(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
2015 年 9 月 11 日(11.09.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/133443 A1

(51) 国際特許分類:
C30B 29/38 (2006.01) *C30B 33/00* (2006.01)
C30B 19/02 (2006.01) *H01L 21/205* (2006.01)
C30B 25/20 (2006.01) *H01L 21/208* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056130

(22) 国際出願日: 2015 年 3 月 3 日(03.03.2015)

(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 2014-041078 2014 年 3 月 3 日(03.03.2014) JP

(71) 出願人: 国立大学法人大阪大学(OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号 Osaka (JP). 伊藤忠プラスチックス株式会社(ITOCHU PLASTICS INC.) [JP/JP]; 〒1508525 東京都渋谷区道玄坂１丁目１２番１号 Tokyo (JP). パナソニック株式会社(PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真１００６番地 Osaka (JP).

(72) 発明者: 森　勇介(MORI Yusuke); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号　国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 吉村　政志(YOSHIMURA Masashi); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号　国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 今出　完(IMADE Mamoru); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号　国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 伊勢村　雅士(ISEMURA Masashi); 〒1508525 東京都渋谷区道玄坂１丁目１２番１号　伊藤忠プラスチックス株式会社内 Tokyo (JP). 岡山　芳央(OKAYAMA Yoshio); 〒5718501 大阪府門真市大字門真１００６番地　パナソニック株式会社内 Osaka (JP).

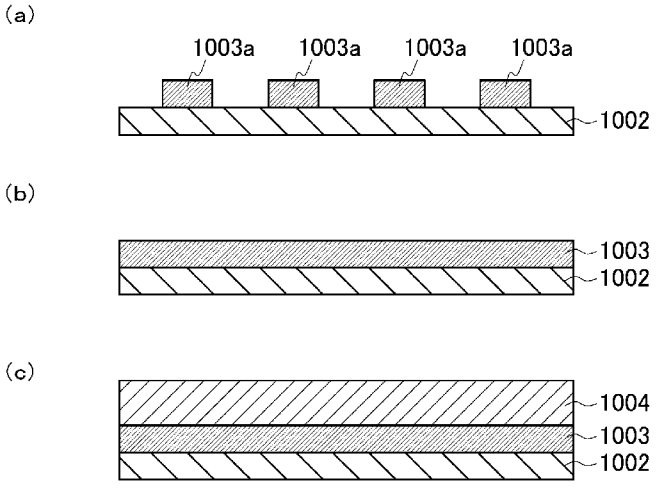
(74) 代理人: 辻丸　光一郎, 外(TSUJIMARU Koichiro et al.); 〒6008813 京都府京都市下京区中堂寺南町１３４　京都リサーチパーク１号館３０１号室 Kyoto (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING GROUP III NITRIDE CRYSTAL AND APPARATUS FOR PRODUCING GROUP III NITRIDE CRYSTAL

(54) 発明の名称 : ＩＩＩ族窒化物結晶の製造方法およびＩＩＩ族窒化物結晶製造装置



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to produce, by vapor phase epitaxy, group III nitride crystals of large size, and of high quality containing negligible defects such as strain, dislocation, warpage, and the like. The production process is characterized by including a first group III nitride crystal production step for producing first group III nitride crystals (1003) by liquid phase epitaxy, and a second group III nitride crystal production step for reacting a group III elemental metal, an oxidant, and a nitrogen-containing gas by vapor phase epitaxy on the first crystals (1003), producing second group III nitride crystals (1004); wherein the first group III nitride crystal production step involves bringing the surfaces of a plurality of group III nitride seed crystals (1003a) prepared in advance into contact with an alkali metal melt, and in a nitrogen-containing environment, reacting a group III element and the nitrogen within the alkali metal melt to grow a plurality of group III nitride crystals from the plurality of seed crystals (1003a), thereby joining the plurality of group III nitride crystals into the first crystals (1003).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/133443 A1

PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

気相成長法により大サイズで、かつ、歪み、転位、反り等の欠陥が少なく高品質な III 族窒化物結晶を製造する。 液相成長法により第１の III 族窒化物結晶１００３を製造する第１の III 族窒化物結晶製造工程と、 第１の結晶１００３上に、気相成長法により III 族元素金属と、酸化剤と、窒素含有ガスとを反応させて、第２の III 族窒化物結晶１００４を製造する第２の III 族窒化物結晶製造工程とを含み、 前記第１の III 族窒化物結晶製造工程は、 予め準備された III 族窒化物の複数の種結晶１００３ａの表面をアルカリ金属融液に接触させ、 窒素を含む雰囲気下において、III 族元素と前記窒素とを前記アルカリ金属融液中で反応させ、複数の種結晶１００３ａから成長した複数の III 族窒化物結晶の成長により、前記複数の III 族窒化物結晶を結合させて第１の結晶１００３とすることを特徴とする製造方法。

明　細　書

発明の名称 ：

ＩＩＩ族窒化物結晶の製造方法およびＩＩＩ族窒化物結晶製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、III族窒化物結晶の製造方法およびIII族窒化物結晶製造装置に関する。

背景技術

[0002] 窒化ガリウム（ＧａＮ）などのIII族窒化物半導体（III族窒化物化合物半導体、またはＧａＮ系半導体などともいう）は、レーザダイオード（ＬＤ）、発光ダイオード（ＬＥＤ）等の各種半導体素子の材料として広く用いられている。例えば、青色光を発するレーザダイオード（ＬＤ）は、高密度光ディスクやディスプレイに応用され、青色光を発する発光ダイオード（ＬＥＤ）は、ディスプレイや照明などに応用される。また、紫外線ＬＤは、バイオテクノロジなどへの応用が期待され、紫外線ＬＥＤは、蛍光灯の紫外線源として期待されている。

[0003] III族窒化物（例えばＧａＮ）結晶基板を製造するための一般的な方法としては、例えば、ハロゲン化気相成長法（特許文献１）、有機金属気相成長法（ＭＯＣＶＤ：Metalorganic Chemical Vapor Deposition）等の気相成長法（気相エピタキシャル成長すなわちＨＶＰＥ：Hydride Vapour Phase Epitaxy）がある。一方、より高品質なIII族窒化物単結晶を製造可能な方法として、液相中での結晶成長法も行われている。この液相成長法は、高温高圧を必要とするという問題があったが、近年の改良により、比較的低温低圧で行うことができるようになり、量産にも適した方法となっている（例えば、特許文献２～３等）。さらに、液相成長法および気相成長法を併用した方法もある（特許文献４）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭５２－２３６００号公報

特許文献2：特開２００２－２９３６９６号公報

特許文献3：特許第４５８８３４０号公報

特許文献4：特開２０１２－６７７２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年の半導体装置の大サイズ化等に伴い、大サイズで、かつ、歪み、転位、反り等の欠陥が少なく高品質なIII族窒化物結晶の製造が必要とされている。

[0006] 大サイズで欠陥が少ないIII族窒化物結晶の製造方法としては、微小種結晶を液相中で成長させる等の方法が考えられる。しかし、このようにして大サイズの結晶を得ることは、結晶成長に長時間を要する。また、液相成長法は、成長した結晶中にインクルージョン（液体または小さな雑晶等）が入るおそれがある。前記インクルージョンは、結晶の欠陥につながるおそれがある。

[0007] また、気相成長法によってIII族窒化物結晶を製造する場合、エピタキシャル成長のための基板が必要である。この基板としては、一般に、安価なサファイア基板が用いられる。しかし、サファイア基板とIII族窒化物結晶とでは、格子定数、熱膨張係数等がかなり異なるために、III族窒化物結晶に、歪み、転位、反り等の欠陥が生じるおそれがある。この欠陥の問題は、結晶が大きくなればなるほど顕著になる。なお、本発明において、「サファイア」は、特に断らない限り、酸化アルミニウム結晶、または酸化アルミニウムを主成分とする結晶をいう。

[0008] また、格子定数の差の問題を解消するために、前記サファイア基板に代えて、大サイズでかつ欠陥が少ないIII族窒化物種結晶からIII族窒化物結晶を成長させることが考えられる。より具体的には、例えば、前記サファイア基板に代えてIII族窒化物基板を用い、これを種結晶とすることが考えられる。しかし、III族窒化物基板等の大きなIII族窒化物種結晶は、非常に高価であ

るため、コスト高になってしまう。また、そもそも、大サイズで、かつ、歪み、転位、反り等の欠陥が少なく高品質であるIII族窒化物種結晶の入手は、非常に困難である。大サイズのIII族窒化物種結晶からIII族窒化物結晶を成長させると、成長させたIII族窒化物結晶が、前記種結晶の結晶欠陥を受け継いでしまう。特許文献４では、複数のIII族窒化物（例えばＧａＮ）種結晶基板を並べて大サイズのIII族窒化物種結晶としている。しかし、この方法では、成長させたIII族窒化物結晶が種結晶の結晶欠陥を受け継いでしまうという前記問題を根本的に解決することはできない。

[0009] そこで、本発明は、気相成長法により大サイズで、かつ、歪み、転位、反り等の欠陥が少なく高品質なIII族窒化物結晶を製造することのできるIII族窒化物結晶の製造方法を提供することを目的とする。さらに、本発明は、前記製造方法を用いて製造することのできるIII族窒化物結晶、前記III族窒化物結晶を用いた半導体装置、ならびに前記製造方法に用いることのできるIII族窒化物結晶製造装置を提供する。

課題を解決するための手段

[0010] 前記目的を達成するために、本発明のIII族窒化物結晶の製造方法（以下、単に「本発明の製造方法」ということがある。）は、

液相成長法により第１のIII族窒化物結晶を製造する第１のIII族窒化物結晶製造工程と、

前記第１のIII族窒化物結晶上に、気相成長法により第２のIII族窒化物結晶を製造する第２のIII族窒化物結晶製造工程とを含む、III族窒化物結晶の製造方法であって、

前記第１のIII族窒化物結晶製造工程は、

予め準備されたIII族窒化物の複数の部分を、III族窒化物結晶の生成および成長のための種結晶として選択する種結晶選択工程と、

前記種結晶の表面をアルカリ金属融液に接触させる接触工程と、

窒素を含む雰囲気下において、III族元素と前記窒素とを前記アルカリ金属融液中で反応させてIII族窒化物結晶を生成させ成長させるIII族窒化物結晶

液相成長工程とを含み、

前記III族窒化物結晶液相成長工程において、前記複数の種結晶から成長した複数のIII族窒化物結晶の成長により、前記複数のIII族窒化物結晶を結合させて前記第１のIII族窒化物結晶とし、

前記第２のIII族窒化物結晶製造工程において、III族元素金属またはIII族元素化合物と窒素含有ガスとを反応させて前記第２のIII族窒化物結晶を製造することを特徴とする。

[0011] 本発明のIII族窒化物結晶は、前記本発明の製造方法により製造されるIII族窒化物結晶、または前記III族窒化物結晶をさらに成長させて製造されるIII族窒化物結晶である。

[0012] 本発明の半導体装置は、前記本発明のIII族窒化物結晶を含み、前記III族窒化物結晶が半導体である半導体装置である。

[0013] 本発明のIII族窒化物結晶製造装置は、

前記本発明の製造方法に用いるIII族窒化物結晶製造装置であり、

液相成長法により前記第１のIII族窒化物結晶を製造する第１のIII族窒化物結晶製造手段と、

前記第１のIII族窒化物結晶上に、気相成長法により前記第２のIII族窒化物結晶を製造する第２のIII族窒化物結晶製造手段とを含む。

発明の効果

[0014] 本発明の製造方法によれば、気相成長法により大サイズで、かつ、歪み、転位、反り等の欠陥が少なく高品質なIII族窒化物結晶を製造することができる。前記本発明の製造方法を用いて製造することのできる前記本発明のIII族窒化物結晶は、大サイズで、かつ、歪み、転位、反り等の欠陥が少なく高品質である。さらに、本発明によれば、大サイズで、かつ、歪み、転位、反り等の欠陥が少なく高品質な前記本発明のIII族窒化物結晶を用いた前記本発明の半導体装置、および、前記本発明の製造方法に用いることのできるIII族窒化物結晶製造装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図１は、本発明の製造方法の工程の一例を模式的に示す工程断面図である。

[図2]図２は、本発明の製造方法により製造されるIII族窒化物結晶の、図１と別の一例を模式的に示す断面図である。

[図3]図３は、本発明の第１のIII族窒化物結晶製造工程の一例である第１の液相成長法（基板上に形成された複数のIII族窒化物結晶を用いる製造方法）の一例を示す工程断面図である。

[図4]図４は、図３の工程断面図による製造方法を示す平面図である。

[図5]図５は、本発明の第１の液相成長法の別の一例を示す平面図である。

[図6]図６は、本発明の第１の液相成長法のさらに別の一例を示す平面図である。

[図7]図７は、本発明の第１のIII族窒化物結晶製造工程の一例である第２の液相成長法（III族窒化物結晶層上にドット状の複数の貫通孔を有するマスクが形成されたユニットを用いる、III族窒化物結晶の製造方法）の一例を示す工程断面図である。

[図8]図８は、本発明の第１のIII族窒化物結晶製造工程の一例である第３の液相成長法に用いるユニットを模式的に例示する図である。

[図9]図９（ａ）は、基板上に成長させたIII族窒化物結晶の歪みを例示する断面図であり、図９（ｂ）～（ｄ）は、複数のユニットを用いてその歪みを解消した状態を例示する断面図である。

[図10]図１０は、本発明の第１の液相成長法において、ユニットを複数、近接させて並列に配置する場合を例示する斜視図である。

[図11]図１１は、実施例において、液相成長法で製造したＧａＮ結晶（両面研磨後）の顕微鏡写真である。

[図12]図１２は、実施例で製造したＧａＮ結晶の断面走査型電子顕微鏡像である。

[図13]図１３は、ｃ面種結晶において、隣接する２つの種結晶の配置を例示する平面図である。

[図14]図１４は、ｃ面種結晶において、隣接する２つの種結晶の配置の別の例を示す平面図である。

[図15]図１５は、ｍ面種結晶における種結晶の配置を例示する図である。

[図16]図１６は、ａ面種結晶における種結晶の配置を例示する図である。

[図17]図１７は、ａ軸またはｃ軸が結晶成長面に対し傾いている種結晶の配置を例示する図である。

[図18]図１８は、互いに隣接する種結晶のａ軸どうしまたはｃ軸どうしが互いに傾いている配置を例示する図である。

[図19]図１９は、本発明の製造方法に用いる装置の一例の構成を示す模式図である。

[図20]図２０は、本発明の製造方法に用いる装置の別の一例の構成を示す模式図である。

[図21]図２１は、本発明の製造方法に用いる装置のさらに別の一例の構成を示す模式図である。

[図22]図２２は、マスク貫通孔からの結晶成長機構を模式的に例示する断面図である。

[図23]図２３は、本発明のIII族窒化物結晶の製造方法における第２のIII族窒化物結晶製造工程に用いる装置の一例を模式的に示す断面図である。

[図24]図２４は、図２３の装置を用いた前記第２のIII族窒化物結晶製造工程の概略を模式的に示す断面図である。

[図25]図２５は、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程に用いる装置の別の一例を模式的に示す断面図である。

[図26]図２６は、図２５の装置を用いた本発明のIII族窒化物結晶の製造方法の概略を模式的に示す断面図である。

[図27]図２７は、本発明における、III族窒化物結晶およびそれを用いた半導体ウェハの製造方法の一例を模式的に示す斜視図である。

[図28]図２８は、Ga_2Oガス生成におけるGa_2O_3の温度と、Ga_2O_3の減少率と、Ga_2Oガスの分圧との関係の一例を示すグラフである。

[図29]図２９は、III族窒化物結晶の結晶成長方向が、ほぼｃ方向であり、かつ、結晶成長面が、ｃ面とほぼ平行な方向である場合を模式的に例示する断面図である。

[図30]図３０は、III族窒化物結晶の結晶成長方向が、ほぼｃ方向であり、かつ、結晶成長面が、ｃ面に対し傾斜した方向である場合を模式的に例示する断面図である。

[図31]図３１は、第１のIII族窒化物結晶においてアルカリ金属が残留（インクルージョン）した箇所を、模式的に例示する図である。

[図32]図３２は、本発明の製造方法の概要を例示するフローチャート図である。

[図33]図３３は、本発明の製造方法に用いる装置の概要を例示するブロック図である。

[図34]図３４は、本発明の製造方法が第１のIII族窒化物結晶加熱工程を含む場合の概要を例示するフローチャート図である。

[図35]図３５は、本発明の製造方法に用いる装置が第１のIII族窒化物結晶加熱手段を含む場合の概要を例示するブロック図である。

[図36]図３６は、第１のIII族窒化物結晶の結晶成長方向と加圧圧力との関係の一例を示すグラフである。

[図37]図３７は、第１のIII族窒化物結晶の製造方法において、反応工程の前半と後半で結晶成長方向を変化させる場合を模式的に例示する断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明について例を挙げて説明する。ただし、本発明は、以下の説明により限定されない。

[0017] 図３２のフローチャート図に、本発明の製造方法の概要を例示する。図示のとおり、本発明の製造方法では、第１のIII族窒化物結晶製造工程（Ｓ１０１）を行った後に、第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｓ１０５）を行う。第１のIII族窒化物結晶製造工程（Ｓ１０１）では、前述のとおり、液相成長法

により第１のIII族窒化物結晶を製造する。第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｓ１０５）では、前述のとおり、前記第１のIII族窒化物結晶上に、気相成長法により第２のIII族窒化物結晶を製造する。第１のIII族窒化物結晶製造工程（Ｓ１０１）は、前述のとおり、種結晶選択工程、接触工程、およびIII族窒化物結晶液相成長工程の３つの工程を含む。すなわち、図３２に示すとおり、まず、前記種結晶選択工程において、III族窒化物の複数の部分を種結晶として選択する（Ｓ１０２）。つぎに、前記接触工程において、種結晶表面をアルカリ金属融液に接触させる（Ｓ１０３）。さらに、前記III族窒化物結晶液相成長工程において、複数の種結晶から成長した複数のIII族窒化物結晶を結合させて、第１のIII族窒化物結晶を製造する（Ｓ１０４）。その後、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程において、第１のIII族窒化物結晶の上に、III族元素またはIII族元素化合物と窒素含有ガスを反応させて、第２のIII族窒化物結晶を製造する（Ｓ１０５）。このようにして、本発明の製造方法を実施することができる。

[0018] また、図３３のブロック図に、本発明の製造方法に用いる装置の概要を例示する。図示のとおり、この装置４００１は、液相成長法によるIII族窒化物結晶製造手段４００２と、気相成長法によるIII族窒化物結晶製造手段４００３とを含む。液相成長法によるIII族窒化物結晶製造手段４００２においては、図３２に示した第１のIII族窒化物結晶製造工程（Ｓ１０１）を行うことができる。具体的には、複数の種結晶から成長した複数のIII族窒化物結晶を結合させて、第１のIII族窒化物結晶を製造する。気相成長法によるIII族窒化物結晶製造手段４００３においては、図３２に示した第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｓ１０５）を行うことができる。具体的には、液相成長法によるIII族窒化物結晶製造手段４００２で製造した第１のIII族窒化物結晶の上に、III族元素またはIII族元素化合物と窒素含有ガスを反応させて、第２のIII族窒化物結晶を製造する。液相成長法によるIII族窒化物結晶製造手段４００２としては、例えば、後述の図１９～２１に示す装置が挙げられる。気相成長法によるIII族窒化物結晶製造手段４００３としては、例えば、後述の図２３

～２６に示す装置が挙げられる。

[0019] 本発明の製造方法は、さらに、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程に先立ち、前記第１のIII族窒化物結晶を加熱処理する、第１のIII族窒化物結晶加熱工程を含むことが好ましい。

[0020] 前記第１のIII族窒化物結晶製造工程で、例えば、前記アルカリ金属融液中のアルカリ金属（例えばＮａ）が前記III族窒化物結晶の結合部に取り込まれ、前記第１のIII族窒化物結晶中に残留する現象（インクルージョン）が起こる場合がある。前記アルカリ金属が残留（インクルージョン）した箇所は、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程において、高温（例えば１２００℃以上）に加熱すると、爆発して穴が開く場合がある。この穴が、前記第２のIII族窒化物結晶における結晶の欠陥につながり、結果として前記第２のIII族窒化物結晶が不良品となる恐れがある。

[0021] 前記アルカリ金属の残留（インクルージョン）発生率は、前記第１のIII族窒化物結晶製造工程において、前記アルカリ金属を十分に溶融させる等により、きわめて低くすることができるが、完全にゼロにすることは難しい。また、前記第１のIII族窒化物結晶において、前記アルカリ金属の残留（インクルージョン）を直接的に検出することは困難である。すなわち、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程において爆発して穴が開くことにより、はじめて前記アルカリ金属の残留（インクルージョン）が分かることになる。これにより前記第２のIII族窒化物結晶が不良品となると、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程に費やしたコストおよび時間が無駄になってしまう。

[0022] そこで、前述のとおり、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程に先立ち、前記第１のIII族窒化物結晶を加熱処理する、第１のIII族窒化物結晶加熱工程を行うことが好ましい。この第１のIII族窒化物結晶加熱工程で、前記アルカリ金属の残留（インクルージョン）箇所が爆発して穴が開くことにより、前記アルカリ金属の残留（インクルージョン）を発見できる。そして、このように爆発して穴が開いた前記第１のIII族窒化物結晶を、不良品として除外し、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程に用いないことができる。このように

すれば、前記アルカリ金属の残留（インクルージョン）による不良が原因で、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程に費やしたコストおよび時間が無駄になることを防止できる。

[0023] なお、図３１の平面図に、前記第１のIII族窒化物結晶においてアルカリ金属が残留（インクルージョン）した箇所を、模式的に例示する。図３１（ａ）は、図６（ｃ）と同じIII族窒化物結晶の模式的な平面図（上面図）である。図示のとおり、III族窒化物結晶層１３は、複数の六角形の結晶の結合部（凹部、前記六角形の辺または頂点）を有する。この結合部（凹部）に、アルカリ金属１３ｂが残留（インクルージョン）しやすい。なお、図３１（ｂ）は、図３１（ａ）の一部において、アルカリ金属１３ｂの残留物（インクルージョン）を含む部分の断面を模式的に示す図である。例えば、III族窒化物結晶層１３が、図６（ｄ）および（ｅ）のように成長した場合、残留物１３ｂがIII族窒化物結晶層１３中に残留し、前述のとおり、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程において爆発して前記第２のIII族窒化物結晶の不良につながるおそれがある。ただし、図３１は模式図であり、かつ例示であり、本発明をなんら限定しない。

[0024] 前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程における加熱温度は、前記第１のIII族窒化物結晶製造工程における結晶成長温度以上、かつ、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程における結晶成長温度以下であることが好ましい。前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程における加熱温度が、前記第１のIII族窒化物結晶製造工程における結晶成長温度以上であれば、前記アルカリ金属の残留（インクルージョン）を発見しやすい。また、前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程における加熱温度が、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程における結晶成長温度以下であれば、前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程において必要以上に前記アルカリ金属の残留物（インクルージョン）を爆発させてしまい、前記第１の窒化物結晶の歩留りを低減させてしまうことを抑制できる。なお、前記第１のIII族窒化物結晶製造工程における結晶成長温度、前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程における加熱温度、および、前記第２のIII族窒化

物結晶製造工程における結晶成長温度における、具体的な温度の数値は、後述する。

[0025] 前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程は、窒化物結晶の劣化を防ぐという理由により、窒素元素を含有するガスの雰囲気下で行うことが好ましい。前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程は、窒素（N_2）ガス含有雰囲気下で行うことが好ましく、アンモニアガス含有雰囲気下で行うことがより好ましい。前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程をアンモニアガス含有雰囲気下で行うと、例えば、９００℃以上の高温条件下でも、III族窒化物（例えばＧａＮ）結晶の分解を抑制または防止できる。前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程における雰囲気中、窒素（N_2）ガス及びアンモニアガスの含有率は、それぞれ分圧で、例えば、１００％及び０％、１０～９０％及び９０～１０％、または０％及び１００％である。

[0026] なお、図３４のフローチャート図に、本発明の製造方法が前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程を含む場合の概要を例示する。図示のとおり、このフローチャートは、第１のIII族窒化物結晶製造工程（Ｓ１０１）を行った後に、第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｓ１０５）に先立ち、第１のIII族窒化物結晶加熱工程（Ｓ１０１ａ）を行う以外は、図３２のフローチャートと同じである。また、図３５のブロック図に、本発明の製造方法に用いる装置が前記第１のIII族窒化物結晶加熱手段を含む場合の概要を例示する。図示のとおり、この装置は、第１のIII族窒化物結晶加熱手段４００２ａを含むことと、これにより第１のIII族窒化物結晶加熱工程（Ｓ１０１ａ）を行うこと以外は、図３３の装置と同じである。

[0027] 本発明の製造方法において、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程が、下記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）または第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｂ）であることが好ましい。

前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）は、III族元素金属と、酸化剤と、窒素含有ガスとを反応させて、前記第２のIII族窒化物結晶を製造する工程である。

前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｂ）は、III族元素酸化物と還元性ガスとを反応させて、前記III族元素酸化物の還元物ガスを生成させる還元物ガス生成工程と、前記還元物ガスと窒素含有ガスとを反応させて、前記第２のIII族窒化物結晶を生成する結晶生成工程とを有する工程である。

[0028] また、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程が、結晶成長初期工程と、結晶成長後期工程とを含み、前記結晶成長後期工程における結晶成長温度が、前記結晶成長初期工程における結晶成長温度よりも高いことが好ましい。これにより、前記第１のIII族窒化物結晶にアルカリ金属の残留（インクルージョン）があったとしても、爆発による不良を抑制または防止することができる。すなわち、まず、前記結晶成長初期工程においては、比較的低温でIII族窒化物結晶を成長させることにより、前記アルカリ金属の残留（インクルージョン）箇所において爆発が起こりにくい。さらに、前記結晶成長初期工程において成長したIII族窒化物結晶により、前記アルカリ金属の残留（インクルージョン）箇所が覆われ、蓋がされる。つぎに、前記結晶成長後期工程において、比較的高温で結晶成長を行うことにより、III族窒化物結晶を高速で効率よく成長させることができる。そして、前記アルカリ金属の残留（インクルージョン）箇所が爆発しても、前記結晶成長初期工程においてIII族窒化物結晶による蓋がされているため、前記結晶成長後期工程において成長した結晶の欠陥等の不良につながることを、抑制又は防止できる。このようにすれば、例えば、前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程を用いなくても、前記アルカリ金属の残留（インクルージョン）箇所が爆発することによる前記第２のIII族窒化物結晶の不良を抑制または防止できる。または、前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程と併用することにより、前記アルカリ金属の残留（インクルージョン）箇所が爆発することによる前記第２のIII族窒化物結晶の不良を、さらに効果的に抑制または防止しても良い。なお、この場合において、前記結晶成長初期工程における結晶成長温度が、前記第１のIII族窒化物結晶製造工程における結晶成長温度以上であることが、より好ましい。

[0029] 本発明の製造方法は、前記第１のIII族窒化物結晶製造工程において、前記

種結晶が、六方晶であり、かつ、前記種結晶選択工程において、互いに隣接する前記種結晶から成長した各結晶のｍ面どうしがほぼ重なり合わないように前記種結晶を配置することが好ましい。この場合において、互いに隣接する前記種結晶のａ軸どうしまたはｃ軸どうしがほぼ重なり合うように前記種結晶を配置することが好ましい。または、前記種結晶が、ｃ面を有し、前記種結晶選択工程において、前記ｃ面を前記種結晶の結晶成長面として選択し、互いに隣接する前記種結晶のａ軸どうしがほぼ重なり合うように前記種結晶を配置することが好ましい。その場合、前記III族窒化物結晶液相成長工程において、前記互いに隣接する種結晶から成長したIII族窒化物結晶の六角形の頂点どうしがほぼ重なりあうように前記種結晶を配置することがさらに好ましい。また、前記種結晶から成長した各結晶の側面どうしがほぼ重なり合わないように前記種結晶を配置することが好ましい。

