品台。沿着结晶生长方向 (c 轴向)，以 100μm 间隔在 3.5mm 的长度上在与 c 轴向平行的线上对于作为与生长方向正交的结晶面的 (30-30) 面连续地进行 2θ-ω 扫描，对晶格面间隔的变化进行研究。在进行 2θ-ω 扫描时，在受光侧使用分光晶体（アナライザー结晶）与比例检测器。将 X 射线装置壳体内的温度控制在 24.5±1℃以内，尽可能抑制温度变动对测定的影响。

[0124] 对实施例 11 和比较例 11 的各样品基板的中心部的 (30-30) 面的晶格面间隔的变化进行测定，结果见图 6。晶格面间隔的最大值 d(max)、最小值 d(min)、平均值 d(ave) 以及 [d(max)-d(min)]/d(ave) 的值如下述表 3 所示。将 (30-30) 面的间隔乘以 2 √ 3 转换成 a 轴长的变化，从而将图 6 转换为 a 轴长的变化的数据，结果见图 7。

[0125] 【表 3】

[0126]

| 样品 | 有无热处理 | (30-30)面的晶格面间隔 [Å] | | | [d (max)-d(min)] ／d(ave) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 最大值 d(max) | 最小值 d(min) | 平均值 d(ave) | |
| 实施例 11 | 有 | 0.920643 | 0.920627 | 0.920636 | $1.738\times10^{-5}$ |
| 比较例 11 | 无 | 0.920639 | 0.920590 | 0.920620 | $5.322\times10^{-5}$ |

[0127] 由表 3 明确确认到，通过按照本发明进行热处理，可抑制晶格面间隔的变化。

[0128] 【工业实用性】

[0129] 本发明涉及可作为含有 III 族氮化物系半导体的蓝色发光二极管 (LED) 或蓝色半导体激光器 (LD) 等蓝色发光元件的基板进行利用的单晶氮化镓 (GaN) 基板、以及单晶氮化镓基板 (GaN) 的生长方法、单晶氮化镓基板 (GaN) 的制造方法。