[0030] 前記第１のIII族窒化物結晶製造工程においては、例えば、

前記種結晶選択工程において、

前記予め準備されたIII族窒化物が、基板上に配置された複数のIII族窒化物結晶であり、

前記複数のIII族窒化物結晶を、前記種結晶として選択するか、

または、

前記種結晶選択工程において、

前記予め準備されたIII族窒化物が、III族窒化物結晶層であり、前記III族窒化物結晶層上に、複数の貫通孔を有するマスクが配置され、

前記貫通孔から露出した前記III族窒化物結晶層の面を、前記種結晶として選択してもよい。

[0031] 前記種結晶選択工程において、

前記予め準備されたIII族窒化物が、基板上に配置された複数のIII族窒化物結晶であり、

前記複数のIII族窒化物結晶を、前記種結晶として選択し、かつ、

前記基板上に配置された複数のIII族窒化物結晶は、前記基板上に形成され

たIII族窒化物結晶層の一部を除去して形成されたIII族窒化物結晶であることが好ましい。

[0032] 前記種結晶選択工程において、

前記予め準備されたIII族窒化物が、III族窒化物結晶層であり、前記III族窒化物結晶層上に、複数の貫通孔を有するマスクが配置され、

前記貫通孔から露出した前記III族窒化物結晶層の面を、前記種結晶として選択し、かつ、

前記マスクが、前記III族窒化物結晶層に密着していないことが好ましい。

[0033] 前記種結晶選択工程、前記接触工程および前記結晶成長工程において、前記III族窒化物結晶層および前記マスクから構成されたユニット、または、前記基板および前記III族窒化物結晶から構成されたユニットを、複数、近接させて並列に配置し、

前記結晶成長工程において、前記III族窒化物結晶の成長により、互いに隣接する前記各ユニットから成長した前記III族窒化物結晶どうしを結合させることが好ましい。

[0034] 前記複数のユニットを近接させて並列に配置する場合、前記第１のIII族窒化物結晶製造工程において、前記種結晶が、六方晶であり、かつ、互いに隣接する各ユニット間において、互いに隣接する前記種結晶から成長した各結晶のｍ面どうしがほぼ重なり合わないように前記種結晶を配置することが好ましい。その場合、互いに隣接する各ユニット間において、互いに隣接する前記種結晶のａ軸どうしまたはｃ軸どうしがほぼ重なり合うように前記種結晶を配置することがより好ましい。または、前記種結晶が、ｃ面を有し、前記種結晶選択工程において、前記ｃ面を前記種結晶の結晶成長面として選択し、互いに隣接する各ユニット間において、互いに隣接する前記種結晶のａ軸どうしがほぼ重なり合うように前記種結晶を配置することがより好ましい。その場合、前記III族窒化物結晶液相成長工程において、前記互いに隣接する各ユニット間の、互いに隣接する種結晶から成長したIII族窒化物結晶の六角形の頂点どうしが、ほぼ重なりあうように前記種結晶を配置することがさ

らに好ましい。

[0035] 前記マスクまたは前記基板の材質は、特に限定されないが、$Al_xGa_{1-x}N$（$0<x\leqq1$）、$Al_xGa_{1-x}N$（$0<x\leqq1$）の酸化物、ダイヤモンドライクカーボン、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化酸化アルミニウム、炭化珪素、酸化イットリウム、イットリウムアルミニウムガーネット（YAG）、タンタル、レニウム、およびタングステンからなる群から選択される少なくとも１つを含むことが好ましい。または、前記マスクもしくは前記基板の材質は、サファイア、III族窒化物、ガリウム・ヒ素（ＧａＡｓ）、シリコン（Ｓｉ）、炭化珪素（ＳｉＣ）、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、リン化ガリウム（ＧａＰ）、ホウ素化ジルコニア（ZrB_2）、酸化リチウムガリウム（$LiGaO_2$）、ＢＰ、MoS_2、$LaAlO_3$、ＮｂＮ、$MnFe_2O_4$、$ZnFe_2O_4$、ＺｒＮ、ＴｉＮ、$MgAl_2O_4$、$NdGaO_3$、$LiAlO_2$、$ScAlMgO_4$、$Ca_8La_2(PO_4)_6O_2$、等であっても良い。

[0036] また、前記マスク貫通孔、または前記基板上に配置されたIII族窒化物結晶の形状も特に限定されないが、ドット形状であることが好ましい。この場合において、前記各マスク貫通孔、または前記基板上に配置された各III族窒化物結晶が、ほぼ等間隔に配列されていることが好ましく、前記各マスク貫通孔、または前記基板上に配置された各III族窒化物結晶が、ほぼ同面積であることが好ましい。これらにより、例えば、前記各種結晶から成長した各結晶の会合時刻を揃えることができる。なお、前記各マスク貫通孔、または前記基板上に配置された各III族窒化物結晶が「ほぼ同面積」とは、最も面積の小さいマスク貫通孔または基板上に配置されたIII族窒化物結晶の面積が、最も面積の大きいマスク貫通孔または基板上に配置されたIII族窒化物結晶に対し、好ましくは８０％以上、より好ましくは９０％以上、さらに好ましくは９５％以上、理想的には１００％である。また、前記各マスク貫通孔または前記基板上に配置された各III族窒化物結晶が「ほぼ等間隔」とは、隣接する前記各マスク貫通孔または前記基板上に配置された各III族窒化物結晶間の中心

間距離（間隔）において、最も短い中心間距離（間隔）が、最も長い中心間距離（間隔）に対し、好ましくは８０％以上、より好ましくは９０％以上、さらに好ましくは９５％以上、理想的には１００％である。前記ドットの直径は、０．０１～１０ｍｍの範囲であることが好ましい。互いに隣接する前記マスク貫通孔どうし、または、互いに隣接する前記基板上に配置されたIII族窒化物結晶どうしの中心間距離は、特に限定されないが、０．０１ｍｍ以上であることが好ましい。

[0037] 本発明の製造方法において、前記第１のIII族窒化物結晶が、$Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$（０≦ｘ≦１、０≦ｙ≦１、ｘ＋ｙ≦１）で表されるIII族窒化物結晶であることが好ましく、ＧａＮであることが特に好ましい。

[0038] 本発明の製造方法における前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）において、前記III族元素金属が、ガリウム、インジウムおよびアルミニウムからなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましく、ガリウムであることが特に好ましい。

[0039] 本発明の製造方法において、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）が、前記III族元素金属と前記酸化剤とを反応させてIII族元素金属酸化生成物ガスを生成させるIII族元素金属酸化生成物ガス生成工程と、前記III族元素金属酸化生成物ガスと前記窒素含有ガスとを反応させて前記第２のIII族窒化物結晶を生成させる第２のIII族窒化物結晶生成工程と、を含むことが好ましい。

[0040] 前記III族元素金属酸化生成物ガス生成工程において、前記III族元素金属を、加熱状態で前記酸化剤と反応させることがより好ましい。また、前記III族元素金属酸化生成物ガスが、III族元素金属酸化物ガスであることがより好ましい。この場合において、前記III族元素金属が、ガリウムであり、前記III族元素金属酸化物ガスが、Ga_2Oガスであることがさらに好ましい。

[0041] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）において、前記酸化剤が、酸素含有化合物であることが好ましい。または、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）において、前記酸化剤が、酸化性ガスであることが好ましい。

[0042] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）において、前記酸化性ガスが、H_2Oガス、O_2ガス、CO_2ガス、およびCOガスからなる群から選択される少なくとも一つであることがより好ましく、H_2Oガスであることが特に好ましい。

[0043] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）において、前記窒素含有ガスが、N_2、NH_3、ヒドラジンガス、およびアルキルアミンガスからなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましい。

[0044] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程において、前記酸化性ガスの体積は、特に限定されないが、前記酸化性ガスおよび前記窒素含有ガスの体積の合計に対し、例えば、０％を超え１００％未満、好ましくは０．００１％以上１００％未満、より好ましくは０．０１～９５％、さらに好ましくは０．１～８０％、さらに好ましくは０．１～６０％の範囲である。

[0045] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）において、反応系中に、さらに、還元性ガスを共存させて反応を行うことが好ましい。前記還元性ガスは、水素含有ガスであることがより好ましい。また、前記還元性ガスは、H_2ガス、一酸化炭素（ＣＯ）ガス、炭化水素ガス、H_2Sガス、SO_2ガス、およびNH_3ガスからなる群から選択される少なくとも一つであることがより好ましい。前記炭化水素ガスは、メタンガスおよびエタンガスの少なくとも一方であることがさらに好ましい。また、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程において、前記酸化剤が、前記酸化性ガスであり、前記酸化性ガスに前記還元性ガスを混合して行うことがさらに好ましい。

[0046] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程において、前記還元性ガス共存下での反応を、６５０℃以上の温度で行うことがより好ましい。

[0047] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）において、加圧条件下で前記III族窒化物結晶を生成させても良いが、減圧条件下で前記III族窒化物結晶を生成させても良いし、加圧および減圧をしない条件下で前記III族窒化物結晶を生成させても良い。

[0048] つぎに、本発明の製造方法は、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｂ）

の前記還元物ガス生成工程において、前記III族元素酸化物を、加熱状態で前記還元性ガスと反応させることが好ましい。

[0049] また、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｂ）において、前記III族元素酸化物が、Ga_2O_3であり、前記還元物ガスが、Ga_2Oガスであり、III族窒化物結晶が、ＧａＮ結晶であることが好ましい。

[0050] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｂ）において、前記還元物ガス生成工程を、前記還元性ガスと不活性ガスとの混合ガス雰囲気下で実施することが好ましい。前記混合ガス全量に対し、前記還元性ガスの割合が、３体積％以上１００体積％未満であり、前記不活性ガスの割合が、０体積％を超え９７体積％以下であることがより好ましい。また、前記不活性ガスが、窒素ガスを含むことがより好ましい。

[0051] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｂ）において、前記還元性ガスが、水素ガスを含むことが好ましい。

[0052] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｂ）において、前記窒素含有ガスが、アンモニアガスを含むことが好ましい。

[0053] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｂ）の前記結晶生成工程は、例えば、加圧条件下で実施しても良いが、これに限定されず、減圧条件下で実施しても良く、加圧および減圧をせずに実施しても良い。

[0054] 本発明の製造方法は、さらに、前記第２のIII族窒化物結晶をスライスして１枚以上のIII族窒化物結晶基板を切り出すスライス工程を含むことが好ましい。

[0055] また、本発明の製造方法は、さらに、前記第１のIII族窒化物結晶の表面を研磨する第１のIII族窒化物結晶研磨工程を含み、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程において、前記第１のIII族窒化物結晶研磨工程で研磨した面上に、気相成長法により第２のIII族窒化物結晶を製造することが好ましい。

[0056] 本発明の製造方法において、前記第２のIII族窒化物結晶が、$Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$（０≦ｘ≦１、０≦ｙ≦１、ｘ＋ｙ≦１）で表されるIII族窒化物結晶であることが好ましく、ＧａＮであることが特に好ましい。

[0057] 本発明の製造方法において、製造される前記第２のIII族窒化物結晶の長径は、特に限定されないが、１５ｃｍ以上であることが好ましい。また、製造される前記第２のIII族窒化物結晶の転位密度も特に限定されないが、１．０×１０^{7}ｃｍ$^{-2}$以下であることが好ましい。また、製造される前記第２のIII族窒化物結晶において、ＸＲＣ（Ｘ線ロッキングカーブ回折法）による半値幅は、特に限定されないが、対称反射成分（００２）および非対称反射成分（１０２）の半値幅が、それぞれ３００秒以下であることが好ましい。また、製造される前記第２のIII族窒化物結晶に含まれる酸素の濃度が、１×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以下であっても良い。ただし、これに限定されず、前記第２のIII族窒化物結晶に含まれる酸素の濃度が、１×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$を超えていても良い。

[0058] また、本発明は、少なくともアルカリ金属とIII族元素とを含む融液中において、III族窒化物結晶を製造する方法であって、前記融液中における、前記アルカリ金属およびIII族元素以外の不純物元素の含有量を調整する調整工程と、前記III族元素と窒素とが反応する反応工程と、を含むことを特徴とする、III族窒化物結晶の製造方法（以下「不純物元素調整液相成長法」という。）を提供する。前記調整工程における前記不純物元素は、酸素、シリコン、ゲルマニウム、およびマグネシウムからなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましく、酸素が特に好ましい。また、製造されるIII族窒化物結晶中における前記不純物元素の濃度が１×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$を超え、１×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$未満となるように、前記調整工程における前記不純物元素の含有量を調整することが好ましい。または、製造されるIII族窒化物結晶のa軸方向の格子定数が０．３１８５ｎｍ～０．３１９３ｎｍとなるように、前記調整工程における前記不純物元素の含有量を調整することが好ましい。また、前記不純物元素調整液相成長法は、さらに、予め準備されたIII族窒化物の複数の部分を、III族窒化物結晶の生成および成長のための種結晶として選択する種結晶選択工程と、前記種結晶の表面をアルカリ金属融液に接触させる接触工程とを含み、前記反応工程が、窒素を含む雰囲気下において、III族元素

と前記窒素とを前記アルカリ金属融液中で反応させてIII族窒化物結晶を生成させ成長させるIII族窒化物結晶液相成長工程であり、前記III族窒化物結晶液相成長工程において、前記複数の種結晶から成長した複数のIII族窒化物結晶の成長により、前記複数のIII族窒化物結晶を結合させて前記III族窒化物結晶とする、製造方法であることが好ましい。前記不純物元素調整液相成長法において、前記反応工程におけるIII族窒化物結晶の成長方向は、例えば、前記反応工程の前半はｃ軸に対し傾斜した方向であり、前記反応工程の後半はほぼｃ軸方向であることが好ましい。すなわち、III族窒化物結晶は、ｃ軸方向への成長時よりも、ｃ軸に対し傾斜した方向に成長する際に、不純物（例えば酸素）を多く取り込みやすい傾向にある。このため、III族窒化物結晶が、前記反応工程の前半はｃ軸に対し傾斜した方向に成長し、前記反応工程の後半はほぼｃ軸方向に成長すると、前記III族窒化物結晶よりも格子定数が大きい基板上での成長でも、前記III族窒化物結晶の歪みを抑制しやすい。また、前記III族窒化物結晶よりも格子定数が小さい基板（例えばサファイア）上での成長では、III族窒化物結晶を成長後に基板から剥離することが容易となり、クラックや反りの発生を抑制し、製造歩留りを向上させることができる。なお、前記反応工程の「前半」および「後半」の範囲は特に限定されない。例えば、前記反応工程開始後任意の時間経過時までを「前半」とし、その後を「後半」とすることができる。前記反応工程の「前半」と「後半」の境界は、特に限定されないが、例えば、隣接する前記III族窒化物種結晶の上に成長した前記III族窒化物結晶同士が会合するまでを「前半」とし、会合後を「後半」とすることができる。前記「前半」と「後半」の境界となる時は、特に限定されず、前記III族窒化物結晶の成長速度等にもよるが、例えば、前記反応工程開始後１０時間経過時である。前記反応工程におけるIII族窒化物結晶の成長方向を制御するためには、例えば、前記反応工程の前記アルカリ金属融液中において、前記III族窒化物の過飽和度を制御するようにしても良い。より具体的には、例えば、前記反応工程の前記アルカリ金属融液中において、前記III族窒化物の過飽和度が、前記反応工程の前半の方が前記反応

工程の後半よりも低くなるように制御しても良い。前記III族窒化物の過飽和度を制御するためには、例えば、前記反応工程における圧力および反応温度の少なくとも一方を制御すれば良い。例えば、前記反応工程を加圧条件下で行い、前記反応工程前半の加圧圧力が、前記反応工程後半の加圧圧力より小さいことが好ましい。また、例えば、前記反応工程において、前記反応工程前半の反応温度が、前記反応工程後半の反応温度より高いことが好ましい。一般的な傾向として、前記過飽和度と前記反応工程における前記加圧圧力とは正の相関があり、前記過飽和度と前記反応工程における反応温度とは負の相関がある。ただし、これらは、傾向の一例を示すに過ぎず、本発明を限定しない。また、前記反応工程における結晶成長面は、例えば、ｃ面とほぼ平行な方向であっても良いし、ｃ面に対し傾斜した方向であっても良い。前記不純物元素調整液相成長法は、前記反応工程において、基板上で前記III族元素と前記窒素とを反応させて前記III族窒化物結晶を成長させても良い。前記基板は特に限定されず、例えば、前記「第１のIII族窒化物結晶製造工程」で例示した基板と同様でも良い。前記基板は、コスト等の観点から、サファイア基板が特に好ましい。また、本発明の製造方法における前記第１のIII族窒化物結晶製造工程が、前記不純物元素調整液相成長法により前記第１のIII族窒化物結晶を製造する工程であっても良い。

[0059] また、本発明のIII族窒化物結晶製造装置は、さらに、第１のIII族窒化物結晶加熱手段（前記第２のIII族窒化物結晶製造工程に先立ち、前記第１のIII族窒化物結晶を加熱処理する前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程を行う手段）を含んでいても良い。また、本発明のIII族窒化物結晶製造装置は、前記第２のIII族窒化物結晶製造手段において、前記結晶成長後記工程における結晶成長温度を、前記結晶成長初期工程における結晶成長温度よりも高くすることが可能であることが好ましい。また、本発明のIII族窒化物結晶製造装置は、前記第２のIII族窒化物結晶製造手段において、前記結晶成長初期工程における結晶成長温度が、前記第１のIII族窒化物結晶製造工程における結晶成長温度以上とすることが可能であることが好ましい。

[0060] また、本発明のIII族窒化物結晶製造装置は、前記不純物元素調整液相成長法によるIII族窒化物結晶の製造方法に用いるIII族窒化物結晶製造装置であり、前記融液中における、前記アルカリ金属およびIII族元素以外の不純物元素の含有量を調整する調整手段と、前記III族元素と窒素とを反応させる反応手段とを含む、III族窒化物結晶製造装置であっても良い。

[0061] 以下、本発明の実施形態について、さらに具体的に説明する。ただし、以下の実施形態は例示であり、本発明を何ら限定しない。

[0062] ＜１．本発明の製造方法＞

本発明の製造方法は、前述のとおり、

液相成長法により第１のIII族窒化物結晶を製造する第１のIII族窒化物結晶製造工程と、

前記第１のIII族窒化物結晶上に、気相成長法により第２のIII族窒化物結晶を製造する第２のIII族窒化物結晶製造工程とを含む、III族窒化物結晶の製造方法であって、

前記第１のIII族窒化物結晶製造工程は、

予め準備されたIII族窒化物の複数の部分を、III族窒化物結晶の生成および成長のための種結晶として選択する種結晶選択工程と、

前記種結晶の表面をアルカリ金属融液に接触させる接触工程と、

窒素を含む雰囲気下において、III族元素と前記窒素とを前記アルカリ金属融液中で反応させてIII族窒化物結晶を生成させ成長させるIII族窒化物結晶液相成長工程とを含み、 前記III族窒化物結晶液相成長工程において、前記複数の種結晶から成長した複数のIII族窒化物結晶の成長により、前記複数のIII族窒化物結晶を結合させて前記第１のIII族窒化物結晶とし、

前記第２のIII族窒化物結晶製造工程において、III族元素金属またはIII族元素化合物と窒素含有ガスとを反応させて前記第２のIII族窒化物結晶を製造することを特徴とする。

[0063] 一般的なIII族窒化物結晶の製造方法では、大サイズで、かつ、歪み、転位、反り等の欠陥が少なく高品質なIII族窒化物結晶の製造は、きわめて困難で

ある。

[0064] 前述のとおり、III族窒化物結晶の製造方法には、液相成長法および気相成長法があるが、それぞれ問題点があった。すなわち、液相成長法で微小種結晶を長時間かけて大サイズに成長させることは極めて難しい。また、液相成長法では、成長した結晶中にインクルージョン（液体または小さな雑晶等）が入り、それが結晶の欠陥につながるおそれがある。一方、気相成長法では、サファイア等の基板の格子定数、熱膨張係数等がIII族窒化物結晶とかなり異なるために、III族窒化物結晶に、歪み、転位、反り等の欠陥が生じるおそれがある。これを解決するために、大サイズで、かつ、歪み、転位、反り等の欠陥が少なく高品質であるIII族窒化物基板を種結晶として用いることが考えられるが、そのような種結晶の入手は、非常に困難である。

[0065] 本発明者らは、この問題を解決するために鋭意検討の結果、本発明に到達した。本発明の製造方法では、前述のとおり、液相成長法により前記第１のIII族窒化物結晶を製造する（前記「第１のIII族窒化物結晶製造工程」）。この工程では、前述のとおり、複数の種結晶から成長させた複数のIII族窒化物結晶を結合させて前記第１のIII族窒化物結晶とする。この第１のIII族窒化物結晶製造工程により、例えば、大サイズで、かつ、歪み、転位、反り等の欠陥が少なく高品質である第１のIII族窒化物結晶を得ることが可能である。さらに、それを種結晶として気相成長法により前記第２のIII族窒化物結晶を製造する（前記「第２のIII族窒化物結晶製造工程」）。これにより、大サイズで、かつ、歪み、転位、反り等の欠陥が少なく高品質なIII族窒化物結晶を製造することができる。

[0066] 図１（ａ）～（ｃ）の工程断面図に、本発明の製造方法の一例を模式的に示す。すなわち、まず、図１（ａ）に示す通り、複数の種結晶１００３ａが設けられた基板１００２を準備する。同図では、種結晶１００３ａは、前記のとおり基板１００２上に設けられているが、基板は、必要に応じ、用いなくても良いし、用いても良い。つぎに、図１（ｂ）に示す通り、複数の種結晶１００３ａから成長した複数のIII族窒化物結晶を結合させて第１のIII族

窒化物結晶１００３とする（第１のIII族窒化物結晶製造工程）。さらに、図１（ｃ）に示す通り、第１のIII族窒化物結晶１００３上に、気相成長法により第２のIII族窒化物結晶１００４を製造する（第２のIII族窒化物結晶製造工程）。

[0067] また、本発明の製造方法は、前記第１のIII族窒化物結晶製造工程および前記第２のIII族窒化物結晶製造工程以外の工程を適宜含んでいても良いし、含んでいなくても良い。例えば、本発明の製造方法は、第１のIII族窒化物結晶と第２のIII族窒化物結晶との間に他の構成要素（例えば、他のIII族窒化物結晶層等）を１または複数設ける工程を、含んでいても良いし、含んでいなくても良い。すなわち、本発明の製造方法により製造される本発明のIII族窒化物結晶は、図２に示すように、第１のIII族窒化物結晶１００３と第２のIII族窒化物結晶１００４との間に、他の層１００５が存在しても良く、存在しなくても良い。他の層１００５は、存在する場合は、１でも複数でも良い。他の層１００５は、例えば、III族窒化物結晶でも良いし、他の物質でも良い。例えば、第１のIII族窒化物結晶と第２のIII族窒化物結晶との格子定数、熱膨張係数等が異なる場合に、緩衝層とする目的で他の層１００５を設けても良い。他の層１００５の製造方法も特に限定されず、例えば、気相成長法でも液相成長法でも良い。

[0068] 以下、本発明の製造方法の例についてさらに詳細に説明する。

[0069] ＜１－１．第１のIII族窒化物結晶製造工程（液相成長法）＞

前記第１のIII族窒化物結晶製造工程は、前述のとおり、

予め準備されたIII族窒化物の複数の部分を、III族窒化物結晶の生成および成長のための種結晶として選択する種結晶選択工程と、

前記種結晶の表面をアルカリ金属融液に接触させる接触工程と、

窒素を含む雰囲気下において、III族元素と前記窒素とを前記アルカリ金属融液中で反応させてIII族窒化物結晶を生成させ成長させるIII族窒化物結晶液相成長工程とを含み、

前記III族窒化物結晶液相成長工程において、前記複数の種結晶から成長し

た複数のIII族窒化物結晶の成長により、前記複数のIII族窒化物結晶を結合させて前記第１のIII族窒化物結晶とする。

[0070] ＜１－１－２．種結晶の配置関係、形状、大きさ等＞

前記第１のIII族窒化物結晶製造工程においては、前述のとおり、前記種結晶が、六方晶であり、前記種結晶選択工程において、互いに隣接する前記種結晶から成長した各結晶のｍ面どうしがほぼ重なり合わないように前記種結晶を配置することが好ましい。これにより、前記複数のIII族窒化物結晶が、それらの境界において、整然と結合（会合）しやすいため、前記第１のIII族窒化物結晶の結晶欠陥をより少なくすることができる。

[0071] また、本発明の製造方法において、互いに隣接する前記種結晶のａ軸どうしまたはｃ軸どうしがほぼ重なり合うように前記種結晶を配置することが好ましい。なお、六方晶において、「ａ軸」は、ａ１、ａ２、ａ３の３本があり、全て等価である。本発明において、隣接する２つの種結晶のａ軸どうしがほぼ重なり合う状態とは、前記３本のａ軸のうち任意の１本どうしがほぼ重なり合う状態をいう。また、本発明において、「ほぼ重なり合う」または「実質的に重なり合う」は、完全に重なり合う場合、および、若干ずれているが実質的に重なり合っている場合の両方を含む。他の状態について「ほぼ」または「実質的に」と表す場合も、同様である。

[0072] 大サイズのIII族窒化物種結晶からIII族窒化物結晶を成長させると、成長させたIII族窒化物結晶が、前記種結晶の結晶欠陥を受け継いでしまう。本発明者らは、この問題を解決するために、小さなIII族窒化物種結晶からIII族窒化物結晶を成長させて大きくすることを見出した。このように、小さなIII族窒化物種結晶を用いることで、成長するIII族窒化物結晶の欠陥を少なくできる。その理由は必ずしも明らかでないが、大きいIII族窒化物種結晶を用いる場合と比較して、成長するIII族窒化物結晶が、前記種結晶の結晶欠陥を受け継ぎにくいためと考えられる。

[0073] しかし、小さなIII族窒化物種結晶を用いた場合、成長させて得られるIII族窒化物結晶の大きさに限界がある。そこで、大きい結晶を得るためには、

複数の種結晶から成長した複数のIII族窒化物結晶を、それらの成長により結合させれば良い。この場合、前記複数の結晶が成長により結合する過程で、それらの結合部に欠陥が生じることを防止することが好ましい。そのためには、前述のとおり、六方晶である種結晶から成長した結晶のｍ面どうしを実質的に接合させないこと、すなわち、互いに隣接する前記種結晶から成長した各結晶のｍ面どうしがほぼ重なり合わないように前記種結晶を配置することが好ましい。これにより、前記２つの種結晶の結合部における欠陥を防止または低減することができる。また、互いに隣接する前記種結晶のａ軸どうしまたはｃ軸どうしがほぼ重なり合う（実質的に重なり合う）ように前記種結晶を配置すると、さらに欠陥が少なく高品質な結晶を製造できる。

[0074] 前記第１のIII族窒化物結晶において、転位密度は、特に限定されないが、好ましくは１．０×１０^{7}ｃｍ$^{-2}$以下、より好ましくは１．０×１０^{4}ｃｍ$^{-2}$以下、さらに好ましくは１．０×１０^{3}ｃｍ$^{-2}$以下、さらに好ましくは１．０×１０^{2}ｃｍ$^{-2}$以下である。前記転位密度は、理想的には０であるが、通常、０であることはあり得ないので、例えば、０を超える値であり、測定機器の測定限界値以下であることが特に好ましい。なお、前記転位密度の値は、例えば、結晶全体の平均値であっても良いが、結晶中の最大値が前記値以下であれば、より好ましい。また、本発明のIII族窒化物結晶において、ＸＲＣによる半値幅の、対称反射成分（００２）および非対称反射成分（１０２）の半値幅は、それぞれ、例えば３００秒以下、好ましくは１００秒以下、より好ましくは３０秒以下であり、理想的には０である。

[0075] 前述のとおり、前記のIII族窒化物結晶製造工程においては、互いに隣接する前記種結晶から成長した各結晶のｍ面どうしがほぼ重なり合わないように前記種結晶を配置することが好ましい。また、互いに隣接する前記種結晶のａ軸どうしまたはｃ軸どうしがほぼ重なり合うように前記種結晶を配置することがより好ましい。以下、図１３～１８を用いて、互いに隣接する前記種結晶から成長した各結晶のｍ面どうしがほぼ重なり合わない配置、および、互いに隣接する前記種結晶のａ軸どうしまたはｃ軸どうしがほぼ重なり合う

配置について説明する。ただし、これらの図は例示であって、本発明を限定しない。なお、以下において、互いに隣接する種結晶から成長した各結晶のｍ面どうしがほぼ重なり合わない条件を「条件（Ｍ）」ということがあり、互いに隣接する２つの種結晶のａ軸どうしがほぼ重なり合う（実質的に重なり合う）条件を「条件（Ａ）」ということがあり、互いに隣接する２つの種結晶のｃ軸どうしがほぼ重なり合う（実質的に重なり合う）条件を「条件（Ｃ）」ということがある。

[0076] まず、図１３（ａ）～（ｅ）を例に用いて、互いに隣接する２つの種結晶のａ軸どうしがほぼ重なり合う（実質的に重なり合う）条件（条件（Ａ））、および、互いに隣接する種結晶から成長した各結晶のｍ面どうしがほぼ重なり合わない条件（条件（Ｍ））について説明する。なお、本発明において、前記種結晶の結晶成長面は、特に限定されないが、例えば、ｃ面、ｍ面、ａ面またはその他の任意の面でも良く、ｃ面またはｍ面がより好ましい。図１３（ａ）～（ｅ）は、ｃ面を有する種結晶（ｃ面種結晶）の前記ｃ面を結晶成長面として選択し、前記ｃ面から結晶が成長する場合を示す。

[0077] 図１３（ａ）～（ｅ）は、それぞれ、互いに隣接する２つの種結晶の配置を例示する平面図である。前記各図において、ｃ面（結晶成長面）は、紙面と平行である。また、前記各図には、説明の便宜のために、ドット状の２つの種結晶から２つの六角形の結晶が生成した場合の、前記結晶を示す。これらの結晶における３本のａ軸は、前記六角形の中心を通る３本の対角線と重なるとともに、これらの結晶の生成由来である種結晶のａ軸と一致する。

[0078] まず、前記条件（Ａ）について説明する。図１３（ａ）に、前記条件（Ａ）を満たす配置の一例として、互いに隣接する２つの種結晶のａ軸どうしが完全に重なり合う状態を示す。本発明のIII族窒化物結晶の製造方法においては、互いに隣接する２つの種結晶が、このような配置となることが理想的である。ただし、前記条件（Ａ）を満たすためには、互いに隣接する種結晶のａ軸どうしがほぼ重なり合えば良い。前記条件（Ａ）において、前記ａ軸どうしがほぼ重なり合う（実質的に重なり合う）状態は、図１３（ａ）のよう

に完全に重なり合う状態も含むが、これのみに限定されず、例えば、前記ａ軸どうしが若干ずれた状態も含む。具体的には、例えば、図１３（ｂ）のように、一方の種結晶のａ軸が、他方の種結晶のａ軸から若干傾いた状態であっても良い。また、図１３（ａ）および（ｂ）のように、２つの種結晶のａ軸どうしが重なる、または交わる配置に限定されず、図１３（ｅ）のように、２つの種結晶のａ軸どうしが平行であって、若干ずれた状態でも良い。

[0079] 前記条件（Ａ）において、前記ａ軸どうしのなす角は、３０度（°、degree）未満であり、なるべく小さいことが好ましい。前記ａ軸どうしのなす角は、好ましくは、５度以下、より好ましくは１度以下、さらに好ましくは０．１度以下、さらに好ましくは０．０２度以下であり、特に好ましくは、０度である。なお、図１３（ａ）のように、前記ａ軸どうしが完全に重なり合う場合、および、図１３（ｅ）のように、前記ａ軸どうしが平行である場合は、前記ａ軸どうしのなす角は、０度である。ただし、前記ａ軸どうしのなす角は、通常、完全に０度となることはなく、若干の方位ズレが生じる。

[0080] なお、前記２つの種結晶は、六方晶であるため、各３本ずつａ軸を有する。本発明の前記条件（Ａ）を満たすか否かの判断において、前記ａ軸およびそれらのなす角は、下記（１）～（３）により定義するものとする。

（１） 隣接する２つの種結晶のそれぞれにおいて、３本のａ軸の中から任意の１本を選択する。この選択によるａ軸の組み合わせは、３×３＝９通り存在する。

（２） 前記（１）で選択した２本のａ軸のなす角をとる。

（３） 前記（１）の９通りの組み合わせのうち、前記（２）におけるなす角が最小になるａ軸の組み合わせを、前記ａ軸とし、その組み合わせにおけるａ軸どうしのなす角（前記（２））を、ａ軸どうしのなす角とする。

[0081] また、互いに隣接する２つの種結晶のａ軸どうしの距離が離れ過ぎていると、前記ａ軸どうしが実質的に重なり合わないため、前記条件（Ａ）を満たさない。前記ａ軸どうしが平行である場合の距離は、例えば、図１３（ｃ）

および（ｅ）において、符号ｄで示す長さである。前記ａ軸どうしが平行でない場合の前記ａ軸どうしの距離は、一方のａ軸から他方のａ軸に下ろした垂線が、前記２つの種結晶のいずれかと少なくとも一点で重なる場合において、最長である垂線の長さ（例えば、図示の六角形が種結晶であると仮定した場合の、図１３（ｂ）または（ｄ）の符号ｄで示す長さ）とする。前記条件（Ａ）において、前記ａ軸どうしの距離は、例えば１ｍｍ以下、好ましくは０．５ｍｍ以下、より好ましくは０．３ｍｍ以下、さらに好ましくは０．１ｍｍ以下、特に好ましくは０．０５ｍｍ以下、理想的には０である。なお、前記ａ軸どうしの距離が０である場合とは、前記ａ軸どうしが完全に重なり合う場合（例えば、図１３（ａ））をいう。

[0082] 図１３（ｃ）および（ｄ）に、前記条件（Ａ）を満たさない場合の例を示す。図１３（ｃ）は、隣接する２つの種結晶のａ軸どうしが平行であるが、前記ａ軸どうしの距離ｄがきわめて大きいために、前記ａ軸どうしが実質的に重ならない。なお、図１３（ｃ）は、前記２つの種結晶のｍ軸どうしが重なっており、このために、前記２つの種結晶から生成した結晶のｍ面（図示の六角形における各辺）どうしが対向している。隣接する２つの種結晶どうしがこのように配置されていると、例えば、後述の比較例に示すように、前記２つの種結晶から成長した２つの結晶のｍ面どうしが対向した（重なり合った）状態で会合（結合）する。すなわち、互いに隣接する前記２つの種結晶から成長した各結晶のｍ面どうしが重なり合うため、前記条件（Ｍ）を満たさない。このような場合、会合（結合）面に結晶欠陥が生じるため、高品質なIII族窒化物結晶が得られず、本発明の目的を達成できない。すなわち、本発明では、互いに隣接する２つの種結晶から成長した２つの結晶のｍ面どうしが、実質的に対向しない（ほぼ重なり合わない）ことが必要である。なお、図１３（ｅ）では、図示のように、ａ軸どうしの距離ｄが小さいために、図の２つの結晶が成長した場合に、ｍ面どうしが対向する（重なり合う）部分が少ない。ｍ面どうしが対向する（重なり合う）部分がきわめて少なければ、ｍ面どうしが実質的に対向しない（ほぼ重なり合わない）といえる。

本発明では、例えば、前記条件（Ａ）を満たすことにより、互いに隣接する２つの種結晶から成長した２つの結晶のｍ面どうしが、実質的に対向しない（ほぼ重なり合わない）という条件を満たすことができる。なお、例えば、図１３（ａ）のように、互いに隣接する２つの種結晶のａ軸どうしが完全に重なり合うと、これらの種結晶から成長した結晶どうしが会合（結合）するとき、後述するように、ｍ面どうしが対向した（重なり合った）状態で会合（結合）することがない。

[0083] また、図１３（ｄ）は、互いに隣接する２つの種結晶のａ軸どうしのなす角が３０度であり、前記条件（Ａ）を満たさない。前記ａ軸どうしのなす角は、なるべく小さいことが好ましく、具体的には、前述のとおりである。

[0084] なお、図１３（ｃ）および（ｄ）は、いずれも、左側の種結晶の中心が、右側の種結晶のｍ軸と重なっている。本発明において、種結晶がドット形状の場合、一方の種結晶の中心が、他方の種結晶のｍ軸と重なった状態（例えば、図１３（ｃ）および（ｄ））でないことが好ましい。

[0085] 前記第１のIII族窒化物結晶製造工程において、前記種結晶の形状は、特に限定されないが、例えば、ドット形状が好ましい。前記ドット形状は、特に限定されないが、例えば、円、正多角形、またはそれに近い形状である。前記正多角形としては、例えば、正三角形、正四角形、正五角形、正六角形等が挙げられる。これらの中で、円または正六角形が、製造される（前記種結晶から成長する）結晶の欠陥の少なさ（等方性等）の観点から、特に好ましい。前記ドット形状の種結晶の大きさは、特に限定されないが、欠陥が少なく高品質のIII族窒化物結晶を製造する観点からは、なるべく小さいことが好ましい。ただし、III族窒化物結晶の製造効率（成長効率）の観点からは、前記ドット形状の種結晶の大きさは、小さすぎないことが好ましい。前記ドット形状の種結晶は、その結晶成長面（例えば、ｃ面種結晶においてはｃ面）における直径が、例えば１０ｍｍ以下、好ましくは５ｍｍ以下、より好ましくは３ｍｍ以下、さらに好ましくは１．５ｍｍ以下、特に好ましくは１ｍｍ以下である。前記直径の下限値は、例えば０．０１ｍｍ以上、好ましくは０

．１ｍｍ以上、より好ましくは０．２ｍｍ以上である。なお、本発明において、前記種結晶または前記III族窒化物結晶の形状が円形（真円）以外である場合、その「直径」は、「長径（最も長い径）」を表すものとする。

[0086] また、前記種結晶の形状は、ドット形状のみに限定されず、例えば、矩形、楕円形、ストライプ形状、もしくはそれらに近い形状、またはその他の任意の形状であっても良い。ただし、製造される（前記種結晶から成長する）結晶の欠陥の少なさ（等方性等）の観点からは、ドット形状の方が好ましい。前記矩形、楕円形、ストライプ形状等の種結晶の大きさは特に限定されないが、製造される（前記種結晶から成長する）結晶の欠陥の少なさの観点から、その幅が、例えば１０ｍｍ以下、好ましくは５ｍｍ以下、より好ましくは３ｍｍ以下、さらに好ましくは１．５ｍｍ以下、特に好ましくは１ｍｍ以下である。前記幅の下限値は、III族窒化物結晶の製造効率（成長効率）の観点から、例えば０．０１ｍｍ以上、好ましくは０．１ｍｍ以上、より好ましくは０．２ｍｍ以上である。

[0087] 図１４（ａ）および（ｂ）に、ｃ面を有する種結晶（ｃ面種結晶）における複数の種結晶の配置の他の例を示す。これらの図において、ｃ面（結晶成長面）は、紙面と平行である。図１４（ａ）は、矩形、楕円形等の種結晶から成長した細長い六角形の結晶どうしが隣接する例である。このような場合も、図１３（ａ）～（ｅ）における説明と同様に、互いに隣接する種結晶のａ軸どうしのなす角、および距離を考慮して、前記条件（Ａ）に適合するか否かを判断すれば良い。なお、図１４（ａ）は、前記ａ軸どうしが完全に重なり合い、成長した結晶どうしの六角形の頂点どうしが会合（結合）する例である。また、図１４（ｂ）は、ストライプ状の種結晶の長辺が、そのａ軸と、ほぼ（または完全に）垂直である例である。このような場合、前記種結晶の方向とほぼ（または完全に）垂直方向の任意の位置にａ軸があると考えることができるから、互いに隣接する種結晶のａ軸どうしの距離は考慮せず、なす角のみを考慮して、前記条件（Ａ）に適合するか否かを判断すれば良い。

[0088] また、前記第１のIII族窒化物結晶製造工程において、互いに隣接する種結晶間の中心間距離は、特に限定されないが、欠陥が少なく高品質な結晶を得る観点から、前記中心間距離が小さすぎないことが好ましい。各結晶を十分に成長させてから結合させた方が、前記種結晶の欠陥を受け継ぎにくく、欠陥が少ない高品質な結晶が得られやすいためである。一方、III族窒化物結晶の製造効率の観点からは、互いに隣接する種結晶間の中心間距離が大き過ぎないことが好ましい。前記互いに隣接する種結晶間の中心間距離の上限値は、例えば２０ｍｍ以下、好ましくは５ｍｍ以下、特に好ましくは１ｍｍ以下である。前記互いに隣接する種結晶間の中心間距離の下限値は、好ましくは０．０１ｍｍ以上、より好ましくは０．０５ｍｍ以上、さらに好ましくは０．１ｍｍ以上である。

[0089] なお、図１３および１４は、ｃ面を有する種結晶（ｃ面種結晶）の前記ｃ面から結晶が成長した場合について説明した。結晶成長面が、ｃ面以外の任意の面（例えばｍ面等）である場合は、前記種結晶の大きさ、中心間距離等の数値範囲は、特に限定されないが、例えば、結晶成長面がｃ面である場合と同じである。

[0090] つぎに、前記条件（Ｍ）、すなわち、互いに隣接する種結晶から成長した各結晶のｍ面どうしがほぼ重なり合わない条件は、特に限定されないが、例えば、以下のとおりである。

[0091] まず、前記互いに隣接する種結晶のｍ軸どうしがほぼ平行である（すなわち、前記ｍ軸どうしのなす角がほぼ０度である）場合、前記条件（Ｍ）は、例えば、前記両種結晶のｍ軸が、互いに他の種結晶の内部を通らない条件でも良い。この条件を満たす例として、図１３（ａ）、図１３（ｅ）等が挙げられる。なお、前記互いに隣接する種結晶のｍ軸どうしが重なる場合（この場合、前記ｍ軸どうしのなす角は０度である）は、図１３（ｃ）に例示したように、必ず、前記両種結晶のｍ軸が、互いに他の種結晶の内部を通ることになる。図１３（ｃ）では、前述のとおり、互いに隣接する前記２つの種結晶から成長した各結晶のｍ面どうしが重なり合うため、前記条件（Ｍ）を満

たさない。

[0092] また、前記条件（Ｍ）は、ｍ軸が隣接する他の種結晶の内部を通るか通らないかにかかわらず、前記条件（Ａ）を満たす条件でも良い。図１３（ａ）、（ｂ）、（ｅ）および図１４（ａ）、（ｂ）で説明したように、前記条件（Ａ）を満たせば、互いに隣接する種結晶から成長した各結晶のｍ面どうしがほぼ重なり合わないためである。また、後述の図１５および１６に例示するように、前記条件（Ｃ）（隣接する種結晶のｃ軸どうしがほぼ重なり合う）を満たす場合も、互いに隣接する種結晶から成長した各結晶のｍ面どうしがほぼ重なり合わない。したがって、前記条件（Ｍ）は、ｍ軸が隣接する他の種結晶の内部を通るか通らないかにかかわらず、前記条件（Ｃ）を満たす条件でも良い。

[0093] ｍ軸どうしがほぼ平行であるという場合、前記ｍ軸どうしのなす角は、例えば１度以下、好ましくは０．１度以下、特に好ましくは０．０２度以下、理想的には０度である。また、前記互いに隣接する種結晶のｍ軸どうしが平行ではない場合、例えば図１３（ｄ）のように、前記各種結晶から成長した各結晶のｍ面（同図における六角形の各辺）どうしが重なり合わないことが明らかであり、前記条件（Ｍ）を満たす。この場合において、前記ｍ軸どうしのなす角は、例えば５度以上、より好ましくは１０度以上、さらに好ましくは２０度以上、特に好ましくは２５度以上である。なお、本発明において、前記種結晶は、六方晶であるため、各３本ずつｍ軸を有する。本発明において、互いに隣接する種結晶のｍ軸どうしのなす角を定義する場合は、ａ軸をｍ軸に変える以外は前記条件（Ａ）の前記（１）～（３）と同様の手順で定義するものとする。

[0094] なお、図１３および図１４の例は、ｃ面が紙面と平行（すなわち、結晶のｃ軸が紙面に垂直）であるため、互いに隣接する種結晶どうしが前記条件（Ｃ）（すなわち、ｃ軸どうしがほぼ重なる）を満たすことはない。しかし、前記条件（Ｍ）を満たすことにより、また、好ましくは、さらに前記条件（Ａ）を満たすことにより、大サイズで、かつ欠陥が少なく高品質なIII族窒化

物結晶を製造可能である。

[0095] つぎに、ｍ面種結晶およびａ面種結晶における複数の種結晶の配置の例について説明する。

[0096] 図１５（ａ）～（ｃ）に、ｍ面種結晶における複数の種結晶の配置の例を示す。図１５（ａ）および（ｂ）において、ｍ面（結晶成長面）は、紙面に平行である。また、図１５（ｃ）は、図１５（ｂ）を紙面下方から見た図であり、図１５（ｃ）においては、ｃ面が紙面に平行である。

[0097] 図１５（ａ）は、方形の種結晶を４つ、２列×２行で配置した例を模式的に示す図である。図示のとおり、紙面上下方向に隣接する種結晶どうしは、互いのｃ軸どうしが重なり合っており、前記条件（Ｃ）を満たすとともに、前記条件（Ｍ）を満たす。また、紙面左右方向に隣接する種結晶どうしは、互いのａ軸どうしが重なり合っており、前記条件（Ａ）を満たすとともに、前記条件（Ｍ）を満たす。

[0098] なお、本発明の前記条件（Ａ）において、互いに隣接する種結晶のａ軸どうしのなす角および距離は、前記種結晶の結晶成長面がｃ面以外の任意の面（例えばｍ面）である場合も、前記ｃ面種結晶（結晶成長面がｃ面）の場合と同様で良い。また、本発明の前記条件（Ｃ）において、互いに隣接する種結晶のｃ軸どうしのなす角および距離は、前記ａ軸を前記ｃ軸に変える以外は、前記条件（Ａ）の場合と同様で良く、結晶成長面がｍ面以外の任意の面（例えばａ面）である場合も同様で良い。

[0099] また、図１５（ａ）の各種結晶は六方晶であるから、これらから成長する各結晶の結晶形を模式的に示すと、図１５（ｂ）のようになる。ただし、図１５（ｂ）は例示であり、本発明を限定しない。図１５（ｂ）に示すように、各結晶において、ａ軸は、紙面左右方向において、各結晶と交わる任意の位置にあるとみなすことができる。図１５（ａ）の種結晶においても同様である。

[0100] また、図１５（ｃ）に示すように、これらの種結晶およびそれらから成長する結晶において、ｍ面は、結晶成長面と平行であるから、ｍ面どうしが互

いに重なり合うことはないので、前記条件（Ｍ）を満たす。また、同図において、結晶成長面から６０度傾斜した他のｍ面についても、互いに重なりあう（互いに正面から向かい合う）ことはないから、前記条件（Ｍ）を満たす。なお、同図において、直線Ｘは、種結晶の結晶成長面に平行な面を表す。

[0101] つぎに、図１６（ａ）～（ｃ）に、ａ面種結晶における複数の種結晶の配置の例を示す。図１６（ａ）および（ｂ）において、ａ面（結晶成長面）は、紙面に平行である。また、図１６（ｃ）は、図１６（ｂ）を紙面下方から見た図であり、図１６（ｃ）においては、ｃ面が紙面に平行である。

[0102] 図１６（ａ）は、方形の種結晶を４つ、２列×２行で配置した例を模式的に示す図である。図示のとおり、紙面上下方向に隣接する種結晶どうしは、互いのｃ軸どうしが重なり合っており、前記条件（Ｃ）を満たすとともに、前記条件（Ｍ）を満たす。一方、紙面左右方向に隣接する種結晶どうしは、互いのｍ軸どうしが重なり合っており、前記条件（Ｍ）を満たさないとともに、前記条件（Ａ）および（Ｃ）も満たさない。

[0103] 図１６（ａ）の各種結晶は六方晶であるから、これらから成長する各結晶の結晶形を模式的に示すと、図１６（ｂ）のようになる。ただし、図１６（ｂ）は例示であり、本発明を限定しない。また、図１６（ｂ）においては、各結晶の上部を、結晶成長面に平行な面でカットしてａ面を出している。これを紙面下方から見ると、図１６（ｃ）に示す通り、左右に隣接する種結晶のｍ面どうしが対向しており、前記条件（Ｍ）を満たさないことが分かる。なお、同図において、直線Ｘは、種結晶の結晶成長面に平行な面を表す。

[0104] 本発明において、互いに隣接する種結晶の全てが、前記条件（Ｍ）、条件（Ａ）および条件（Ｃ）の少なくとも一つを満たすことが好ましいが、一部のみが前記条件を満たしていても良い。例えば、図１６（ａ）または（ｂ）のように、紙面左右方向に隣接する種結晶が本発明の前記条件（Ｍ）を満たさず、紙面上下方向に隣接する種結晶のみが本発明の前記条件（Ｍ）を満たしていても良い。図１６（ａ）または（ｂ）の場合、紙面上下方向に隣接する種結晶どうしは、前記条件（Ｍ）および前記条件（Ｃ）を満たすため、結

晶結合部（会合部）における欠陥の発生を防止または軽減することが可能である。

[0105] なお、ａ面種結晶の場合、成長した結晶のｍ面どうしが対向しない（重なり合わない）ようにするには、例えば、ｍ軸（図１６（ａ）および（ｂ）では、紙面左右方向）に平行なストライプ状の種結晶を複数、互いのｃ軸どうしがほぼ重なり合うように平行に配置すれば良い。この場合、ストライプの長手方向と垂直な任意の位置にｃ軸があるとみなすことができる。

[0106] また、本発明において、結晶成長面は、ｃ面、ｍ面、ａ面のみに限定されず、それらに対し傾斜した任意の面であっても良い。図１７（ａ）および（ｂ）に、それぞれ一例を示す。前記両図において、直線Ｘは、結晶成長面に平行な面を表す。図１７（ａ）は、ａ軸が、結晶成長面に対し若干傾斜しており、図１７（ｂ）は、ｃ軸が、結晶成長面に対し若干傾斜している。

[0107] また、図１８（ａ）～（ｃ）に、互いに隣接する種結晶のａ軸どうし、ｍ軸どうしまたはｃ軸どうしが互いに傾斜している例を示す。図１８（ａ）は、ｍ面種結晶において、互いに隣接する種結晶のａ軸どうしまたはｃ軸どうしが互いに傾斜している状態を示し、ｍ面（結晶成長面）は、紙面に平行である。また、図１８（ｂ）および（ｃ）は、互いに隣接する種結晶の結晶成長面が、互いに異なる面である例を模式的に示す図である。これらの図において、直線Ｘは、それぞれ、結晶成長面に平行な面を表す。図１８（ｂ）において、結晶成長面は、左側の種結晶のａ軸に平行であるとともに、右側の種結晶のｍ軸に平行である。図１８（ｃ）において、結晶成長面は、左側の結晶のｃ軸に平行であるとともに、右側の結晶のｃ軸に対し傾斜している。

[0108] 本発明において、互いに隣接する種結晶のａ軸どうし、ｃ軸どうしおよびｍ軸どうしは、互いに傾斜している場合（図１３（ｄ）、図１８（ａ）～（ｃ）等）よりも、全ての軸がほぼ同じ方向に揃っている場合（すなわち平行である場合、図１３（ａ）、図１５（ａ）～（ｃ）、図１６（ａ）～（ｃ）等）が好ましい。前記「ほぼ同じ方向に揃っている（平行である）」は、ａ軸どうし、ｃ軸どうしまたはｍ軸どうしのなす角が、例えば５度以下、好ま

しくは１度以下、より好ましくは０．０３度以下、特に好ましくは０．００５度以下、理想的には０度であることをいう。ただし、前記全ての軸がほぼ同じ方向に揃っていても、例えば、図１３（ｃ）のように本発明の前記条件（Ｍ）を満たさない場合は、本発明の条件を満たさない。すなわち、本発明によるIII族窒化物結晶の製造方法は、前記条件（Ｍ）を満たし、さらに、互いに隣接する種結晶のａ軸どうし、ｃ軸どうしおよびｍ軸どうしが、全て、ほぼ同じ方向に揃っていることが好ましい。

[0109] なお、前記条件（Ａ）に関し、図１３（ａ）、（ｂ）、（ｅ）および図１４（ａ）、（ｂ）を、本発明によるIII族窒化物結晶の製造方法の前記条件（Ａ）に適合する例として説明し、図１３（ｃ）および（ｄ）を、前記条件（Ａ）に適合しない例として説明した。しかし、これらの図は、説明の便宜のための模式図に過ぎないため、本発明の前記条件（Ａ）におけるａ軸どうしのなす角および距離等は、これらの図示により何ら限定されるものではない。前記条件（Ｍ）および前記条件（Ｃ）においても同様に、図示によって何ら限定されるものではない。

[0110] ＜１－１－３．III族窒化物結晶の組成等＞

前記第１のIII族窒化物結晶製造工程において、前記予め準備されたIII族窒化物（種結晶）は、特に限定されないが、例えば、$Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$（０≦ｘ≦１、０≦ｙ≦１、ｘ＋ｙ≦１）で表されるIII族窒化物である。前記予め準備されたIII族窒化物（種結晶）は、例えば、前記組成で表されるＡｌＧａＮ、ＩｎＧａＮ、ＩｎＡｌＧａＮ、ＧａＮ等が挙げられ、ＧａＮが特に好ましい。

[0111] 前記結晶成長工程において、前記窒素と反応させる前記III族元素は、例えば、ガリウム（Ｇａ）、インジウム（Ｉｎ）、およびアルミニウム（Ａｌ）からなる群から選択される少なくとも一つであり、Ｇａであることが特に好ましい。

[0112] 前記結晶成長工程において生成し成長する前記III族窒化物結晶は、特に限定されないが、例えば、$Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$（０≦ｘ≦１、０≦ｙ≦１

、ｘ＋ｙ≦１）で表されるIII族窒化物結晶であり、例えば、前記組成で表されるＡｌＧａＮ、ＩｎＧａＮ、ＩｎＡｌＧａＮ、ＧａＮ等が挙げられ、ＧａＮが特に好ましい。前記結晶成長工程において生成し成長する前記III族窒化物結晶の組成は、前記種結晶と同じでも異なっていても良いが、同じであることが、欠陥が少ない高品質なIII族窒化物結晶を得る観点から好ましい。

[0113] 前記第１のIII族窒化物結晶製造工程によるIII族窒化物結晶の製造方法としては、より具体的には、例えば、下記第１の液相成長法および第２の液相成長法が挙げられる。

[0114] ＜１－１－４．第１の液相成長法＞

前記第１のIII族窒化物結晶製造工程における第１の液相成長法は、

前記種結晶選択工程において、

前記予め準備されたIII族窒化物が、基板上に配置された複数のIII族窒化物結晶であり、

前記複数のIII族窒化物結晶を、前記種結晶として選択する。

[0115] なお、前述のとおり、前記第１のIII族窒化物結晶製造工程において、結晶成長面は、前述のとおり、特に限定されない。

[0116] 図３（ａ）～（ｇ）の工程断面図に、本発明の第１の液相成長法の一例を示す。まず、図３（ａ）に示すとおり、基板１２の上に、種結晶となるIII族窒化物結晶層１３を形成する。この方法は特に限定されないが、例えば、ＭＯＣＶＤ等の気相成長法であっても良い。III族窒化物結晶層１３の厚みも特に限定されないが、例えば１～１００μｍ、好ましくは２～１００μｍ、より好ましくは５～５０μｍである。基板１２の材質も特に限定されないが、例えば、$Al_xGa_{1-x}N$（０＜ｘ≦１）、$Al_xGa_{1-x}N$（０＜ｘ≦１）の酸化物、ダイヤモンドライクカーボン、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化酸化アルミニウム、炭化珪素、酸化イットリウム、イットリウムアルミニウムガーネット（YAG）、タンタル、レニウム、およびタングステンからなる群から選択される少なくとも１つを含んでいても良い。基板１２は、コスト、簡便性等の観点から、サファイア基