[0130] 【符号的说明】

[0131] 1 结晶样品

[0132] 2 台座

[0133] W 线

[0134] Φ 摇摆的最大摆角

[0135] R1,R2 辊

[0136] 100 反应器

[0137] 101 ～ 105 气体导入管

[0138] 106Ga 用储池

[0139] 107 加热器

[0140] 108 基板架

[0141] 109 排气管

[0142] 110 基底基板

[0143] 200 氧化铝管

[0144] 201 结晶

[0145] 202 加热器

[0146] 203 气体导入管

[0147] 204 气体排出管

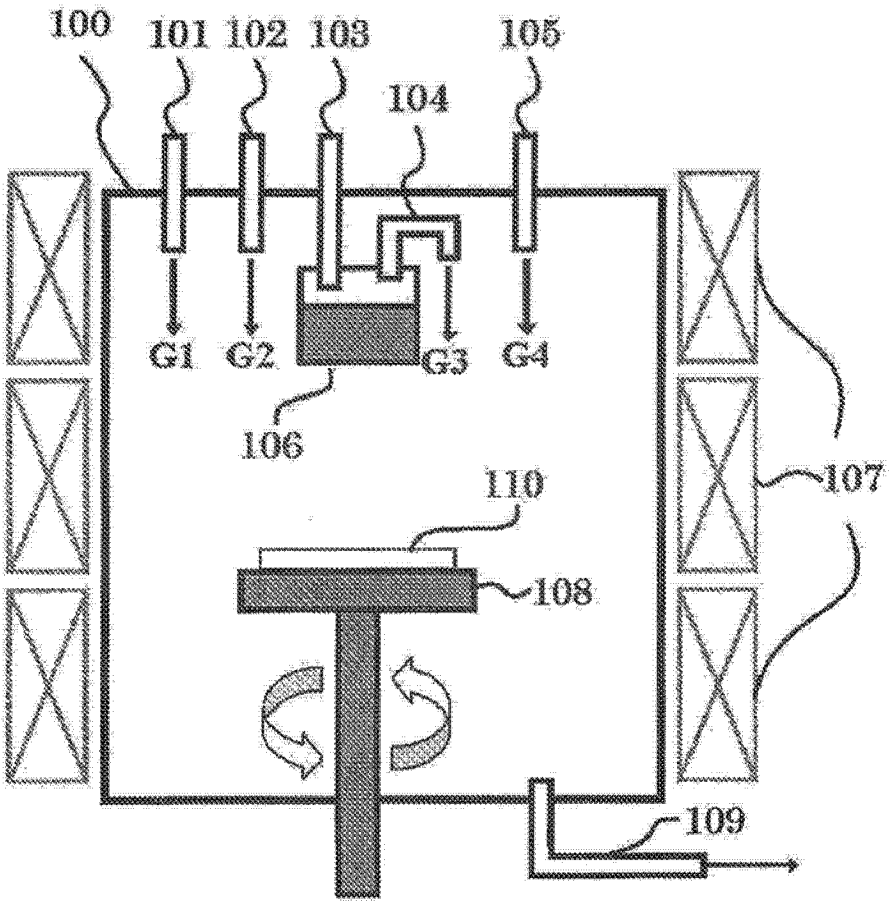

100
101
102
103
104
105
G1
G2
G3
G4
106
107
110
108
109

图 1

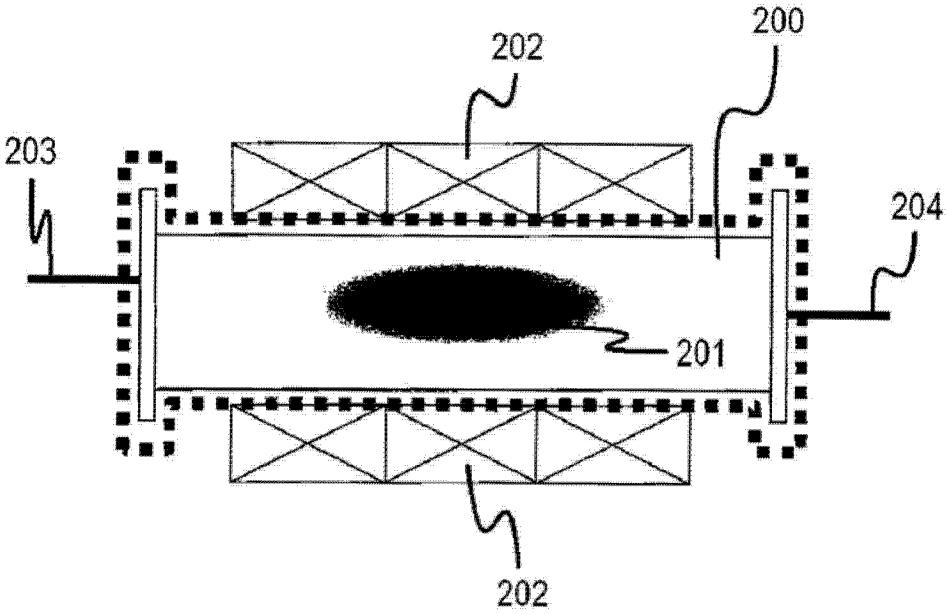

202
200
203
204
201
202

图 2

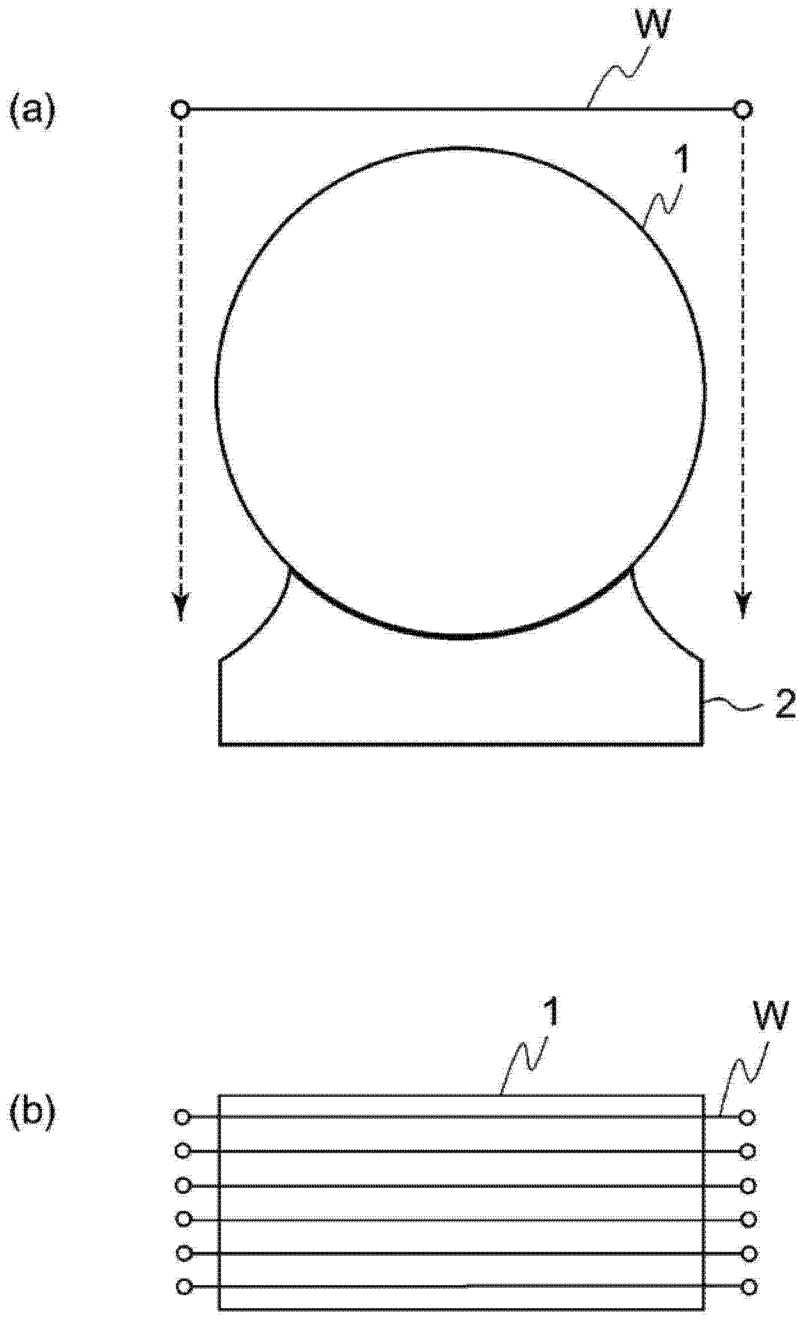