板が特に好ましい。

[0117] つぎに、図３（ｂ）に示すとおり、基板１２の上部の一部およびその上のIII族窒化物結晶層１３を、エッチング等により除去し、基板１２の複数の凸部１２ａと、その上に配置された複数のIII族窒化物結晶層（種結晶）１３を残す。この種結晶を、図３（ｃ）～（ｆ）のように、成長させて結合させる。この結晶は、例えば、図３（ｇ）に示すように、ｃ面と平行な面（図３（ｆ）中に、点線（切断面）１４で示す）でカットして用いても良い。なお、図３（ｂ）では、凸部１２ａの厚みを大きく描いているが、凸部１２ａの厚みがごく小さくても良いし、厚みがゼロ（すなわち、III族窒化物結晶層１３のみを除去し、基板１２上部を除去しないことにより、凸部１２ａが存在しない）でも良い。

[0118] なお、本発明のIII族窒化物結晶の製造方法は、製造したIII族窒化物結晶をさらに成長させる結晶再成長工程をさらに含んでいても良い。前記結晶再成長工程は、具体的には、例えば、製造したIII族窒化物結晶をカットして任意の面（例えば、ｃ面、ｍ面、ａ面、またはその他の非極性面）を露出させ、その面を結晶成長面として前記III族窒化物結晶をさらに成長させても良い。これにより、前記任意の面を大面積で有し、かつ厚みが大きいIII族窒化物結晶を製造することも可能である。具体的には、例えば、図３（ｇ）のIII族窒化物結晶の切断面（ｃ面）１４を結晶成長面としてさらに成長させ、厚型化しても良い。この工程は、前述の「結晶再成長工程」に該当する。

[0119] また、図３では、複数の種結晶１３を、基板の複数の凸部１２ａ上に配置しているが、本発明の第１の液相成長法は、これに限定されない。例えば、凹凸がない平坦な基板上に前記複数の種結晶を配置しても良いし、前記複数の種結晶を配置している部分が、凸部に代えて凹部であっても良い。なお、例えば、図３のように、基板の凸部上に前記複数の種結晶を形成することで、製造される結晶が、前記凸部以外の部分で前記基板と直接接触しにくいと考えられる。すなわち、同図では図示していないが、前記凸部以外の部分では、基板１２と成長した結晶１３との間に微小なギャップ（隙間）があると

考えられる。これにより、例えば、前述の、基板と結晶との熱膨張係数の相違による結晶の反り、歪み、割れ等を軽減または防止することも可能である。ただし、この説明は、推測可能な例示であり、本発明を何ら限定しない。

[0120] 図４（ａ）～（ｆ）の平面図に、図３（ｂ）～（ｇ）の工程を上方から見た図を示す。図４（ａ）～（ｆ）において、図３（ｂ）～（ｇ）と同じ部分は、同じ符号で示している。図示のとおり、基板の凸部１２ａは、ドット状であり、その上に配置された種結晶から生成するIII族窒化物結晶は、正六角形である。それが、成長により、結合し、図４（ｄ）および（ｅ）に示すように結合する。図４（ａ）に示すように、ドット１２ａ（種結晶配置位置）が一直線上に３つ並んでいるため、３つの結晶の結合後は、図４（ｅ）のように細長い六角形の結晶になる。

[0121] なお、凸部１２ａのドットの大きさ（すなわち、種結晶であるドットの大きさ）、互いに隣接する種結晶のａ軸どうしの配置関係、および前記ドット間の中心間距離等については、前記「２．種結晶の配置関係、形状、大きさ等」に記載のとおりである。III族窒化物結晶層１３のａ軸の方向は、例えば、ＸＲＤ（Ｘ線回折法）により確認することができるので、それに基づき、凸部１２ａの配置を決定することができる。例えば、図３（ａ）～（ｂ）のように、III族窒化物結晶層１３の一部を除去して複数の種結晶とする場合、除去後に形成される前記複数の種結晶が、図３（ａ）におけるIII族窒化物結晶層１３のａ軸方向に沿って並ぶように配置すれば良い。

[0122] 種結晶１３（凸部１２ａ）の配置は、図３および４の配置に限定されない。例えば、図５（ａ）～（ｆ）の工程平面図に示すように、３つのドットを正三角形の各頂点上に配置しても良いし、そのパターンを繰り返すことで、図６（ａ）～（ｅ）に示すように、さらに多数のドットを配置しても良い。このようにドット数を増やすことで、さらに大きなIII族窒化物結晶を製造することができる。なお、図５および６において、図３および４と同様の構成要素は、同じ符号で示している。

[0123] なお、本発明の第１のIII族窒化物結晶製造工程において、種結晶の配置関

係、形状、大きさ等は特に限定されないが、図１３（ｃ）のように、III族窒化物結晶１３のｍ面（正六角形の辺）どうしが対向する（重なり合う）配置ではない方が、結晶成長により結晶どうしが会合（結合）するときに会合部に欠陥を生じにくいため好ましい。これについては、前記「１－１－２．種結晶の配置関係、形状、大きさ等」にも記載したとおりである。

[0124] ＜１－１－５．第２の液相成長法＞

つぎに、前記第１のIII族窒化物結晶製造工程における第２の液相成長法は、

前記種結晶選択工程において、

前記予め準備されたIII族窒化物が、III族窒化物結晶層であり、前記III族窒化物結晶層上に、複数の貫通孔を有するマスクが配置され、

前記貫通孔から露出した前記III族窒化物結晶層の面を、前記種結晶として選択する。

[0125] なお、本発明の第２の液相成長法において、結晶成長面は、前記第１の液相成長法と同様、特に限定されない。例えば、前記III族窒化物結晶層が、ｃ面を有するIII族窒化物結晶層であり、前記ｃ面上に前記マスクが配置され、前記貫通孔から露出した前記ｃ面を、前記種結晶（前記種結晶の結晶成長面）として選択しても良い。または、前記III族窒化物結晶層が、ｍ面を有するIII族窒化物結晶層であり、前記ｍ面上に前記マスクが配置され、前記貫通孔から露出した前記ｍ面を、前記種結晶（前記種結晶の結晶成長面）として選択しても良い。以下、主に、前記結晶成長面がｃ面である場合について説明するが、結晶成長面をｍ面等の他の面に代える以外は同様にしても良い。

[0126] 図７（ａ）～（ｆ）の工程断面図に、本発明の第２の液相成長法によるIII族窒化物結晶の製造工程を模式的に例示する。すなわち、まず、図７（ａ）に示すように、六方晶であるIII族窒化物結晶層５１のｃ面上に、複数の貫通孔５２ａを有するマスク５２を配置する。この貫通孔５２ａから露出したIII族窒化物結晶層５１のｃ面が、種結晶となる。すなわち、この、マスク５２を配置する工程が、III族窒化物結晶の生成および成長のための種結晶を選択

する種結晶選択工程であるということができる。III族窒化物結晶層５１は、特に限定されず、例えば、III族窒化物結晶基板等でも良いが、コストおよび簡便性の観点から、別の基板（図示せず）上に形成されたIII族窒化物結晶が好ましい。一方、III族窒化物結晶層５１は、さらに欠陥が少なく高品質なIII族窒化物結晶を製造する観点からは、高品質なIII族窒化物基板であることが好ましい。前記III族窒化物基板は、例えば、他の基板上に形成されていない独立の基板（自立基板）であっても良い。ただし、本発明によれば、別の基板上に形成されたIII族窒化物結晶を用いても、前述のように、欠陥が少なく高品質なIII族窒化物結晶を製造することができる。III族窒化物結晶層５１の厚みも特に限定されないが、例えば１～１００μｍ、好ましくは２～１００μｍ、より好ましくは５～５０μｍである。前記別の基板は、特に限定されないが、例えば、サファイア基板、炭化珪素基板等が挙げられる。マスク５２は、III族窒化物結晶層５１のｃ面上に、堆積、塗布等により形成しても良いが、あらかじめ複数の貫通孔５２ａを有するマスク５２を準備し、単にIII族窒化物結晶層５１の上に置くことが簡便で好ましい。また、マスク５２は、マスク５２の再利用が容易である等の理由により、III族窒化物結晶層５１に密着していないことが好ましい。マスク５２の材質も特に限定されないが、アルカリ金属融液と反応しにくい材質が好ましく、例えば、炭素系材料、酸化物等が挙げられる。前記マスクは、例えば、$Al_xGa_{1-x}N$（０＜ｘ≦１）、$Al_xGa_{1-x}N$（０＜ｘ≦１）の酸化物、ダイヤモンドライクカーボン、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化酸化アルミニウム、炭化珪素、酸化イットリウム、イットリウムアルミニウムガーネット（YAG）、タンタル、レニウム、およびタングステンからなる群から選択される少なくとも１つを含んでいても良い。なお、本発明において、マスク５２は、コスト、簡便性等の観点から、サファイアマスクが特に好ましい。また、マスク５２の厚みも特に限定されないが、例えば０．０００５～２ｍｍ、好ましくは０．０１～１ｍｍ、より好ましくは０．０５～０．５ｍｍである。

[0127] つぎに、貫通孔５２ａから露出したIII族窒化物結晶層５１のｃ面（種結晶）を、アルカリ金属融液に接触させる（接触工程）。さらに、窒素を含む雰囲気下において、III族元素と前記窒素とを前記アルカリ金属融液中で反応させて前記III族窒化物結晶を生成させ成長させる（結晶成長工程）。この結晶成長工程を、図７（ｂ）～（ｅ）に示す。図７（ｂ）および（ｃ）に示すように、種結晶表面からIII族窒化物結晶５３が生成し成長する。そのIII族窒化物結晶５３が、図７（ｄ）および（ｅ）に示すように、さらに成長させて結合させることにより、大サイズで、かつ欠陥が少なく高品質なIII族窒化物結晶を製造することができる。このIII族窒化物結晶は、例えば、ｃ面と平行な面（図７（ｅ）に、点線５４として示す）で切断し、図７（ｆ）のようにして用いても良い。図７（ｆ）には、切断後のIII族窒化物結晶の下部を示しているが、上部も用いることができる。このようにカット（切断）することで、例えば、半導体装置用の半導体基板等として用いやすくなる。また、図７（ｆ）のIII族窒化物結晶の切断面（ｃ面）を結晶成長面としてさらに成長させ、厚型化しても良い。この工程は、前述の「結晶再成長工程」に該当する。

[0128] マスクの貫通孔５２ａの形状、大きさ、配置、間隔（隣接する種結晶どうしの中心間距離）等は、例えば、本発明の前記第１の液相成長法における種結晶と同様でも良い。例えば、図４～６において、基板１２をマスク５２に代え、凸部１２ａを貫通孔５２ａに代え、III族窒化物結晶１３を同５３に代えて、本発明の第２の液相成長法を模式的に表すこともできる。前記第１の液相成長法と同様、III族窒化物結晶層５１のａ軸の方向は、例えば、ＸＲＤ（Ｘ線回折法）により確認することができるので、それに基づき、マスクの貫通孔５２ａの配置を決定することができる。例えば、図７の場合、貫通孔５２ａから露出した複数の種結晶は、一体であるIII族窒化物結晶層５１の複数の部分である。したがって、例えば、貫通孔５２ａを、III族窒化物結晶層５１のａ軸方向に沿って並ぶように配置すれば良い。

[0129] 本発明の第１の液相成長法においては、前述のとおり、複数の小さなIII族

窒化物種結晶を用いることで、欠陥が少なく高品質なIII族窒化物結晶を製造可能である。本発明の第２の液相成長法においては、前記複数の貫通孔を有するマスクを用いることで、さらに欠陥が少なく高品質なIII族窒化物結晶を製造することも可能である。この理由は明らかではないが、例えば、結晶が成長過程で貫通孔から出て横に広がるときに、結晶の転位等の欠陥が横に広がり、上に広がらないためと考えられる。図２２に、その一例を示す。同図において、２００１は、基板２０１１上にIII族窒化物（例えばＧａＮ）結晶層２０１２が積層された種基板である。２００２は、III族窒化物結晶層２０１２上に形成したマスク（例えば、サファイアマスク）である。図示のとおり、マスク２００２に形成された小さな貫通孔から、III族窒化物結晶２０１２の表面の一部が露出しており、この露出した小さな部分を種結晶として、III族窒化物結晶２００３が成長する。このようにすると、結晶欠陥２００４がマスク２００２の貫通孔内で終端するため、成長したIII族窒化物結晶２００３の内部に前記結晶欠陥が伝搬しにくいと考えられる。ただし、図２２は、推測可能なメカニズムの一例を模式的に示すに過ぎず、本発明は、同図およびその説明により、何ら限定されない。

[0130] なお、一般的なIII族窒化物結晶の製造方法によれば、例えば、基板と結晶との熱膨張係数が相違する場合等に、前記結晶の製造中または使用中に、基板の反りにより、結晶の反り、歪み、割れ等が生じるおそれがあった。図９（ａ）の断面図に、その例を模式的に示す。図示のとおり、サファイア基板１００２上にＧａＮ結晶１００３が形成されている。両者の熱膨張係数の相違により、ＧａＮ結晶１００３が、サファイア基板１００２とともに反っている。これにより、ＧａＮ結晶１００３に歪みが生じ、場合によっては、割れが生じる恐れがある。しかし、本発明の第１の液相成長法によれば、このような問題を防止または軽減できると考えられる。

[0131] すなわち、本発明の第２の液相成長法によれば、製造されるIII族窒化物結晶と、前記III族窒化物結晶層（種結晶）とが、前記貫通孔以外の点において、直接接触せず、前記マスクにより隔てられている。このため、前記マスク

の下の前記III族窒化物結晶層（種結晶）またはその下に存在する前記別の基板等に反りが生じても、前記マスク上に形成したIII族窒化物結晶に、反り、歪み、割れ等が生じる恐れが少ない。また、本発明の第２の液相成長法によれば、前記マスク上に前記種結晶を形成しないため、前記種結晶から成長する前記III族窒化物結晶と、前記マスクとが、直接接触していない。このため、前記マスクと前記III族窒化物結晶との熱膨張係数が異なる場合（例えば、前記マスクがサファイアで、前記III族窒化物結晶がＧａＮ）であっても、前記マスクの反りにより、前記III族窒化物結晶に反り、歪み、割れ等が生じる恐れが少ない。

[0132] 一方、本発明の第１の液相成長法は、マスクおよび貫通孔を用いず、基板上に直接種結晶を配置することで、結晶の成長（育成）効率がより優れていると考えられる。例えば、目的に応じて、本発明の第１または第２の液相成長法を使い分けても良い。

[0133] ＜１－１－６．接触工程、結晶成長工程およびそれらに用いる装置等＞

本発明の製造方法における前記第１のIII族窒化物結晶製造工程は、前述のとおり、予め準備されたIII族窒化物の複数の部分を、III族窒化物結晶の生成および成長のための種結晶として選択する種結晶選択工程と、前記種結晶の表面をアルカリ金属融液に接触させる接触工程と、窒素を含む雰囲気下において、III族元素と前記窒素とを前記アルカリ金属融液中で反応させてIII族窒化物結晶を生成させ成長させるIII族窒化物結晶液相成長工程とを含み、前記III族窒化物結晶液相成長工程において、前記複数の種結晶から成長した複数のIII族窒化物結晶の成長により、前記複数のIII族窒化物結晶を結合させて前記第１のIII族窒化物結晶とする。具体的には、例えば前記「１－１．第１のIII族窒化物結晶製造工程（液相成長法）」から「１－１－５．第２の液相成長法」において説明したとおりである。これら以外は、前記第１のIII族窒化物結晶製造工程は、特に限定されず、例えば、アルカリ金属融液を用いた一般的な液相成長法（ＬＰＥ）によるIII族窒化物結晶の製造方法と同様に行っても良い。以下、その例について説明する。

[0134] 例えば、ＬＥＤやパワーデバイスの半導体基板に使用される、窒化ガリウム（ＧａＮ）の製造方法の１つに、ナトリウムフラックス法（Ｎａフラックス法）がある。この方法は、例えば、まず、坩堝内に、種結晶（例えば、サファイア基板上に形成されたＧａＮ薄膜）をセットする。また、前記坩堝内に、前記種結晶とともに、ナトリウム（Ｎａ）とガリウム（Ｇａ）を適宜な割合で収納しておく。つぎに、前記坩堝内のナトリウムおよびガリウムを、高温（例えば、８００～１０００℃）、高圧（例えば、数十気圧）の環境下で、溶融させ、その融液内に窒素ガス（N_2）を溶け込ませる。これにより、前記坩堝内のＧａＮ種結晶を成長させ、目的のＧａＮ結晶を製造することができる。

[0135] 前記第１のIII族窒化物結晶製造工程においては、例えば、前記坩堝内にセットする前記種結晶を、前記種結晶選択工程にしたがって、例えば、前記「１－１．第１のIII族窒化物結晶製造工程（液相成長法）」から「１－１－５．第２の液相成長法」において説明したように準備すれば良い。その後の工程は、例えば、前記一般的なナトリウムフラックス法と同様の方法で、または適宜変更を加えて行っても良い。例えば、Ｇａは、他の任意のIII族元素にしても良い。より具体的には、例えば、前記「１－１－３．III族窒化物結晶の組成等」に記載のとおりである。

[0136] 前記第１のIII族窒化物結晶製造工程において、前記結晶成長工程は、前述のとおり、窒素を含む雰囲気下で行う。前記「窒素を含む雰囲気下」において、窒素の形態は、特に制限されず、例えば、ガス、窒素分子、窒素化合物等が挙げられる。前記「窒素を含む雰囲気下」は、窒素含有ガス雰囲気下であることが好ましい。前記窒素含有ガスが、前記フラックスに溶けてIII族窒化物結晶の育成原料となるからである。前記窒素含有ガスは、前述の窒素ガス（N_2）に加え、またはこれに代えて、アンモニアガス（NH_3）等の他の窒素含有ガスを用いても良い。窒素ガスおよびアンモニアガスの混合ガスを用いる場合、混合率は任意である。特に、アンモニアガスを使用すると、反応圧力を低減できるので、好ましい。

[0137] 前記アルカリ金属融液（フラックス）は、ナトリウムに加え、またはこれに代えて、リチウム等の他のアルカリ金属を用いても良い。より具体的には、前記アルカリ金属融液は、リチウム（Ｌｉ）、ナトリウム（Ｎａ）、カリウム（Ｋ）、ルビジウム（Ｒｂ）、セシウム（Ｃｓ）およびフランシウム（Ｆｒ）からなる群から選択される少なくとも１つを含み、例えば、ＮａとＬｉとの混合フラックス等であっても良い。前記アルカリ金属融液は、ナトリウム融液であることが特に好ましい。また、前記アルカリ金属融液は、アルカリ金属以外の成分を１種類または複数種類含んでいても良いし、含んでいなくても良い。前記アルカリ金属以外の成分としては、特に限定されないが、例えば、アルカリ土類金属が挙げられ、前記アルカリ土類金属としては、例えば、カルシウム（Ｃａ）、マグネシウム（Ｍｇ）、ストロンチウム（Ｓｒ）、バリウム（Ｂａ）およびラジウム（Ｒａ）があり、この中で、ＣａおよびＭｇが好ましく、より好ましくはＣａである。また、前記アルカリ金属以外の成分としては、例えば、炭素（炭素単体または炭素化合物）を含んでいても良いし、含んでいなくても良い。好ましいのは、前記融液において、シアン（ＣＮ）を発生する炭素単体および炭素化合物である。また、炭素は、気体状の有機物であってもよい。このような炭素単体および炭素化合物としては、例えば、シアン化物、グラファイト、ダイヤモンド、フラーレン、カーボンナノチューブ、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ベンゼン等があげられる。前記炭素の含有量は、特に限定されないが、前記融液、前記III族元素および前記炭素の合計を基準として、例えば、０．０１～２０原子（ａｔ．）％の範囲、０．０５～１５原子（ａｔ．）％の範囲、０．１～１０原子（ａｔ．）％の範囲、０．１～５原子（ａｔ．）％の範囲、０．２５～７．５原子（ａｔ．）％の範囲、０．２５～５原子（ａｔ．）％の範囲、０．５～５原子（ａｔ．）％の範囲、０．５～２．５原子（ａｔ．）％の範囲、０．５～２原子（ａｔ．）％の範囲、０．５～１原子（ａｔ．）％の範囲、１～５原子（ａｔ．）％の範囲、または１～２原子（ａｔ．）％の範囲である。この中でも、０．５～５原子（ａｔ．）％の範囲、０．５～２．５原子

（ａｔ．）％の範囲、０．５～２原子（ａｔ．）％の範囲、０．５～１原子（ａｔ．）％の範囲、１～５原子（ａｔ．）％の範囲、または１～２原子（ａｔ．）％の範囲が好ましい。

[0138] III族元素に対するアルカリ金属の添加割合は、例えば、０．１～９９．９ｍｏｌ％、好ましくは１～９９ｍｏｌ％、より好ましくは５～９８ｍｏｌ％である。また、アルカリ金属とアルカリ土類金属の混合フラックスを使用する場合のモル比は、例えば、アルカリ金属：アルカリ土類金属＝９９．９９～０．０１：０．０１～９９．９９、好ましくは９９．９～０．０５：０．１～９９．９５、より好ましくは９９．５～１：０．５～９９である。前記融液の純度は、高いことが好ましい。例えば、Ｎａの純度は、９９．９５％以上の純度であることが好ましい。高純度のフラックス成分（例えば、Ｎａ）は、高純度の市販品を用いてもよいし、市販品を購入後、蒸留等の方法により純度を上げたものを使用してもよい。

[0139] III族元素と窒素含有ガスとの反応温度および圧力も、前記の数値に限定されず、適宜設定して良い。適切な反応温度および圧力は、融液（フラックス）の成分、雰囲気ガス成分およびその圧力によって変化するが、例えば、温度１００～１５００℃、圧力１００Ｐａ～２０ＭＰａであり、好ましくは、温度３００～１２００℃、圧力０．０１ＭＰａ～２０ＭＰａであり、より好ましくは、温度５００～１１００℃、圧力０．１ＭＰａ～１０ＭＰａであり、さらに好ましくは、温度７００～１１００℃、圧力０．１ＭＰａ～１０ＭＰａである。また、反応時間、すなわち結晶の成長（育成）時間は、特に限定されず、結晶が適切な大きさに成長するように適宜設定すれば良いが、例えば１～１０００ｈｒ、好ましくは５～６００ｈｒ、より好ましくは１０～４００ｈｒである。

[0140] 前記第１のIII族窒化物結晶製造工程において、場合によっては、前記フラックスによって、窒素濃度が上昇するまでに、前記種結晶が溶解するおそれがある。これを防止するために、少なくとも反応初期において、窒化物を前記フラックス中に存在させておいても良い。前記窒化物としては、例えば、

Ca_3N_2、Li_3N、NaN_3、BN、Si_3N_4、InN等があり、これらは単独で使用してもよく、２種類以上で併用してもよい。また、前記窒化物の前記フラックスにおける割合は、例えば、０．０００１ｍｏｌ％～９９ｍｏｌ％であり、好ましくは、０．００１ｍｏｌ％～５０ｍｏｌ％であり、より好ましくは０．００５ｍｏｌ％～１０ｍｏｌ％である。

[0141] 前記第１のIII族窒化物結晶製造工程において、前記混合フラックス中に、不純物を存在させることも可能である。このようにすれば、不純物含有のＧａＮ結晶を製造できる。前記不純物は、例えば、珪素（Ｓｉ）、アルミナ（Al_2O_3）、インジウム（Ｉｎ）、アルミニウム（Ａｌ）、窒化インジウム（ＩｎＮ）、酸化珪素（SiO_2）、酸化インジウム（In_2O_3）、亜鉛（Ｚｎ）、マグネシウム（Ｍｇ）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）等がある。

[0142] 前記第１のIII族窒化物結晶製造工程において、前記融液を撹拌する撹拌工程をさらに含んでもよい。前記撹拌工程を行う段階は、特に制限されないが、例えば、前記結晶成長工程の前、前記結晶成長工程と同時、および前記結晶成長工程の後における少なくとも一つにおいて行ってもよい。より具体的には、例えば、前記結晶成長工程の前に行っても、前記結晶成長工程と同時に行っても、その両方で行ってもよい。

[0143] 前記第１のIII族窒化物結晶製造工程に用いる装置は、特に限定されないが、一般的な液相成長法に用いる装置（ＬＰＥ装置）と同様でも良く、具体的には、例えば、特許文献３（特許第４５８８３４０号公報）に記載のＬＰＥ装置等であっても良い。以下、図１９～２１を用いて、そのようなＬＰＥ装置について説明する。なお、これらの装置は、本発明のIII族窒化物結晶製造装置における前記「第１のIII族窒化物結晶製造手段」に該当するということができる。

[0144] 図１９（ａ）および（ｂ）の模式図に、ＬＰＥ装置の構成の一例を示す。図１９（ａ）のＬＰＥ装置は、原料ガスである窒素ガス、またはアンモニアガス（NH_3ガス）と窒素ガスとの混合ガスを供給するための原料ガスタンク

３６１と、育成雰囲気の圧力を調整するための圧力調整器３６２と、リーク用バルブ３６３と、結晶育成を行うためのステンレス容器３６４と、電気炉３６５とを備える。図１９（ｂ）は、ステンレス容器３６４を拡大したものであって、ステンレス容器３６４の内部には、坩堝３６６がセットされている。坩堝３６６は、ボロンナイトライド（ＢＮ）、アルミナ（Al_2O_3）、イットリウム・アルミニウム・ガーネット（ＹＡＧ、Yttrium Aluminum Garnet）等からなる。坩堝３６６は、温度を６００℃～１０００℃に制御できる。原料ガスタンク３６１から供給された雰囲気圧力（１００ａｔｍ（１００×１．０１３×10^5Ｐａ）～１５０ａｔｍ（１５０×１．０１３×10^5Ｐａ））は、圧力調整器３６２によって１００ａｔｍ（１００×１．０１３×10^5Ｐａ）以下の範囲に制御できる。

[0145] 図２０に、大型のＬＰＥ装置（電気炉）の一例を示す。図示のとおり、このＬＰＥ装置３８０は、ステンレス製の育成炉３８１と原料ガスタンク３８０３とを備え、育成炉３８１と原料ガスタンク３８０３とは管３８９で連結されている。管３８９において、育成炉３８１と原料ガスタンク３８０３との間には、圧力調節器３８０４および流量調節器３８８が取り付けられている。育成炉３８１は、加熱用のヒータ３８２および熱電対３８３が配置され、５０ａｔｍ（５０×１．０１３×10^5Ｐａ）の気圧に耐えられるようになっている。さらに育成炉３８１内には、坩堝固定台３８４がある。坩堝固定台３８４内に窒化ホウ素（ＢＮ）からなる坩堝３８５を固定し、坩堝３８５内に融液３８６および種結晶３８７を配置する。この状態で、原料ガスタンク３８０３から、管３８９を通じて、原料ガスである窒素ガス、またはアンモニアガス（NH_3ガス）と窒素ガスとの混合ガスを、図中の矢印（雰囲気ガス供給方向）３８００方向に供給して反応（結晶成長）を行う。前記原料ガス（雰囲気ガス）は、ガス精製部（図示せず）によって不純物が除去されたのちに、育成炉３８１内に送られる。また、前記原料ガスの圧力（雰囲気圧力）は、圧力調整器３８０４および流量調整器３８８によって調整される。

[0146] 図２１に、揺動型ＬＰＥ装置の一例を示す。図示のとおり、この揺動型Ｌ

ＰＥ装置３８０は、育成炉３８１内部において、回転軸３８０２を中心に図中の矢印（回転方向）３８０１の方向に坩堝固定台３８４を回転させる機構を有する。それ以外は、同図の装置は、図２０の装置と同じである。図２１の装置では、坩堝固定台３８４が回転することにより、坩堝３８５内の融液３８６が左右に移動し、これにより、種結晶上の成長方向が一定方向に制御される。本例では、融液３８６の揺動方向が、種結晶（ＧａＮ種結晶基板）３８７上のストライプ状のマスク膜に対して平行方向になるように、ＧａＮ種結晶基板３８７が固定されることが望ましい。なお、図２１のＬＥＰ装置は、前記坩堝固定台３８４を回転させる機構を用いずに（すなわち、融液３８６を揺動させずに）図２０と同様に用いても良い。

[0147] ＜１－１－７．第３の液相成長法（さらに大サイズなIII族窒化物結晶の製造方法等）＞

本発明の前記第１のIII族窒化物結晶製造工程における前記第１の液相成長法において、前記III族窒化物結晶層および前記マスクから構成されたユニットを複数用いるか、または、本発明の前記第２の液相成長法において、前記基板および前記III族窒化物結晶から構成されたユニットを複数用いても良い。より具体的には、前記種結晶選択工程、前記接触工程および前記結晶成長工程において、前記ユニットを複数、近接させて並列に配置し、前記結晶成長工程において、前記III族窒化物結晶の成長により、互いに隣接する前記各ユニットから成長した前記III族窒化物結晶どうしを結合させれば良い。以下、この製造方法を、本発明の第３の液相成長法という。