图 3

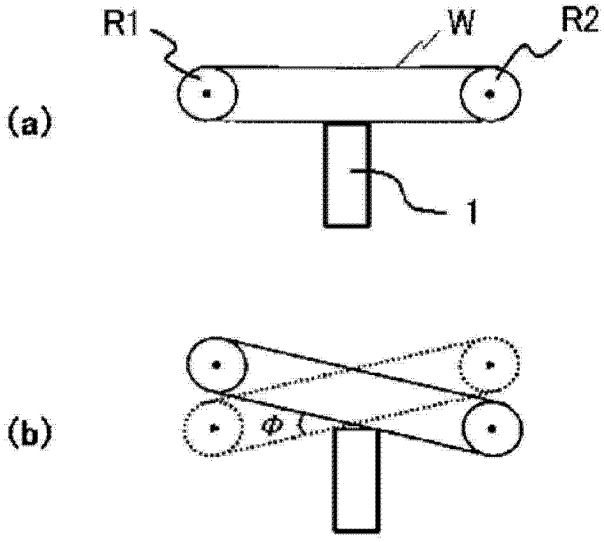

R1
W
R2
(a)
1
(b)
Φ

图 4

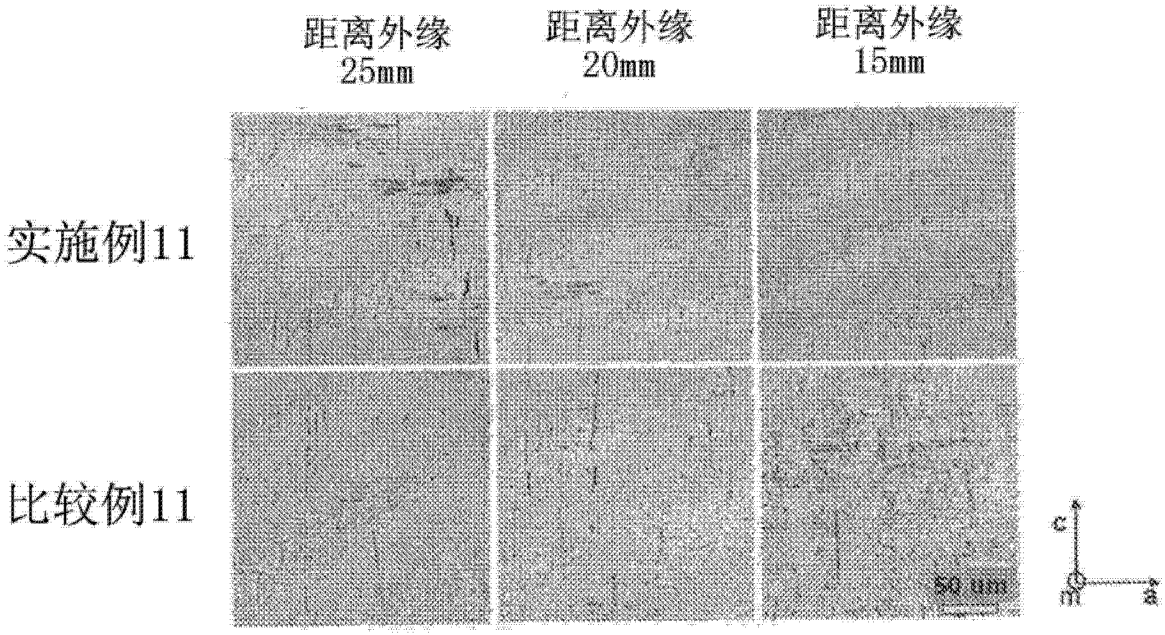

距离外缘
25mm
距离外缘
20mm
距离外缘
15mm
实施例11
比较例11
50 um
c
m
a

图 5

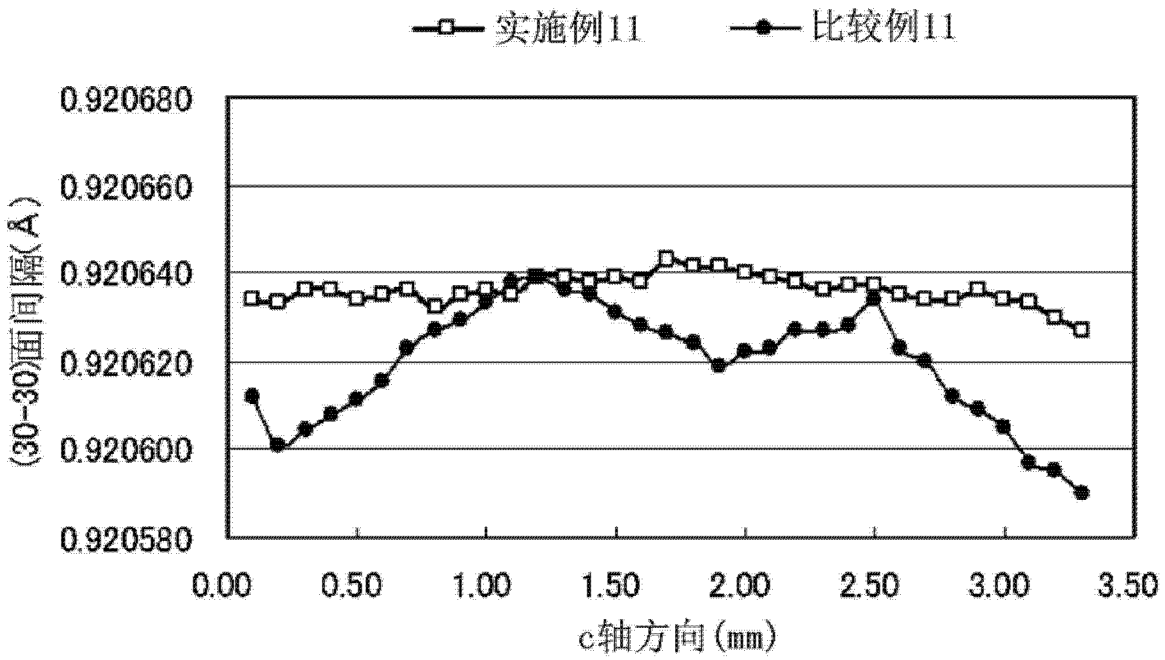

实施例11
比较例11
0.920680
0.920660
0.920640
0.920620