[0148] 図９（ａ）を用いて説明したとおり、基板と結晶との熱膨張係数が相違する場合等に、前記結晶の製造中または使用中に、基板の反りにより、結晶の反り、歪み、割れ等が生じるおそれがある。しかし、例えば、図９（ｂ）に示すように、サファイア基板１００２が複数に分かれていれば、サファイア基板１００２の反りによるＧａＮ結晶１００３の反り、歪み、割れ等を防止または軽減できると考えられる。本発明の第３の液相成長法によれば、例えば、このように、製造されるIII族窒化物結晶の反り、歪み、割れ等を防止ま

たは軽減する効果を得ることが可能である。ただし、あえて本発明の第３の液相成長法を用いず（すなわち、複数のユニットを用いずに）、基板（またはマスク）とIII族窒化物結晶との熱膨張係数の相違等を逆に利用し、意図的に前記基板または前記マスクを反らせて、III族窒化物結晶を分割する（割る）こともできる。

[0149] 図８の平面図に、本発明の第３の液相成長法に用いるユニットの一例を模式的に示す。同図は、本発明の第１の液相成長法において、基板１２およびIII族窒化物結晶（種結晶）１３から構成されたユニットを複数、近接させて並列に配置した状態を表す。また、本発明の第１の液相成長法に代えて本発明の第２の液相成長法を用いても良い。その場合は、例えば、図８の基板１２をIII族窒化物結晶層５１に代え、その上に、後述する図９（ｄ）のように貫通孔を有するマスクが配置され、図８の種結晶１３の位置に貫通孔（種結晶）５２ａが存在する配置でも良い。同図では、１つの基板（ユニット）上に配置した種結晶の数は２つであるが、これに限定されず、１つでも良いし、３つ以上の任意の数でも良い。また、各基板の大きさも特に限定されず、III族窒化物結晶の製造効率、および、製造される結晶の反り、歪み、割れ等の防止または軽減効果等を考慮して適宜設定すれば良い。なお、図９（ｃ）および（ｄ）の断面図に、本発明の第３の液相成長法によりIII族窒化物結晶を製造した例を、模式的に示す。図９（ｃ）は、本発明の第１の液相成長法を用いた例である。同図は、基板１２およびIII族窒化物結晶（種結晶）１３から構成されたユニットを複数、近接させて並列に配置し、互いに隣接する前記各ユニットから成長したIII族窒化物結晶１３どうしを結合させたこと以外は、図３（ｇ）と同様である。図９（ｄ）は、本発明の第２の液相成長法を用いた例である。同図は、III族窒化物結晶層５１およびマスク５２から構成されたユニットを複数、近接させて並列に配置し、互いに隣接する前記各ユニットから成長したIII族窒化物結晶５３どうしを結合させたこと以外は、図７（ｆ）と同様である。これにより、製造される結晶の反り、歪み、割れ等を防止または軽減することが可能である。なお、図９（ｄ）において、III

族窒化物結晶層５１およびマスク５２の分割ユニットサイズを適宜変更したり、III族窒化物結晶層５１とマスク５２の分割位置をずらして重ねるなどの変更を加えたりしても良い。または、図９（ｄ）では、マスク５２は、各ユニット毎に分割されているが、連結されて一体となっていても良い。また、互いに隣接する各ユニット間において、隣接する種結晶どうしが、前記条件（Ｍ）を満たすことが好ましく、さらに、前記条件（Ａ）または前記条件（Ｃ）を満たすことが好ましい。

[0150] 前述のとおり、本発明の前記第１のIII族窒化物結晶製造工程によれば、大サイズで、かつ欠陥が少なく高品質なIII族窒化物結晶を、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程の種結晶として製造可能である。前記第１のIII族窒化物結晶製造工程において、第３の液相成長法によれば、例えば、さらに大サイズで、かつ欠陥が少なく高品質なIII族窒化物結晶を種結晶として製造することもできる。図１０の斜視図に、その一例を、模式的に示す。同図は、本発明の第２の液相成長法を、本発明の第３の液相成長法に用いた例である。まず、図１０（ａ）に示すとおり、III族窒化物結晶層５１およびその上に配置されたマスク５２から形成されたユニットを複数、近接させて並列に配置する。マスク５２には、複数の貫通孔５２ａが形成されている。III族窒化物結晶層５１、マスク５２および貫通孔５２ａについては、例えば、前記「１－１－２．種結晶の配置関係、形状、大きさ等」および「１－１－５．第２の液相成長法」で説明したとおりである。このとき、各ユニット内のみならず、互いに隣接するユニット間で隣接する種結晶（貫通孔５２ａ）どうしにおいても、前記条件（Ｍ）、すなわち、互いに隣接する前記種結晶から成長した結晶のｍ面どうしがほぼ重なり合わない条件を満たすようにする。好ましくは、さらに、互いに隣接する種結晶どうしが、前記条件（Ａ）または前記条件（Ｃ）を満たすようにする。すなわち、図１０（ａ）は、前記種結晶選択工程の一部を表している。

[0151] また、図１０（ａ）に示す通り、この例においては、III族窒化物結晶層５１は、別の基板５０の上に形成され、III族窒化物結晶層５１およびマスク５

２とともに前記ユニットを形成している。別の基板５０の材質は、特に限定されないが、例えば、本発明の第２の液相成長法における前記基板と同様であり、コストおよび簡便性の観点から、サファイア等が特に好ましい。

[0152] 図１０（ａ）の状態から、前記接触工程および前記結晶成長工程を行い、III族窒化物結晶５３を成長（育成）させる。これにより、図示の各ユニット内および各ユニット間で、成長した結晶が結合し、図１０（ｂ）に示すとおり、１つの大きなIII族窒化物結晶５３を製造することができる。

[0153] 近年の技術の進歩により、大サイズの半導体結晶が製造可能になり、これにより、半導体装置の設計の幅が広がっている。例えば、シリコン半導体基板等においては、直径６インチ（約１５ｃｍ）、８インチ（約２０ｃｍ）等の大サイズの結晶が実用化されている。しかし、ＧａＮ等のIII族窒化物結晶においては、そのような大サイズの結晶の製造は不可能であった。前述のとおり、従来のIII族窒化物結晶の製造方法によれば、基板（図９では、サファイア基板１００２）と結晶（図９では、ＧａＮ結晶１００３）との熱膨張係数の相違等により、前記結晶の製造中または使用中に、結晶の反り、歪み、割れ等が生じるおそれがある。大サイズの基板を用いて大サイズのIII族窒化物結晶を製造すれば、この問題がさらに顕著となる。例えば、結晶が割れやすくなることに加え、種結晶から成長させた結晶に受け継がれる結晶欠陥が、前記結晶の反り、歪み等により、いっそう大きくなると考えられる。ＧａＮ等のIII族窒化物結晶は、これまで、２インチ基板（直径約５ｃｍ）を主流に製造されており、これよりも大きいIII族窒化物結晶基板は、量産化されていなかった。

[0154] しかし、本発明の第３の液相成長法では、例えば図１０に示すように、前記ユニットを複数並列に配置することで、基板の反りによる結晶の反り、歪み、割れ等の問題を軽減しながら、大サイズの結晶を製造することができる。また、本発明の第１の液相成長法と組み合わせることで、さらに前記問題を軽減できると考えられる。

[0155] なお、図１０は、本発明の第２の液相成長法を用いた例であるが、本発明

の第２の液相成長法のユニットに代えて、本発明の第１の液相成長法の前記ユニットを用いる以外は同じように行うこともできる。また、各ユニットは、図１０では、縦横２×２＝４個のユニットを並べているが、並べる個数は、これに限定されず任意であり、例えば、縦横１×２＝２個、縦横１×３＝３個、縦横３×３＝９個等であっても良い。

[0156] また、本発明の第３の液相成長法において、互いに隣接する各ユニット間の一部がつながっていても良い。特に、本発明の第３の液相成長法において、前記マスクは、互いに隣接する各ユニット間でつながっている方が、互いに隣接する種結晶間の前記条件（Ｍ）を満たすように（より好ましくは、さらに、互いに隣接する種結晶どうしが、前記条件（Ａ）または前記条件（Ｃ）を満たすように）設定しやすく好ましい。例えば、図１０（ａ）では、マスク５２として、各ユニット毎に１枚のマスクを用いているが、図１０（ｃ）のように、これらがつながって、全体で１枚の大きなマスクを形成していても良い。

[0157] 前記第１のIII族窒化物結晶製造工程により製造されるIII族窒化物結晶のサイズは、特に限定されないが、長径が１５ｃｍ（約６インチ）以上であることが好ましく、２０ｃｍ（約８インチ）以上であることがより好ましく、２５ｃｍ（約１０インチ）以上であることが特に好ましい。また、前記III族窒化物結晶の高さも特に限定されないが、例えば、１ｃｍ以上であっても良く、好ましくは５ｃｍ以上、より好ましくは１０ｃｍ以上である。このような大サイズのIII族窒化物結晶は、本発明の第３の液相成長法を用いずに製造しても良いが、本発明の第３の液相成長法により製造することが好ましい。特に、径（横方向サイズ）が大きいIII族窒化物結晶は、本発明の第３の液相成長法により製造することが好ましい。ただし、前記第１のIII族窒化物結晶製造工程は、このような大サイズのIII族窒化物結晶の製造に限定されず、例えば、従来と同サイズのIII族窒化物結晶をさらに高品質に製造するために用いることも可能である。

[0158] ＜１－１－８．不純物元素調整液相成長法＞

前述のとおり、本発明の製造方法における前記第１のIII族窒化物結晶製造工程が、前記不純物元素調整液相成長法により前記第１のIII族窒化物結晶を製造する工程であっても良い。前記不純物元素調整液相成長法は、前述のとおり、少なくともアルカリ金属とIII族元素とを含む融液中において、III族窒化物結晶を製造する方法であって、前記融液中における、前記アルカリ金属およびIII族元素以外の不純物元素の含有量を調整する調整工程と、前記III族元素と窒素とが反応する反応工程と、を含むことを特徴とする、III族窒化物結晶の製造方法である。

[0159] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（気相成長法）においては、前述のとおり、酸化剤またはIII族元素酸化物等を用いる場合がある。このため、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（気相成長法）において成長した前記第２のIII族窒化物結晶に、酸素等の不純物が混入する場合がある。この不純物の混入自体は、前記不純物の濃度が適切な範囲であれば前記第２のIII族窒化物結晶の品質に悪影響を与えない。しかしながら、酸素等の不純物元素がIII族窒化物結晶に不純物として混入すると、前記III族窒化物結晶の結晶格子の大きさがわずかに変化し、例えば酸素の場合には結晶格子が大きくなる。このため、前記第１のIII族窒化物結晶よりも、その上に直接積層した前記第２のIII族窒化物結晶の方が、結晶格子が大きくなり、前記第２のIII族窒化物結晶に歪みが生じる恐れがある。この歪みは、例えば、前記第２のIII族窒化物結晶の反り、クラック、転移欠陥等につながる恐れがある。

[0160] そこで、前記第１のIII族窒化物結晶製造工程において、前記アルカリ金属とIII族元素以外の不純物元素の含有量を調整することにより、前記第１のIII族窒化物結晶の結晶格子の大きさを調整することができる。これにより、前記第１のIII族窒化物結晶と前記第２のIII族窒化物結晶の結晶格子の大きさを揃え、前記第２のIII族窒化物結晶の歪みを抑制または防止することができる。前記調整工程における前記不純物元素は、前述のとおり、酸素、シリコン、ゲルマニウム、およびマグネシウムからなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましい。また、前述のとおり、前記第２のIII族窒化物

結晶には酸素が含まれることが多いため、前記第１及び第２の製造工程で添加する不純物元素を統一することで品質のよいIII族窒化物結晶を製造できるため、前記不純物元素は酸素が特に好ましい。

[0161] 前記第１のIII族窒化物結晶製造工程は、前述のとおり、前記アルカリ金属融液中における、前記アルカリ金属およびIII族元素以外の不純物元素の含有量を調整する調整工程と、前記III族元素と窒素とが反応する反応工程と、を含んでいても良い。前記調整工程において、前記アルカリ金属およびIII族元素以外の不純物元素の含有量を調整する方法は、特に限定されない。例えば、前記不純物元素が酸素である場合、前記酸素の含有量を調整する方法としては、O_2ガスを前記アルカリ金属融液中に吹き込む方法、III族酸化物のガス（例えばＧａＯ）を前記アルカリ金属融液中に吹き込む方法、III族酸化物の固体（例えばGa_2O_3）を前記融液中に溶解させる方法等が挙げられる。また、例えば、前記反応工程と同時に前記調整工程を行っても良い。具体的には、例えば、前記アルカリ融液中にO_2ガスまたはIII族酸化物のガスを吹き込みながら前記反応工程を行っても良い。また、前記O_2ガスまたはIII族酸化物のガスは、例えば、N_2ガス中に混合しても良いし、N_2ガスとは別のラインで導入しても良い。前記調整工程における前記不純物元素の含有量は、前記第１のIII族窒化物結晶における結晶格子の大きさ等を考慮して適宜調整できる。具体的には、製造される前記第１のIII族窒化物結晶（例えばＧａＮ）中における前記不純物元素（例えば酸素）の濃度が、例えば、$１\times１０^{17}ｃｍ^{-3}$を超え、$１\times１０^{20}ｃｍ^{-3}$未満となるように、前記調整工程における前記不純物元素の含有量を調整することができる。または、製造されるIII族窒化物結晶（例えばＧａＮ）の格子定数（結晶格子の大きさを表す指標）が、例えばa軸方向の格子定数が０．３１８５ｎｍ～０．３１９３ｎｍとなるように、前記調整工程における前記不純物元素の含有量を調整することができる。

[0162] また、前述のとおり、前記不純物元素調整液相成長法において、前記反応工程におけるIII族窒化物結晶の成長方向は、例えば、前記反応工程の前半は

ｃ軸に対し傾斜した方向であり、前記反応工程の後半はほぼｃ軸方向であっても良い。具体的には、例えば、前記反応工程の前半は［１０－１１］方向に成長させ、前記反応工程の後半はｃ軸すなわち［０００１］方向に成長させることができる。また、前記反応工程におけるIII族窒化物結晶の成長方向を制御するためには、例えば、前述のとおり、前記反応工程を加圧条件下で行い、前記反応工程前半の加圧圧力が、前記反応工程後半の加圧圧力より小さくなるようにしても良い。具体的には、前記加圧圧力は、例えば、前記反応工程の前半は３．０～３．５ＭＰａ、前記反応工程の後半は３．５～４．０ＭＰａとすることができる。また、前述のとおり、前記反応工程において、前記反応工程の反応温度が、前記反応工程の反応温度より高くなるようにしても良い。具体的には、前記反応温度は、例えば、前記反応工程の前半は８７０～９００℃、前記反応工程の後半は８５０～８７０℃とすることができる。なお、前記反応工程の「前半」および「後半」の範囲は、前述のとおり、特に限定されないが、例えば、結晶成長が開始してから１０時間より前を「前半」、１０時間より後を「後半」とする。図３６のグラフに、反応工程の加圧条件による結晶成長方向の依存性のデータの一例を示す。同図において、横軸の「N_2　ｐｒｅｓｓｕｒｅ［ＭＰａ］」は、前記反応工程におけるN_2ガスの分圧［ＭＰａ］を表す。縦軸の「Ｔｏｐ　ｓｕｒｆａｃｅ／Ｂｏｔｔｏｍ　ｓｕｒｆａｃｅ　ｒａｔｉｏ」は、成長したIII族窒化物結晶の上面の面積を底面の面積で割った数値を示す。同図より、加圧が小さい場合はｃ軸に対し傾斜した面の割合が大きくなり、加圧が大きい場合にはｃ面の割合が大きくなることが分かる。また、前記反応工程における結晶成長面は、例えば、ｃ面とほぼ平行な方向であっても良いし、ｃ面に対し傾斜した方向であっても良い。

[0163] 図２９の断面図に、III族窒化物結晶の結晶成長方向が、ほぼｃ方向であり、かつ、結晶成長面が、ｃ面とほぼ平行な方向である場合の例を模式的に示す。図示のとおり、III族窒化物結晶５００１の結晶成長方向は、ほぼｃ方向である。また、結晶成長面５００１ａは、ｃ面とほぼ平行である。なお、本

発明において「ｃ方向」は、III族窒化物結晶のｃ軸（ｃ面に対して垂直な軸）に平行な方向を言う。また、本発明において、前記III族元素窒化物結晶の成長方向が「ほぼｃ方向」、すなわちｃ方向と「ほぼ一致する」状態とは、特に限定されないが、前記結晶成長方向とｃ方向とのなす角が、例えば１０度以下、好ましくは５度以下、より好ましくは３度以下、さらに好ましくは１度以下の状態をいい、理想的には、前記結晶成長方向とｃ方向とのなす角が０度（すなわち、前記結晶成長方向とｃ方向とが完全に一致する）である。また、本発明において、前記III族元素窒化物種結晶の前記結晶成長面は、例えば、ｃ面と完全に一致する面でも良く、ｃ面とほぼ平行な面であっても良い。このような結晶成長面であれば、前記III族元素窒化物結晶を、ｃ方向（ｃ面とほぼ垂直な方向）に成長させやすい。本発明において、前記結晶成長面がｃ面と「ほぼ平行」である状態とは、特に限定されないが、前記結晶成長面とｃ面とのなす角が、例えば１０度以下、好ましくは５度以下、より好ましくは３度以下、さらに好ましくは１度以下の状態をいい、理想的には、前記結晶成長面とｃ面とのなす角が０度（すなわち、前記結晶成長面とｃ面とが完全に一致する）である。

[0164] また、図３０の断面図に、III族窒化物結晶の結晶成長方向が、ほぼｃ方向であり、かつ、結晶成長面が、ｃ面に対し傾斜した方向である場合の例を模式的に示す。図示のとおり、III族窒化物結晶５００１の結晶成長方向は、ほぼｃ方向である。また、結晶成長面５００１ａは、凹凸を有しており、ｃ面に対し大きく傾斜した面を有する。前記反応工程における結晶成長面が、ｃ面に対し傾斜している場合、その傾斜角度は、特に限定されないが、例えば（１０－１１）面が現れている場合には６０～６４度である。

[0165] また、図３７の断面図に、前記反応工程の前半と後半で結晶成長方向を制御する場合の例を模式的に示す。同図においては、図示のとおり、基板（例えばサファイア基板）６００１上に複数のIII族窒化物種結晶６００２が配置されており、III族窒化物種結晶６００２上に、III族窒化物結晶６００３～６００５が、この順序で成長している。図示のとおり、III族窒化物結晶の結

晶成長方向は、反応工程の前半は［１０－１１］方向などｃ軸に対し傾斜した方向（６００３の領域）が支配的であり、これにより隣接するIII族窒化物種結晶６００２上に成長させた結晶を安定して結合させることができる。また、反応工程の後半はほぼｃ軸方向に成長（６００５の領域）させることにより、表面が平坦な結晶を成長させることができる。これにより、後の研磨工程が簡略化でき、また表面凹凸によるクラックの発生も抑制することができる。

[0166] 前記反応工程におけるIII族窒化物結晶の成長方向が、ｃ軸に対し傾斜した方向の場合と、ほぼｃ軸方向の場合とでは、前記アルカリ金属とIII族元素以外の不純物元素（例えば酸素）の、III族窒化物結晶への取り込まれやすさが異なる。すなわち、前記反応工程におけるIII族窒化物結晶の成長方向が、ｃ軸に対し傾斜している場合の方が、前記不純物元素が前記III族窒化物結晶に取り込まれやすい。これを考慮して、前記結晶成長方向が、ｃ軸とほぼ平行な場合と、ｃ軸に対し傾斜している場合とで、前記調整工程における前記不純物元素の濃度を異ならせることができる。

[0167] 本発明の製造方法における前記第１のIII族窒化物結晶製造工程は、前述のとおり、複数の種結晶から生成し成長した複数のIII族窒化物結晶を結合させて前記第１のIII族窒化物結晶とする。このような方法であると、結晶成長面において、ｃ面に対し傾斜している面の面積比が大きくなるため、前記アルカリ金属およびIII族元素以外の不純物元素（例えば酸素）を取り込みやすい利点がある。

[0168] また、前述のとおり、前記不純物元素調整液相成長法は、前記反応工程において、サファイア基板等の基板上でIII族窒化物結晶を成長させても良い。

[0169] サファイアの結晶は、III族窒化物結晶（例えばＧａＮ）よりも格子定数が小さい。したがって、III族窒化物結晶中に前記不純物元素を含有させて格子定数を大きくすると、サファイア基板との格子定数（結晶格子の大きさ）の差がさらに大きくなる。このため、前記III族窒化物結晶とサファイア基板との界面付近では、前記III族窒化物結晶の歪みがさらに大きくなる。しかし、

これにより、前記III族窒化物結晶に無理な力を加えなくても、サファイア基板から外れやすくなる。このため、前記III族窒化物結晶の製造効率が向上するとともに、高品質で不良が発生しにくくなる。なお、サファイア基板に代えて、III族窒化物結晶よりも格子定数が小さい他の基板を用いた場合も同様である。

[0170] 前記不純物元素調整液相成長法は、前述のとおり、前記第１のIII族窒化物製造工程（液相成長法）および前記第２のIII族窒化物製造工程（気相成長法）を含む本発明の製造方法において、前記第１のIII族窒化物製造工程として用いても良い。しかし、これに代えて、前記不純物元素調整液相成長法は、単に液相成長法を単独で（すなわち、気相成長法と組み合わせずに）用いてIII族窒化物結晶を製造する方法に用いても良い。この場合、前記不純物元素調整液相成長法は、前記第１のIII族窒化物製造工程と同様に、複数の種結晶から生成し成長した複数のIII族窒化物結晶を結合させても良い。しかし、前記不純物元素調整液相成長法は、これに限定されず、複数でなく１つのみの種結晶を用いても良い。または、前記第１のIII族窒化物製造工程（液相成長法）に代えて、１つのみの種結晶を用いた前記不純物元素調整液相成長法を、前記第２のIII族窒化物製造工程（気相成長法）と組み合わせて用いても良い。

[0171] さらに、前記不純物元素調整液相成長法は、前記アルカリ金属とIII族元素以外の不純物元素の添加により、III族窒化物結晶のキャリア濃度および抵抗率を制御することができる。したがって、前記不純物元素調整液相成長法は、前記アルカリ金属とIII族元素以外の不純物元素を添加することにより、III族窒化物結晶の結晶格子（格子定数）を制御するとともに、キャリア濃度および抵抗率を制御することができる。 なお、不純物元素調整液相成長法は図３３の液相成長法によるIII族窒化物結晶製造手段４００２を用いて実施されてもよい。この場合、液相成長法によるIII族窒化物結晶製造手段４００２に、前記アルカリ金属融液中における、前記アルカリ金属とIII族元素以外の不純物元素の含有量を調整する調整手段を含めるとよい。この調整手段には

、例えば、前記不純物元素が酸素の場合、O_2ガス、III族酸化物のガス（例えばＧａＯ）の少なくとも一方を前記アルカリ金属融液中に吹き込むためのガス管、もしくはIII族酸化物の固体（例えばGa_2O_3）を前記融液中に溶解させるための供給アーム等が挙げられる。また、不純物元素調整液相成長法をIII族窒化物結晶製造手段４００２を用いて実施した後に、気相成長法によるIII族窒化物結晶製造手段４００３を用いてIII族窒化物結晶を製造する製造装置を構築してもよい。

[0172] ＜１－１－９．第１のIII族窒化物結晶加熱工程＞

本発明の製造方法は、前述のとおり、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程に先立ち、前記第１のIII族窒化物結晶を加熱処理する、第１のIII族窒化物結晶加熱工程を含んでいても良い。この第１のIII族窒化物結晶加熱工程は、行っても行わなくても良いが、前述のとおり、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程においてアルカリ金属の残留（インクルージョン）による不良を防止するために、行うことが好ましい。

[0173] 前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程において、加熱に用いる装置は、特に限定されず、一般的なオーブン等を用いることができる。前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程における加熱温度は、特に限定されないが、例えば７００～１６００℃、好ましくは８００～１５００℃、より好ましくは８５０～１４５０℃、さらに好ましくは９００～１４００℃である。前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程における加熱時間は、特に限定されないが、例えば０．１～３０ｈｒ、好ましくは０．１５～１０ｈｒ、より好ましくは０．２～５ｈｒ、さらに好ましくは０．２５～１ｈｒである。また、前述のとおり、前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程における加熱温度は、前記第１のIII族窒化物結晶製造工程における結晶成長温度以上、かつ、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程における結晶成長温度以下であることが好ましい。

[0174] ＜１－２．第２のIII族窒化物結晶製造工程（気相成長法）＞

つぎに、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（気相成長法）について説明する。

[0175] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程は、前述のとおり、前記第１のIII族窒化物結晶上に、気相成長法により、III族元素金属またはIII族元素化合物と窒素含有ガスとを反応させて前記第２のIII族窒化物結晶を製造する。これ以外は、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程は、特に限定されないが、前述のとおり、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）または前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｂ）であることが好ましい。前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）は、前述のとおり、III族元素金属と、酸化剤と、窒素含有ガスとを反応させて、前記第２のIII族窒化物結晶を製造する工程である。前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｂ）は、前述のとおり、III族元素酸化物と還元性ガスとを反応させて、前記III族元素酸化物の還元物ガスを生成させる還元物ガス生成工程と、前記還元物ガスと窒素含有ガスとを反応させて、前記第２のIII族窒化物結晶を生成する結晶生成工程とを有する工程である。これら以外は、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）および（Ｂ）は、特に限定されず、例えば、一般的な気相成長法と同様でも良い。以下、その例について説明する。

[0176] ＜１－２－１．気相成長法による前記第２のIII族窒化物結晶の製造装置＞

図２３に、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）に用いる製造装置（気相成長法による前記第２のIII族窒化物結晶の製造装置）の構成の一例を示す。同図において、わかりやすくするために、各構成部材の大きさ、比率等は実際とは異なっている。図示のとおり、本例の製造装置１００は、第１の容器１０１内部に、第２の容器１０２と基板支持部１０３とが配置されている。前記第２の容器１０２は、同図において、前記第１の容器１０１の左側面に固定されている。前記基板支持部１０３は、前記第１の容器１０１の下面に固定されている。前記第２の容器１０２は、下面にIII族元素金属載置部１０４を有する。前記第２の容器１０２は、同図において、左側面に酸化性ガス導入管１０５を備え、右側面にIII族元素金属酸化生成物ガス導出管１０６を備える。酸化性ガス導入管１０５により、第２の容器１０２内に酸化性ガスを連続的に導入（供給）可能である。前記第１の容器１０１は、同図に

おいて、左側面に窒素含有ガス導入管１０７ａおよび１０７ｂを備え、右側面に排気管１０８を備える。窒素含有ガス導入管１０７ａおよび１０７ｂにより、第１の容器１０１内に窒素含有ガスを連続的に導入（供給）可能である。さらに、前記第１の容器１０１の外部には、第１の加熱手段１０９ａおよび１０９ｂ並びに第２の加熱手段２００ａおよび２００ｂが配置されている。ただし、本発明の製造方法に用いる製造装置は、この例に限定されない。例えば、この例では、前記第１の容器１０１内部に、前記第２の容器１０２が１つだけ配置されているが、前記第１の容器１０１内部に、前記第２の容器１０２が複数個配置されていてもよい。また、この例では、前記酸化性ガス導入管１０５は、一つであるが、前記酸化性ガス導入管１０５は、複数であってもよい。なお、図２３の製造装置１００は、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）に用いる装置として説明しているが、後述するように、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｂ）にも用いることができる。

[0177] 前記第１の容器の形状は、特に限定されない。前記第１の容器の形状としては、例えば、円柱状、四角柱状、三角柱状、これらを組合せた形状等があげられる。前記第１の容器を形成する材質としては、例えば、石英、アルミナ、チタン酸アルミニウム、ムライト、タングステン、モリブデン等があげられる。前記第１の容器は、自作してもよいし、市販品を購入してもよい。前記第１の容器の市販品としては、例えば、（株）フェニックス・テクノ製の商品名「石英反応管」等があげられる。

[0178] 前記第２の容器の形状は、特に限定されない。前記第２の容器の形状としては、例えば、前記第１の容器の形状と同様とすることができる。前記第２の容器を形成する材質としては、例えば、石英、タングステン、ステンレス、モリブデン、チタン酸アルミニウム、ムライト、アルミナ等があげられる。前記第２の容器は、自作してもよいし、市販品を購入してもよい。前記第２の容器の市販品としては、例えば、（株）メックテクニカ製の商品名「ＳＵＳ３１６ＢＡチューブ」等があげられる。

[0179] 前記第１の加熱手段および前記第２の加熱手段としては、従来公知の加熱

手段を用いることができる。前記加熱手段としては、例えば、セラミックヒータ、高周波加熱装置、抵抗加熱器、集光加熱器等があげられる。前記加熱手段は、１種類を単独で用いてもよいし、２種類以上を併用してもよい。前記第１の加熱手段および前記第２の加熱手段は、それぞれ、独立して制御されることが好ましい。

[0180] また、図２５に、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）に用いる製造装置の構成の、別の一例を示す。図示のとおり、この製造装置３００は、第２の容器１０２に代えて、第２の容器３０１を有すること以外は、図２３の製造装置１００と同じである。第２の容器３０１は、図示のとおり、左側面の上部に酸化性ガス導入管１０５を備え、左側面の下部にIII族元素金属導入管３０２を備え、右側面にIII族元素金属酸化生成物ガス導出管１０６を備える。酸化性ガス導入管１０５により、第２の容器３０１内に酸化性ガスを連続的に導入（供給）可能である。III族元素金属導入管３０２により、第２の容器３０１内にIII族元素金属を連続的に導入（供給）可能である。また、第２の容器３０１は、III族元素金属載置部１０４を有しない代わりに、第２の容器３０１自体の深さ（上下の幅）が大きく、第２の容器３０１下部にIII族元素金属を溜めることができる。なお、図２５の製造装置において、第１の容器１０１および第２の容器３０１は、「反応容器」ということができる。III族元素金属導入管３０２は、「III族元素金属供給手段」に該当する。酸化性ガス導入管１０５は、「酸化剤供給手段」ということができる。窒素含有ガス導入管１０７ａおよび１０７ｂは、「窒素含有ガス供給手段」ということができる。本発明において、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程に用いる製造装置（気相成長法による前記第２のIII族窒化物結晶の製造装置）は、例えば図２５の装置のように、前記III族元素金属供給手段により、前記反応容器内に前記III族元素金属を連続的に供給可能であり、前記酸化剤供給手段により、前記反応容器内に前記酸化剤を連続的に供給可能であり、前記窒素含有ガス供給手段により、前記反応容器内に前記窒素含有ガスを連続的に供給可能であり、前記反応容器内で、前記III族元素金属と、前記酸化剤と、前記

窒素含有ガスとを反応させて、前記III族窒化物結晶を製造するIII族窒化物結晶製造装置であってもよい。

[0181] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）に用いる製造装置（例えば、図２３または２５の装置）は、本発明のIII族窒化物結晶製造装置における前記「第２のIII族窒化物結晶製造手段」に該当するということができる。また、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程に用いる製造装置は、図２３および２５の構成には限定されない。例えば、加熱手段１０９ａ、１０９ｂ、２００ａおよび２００ｂ、ならびには、基板支持部１０３は、省略することも可能であるが、反応性と操作性の観点から、これらの構成部材があることが好ましい。また、本発明の製造方法に用いる製造装置は、前述の構成部材に加えて、その他の構成部材を備えていてもよい。その他の構成部材としては、例えば、前記第１の加熱手段および前記第２の加熱手段の温度を制御する手段や、各工程で用いるガスの圧力・導入量を調整する手段等があげられる。

[0182] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）に用いる製造装置は、例えば、前述の各構成部材と、必要に応じてその他の構成部材とを従来公知の方法で組み立てることにより製造することができる。

[0183] ＜１－２－２．第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）における製造工程および反応条件等＞

つぎに、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）における各工程、反応条件、および使用する原料等について説明する。しかし、本発明はこれに限定されない。なお、以下においては、図２３の製造装置を用いて、または、これに代えて図２５の製造装置を用いて前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）を実施する形態を説明する。

[0184] まず、図２４（または図２６）に示すとおり、あらかじめ、前記第１のIII族窒化物結晶製造工程で製造した第１のIII族窒化物結晶２０２を第１のIII族窒化物結晶支持部１０３に設置しておく。第１のIII族窒化物結晶２０２は、その上に生成するIII族窒化物結晶の態様等に応じて、適宜選択することができる。第１のIII族窒化物結晶２０２は、例えば、基板上に形成されたIII

族窒化物結晶であっても良い。具体的には、例えば、図１（ｂ）のように、基板１００２の上に第１のIII族窒化物結晶１００３が形成されたような形態でも良い。前記基板の材質としては、例えば、前述のとおり、$Al_xGa_{1-x}N$（０＜ｘ≦１）、$Al_xGa_{1-x}N$（０＜ｘ≦１）の酸化物、ダイヤモンドライクカーボン、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化酸化アルミニウム、炭化珪素、酸化イットリウム、イットリウムアルミニウムガーネット（YAG）、タンタル、レニウム、およびタングステンからなる群から選択される少なくとも１つを含むことが好ましい。または、前記基板の材質としては、サファイア、III族窒化物、ガリウム・ヒ素（ＧａＡｓ）、シリコン（Ｓｉ）、炭化珪素（ＳｉＣ）、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、リン化ガリウム（ＧａＰ）、ホウ素化ジルコニア（ZrB_2）、酸化リチウムガリウム（$LiGaO_2$）、ＢＰ、MoS_2、$LaAlO_3$、ＮｂＮ、$MnFe_2O_4$、$ZnFe_2O_4$、ＺｒＮ、ＴｉＮ、$MgAl_2O_4$、$NdGaO_3$、$LiAlO_2$、$ScAlMgO_4$、$Ca_8La_2(PO_4)_6O_2$、等があげられる。これらの中でも、サファイアが、コスト等の観点から特に好ましい。

[0185] 第１のIII族窒化物結晶２０２（種結晶）の材質としては、例えば、その上に成長させる第２のIII族窒化物結晶と同じでも良いし、異なっていても良いが、同じであることが好ましい。

[0186] つぎに、図２４に示すとおり、III族元素金属１１０を、III族元素金属載置部１０４に配置する。または、図２５の製造装置を用いる場合は、図２６に示すとおり、III族元素金属４０２を、III族元素金属導入管３０２から第２の容器３０１内部に導入し、III族元素金属１１０として第２の容器３０１内部の下部に溜めておく。III族元素金属導入管３０２からは、III族元素金属４０２を、第２の容器３０１内部に連続的に導入可能である。例えば、反応によりIII族元素金属４０２が消費されて減少した分だけIII族元素金属導入管３０２から導入して補充できる。なお、前記III族元素金属は、特に限定されないが、例えば、アルミニウム（Ａｌ）、ガリウム（Ｇａ）、インジウ

ム（Ｉｎ）、タリウム（ＴＩ）等が挙げられ、１種類のみ用いても２種類以上併用しても良い。例えば、前記III族元素金属として、アルミニウム（ＡＩ）、ガリウム（Ｇａ）、およびインジウム（Ｉｎ）からなる群から選択される少なくとも一つを用いても良い。この場合、製造されるIII族窒化物結晶の組成は、$AI_sGa_tIn_{\{1-(s+t)\}}N$（ただし、０≦ｓ≦１、０≦ｔ≦１、ｓ＋ｔ≦１）で表される。また、III族元素金属１１０には、例えば、ドーパント材等を共存させて反応させても良い。前記ドーパントとしては、特に限定されないが、酸化ゲルマニウム（例えばGe_2O_3、Ge_2O等）等が挙げられる。

[0187] また、２種類以上のIII族元素金属を用いて製造される三元系以上の窒化物結晶としては、例えば、$Ga_xIn_{1-x}N$（０＜ｘ＜１）の結晶があげられる。なお、三元系以上の窒化物結晶を生成するには、少なくとも二種類の異なるIII族元素酸化物の還元物ガスを生成させることが好ましい。この場合、前記第２の容器を２個以上備えた製造装置を用いることが好ましい。

[0188] III族元素金属は、融点が比較的低いため、加熱により液体になりやすく、液体にすれば、反応容器内部（図２６では、第２の容器３０１内部）に連続的に供給することが容易である。前記III族元素金属の中で、ガリウム（Ｇａ）が特に好ましい。ガリウムから製造される窒化ガリウム（ＧａＮ）は、半導体装置の材質としてきわめて有用であるとともに、ガリウムは、融点が約３０℃と低く、室温でも液体になるため、反応容器内への連続供給が特に行いやすいためである。なお、前記III族元素金属としてガリウムのみを用いた場合、製造されるIII族窒化物結晶は、前述のとおり、窒化ガリウム（ＧａＮ）となる。

[0189] つぎに、III族元素金属１１０を、第１の加熱手段１０９ａおよび１０９ｂを用いて加熱し、第１のIII族窒化物結晶２０２を第１の加熱手段２００ａおよび２０ｂを用いて加熱する。この状態で、酸化性ガス導入管１０５より、酸化性ガス２０１ａ（または４０１ａ）を導入し、前記窒素含有ガス導入管１０７ａおよび１０７ｂより、窒素含有ガス２０３ａおよび２０３ｂを導入

する。酸化性ガス２０１ａ（または４０１ａ）は、特に限定されないが、前述のとおり、H_2Oガス、O_2ガス、CO_2ガス、およびCOガスからなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましく、H_2Oガスであることが特に好ましい。第２の容器１０２（または３０１）内に導入（供給）された酸化性ガス２０１ａ（または４０１ａ）は、III族元素金属１１０表面に接触する（酸化性ガス２０１ｂまたは４０１ｂ）。これにより、III族元素金属１１０と酸化性ガス２０１ｂ（または４０１ｂ）とを反応させてIII族元素金属酸化生成物ガス１１１ａを生成させる（III族元素金属酸化生成物ガス生成工程）。なお、前記酸化性ガスの流量は、例えば、０．０００１～５０Ｐａ・m^3／ｓの範囲であり、好ましくは、０．００１～１０Ｐａ・m^3／ｓの範囲であり、より好ましくは、０．００５～１Ｐａ・m^3／ｓの範囲である。

[0190] 本発明の製造方法では、前記III族元素金属酸化生成物ガス生成工程において、III族元素金属酸化生成物ガスの生成を促進する観点から、前記III族元素金属を、加熱状態で前記酸化性ガスと反応させることが好ましい。この場合、前記III族元素酸化物の温度は、特に制限されないが、６５０～１５００℃の範囲であることが好ましく、より好ましくは、９００～１３００℃の範囲であり、さらに好ましくは、１０００～１２００℃の範囲である。

[0191] 前記III族元素金属酸化生成物ガス生成工程において、前記III族元素金属がガリウムであり、前記酸化性ガスがH_2Oガスであり、前記III族元素金属酸化生成物ガスがGa_2Oであることが特に好ましい。この場合の反応式は、例えば、下記式（Ｉ）で表すことができるが、これには限定されない。

$$2Ga + H_2O \rightarrow Ga_2O + H_2 \qquad (I)$$

[0192] 本発明の製造方法では、前記酸化性ガスの分圧を制御する観点から、前記ＩＩＩ族元素金属酸化生成物ガス生成工程を、前記酸化性ガスと不活性ガスとの混合ガス雰囲気下で実施しても良い。前記混合ガス全量に対する前記酸化性ガスの割合と、前記不活性ガスの割合は、特に制限されないが、前記混

合ガス全量に対し、前記酸化性ガスの割合は、０．００１体積％以上１００体積％未満であり、前記不活性ガスの割合は、０体積％を超え９９．９９９体積％以下であることが好ましく、より好ましくは、前記酸化性ガスの割合は、０．０１体積％以上８０体積％以下であり、前記不活性ガスの割合は、２０体積％以上９９．９９体積％以下であり、さらに好ましくは、前記酸化性ガスの割合は、０．１体積％以上６０体積％以下であり、前記不活性ガスの割合は、４０体積％以上９９．９体積％以下である。本発明の製造方法では、前記不活性ガスとしては、例えば、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス、クリプトンガス等があげられる。これらの中でも、窒素ガスが特に好ましい。前記混合ガス雰囲気を作り出す方法としては、例えば、前記第２の容器に、酸化性ガス導入管とは別に、不活性ガス導入管（図示せず）を設けて、不活性ガスを導入する方法や、前記水素ガスと前記不活性ガスとを、所定の割合で混合したガスを予め作製し、前記酸化性ガス導入管から導入する方法等があげられる。前記不活性ガス導入管を設けて、不活性ガスを導入する場合、前記不活性ガスの流量は、前記酸化性ガスの流量等により、適宜設定することができる。前記不活性ガスの流量は、例えば、０．１～１５０Ｐａ・m^3／ｓの範囲であり、好ましくは、０．２～３０Ｐａ・m^3／ｓの範囲であり、より好ましくは、０．３～１０Ｐａ・m^3／ｓの範囲である。

[0193] 生成したIII族元素金属酸化生成物ガス１１１ａは、III族元素金属酸化生成物ガス導出管１０６を通じて、第２の容器１０２（または３０１）外部に導出される（III族元素金属酸化生成物ガス１１１ｂ）。なお、III族元素金属酸化生成物ガス１１１ｂは、図２６ではGa_2Oと図示しているが、これに限定されない。III族元素金属酸化生成物ガス１１１ｂを、III族元素金属酸化生成物ガス導出管１０６を通じて、第２の容器１０２（または３０１）の外部に導出するために、第１のキャリアガスを導入してもよい。前記第１のキャリアガスは、例えば、前記不活性ガスと同様のものを用いることができる。前記第１のキャリアガスの流量（分圧）は、前記不活性ガスの流量（分圧）と同様とすることができる。また、前記不活性ガスを導入する場合は、

前記不活性ガスを第１のキャリアガスとして用いてもよい。

[0194] III族元素金属酸化生成物ガス１１１ａ（１１１ｂ）の生成は、例えば、加圧条件下で実施しても良いが、例えば、減圧条件下で実施しても良く、加圧および減圧をしない条件下で実施しても良い。前記加圧条件下における圧力は、特に制限されないが、１．０×10^5～１．５０×10^7Ｐａの範囲であることが好ましく、より好ましくは、１．０５×10^5～５．００×10^6Ｐａの範囲であり、さらに好ましくは、１．１０×10^5～９．９０×10^5Ｐａの範囲である。加圧方法としては、例えば、前記酸化性ガス、前記第１のキャリアガス等により加圧する方法があげられる。また、前記減圧条件は、特に制限されないが、１×10^1～１×10^5Ｐａの範囲であることが好ましく、より好ましくは、１×10^2～９×10^4Ｐａの範囲であり、さらに好ましくは、５×10^3～７×10^4Ｐａの範囲である。

[0195] III族元素金属酸化生成物ガス導出管１０６を通って第２の容器１０２（または３０１）の外側に導出されたIII族元素金属酸化生成物ガス（例えばGa_2Oガス）１１１ｂは、第１の容器１０１内に導入された窒素含有ガス２０３ｃと反応して、基板２０２上に、第２のIII族窒化物（例えばＧａＮ）結晶２０４が生成される（第２のIII族窒化物結晶生成工程）。この場合の反応式は、前記III族元素金属酸化生成物ガスがGa_2Oガスであり、前記窒素含有ガスがアンモニアガスである場合は、例えば、下記式（II）で表すことができるが、これには限定されない。なお、反応後の余分なガスは、排気ガス２０３ｄとして、排気管１０８から排出することができる。

$$Ga_2O + 2NH_3 \rightarrow 2GaN + 2H_2O + 2H_2 \qquad (II)$$

[0196] 本発明の製造方法において、前記窒素含有ガスとしては、例えば、窒素ガス（N_2）、アンモニアガス（NH_3）、ヒドラジンガス（NH_2NH_2）、アルキルアミンガス（例えば$C_2H_8N_2$）等があげられる。前記窒素含有ガスは、NH_3であることが特に好ましい。

[0197] 前記第２のIII族窒化物結晶生成工程において、前記基板の温度（すなわち、結晶成長温度）は、特に制限されないが、結晶生成速度を確保し、結晶性を良くする観点から、７００～１５００℃の範囲であることが好ましく、より好ましくは、１０００～１４００℃の範囲であり、さらに好ましくは、１１００～１３５０℃の範囲である。また、前述のとおり、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程が、結晶成長初期工程と、結晶成長後期工程とを含み、前記結晶成長後期工程における結晶成長温度が、前記結晶成長初期工程における結晶成長温度よりも高いことが好ましい。この場合において、前記結晶成長初期工程における結晶成長温度は、例えば７００～１４００℃、より好ましくは９００～１３００℃、さらに好ましくは１０００～１２００℃である。また、前記結晶成長後記工程における結晶成長温度は、例えば１０００～１５００℃、より好ましくは１１００～１４００℃、さらに好ましくは１２００～１３５０℃である。また、前述のとおり、前記結晶成長初期工程における結晶成長温度が、前記第１のIII族窒化物結晶製造工程における結晶成長温度以上であることが、より好ましい。

[0198] 前記第２のIII族窒化物結晶生成工程は、加圧条件下で実施しても良いが、減圧条件下で実施しても良いし、加圧および減圧をしない条件下で実施しても良い。前記加圧条件は、特に制限されないが、１．０１×10^5～１．５０×10^7Ｐａの範囲であることが好ましく、より好ましくは、１．０５×10^5～５．００×10^6Ｐａの範囲であり、さらに好ましくは、１．１０×10^5～９．９０×10^5Ｐａの範囲である。また、前記減圧条件は、特に制限されないが、１×10^1～１×10^5Ｐａの範囲であることが好ましく、より好ましくは、１×10^2～９×10^4Ｐａの範囲であり、さらに好ましくは、５×10^3～７×10^4Ｐａの範囲である。

[0199] 前記第２のIII族窒化物結晶生成工程において、前記III族元素金属酸化生成物ガス（例えばGa_2Oガス、図２４および２６において符号１１１ｂ）の供給量は、例えば、５×10^{-5}～５×10^1ｍｏｌ／時間の範囲であり、好ましくは、１×10^{-4}～５ｍｏｌ／時間の範囲であり、より好ましくは、２×

１０$^{-4}$～５×１０$^{-1}$ｍｏｌ／時間の範囲である。前記III族元素金属酸化生成物ガスの供給量は、例えば、前記III族元素金属酸化生成物ガスの生成における前記第１のキャリアガスの流量の調整等により、調整することができる。

[0200] 前記窒素含有ガスの流量は、前記基板の温度等の条件により、適宜設定することができる。前記窒素含有ガスの流量は、例えば、０．１～１５０Ｐａ・ｍ^3／ｓの範囲であり、好ましくは、０．３～６０Ｐａ・ｍ^3／ｓの範囲であり、より好ましくは、０．５～３０Ｐａ・ｍ^3／ｓの範囲である。

[0201] 前記導入した窒素含有ガスを、結晶生成領域（図２３～２６において、第１の容器１０１内部の、基板支持部１０３近傍）に移送するために、第２のキャリアガスを導入してもよい。前記第２のキャリアガスは、例えば、前記窒素含有ガス導入管とは別に、キャリアガス導入管（図示せず）を設けて導入してもよいし、前記窒素含有ガスと混合して、前記窒素含有ガス導入管から導入してもよい。前記第２のキャリアガスとしては、例えば、前記第１のキャリアガスと同様のものを用いることができる。

[0202] 前記キャリアガス導入管を設けて、第２のキャリアガスを導入する場合、前記第２のキャリアガスの流量は、前記窒素含有ガスの流量等により、適宜設定することができる。前記第２キャリアガスの流量は、例えば、０．１～１５０Ｐａ・ｍ^3／ｓの範囲であり、好ましくは、０．８～６０Ｐａ・ｍ^3／ｓの範囲であり、より好ましくは、１．５～３０Ｐａ・ｍ^3／ｓの範囲である。

[0203] 前記窒素含有ガス（Ａ）と前記第２のキャリアガス（Ｂ）との混合比Ａ：Ｂ（体積比）は、特に制限されないが、好ましくは、２～８０：９８～２０の範囲であり、より好ましくは、５～６０：９５～４０の範囲であり、さらに好ましくは、１０～４０：９０～６０の範囲である。前記混合比Ａ：Ｂ（体積比）は、例えば、予め所定の混合比で作製する方法や、前記窒素含有ガスの流量（分圧）と前記第２のキャリアガスの流量（分圧）とを調整する方法で設定することができる。

[0204] 前記III族窒化物結晶（例えばＧａＮ結晶）生成工程は、加圧条件下で実施

することが好ましい。前記加圧条件は、前述のとおりである。加圧方法としては、例えば、前記窒素含有ガス、前記第２のキャリアガス等により加圧する方法があげられる。

[0205] 前記第２のIII族窒化物結晶生成工程は、ドーパントを含むガスの雰囲気下で実施してもよい。このようにすれば、ドーパント含有のＧａＮ結晶を生成することができる。前記ドーパントとしては、例えば、Ｓｉ、Ｓ、Ｓｅ、Ｔｅ、Ｇｅ、Ｆｅ、Ｍｇ、Ｚｎ等があげられる。前記ドーパントは、１種類を単独で用いてもよいし、２種類以上を併用してもよい。前記ドーパントを含むガスとしては、例えば、モノシラン（SiH_4）、ジシラン（Si_2H_6）、トリエチルシラン（$SiH(C_2H_5)_3$）、テトラエチルシラン（$Si(C_2H_5)_4$）、H_2S、H_2Se、H_2Te、GeH_4、Ge_2O、ＳｉＯ、ＭｇＯ、ＺｎＯ等があげられる。前記ドーパントを含むガスは、１種類を単独で用いてもよいし、２種類以上を併用してもよい。

[0206] 前記ドーパントを含むガスは、例えば、前記窒素含有ガス導入管とは別に、ドーパントを含むガスの導入管（図示せず）を設けて導入してもよいし、前記窒素含有ガスと混合して、前記窒素含有ガス導入管から導入してもよい。前記ドーパントを含むガスは、前記第２のキャリアガスを導入する場合においては、前記第２のキャリアガスと混合して導入してもよい。

[0207] 前記ドーパントを含むガス中のドーパントの濃度は、特に制限されないが、例えば、０．００１～１００００００ｐｐｍの範囲であり、好ましくは、０．０１～１０００ｐｐｍの範囲であり、より好ましくは、０．１～１０ｐｐｍの範囲である。

[0208] 前記III族窒化物結晶（例えばＧａＮ結晶）の生成速度は、特に制限されない。前記速度は、例えば、１００μｍ／時間以上であり、好ましくは、５００μｍ／時間以上であり、より好ましくは、１０００μｍ／時間以上である。

[0209] 以上のようにして前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）を行うことができるが、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）は、これに限定されな

い。例えば、前述のとおり、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）において、反応系中に、さらに、還元性ガスを共存させて反応を行うことが好ましい。また、前述のとおり、前記酸化性ガスおよび前記窒素含有ガスの少なくとも一方に前記還元性ガスを混合して行うことがより好ましい。すなわち、図２４または２６において、窒素含有ガス２０３ａ、２０３ｂ、および酸化性ガス２０１ａ（または４０１ａ）の少なくとも一つに前記還元性ガスを混合しても良い。本発明の製造方法において、前記酸化性ガスに前記還元性ガスを混合することがさらに好ましい。これにより、例えば、前記III族元素金属酸化生成物ガス生成工程において、前記III族元素金属と前記酸化性ガスとの反応における副生成物の生成を抑制し、反応効率（前記III族元素金属酸化生成物ガスの生成効率）をさらに高めることができる。具体例としては、例えば、ガリウム（前記III族元素金属）とH_2Oガス（前記酸化性ガス）との反応において、H_2OガスにH_2ガス（前記還元性ガス）を混合することにより、副生成物であるGa_2O_3の生成を抑制し、Ga_2Oガス（前記III族元素金属酸化生成物ガス）の生成効率をさらに高めることができる。

[0210] また、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）において、反応系中に前記還元性ガスを共存させることにより、例えば、より大きいサイズのIII族窒化物結晶を製造することができる。図２７を例に挙げて具体的に説明する。同図は、III族窒化物結晶およびそれを用いた半導体ウェハの製造方法の一例を模式的に示す斜視図である。図示のとおり、種結晶１８１ａ上にIII族窒化物結晶１８１ｂを成長させ、さらに、III族窒化物結晶１８１ｂをスライスすることで、III族窒化物結晶から形成された板状の半導体ウェハ１８１ｃを製造する。しかし、III族窒化物結晶１８１ｂは、成長するにつれて、図示のような先細りの錘状になりやすく、錘状結晶１８１ｂの先端の方では、形が小さい半導体ウェハしか得られない。しかし、本発明の製造方法において、反応系中に前記還元性ガスを共存させると、理由は不明であるが、錘状でなく柱状の（すなわち、先細りでない）結晶が得られやすくなる場合がある。このような柱状のIII族窒化物結晶であれば、錘状結晶と異なり、スライスした

場合、ほとんどの部分で、経の大きい半導体ウェハ（III族窒化物結晶）を得ることができるのである。

[0211] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）では、前記還元性ガスとしては、例えば、水素ガス；一酸化炭素ガス；メタンガス、エタンガス等の炭化水素系ガス；硫化水素ガス；二酸化硫黄ガス等があげられ、１種類のみ用いても複数種類併用しても良い。これらの中でも、水素ガスが特に好ましい。前記水素ガスは、純度の高いものが好ましい。前記水素ガスの純度は、特に好ましくは、９９．９９９９％以上である。

[0212] 前記III族元素金属酸化生成物ガス生成工程を、前記還元性ガス共存下で行う場合において、反応温度は、特に限定されないが、副生成物生成抑制の観点から、好ましくは９００℃以上、より好ましくは１０００℃以上、さらに好ましくは１１００℃以上である。前記反応温度の上限値は、特に限定されないが、例えば１５００℃以下である。

[0213] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）において、前記還元性ガスを用いる場合、前記還元性ガスの使用量は、特に限定されないが、前記酸化性ガスおよび前記還元性ガスの体積の合計に対し、例えば１～９９体積％、好ましくは３～８０体積％、より好ましくは５～７０体積％である。前記還元性ガスの流量は、前記酸化性ガスの流量等により、適宜設定することができる。前記還元性ガスの流量は、例えば、０．０１～１００Ｐａ・m^3／ｓの範囲であり、好ましくは、０．０５～５０Ｐａ・m^3／ｓの範囲であり、より好ましくは、０．１～１０Ｐａ・m^3／ｓの範囲である。また、III族元素金属酸化生成物ガス１１１ａ（１１１ｂ）の生成は、前述のとおり、加圧条件下で実施することが好ましく、圧力は、例えば前述のとおりである。加圧方法としては、例えば、前記酸化性ガスおよび前記還元性ガスにより加圧しても良い。

[0214] 本発明の前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）は、気相成長法であるが、原料としてハロゲン化物を用いずに行うことも可能である。ハロゲン化物を用いなければ、特開昭５２－２３６００号公報（特許文献１）等に記載

のハロゲン化気相成長法と異なり、ハロゲンを含む副生成物を生成させずにIII族窒化物結晶を製造できる。これにより、例えば、ハロゲンを含む副生成物（例えば、NH_4Cl）が、製造装置の排気管を詰まらせる等により、結晶生成に悪影響を及ぼすことを防止できる。

[0215] ＜１－２－３．第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｂ）における製造工程および反応条件等＞

つぎに、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｂ）における製造工程および反応条件等について、例を挙げて説明する。

[0216] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｂ）は、例えば、図２３に示した製造装置１００を用いて行うことができる。具体的には、III族元素金属載置部１０４を、III族元素酸化物載置部１０４として用いる。酸化性ガス導入管１０５を、還元性ガス導入管１０５として用いる。III族元素金属酸化生成物ガス導出管１０６を、還元物ガス導出管１０６として用いる。