0.920600
0.920580
(30-30)面间隔(Å)
0.00
0.50
1.00
1.50
2.00
2.50
3.00
3.50
c轴方向(mm)

图 6

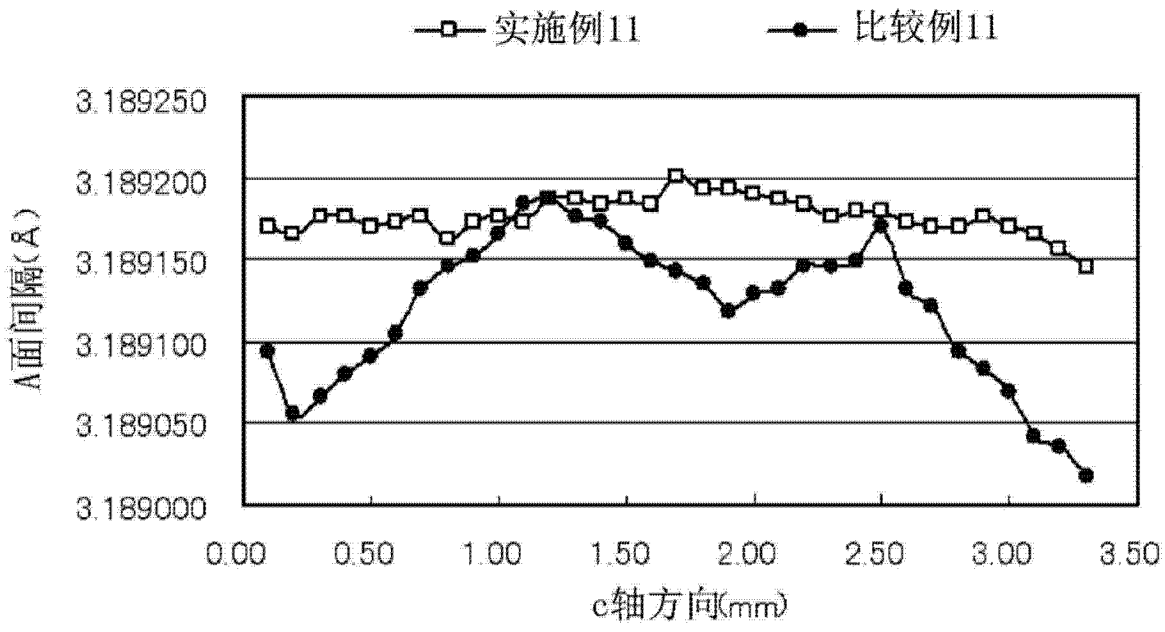

实施例11
比较例11
3.189250
3.189200
3.189150
3.189100
3.189050
3.189000
A面间隔(Å)
0.00
0.50
1.00
1.50
2.00
2.50
3.00
3.50
c轴方向(mm)

图 7