[0217] 以下、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｂ）について、図２３に示す製造装置を用いて、III族元素酸化物を、Ga_2O_3とし、還元物ガスを、Ga_2Oガスとし、還元性ガスを、水素ガスとし、窒素含有ガスを、アンモニアガスとし、生成されるIII族窒化物結晶を、ＧａＮ結晶とした場合を例にとり、図２４を参照して詳細に説明する。ただし、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｂ）は、下記の例に限定されない。前述のとおり、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｂ）は、還元物ガス生成工程および結晶生成工程を有する。

[0218] まず、Ga_2O_3を前記III族元素酸化物載置部１０４に配置し、基板２０２を前記基板支持部１０３に設置する。つぎに、前記Ga_2O_3を前記第１の加熱手段１０９ａおよび１０９ｂを用いて加熱し、前記基板２０２を前記第１の加熱手段２００ａおよび２００ｂを用いて加熱する。この状態で、前記還元性ガス導入管１０５より、水素ガス２０１ａを導入し、前記窒素含有ガス導入管１０７ａおよび１０７ｂより、アンモニアガス２０３ａおよび２０３ｂを導入する。導入された水素ガス２０１ｂは、前記Ga_2O_3と反応して、

Ga_2Oガスを生成させる（下記式（III））。生成されたGa_2Oガス１１１ａは、前記還元物ガス導出管１０６を通って、前記第２の容器１０２の外側に、Ga_2Oガス１１１ｂとして導出される。導出されたGa_2Oガス１１１ｂは、導入されたアンモニアガス２０３ｃと反応して、基板２０２上に、ＧａＮ結晶２０４が生成される（下記式（IV））。

$$Ga_2O_3 + 2H_2 \rightarrow Ga_2O + 2H_2O \quad (III)$$

$$Ga_2O + 2NH_3 \rightarrow 2GaN + 2H_2O + 2H_2 \quad (IV)$$

[0219] 図２８のグラフに、Ga_2Oガスの生成におけるGa_2O_3の温度と、Ga_2O_3の減少率と、Ga_2Oガスの分圧との関係の一例を示す。図示のとおり、前記Ga_2O_3の減少率および前記Ga_2Oガスの分圧は、測定した温度の範囲内においては、Ga_2O_3の温度が高いほど高くなる。この例より、前記式（III）に示すように、Ga_2O_3が水素ガスにより還元されて、還元物ガスであるGa_2Oガスが生成されることが確認できる。なお、本発明の製造方法は、上記記載により限定されるものではない。

[0220] 前記式（III）および（IV）からわかるように、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｂ）において、生成される副生成物は、水と水素だけである。すなわち、固体状の副生成物が発生することがない。前記水および水素は、気体または液体の状態で、例えば、前記排気管１０８から排出することができる。この結果、例えば、ＧａＮ結晶を、長時間にわたって生成することが可能であり、大型で厚膜のＧａＮ結晶を得ることができる。また、例えば、副生成物を除去するためのフィルタ等を導入する必要もないため、コストの面においても優れている。ただし、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ｂ）は、上記の記載により限定されるものではない。

[0221] 前記Ga_2O_3は、粉末状もしくは顆粒状であることが好ましい。前記Ga_2O_3が粉末状もしくは顆粒状であれば、その表面積を大きくすることができるため、Ga_2Oガスの生成を促進することができる。

[0222] なお、三元系以上の窒化物結晶を生成するには、少なくとも二種類の異なるＩＩＩ族元素酸化物の還元物ガスを生成させることが好ましい。この場合、前記第２の容器を２個以上備えた製造装置を用いることが好ましい。

[0223] 前記水素ガスは、純度の高いものが好ましい。前記水素ガスの純度は、好ましくは、９９．９９９９％以上である。前記水素ガスの流量（分圧）は、前記Ga_2O_3の温度等の条件により、適宜設定することができる。前記水素ガスの分圧は、例えば、０．２～２８ｋＰａの範囲であり、好ましくは、０．５～２０ｋＰａの範囲であり、より好ましくは、１．５～１５ｋＰａの範囲である。

[0224] 前述のとおり、水素ガスの分圧を制御する観点から、前記Ga_2Oガスの生成を、水素ガスと不活性ガスとの混合ガス雰囲気下で実施することが好ましい。前記混合ガス雰囲気を作り出す方法としては、例えば、前記第２の容器に、還元性ガス導入管とは別に、不活性ガス導入管（図示せず）を設けて、不活性ガスを導入する方法や、前記水素ガスと前記不活性ガスとを、所定の割合で混合したガスを予め作製し、前記還元性ガス導入管から導入する方法等があげられる。前記不活性ガス導入管を設けて、不活性ガスを導入する場合、前記不活性ガスの流量（分圧）は、前記水素ガスの流量等により、適宜設定することができる。前記不活性ガスの分圧は、例えば、０．２～２８ｋＰａの範囲であり、好ましくは、２．０～２５ｋＰａの範囲であり、より好ましくは、５．０～２０ｋＰａの範囲である。

[0225] 前記混合ガスに対する前記水素ガスの割合および前記不活性ガスの割合は、前述のとおりである。前記混合ガスに対する前記水素ガスの割合および前記不活性ガスの割合は、例えば、予め所定の割合で、前記混合ガスを作製する方法や、前記水素ガスの流量（分圧）と前記不活性ガスの流量（分圧）とを調整する方法で設定することができる。

[0226] 前記Ga_2Oガスを、前記還元物ガス導出管を通じて、前記第２の容器の外部に導出するために、第１のキャリアガスを導入してもよい。前記第１のキャリアガスは、例えば、前記不活性ガスと同様のものを用いることができる

。前記第１のキャリアガスの流量（分圧）は、前記不活性ガスの流量（分圧）と同様とすることができる。また、前記不活性ガスを導入する場合は、前記不活性ガスを第１のキャリアガスとして用いてもよい。

[0227] 前記Ga_2Oガスの生成は、加圧条件下で実施することが好ましい。前記加圧条件は、特に制限されないが、１．０１×10^5～１０５０×10^7Ｐａの範囲であることが好ましく、より好ましくは、１．０５×10^5～５．００×10^6Ｐａの範囲であり、さらに好ましくは、１０１０×10^5～９．９０×10^5Ｐａの範囲である。加圧方法としては、例えば、前記水素ガス、前記第１のキャリアガス等により加圧する方法があげられる。

[0228] 前述のように、少なくとも二種類の異なるIII族元素酸化物の還元物ガスを生成させた場合、基板上には、例えば、三元系以上の窒化物結晶が生成される。前記三元系以上の窒化物結晶としては、例えば、$Ga_xIn_{1-x}N$（０＜ｘ＜１）の結晶があげられる。

[0229] 前記Ga_2Oガスの供給量は、例えば、５×10^{-5}～１×10^{-1}ｍｏｌ／時間の範囲であり、好ましくは、１×10^{-4}～１×10^{-2}ｍｏｌ／時間の範囲であり、より好ましくは、２×10^{-4}～５×10^{-4}ｍｏｌ／時間の範囲である。前記Ga_2Oガスの供給量は、例えば、前記Ga_2Oガスの生成における前記第１のキャリアガスの流量（分圧）の調整等により、調整することができる。

[0230] 前記アンモニアガスの流量（分圧）は、前記基板の温度等の条件により、適宜設定することができる。前記アンモニアガスの分圧は、例えば、１．０～７０ｋＰａの範囲であり、好ましくは、３．０～５０ｋＰａの範囲であり、より好ましくは、５．０～３５ｋＰａの範囲である。

[0231] 前記導入したアンモニアガスを、結晶生成領域に移送するために、第２のキャリアガスを導入してもよい。前記第２のキャリアガスは、例えば、前記窒素含有ガス導入管とは別に、キャリアガス導入管（図示せず）を設けて導入してもよいし、前記アンモニアガスと混合して、前記窒素含有ガス導入管から導入してもよい。前記第２のキャリアガスとしては、例えば、前記第１

のキャリアガスと同様のものを用いることができる。

[0232] 前記キャリアガス導入管を設けて、第２のキャリアガスを導入する場合、前記第２のキャリアガスの流量（分圧）は、前記窒素含有ガスの流量（分圧）等により、適宜設定することができる。前記第２キャリアガスの分圧は、例えば、５．０～８５ｋＰａの範囲であり、好ましくは、１５～８０ｋＰａの範囲であり、より好ましくは、２５～７０ｋＰａの範囲である。

[0233] 前記アンモニアガス（Ａ）と前記第２のキャリアガス（Ｂ）との混合比Ａ：Ｂ（体積比）は、特に制限されないが、好ましくは、３～８０：９７～２０の範囲であり、より好ましくは、８～６０：９２～４０の範囲であり、さらに好ましくは、１０～４０：９０～６０の範囲である。前記混合比Ａ：Ｂ（体積比）は、例えば、予め所定の混合比で作製する方法や、前記アンモニアガスの流量（分圧）と前記第２のキャリアガスの流量（分圧）とを調整する方法で設定することができる。

[0234] 前記ＧａＮ結晶の生成は、加圧条件下で実施することが好ましい。前記加圧条件は、前述のとおりである。加圧方法としては、例えば、前記アンモニアガス、前記第２のキャリアガス等により加圧する方法があげられる。

[0235] 前記ＧａＮ結晶の生成は、ドーパントを含むガスの雰囲気下で実施してもよい。このようにすれば、ドーパント含有のＧａＮ結晶を生成することができる。前記ドーパントとしては、例えば、Ｓｉ、Ｓ、Ｓｅ、Ｔｅ、Ｇｅ、Ｆｅ、Ｍｇ、Ｚｎ等があげられる。前記ドーパントは、１種類を単独で用いてもよいし、２種類以上を併用してもよい。前記ドーパントを含むガスとしては、例えば、モノシラン（SiH_4）、ジシラン（Si_2H_6）、トリエチルシラン（$SiH(C_2H_5)_3$）、テトラエチルシラン（$Si(C_2H_5)_4$）、H_2S、H_2Se、H_2Te、GeH_4、Ge_2O、ＳｉＯ、ＭｇＯ、ＺｎＯ等があげられる。前記ドーパントを含むガスは、１種類を単独で用いてもよいし、２種類以上を併用してもよい。

[0236] 前記ドーパントを含むガスは、例えば、前記窒素含有ガス導入管とは別に、ドーパントを含むガスの導入管（図示せず）を設けて導入してもよいし、

前記アンモニアガスと混合して、前記窒素含有ガス導入管から導入してもよい。前記ドーパントを含むガスは、前記第２のキャリアガスを導入する場合においては、前記第２のキャリアガスと混合して導入してもよい。

[0237] 前記ドーパントを含むガス中のドーパントの濃度は、特に制限されないが、例えば、０．００１～１００００００ｐｐｍの範囲であり、好ましくは、０．０１～１０００ｐｐｍの範囲であり、より好ましくは、０．１～１０ｐｐｍの範囲である。

[0238] 前記ＧａＮ結晶の生成速度は、特に制限されない。前記速度は、例えば、１００μｍ／時間以上であり、好ましくは、５００μｍ／時間以上であり、より好ましくは、１０００μｍ／時間以上である。

[0239] 本発明の製造方法は、Ga_2O_3以外のIII族元素酸化物を用いる場合も、Ga_2O_3を用いてＧａＮ結晶を生成する場合と同様にして、III族窒化物結晶を生成することができる。

[0240] 前記Ga_2O_3以外のIII族元素酸化物としては、III族元素が、Ｉｎである場合には、例えば、In_2O_3があげられ、III族元素が、ＡＩである場合には、例えば、AI_2O_3があげられ、III族元素が、Ｂである場合には、例えば、B_2O_3があげられ、III族元素が、ＴＩである場合には、例えば、TI_2O_3があげられる。前記Ga_2O_3以外のIII族元素酸化物は、１種類を単独で用いてもよいし、２種類以上を併用してもよい。

[0241] ＜１－２－４．第２のIII族窒化物結晶製造工程（Ａ）または（Ｂ）により製造されるIII族窒化物結晶等＞

前記第２のIII族窒化物結晶製造工程により製造されるIII族窒化物結晶のサイズは、特に限定されないが、長径が１５ｃｍ（約６インチ）以上であることが好ましく、２０ｃｍ（約８インチ）以上であることがより好ましく、２５ｃｍ（約１０インチ）以上であることが特に好ましい。また、前記第２のIII族窒化物結晶の高さも特に限定されないが、例えば、１ｃｍ以上であっても良く、好ましくは５ｃｍ以上、より好ましくは１０ｃｍ以上である。ただし、本発明の製造方法は、このような大サイズのIII族窒化物結晶の製造に

限定されず、例えば、従来と同サイズのIII族窒化物結晶をさらに高品質に製造するために用いることも可能である。また、例えば、前記第２のIII族窒化物結晶の高さ（厚み）は、前述のとおり、特に限定されず、例えば、１６００μｍ未満等であっても良い。

[0242] 前記第２のIII族窒化物結晶において、転位密度は、特に限定されないが、好ましくは１．０×１０^{7}ｃｍ$^{-2}$以下、より好ましくは１．０×１０^{4}ｃｍ$^{-2}$以下、さらに好ましくは１．０×１０^{3}ｃｍ$^{-2}$以下、さらに好ましくは１．０×１０^{2}ｃｍ$^{-2}$以下である。前記転位密度は、理想的には０であるが、通常、０であることはあり得ないので、例えば、０を超える値であり、測定機器の測定限界値以下であることが特に好ましい。なお、前記転位密度の値は、例えば、結晶全体の平均値であっても良いが、結晶中の最大値が前記値以下であれば、より好ましい。また、本発明のIII族窒化物結晶において、ＸＲＣによる半値幅の、対称反射成分（００２）および非対称反射成分（１０２）の半値幅は、それぞれ、例えば３００秒以下、好ましくは１００秒以下、より好ましくは３０秒以下であり、理想的には０である。

[0243] なお、本発明のIII族窒化物結晶の製造方法は、前述のとおり、製造したIII族窒化物結晶をさらに成長させる結晶再成長工程をさらに含んでいても良い。前記結晶再成長工程は、具体的には、例えば、製造したIII族窒化物結晶をカットして任意の面（例えば、ｃ面、ｍ面、ａ面、またはその他の非極性面）を露出させ、その面を結晶成長面として前記III族窒化物結晶をさらに成長させても良い。これにより、前記任意の面を大面積で有し、かつ厚みが大きいIII族窒化物結晶を製造することも可能である。

[0244] ＜２．III族窒化物結晶および半導体装置＞

本発明のIII族窒化物結晶は、前記本発明の製造方法により製造されるIII族窒化物結晶、または前記III族窒化物結晶をさらに成長させて製造されるIII族窒化物結晶である。本発明のIII族窒化物結晶は、例えば、大サイズで、かつ、欠陥が少なく高品質である。品質は、特に限定されないが、例えば、転位密度が、前記「１．本発明の製造方法」に記載した数値範囲であること

が好ましい。サイズについても特に限定されないが、例えば、前述のとおりである。また、本発明のIII族窒化物結晶の用途も特に限定されないが、例えば、半導体としての性質を有することにより、半導体装置に使用可能である。

[0245] 本発明によれば、前述のとおり、従来技術では不可能であった６インチ径以上のIII族窒化物（例えばＧａＮ）結晶を提供することができる。これにより、例えば、Ｓｉ（シリコン）の大口径化が基準となっているパワーデバイス、高周波デバイス等の半導体装置において、Ｓｉに代えてIII族窒化物を用いることで、さらなる高性能化も可能である。これにより本発明が半導体業界に与えるインパクトは、きわめて大きい。本発明のIII族窒化物結晶は、これらに限定されず、例えば、太陽電池等の任意の半導体装置に用いることもできるし、また、半導体装置以外の任意の用途に用いても良い。

[0246] なお、本発明の半導体装置は、特に限定されず、半導体を用いて動作する物品であれば、何でも良い。半導体を用いて動作する物品としては、例えば、半導体素子、および、前記半導体素子を用いた電気機器等が挙げられる。前記半導体素子としては、ダイオード、トランジスタなどの高周波デバイスやパワーデバイス、および発光ダイオード（ＬＥＤ）やレーザダイオード（ＬＤ）などの発光デバイスが挙げられる。また、前記半導体素子を用いた電気機器としては、前記高周波デバイスを搭載した携帯電話用基地局、前記パワーデバイスを搭載した太陽電池の制御機器や電気を用いて駆動する車両の電源制御機器、前記発光デバイスを搭載したディスプレイや照明機器、光ディスク装置等が挙げられる。例えば、青色光を発するレーザダイオード（ＬＤ）は、高密度光ディスク、ディスプレイ等に応用され、青色光を発する発光ダイオード（ＬＥＤ）は、ディスプレイ、照明等に応用される。また、紫外線ＬＤは、バイオテクノロジ等への応用が期待され、紫外線ＬＥＤは、水銀ランプの代替の紫外線源として期待される。また、本発明のIII－Ｖ族化合物をインバータ用パワー半導体として用いたインバータは、例えば、太陽電池等の発電に用いることもできる。さらに、前述のとおり、本発明のIII族窒

化物結晶は、これらに限定されず、他の任意の半導体装置、またはその他の広範な技術分野に適用可能である。

実施例

[0247] つぎに、本発明の実施例について説明する。ただし、本発明は、以下の実施例により限定されない。

[0248] ［実施例１］

本実施例では、以下のとおり、まず、液相成長法によりＧａＮ結晶を製造し（第１のIII族窒化物結晶製造工程）、さらにその上に、気相成長法によりＧａＮ結晶を製造した（第２のIII族窒化物結晶製造工程）。

[0249] ＜液相成長法によるＧａＮ結晶の製造＞

図１９に示す構造のＬＰＥ装置を用いてＧａＮ結晶を製造した。この工程は、本発明の前記「第１のIII族窒化物結晶製造工程」に該当する。

[0250] 図３（ａ）に示すように、サファイア基板１２上に、ＭＯＣＶＤ（気相成長法）によりＧａＮ種結晶層１３が積層された基板を準備した。サファイア基板１２の厚みは１ｍｍ、ＧａＮ種結晶層１３の厚みは５μｍであった。つぎに、ＧａＮ種結晶層１３およびサファイア基板１２の上部の一部をエッチングにより除去した。これにより、図３（ｂ）に示すように、基板１２の複数の凸部１２ａ上に種結晶１３が配置されたＧａＮ種結晶基板とした。凸部１２ａ（種結晶１３）の形状は、円形のドット状であった。また、その配置パターンは、図６（ａ）に示すように、正三角形の各頂点上に凸部１２ａ（種結晶１３）が配置されたパターンの繰り返しとした。凸部１２ａ（種結晶１３）の直径は０．２５ｍｍ、互いに隣接する凸部１２ａ（種結晶１３）どうしの中心間距離は、０．５５ｍｍであった。

[0251] つぎに、前記ＧａＮ種結晶基板を用いて、窒素ガス雰囲気下、下記の条件で結晶成長（育成）を行い、ＧａＮ結晶を製造した。なお、下記「Ｃ［ｍｏｌ％］０．５」は、炭素粉末を、ガリウム（Ｇａ）、ナトリウム（Ｎａ）および前記炭素粉末の物質量の合計に対し、０．５ｍｏｌ％添加したことを示す。操作としては、まず、坩堝３６６をステンレス容器３６４の中にいれ、

ステンレス容器３６４を、電気炉３６５の中に入れた。原料ガスタンク３６１から、窒素ガスをステンレス容器３６４内に導入すると同時に、ヒータ（図示せず）により加熱して電気炉（耐熱耐圧容器）３６５内を、８７０℃、３２ａｔｍ（約３．２ＭＰａ）の高温高圧条件下とし、１９２時間反応させて結晶成長（育成）を行い、目的とするＧａＮ結晶を製造した。さらに、このＧａＮ結晶の上部および前記サファイア基板を研削および研磨により除去して下部だけを残し、厚み１．７ｍｍのＧａＮ結晶とした。このＧａＮ結晶を、次の、気相成長法によるＧａＮ結晶製造（第２のIII族窒化物結晶製造工程）に供した。

温度［℃］	８７０
圧力［ＭＰａ］	３．２
時間［ｈ］	１９２
Ｇａ：Ｎａ	１５：８５
Ｃ［ｍｏｌ％］	０．５
坩堝	Al_2O_3

[0252] 図１１に、前記液相成長法により製造したＧａＮ結晶層表面の、両面研磨後の顕微鏡写真を示す。

[0253] ＜気相成長法によるＧａＮ結晶の製造＞

図２３（図２４）に示す装置を用いて、前記液相成長法により製造した第１のＧａＮ結晶（ＧａＮ結晶層）上に、気相成長法によりＧａＮ結晶を製造した（ホモエピ）。この工程は、本発明の前記「第２のIII族窒化物結晶製造工程」に該当する。

[0254] 前記気相成長法は、以下のようにして行った。本実施例では、III族元素含有原料１１０として、粉末状の酸化ガリウム（III）（Ga_2O_3）を用いた。還元物ガス２０１ａとしては、水素ガス（H_2）を用いた。前記水素ガス（H_2）の分圧は、３．３ｋＰａに設定した。ここで、水素ガス２０１ａ（２０１ｂ）は、酸化ガリウム（III）１１０と反応して酸化ガリウム（Ｉ）（Ga_2

Ｏ）ガス１１１ａ（１１１ｂ）を生じる。本実施例では、H_2およびGa_2O_3からGa_2Oへの変換効率を１００％と推定した。すなわち、酸化ガリウム（Ｉ）ガス１１１ａ（１１１ｂ）の分圧は、４．３ｋＰａと推定した。また、窒素含有ガス２０３ａおよび２０３ｂとしては、アンモニアガス（NH_3）を用いた。アンモニアガスの分圧は、１０ｋＰａとした。さらに、酸化性ガス導入管１０５、窒素含有ガス導入管１０７ａ、１０７ｂから、それぞれ、キャリアガスとして、N_2ガス（１００％N_2ガスで、他のガスを含まない）を導入して、全圧が１００ｋＰａとなるように加圧した。また、前記ＧａＮ結晶層基板（図２４では、２０２）の基板温度（結晶成長温度）は、１１００℃とし、結晶成長時間（前記各ガスを流し続けた時間）は、１ｈとした。この気相成長法により、前記ＧａＮ結晶層基板のＧａＮ結晶層上に、厚さ（ホモエピ厚さ）１０μｍのＧａＮ結晶を製造した。なお、図１２に、前記気相成長法（前記「第２のIII族窒化物結晶製造工程」）を行った後のＧａＮ結晶の断面走査型電子顕微鏡像を示す。

[0255] ［実施例２］

特開昭５２－２３６００号公報に記載の方法と同様のハロゲン化気相成長法（本実施例において「ＨＶＰＥ法」という。）、前記実施例と同様の方法による液相成長法（本実施例において「Ｎａフラックス法」という。）、および、前記実施例と同様の方法による気相成長法（本実施例において「ＯＶＰＥ法」という。）により、それぞれＧａＮ結晶を製造し、結晶格子の構造および不純物濃度を測定した。結晶格子の構造の測定は、（株）リガク社製ＳｍａｒｔＬａｂ（商品名）により、不純物濃度の測定は、アメテック（株）製ＩＭＳ－７ｆ（商品名）により行った。その結果を、下記表１に示す。下記表１に記載のとおり、Ｎａフラックス法で製造した結晶の格子定数（ａ軸方向）は酸素濃度に依存して変化し、酸素濃度の増加とともに格子定数は大きくなることが確認された。また、ＯＶＰＥ法およびＨＶＰＥ法の格子定数は、酸素濃度が$1\times10^{17}cm^{-3}$のＮａフラックス法結晶よりも大きく、酸素濃度が$1\times10^{20}cm^{-3}$のＮａフラックス法結晶よりも小さいことが確

認された。また、ＮａフラックスＳ法で製造した結晶の酸素濃度は、結晶の成長方位とも相関が見られ、ｃ軸方向への成長では酸素濃度が低く、［１０－１１］方向への成長では酸素濃度が高くなることが確認された。さらに、ＮａフラックスＳ法で製造したそれぞれの結晶の上に、ＯＶＰＥ法を用いて第２のIII族窒化物結晶を成長させたところ、酸素濃度１×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$及び１×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$のＮａフラックス結晶ではＯＶＰＥ法での結晶成長後に大きな反りおよびクラックが発生した。一方、酸素濃度１×１０^{19}ｃｍ$^{-3}$のＮａフラックス結晶では、反りおよびクラックの発生は見られなかった。

[0256] [表1]

結晶製造方法	Naフラックス法			HVPE法	OVPE法
成長方法	平面種結晶上の成長	複数種結晶からの結合成長		－	－
成長方位	c軸方向	c軸方向が主	[10-11]方向が主	－	－
着色	無	無	有	無	無
酸素濃度［cm-3］	1E+17	1E+19	1E+20	1E+17	5E+18
格子定数［nm］	0.31846	0.31883	0.31935	0.31885	0.31884

[0257] ［実施例３］

前記第２のIII族窒化物結晶製造工程に先立ち、前記液相成長法により製造した第１のＧａＮ結晶（ＧａＮ結晶層）を加熱処理する「第１のIII族窒化物結晶加熱工程」を行うこと以外は実施例１と同様にしてＧａＮ結晶を製造した。前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程は、前記液相成長法により製造した第１のＧａＮ結晶（ＧａＮ結晶層）を、サファイア基板除去後、窒素雰囲気下、常圧（大気圧と同等）において、１１００℃で０．２５ｈｒ（１５分）加熱することにより行った。前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程の結果、ごくまれに、前記第１のＧａＮ結晶（ＧａＮ結晶層）中の残留物（ナトリウムを含む）が爆発し、穴が開くことがあった。このように穴が開いた前記第１のＧａＮ結晶（ＧａＮ結晶層）を除去し、前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程に穴が開かなかった前記第１のＧａＮ結晶（ＧａＮ結晶層）のみを、次の、気相成長法によるＧａＮ結晶製造（第２のIII族窒化物結晶製造工程）に供した。その結果、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程において製造されたＧａＮ結晶には、一切不良が発生せず、高品質のＧａＮ結晶を得ることができ

た。

産業上の利用可能性

[0258] 以上説明したとおり、本発明によれば、気相成長法により大サイズで、かつ、歪み、転位、反り等の欠陥が少なく高品質なIII族窒化物結晶を製造することができる。前記本発明の製造方法を用いて製造することのできる前記本発明のIII族窒化物結晶は、大サイズで、かつ、歪み、転位、反り等の欠陥が少なく高品質である。さらに、本発明によれば、大サイズで、かつ、歪み、転位、反り等の欠陥が少なく高品質な前記本発明のIII族窒化物結晶を用いた前記本発明の半導体装置、および、前記本発明の製造方法に用いることのできるIII族窒化物結晶製造装置を提供することができる。本発明により製造される窒化物結晶は、例えば、Ｓｉ（シリコン）の大口径化が基準となっているパワーデバイス、高周波デバイス等の半導体装置において、Ｓｉに代えて用いることで、さらなる高性能化も可能である。これにより本発明が半導体業界に与えるインパクトは、きわめて大きい。さらに、本発明は、これに限定されず、他の任意の半導体装置、またはその他の広範な技術分野に適用可能である。

符号の説明

[0259] １２　基板

１２ａ　凸部

１３　III族窒化物結晶層

１３ｂ　アルカリ金属を含む残留物

１４、１４ａ、１４ｂ　切断面

５０　基板

５１　III族窒化物結晶層

５２　マスク

５２ａ　貫通孔

５３　III族窒化物結晶

５４、５４ａ、５４ｂ　切断面

３６１　原料ガスタンク

３６２　圧力調整器

３６３　リーク用バルブ

３６４　ステンレス容器

３６５　電気炉

３６６　坩堝

３８０　揺動型ＬＰＥ装置

３８１　育成炉

３８２　ヒータ

３８３　熱電対

３８４　坩堝固定台

３８５　坩堝

３８６　融液

３８７　種結晶

３８８　流量調整器

３８９　管

３８００　雰囲気ガス供給方向

３８０１　回転方向

３８０２　回転軸

４００１　III族窒化物結晶製造装置

４００２　液相成長法によるIII族窒化物結晶製造手段

４００２ａ　第１のIII族窒化物結晶加熱手段

４００３　気相成長法によるIII族窒化物結晶製造手段

５００１　III族窒化物結晶

５００１ａ　III族窒化物結晶の結晶成長面

６００１　サファイア基板

６００２　III族窒化物結晶層

６００３　成長方向がｃ軸に対し傾斜している成長領域

６００４　成長方向がほぼｃ軸となっている成長領域

６００５　成長方向がほぼｃ軸となっている反応工程後半の成長領域

１００２　サファイア基板

１００３　ＧａＮ結晶

１００、３００　第２のIII族窒化物結晶製造工程に用いる製造装置

１０１　第１の容器

１０２、３０１　第２の容器

１０３　基板支持部

１０４　III族元素金属載置部

１０５　酸化性ガス導入管

１０６　III族元素金属酸化生成物ガス導出管

１０７ａ、１０７ｂ　窒素含有ガス導入管

１０８　排気管

１０９ａ、１０９ｂ　第１の加熱手段

２００ａ、２００ｂ　第２の加熱手段

２０１ａ、２０１ｂ、４０１ａ、４０１ｂ　酸化性ガスまたは還元性ガス

１１１ａ、１１１ｂ　III族元素金属酸化生成物ガス

２０２、４００　基板

２０３ａ、２０３ｂ、２０３ｃ　窒素含有ガス

２０３ｄ　排気ガス

２０４　III族窒化物結晶（ＧａＮ結晶）

３０２　III族元素金属導入管

４０２、１１０　III族元素金属

２００１　III族窒化物結晶

２００２　マスク

２００３　III族窒化物結晶

２００４　結晶欠陥

１８１ａ　種結晶

１８１ｂ　III族窒化物結晶

１８１ｃ　半導体ウェハ

請求の範囲

[請求項1] 液相成長法により第１のIII族窒化物結晶を製造する第１のIII族窒化物結晶製造工程と、

前記第１のIII族窒化物結晶上に、気相成長法により第２のIII族窒化物結晶を製造する第２のIII族窒化物結晶製造工程とを含む、III族窒化物結晶の製造方法であって、

前記第１のIII族窒化物結晶製造工程は、

予め準備されたIII族窒化物の複数の部分を、III族窒化物結晶の生成および成長のための種結晶として選択する種結晶選択工程と、

前記種結晶の表面をアルカリ金属融液に接触させる接触工程と、

窒素を含む雰囲気下において、III族元素と前記窒素とを前記アルカリ金属融液中で反応させてIII族窒化物結晶を生成させ成長させるIII族窒化物結晶液相成長工程とを含み、

前記III族窒化物結晶液相成長工程において、前記複数の種結晶から成長した複数のIII族窒化物結晶の成長により、前記複数のIII族窒化物結晶を結合させて前記第１のIII族窒化物結晶とし、

前記第２のIII族窒化物結晶製造工程において、III族元素金属またはIII族元素化合物と窒素含有ガスとを反応させて前記第２のIII族窒化物結晶を製造することを特徴とする、III族窒化物結晶の製造方法。

[請求項2] さらに、第１のIII族窒化物結晶加熱工程を含み、

前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程は、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程に先立ち、前記第１のIII族窒化物結晶を加熱処理する工程である、請求項１記載の製造方法。

[請求項3] 前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程を、窒素ガス含有雰囲気下で行う請求項２記載の製造方法。

[請求項4] 前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程を、アンモニアガス含有雰囲気下で行う請求項２または３記載の製造方法。

[請求項5] 前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程における加熱温度が、前記第１のIII族窒化物結晶製造工程における結晶成長温度以上、かつ、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程における結晶成長温度以下である請求項２から４のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項6] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程が、III族元素金属と、酸化剤と、窒素含有ガスとを反応させて、前記第２のIII族窒化物結晶を製造する工程である請求項１から５のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項7] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程が、III族元素酸化物と還元性ガスとを反応させて、前記III族元素酸化物の還元物ガスを生成させる還元物ガス生成工程と、前記還元物ガスと窒素含有ガスとを反応させて、前記第２のIII族窒化物結晶を生成する結晶生成工程とを有する工程である請求項１から５のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項8] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程が、結晶成長初期工程と、結晶成長後期工程とを含み、

前記結晶成長後期工程における結晶成長温度が、前記結晶成長初期工程における結晶成長温度よりも高い、請求項１から７のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項9] 前記結晶成長初期工程における結晶成長温度が、前記第１のIII族窒化物結晶製造工程における結晶成長温度以上である請求項８記載の製造方法。

[請求項10] 前記種結晶選択工程において、

前記予め準備されたIII族窒化物が、基板上に配置された複数のIII族窒化物結晶であり、

前記複数のIII族窒化物結晶を、前記種結晶として選択し、かつ、

前記基板上に配置された複数のIII族窒化物結晶は、前記基板上に形成されたIII族窒化物結晶層の一部を除去して形成されたIII族窒化物結晶である請求項１から９のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項11] 前記種結晶選択工程、前記接触工程および前記結晶成長工程におい

て、前記基板および前記III族窒化物結晶から構成されたユニットを、複数、近接させて並列に配置し、

前記結晶成長工程において、前記III族窒化物結晶の成長により、互いに隣接する前記各ユニットから成長した前記III族窒化物結晶どうしを結合させ、

前記第１のIII族窒化物結晶製造工程において、前記種結晶が、六方晶であり、かつ、

互いに隣接する各ユニット間において、互いに隣接する前記種結晶から成長した各結晶のｍ面どうしがほぼ重なり合わないように前記種結晶を配置する請求項１０記載の製造方法。

[請求項12] 互いに隣接する各ユニット間において、互いに隣接する前記種結晶のａ軸どうしまたはｃ軸どうしがほぼ重なり合うように前記種結晶を配置する請求項１１記載の製造方法。

[請求項13] 前記種結晶が、ｃ面を有し、

前記種結晶選択工程において、前記ｃ面を前記種結晶の結晶成長面として選択し、

互いに隣接する各ユニット間において、互いに隣接する前記種結晶のａ軸どうしがほぼ重なり合うように前記種結晶を配置する請求項１１または１２記載の製造方法。

[請求項14] 前記基板上に配置されたIII族窒化物結晶が、ドット形状であり、かつ、ほぼ等間隔に配列されている請求項１０から１３のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項15] 前記基板上に配置された各III族窒化物結晶が、ほぼ同面積である請求項１４記載の製造方法。

[請求項16] 互いに隣接する前記基板上に配置されたIII族窒化物結晶どうしの中心間距離が、０．０１ｍｍ以上である請求項１０から１５のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項17] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程が、III族元素金属と、酸化剤

と、窒素含有ガスとを反応させて、前記第２のIII族窒化物結晶を製造する工程であり、

前記III族元素金属が、ガリウム、インジウムおよびアルミニウムからなる群から選択される少なくとも一つである請求項１から６および８から１５のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項18] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程が、III族元素金属と、酸化剤と、窒素含有ガスとを反応させて、前記第２のIII族窒化物結晶を製造する工程であり、かつ、

前記第２のIII族窒化物結晶製造工程が、

前記III族元素金属と前記酸化剤とを反応させてIII族元素金属酸化生成物ガスを生成させるIII族元素金属酸化生成物ガス生成工程と、

前記III族元素金属酸化生成物ガスと前記窒素含有ガスとを反応させて前記第２のIII族窒化物結晶を生成させる第２のIII族窒化物結晶生成工程と、

を含む請求項１から１７のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項19] 前記III族元素金属酸化生成物ガス生成工程において、前記III族元素金属を、加熱状態で前記酸化剤と反応させる請求項１８記載の製造方法。

[請求項20] 前記III族元素金属酸化生成物ガスが、III族元素金属酸化物ガスである請求項１８または１９記載の製造方法。

[請求項21] 前記III族元素金属が、ガリウムであり、前記III族元素金属酸化物ガスが、Ga_2Oガスである請求項２０記載の製造方法。

[請求項22] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程が、III族元素金属と、酸化剤と、窒素含有ガスとを反応させて、前記第２のIII族窒化物結晶を製造する工程であり、

前記酸化剤が、酸化性ガスである請求項１から６および８から２１のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項23] 前記酸化性ガスが、H_2Oガス、O_2ガス、CO_2ガス、およびCO

ガスからなる群から選択される少なくとも一つである請求項２２記載の製造方法。

[請求項24] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程が、III族元素金属と、酸化剤と、窒素含有ガスとを反応させて、前記第２のIII族窒化物結晶を製造する工程であり、

前記窒素含有ガスが、N_2、NH_3、ヒドラジンガス、およびアルキルアミンガスからなる群から選択される少なくとも一つである請求項１から２３のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項25] 前記酸化性ガスおよび前記窒素含有ガスの体積の合計に対し、前記酸化性ガスの体積が、０．００１～６０％の範囲である請求項２２から２４のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項26] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程が、III族元素金属と、酸化剤と、窒素含有ガスとを反応させて、前記第２のIII族窒化物結晶を製造する工程であり、

前記第２のIII族窒化物結晶製造工程において、反応系中に、さらに、還元性ガスを共存させて反応を行う請求項１から６および８から２５のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項27] 前記還元性ガスが、H_2ガス、一酸化炭素（ＣＯ）ガス、炭化水素ガス、H_2Sガス、SO_2ガス、およびNH_3ガスからなる群から選択される少なくとも一つである請求項２６記載の製造方法。

[請求項28] 前記酸化剤が、請求項２２または２３記載の酸化性ガスであり、前記酸化性ガスに前記還元性ガスを混合して行う請求項２６または２７記載の製造方法。

[請求項29] 前記窒素含有ガスに前記還元性ガスを混合して行う請求項２６から２８のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項30] 前記還元性ガス共存下での反応を、６５０℃以上の温度で行う請求項２６から２９のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項31] 前記第２のIII族窒化物結晶製造工程が、III族元素金属と、酸化剤

と、窒素含有ガスとを反応させて、前記第２のIII族窒化物結晶を製造する工程であり、

前記第２のIII族窒化物結晶製造工程において、加圧条件下で前記III族窒化物結晶を生成させる請求項１から６および８から３０のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項32] さらに、前記第２のIII族窒化物結晶をスライスして１枚以上のIII族窒化物結晶基板を切り出すスライス工程を含むことを特徴とする請求項１から３１のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項33] さらに、前記第１のIII族窒化物結晶の表面を研磨する第１のIII族窒化物結晶研磨工程を含み、

前記第２のIII族窒化物結晶製造工程において、前記第１のIII族窒化物結晶研磨工程で研磨した面上に、気相成長法により第２のIII族窒化物結晶を製造する請求項１から３２のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項34] 少なくともアルカリ金属とIII族元素とを含む融液中において、III族窒化物結晶を製造する方法であって、

前記融液中における、前記アルカリ金属およびIII族元素以外の不純物元素の含有量を調整する調整工程と、

前記III族元素と窒素とが反応する反応工程と、

を含むことを特徴とする、III族窒化物結晶の製造方法。

[請求項35] 前記調整工程における前記不純物元素が、酸素、シリコン、ゲルマニウム、およびマグネシウムからなる群から選択される少なくとも一つである請求項３４記載の製造方法。

[請求項36] 前記調整工程における前記不純物元素が、酸素である請求項３４記載の製造方法。

[請求項37] 製造されるＩＩＩ族窒化物結晶中における前記不純物元素の濃度が１×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$を超え、１×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$未満となるように、前記調整工程における前記不純物元素の含有量を調整する、請求項３４

から３６のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項38] 製造されるＩＩＩ族窒化物結晶のａ軸方向の格子定数が０．３１８５ｎｍ～０．３１９３ｎｍとなるように、前記調整工程における前記不純物元素の含有量を調整する、請求項３４から３７のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項39] さらに、

予め準備されたIII族窒化物の複数の部分を、III族窒化物結晶の生成および成長のための種結晶として選択する種結晶選択工程と、

前記種結晶の表面をアルカリ金属融液に接触させる接触工程とを含み、

前記反応工程が、窒素を含む雰囲気下において、III族元素と前記窒素とを前記アルカリ金属融液中で反応させてIII族窒化物結晶を生成させ成長させるIII族窒化物結晶液相成長工程であり、

前記III族窒化物結晶液相成長工程において、前記複数の種結晶から成長した複数のIII族窒化物結晶の成長により、前記複数のIII族窒化物結晶を結合させて前記III族窒化物結晶とする、

請求項３４から３８のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項40] 前記反応工程におけるIII族窒化物結晶の成長方向が、前記反応工程の前半はｃ軸に対し傾斜した方向であり、前記反応工程の後半はほぼｃ軸方向である請求項３４から３９のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項41] 前記反応工程の前記アルカリ金属融液中において、前記III族窒化物の過飽和度が、前記反応工程前半の方が前記反応工程後半よりも低い、請求項４０記載の製造方法。

[請求項42] 前記反応工程を加圧条件下で行い、前記反応工程前半の加圧圧力が、前記反応工程後半の加圧圧力より小さい請求項４０または４１記載の製造方法。

[請求項43] 前記反応工程において、前記反応工程前半の反応温度が、前記反応

工程後半の反応温度より高い請求項４０から４２のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項44] 前記反応工程における結晶成長面が、ｃ面とほぼ平行な方向である請求項３４から４３のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項45] 前記反応工程における結晶成長面が、ｃ面に対し傾斜した方向である請求項３４から４３のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項46] 前記反応工程において、基板上で前記III族元素と前記窒素とを反応させて前記III族窒化物結晶を成長させる、請求項３４から４５のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項47] 前記基板が、サファイア基板である請求項４６記載の製造方法。

[請求項48] 前記第１のIII族窒化物結晶製造工程が、請求項３４から４７のいずれか一項に記載の製造方法により前記第１のIII族窒化物結晶を製造する工程である請求項１から３３のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項49] 請求項１から３３および４８のいずれか一項に記載の製造方法に用いるIII族窒化物結晶製造装置であり、

液相成長法により前記第１のIII族窒化物結晶を製造する第１のIII族窒化物結晶製造手段と、

前記第１のIII族窒化物結晶上に、気相成長法により前記第２のIII族窒化物結晶を製造する第２のIII族窒化物結晶製造手段とを含む、III族窒化物結晶製造装置。

[請求項50] さらに、第１のIII族窒化物結晶加熱手段を含み、

前記第１のIII族窒化物結晶加熱手段は、前記第２のIII族窒化物結晶製造工程に先立ち、前記第１のIII族窒化物結晶を加熱処理する前記第１のIII族窒化物結晶加熱工程を行う手段である、請求項４９記載のIII族窒化物結晶製造装置。

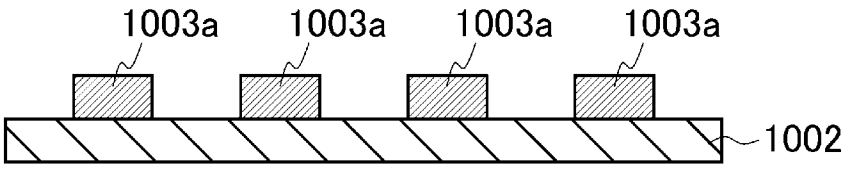
[請求項51] 請求項３４から４７のいずれか一項に記載の製造方法に用いるIII族窒化物結晶製造装置であり、

前記融液中における、前記アルカリ金属およびIII族元素以外の不純物元素の含有量を調整する調整手段と、

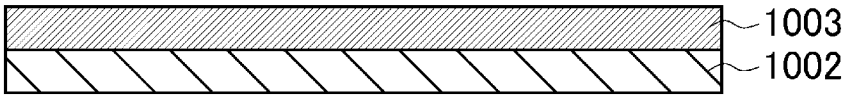
前記III族元素と窒素とを反応させる反応手段とを含む、III族窒化物結晶製造装置。

[図1]

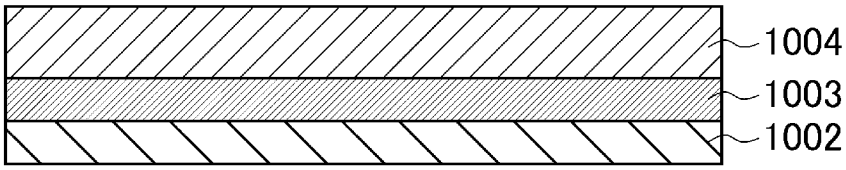
(a)


1003a
1003a
1003a
1003a
1002

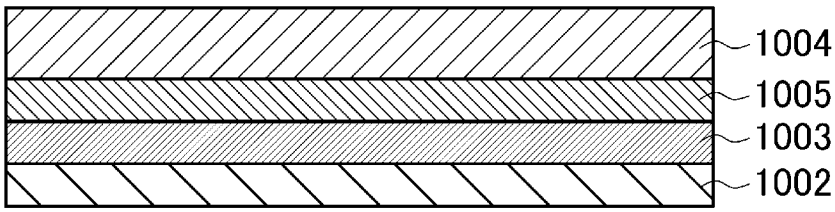
(b)


1003
1002

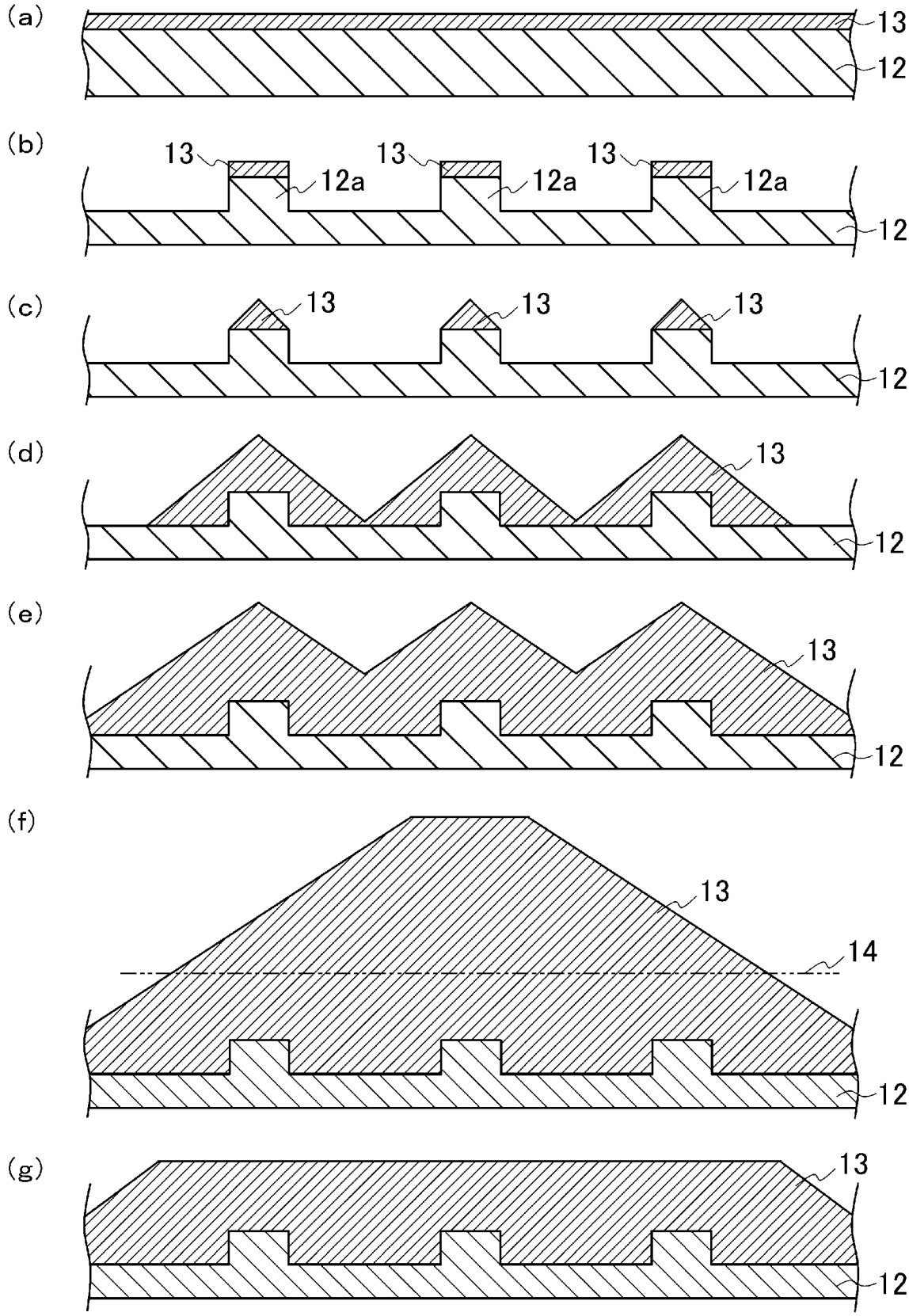
(c)


1004
1003
1002

[図2]

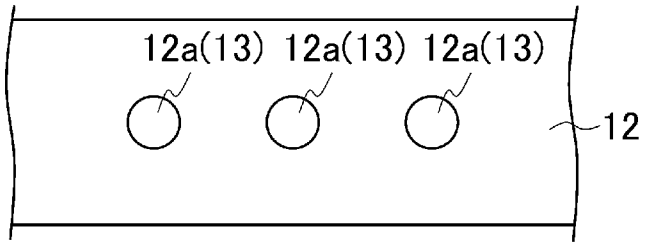

1004
1005
1003
1002

[図3]

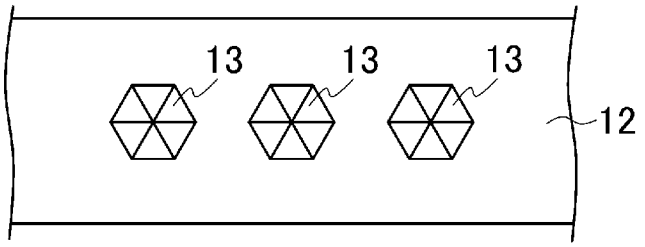

(a)
13
12
(b)
13
13
13
12a
12a
12a
12
(c)
13
13
13
12
(d)
13
12
(e)
13
12
(f)
13
14
12
(g)
13
12

[図4]

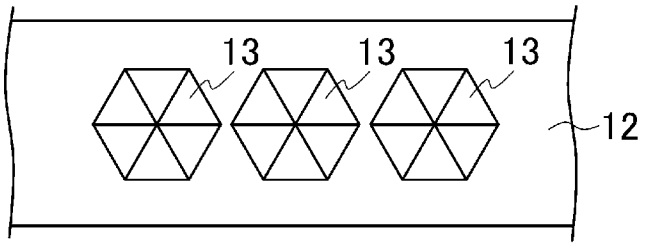
(a)



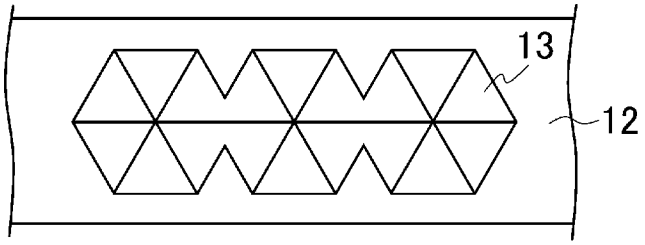
(b)



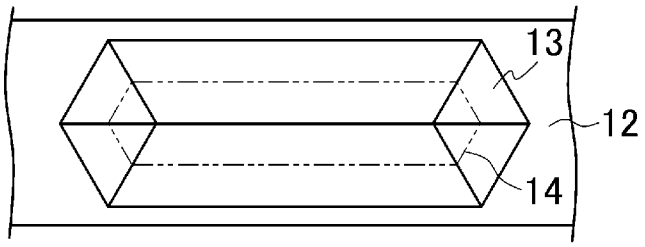
(c)



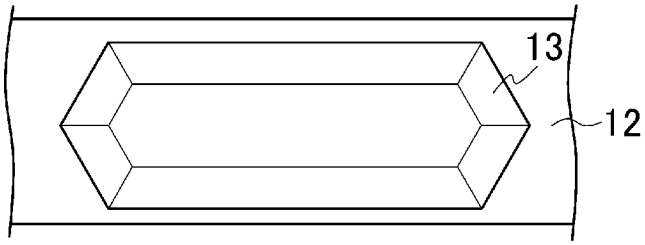
(d)



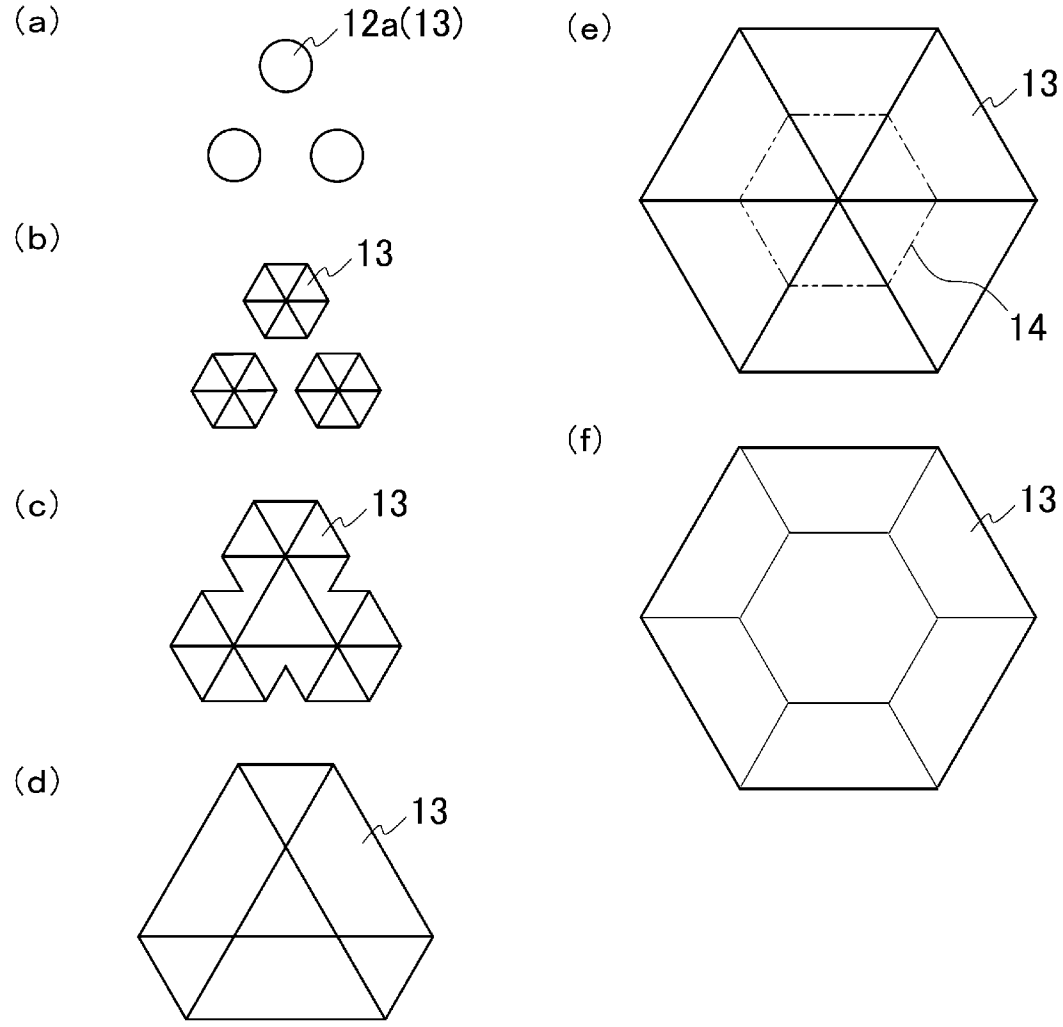
(e)



(f)

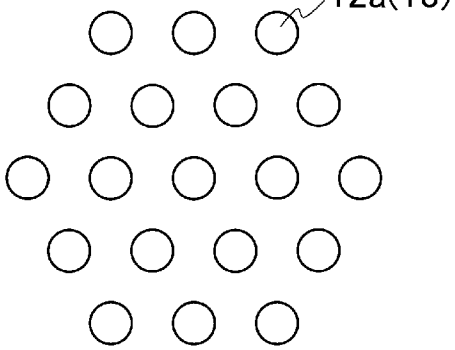


[図5]

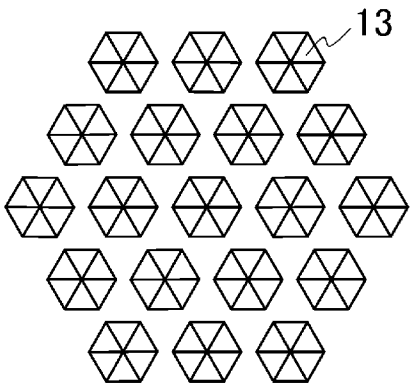


[図6]

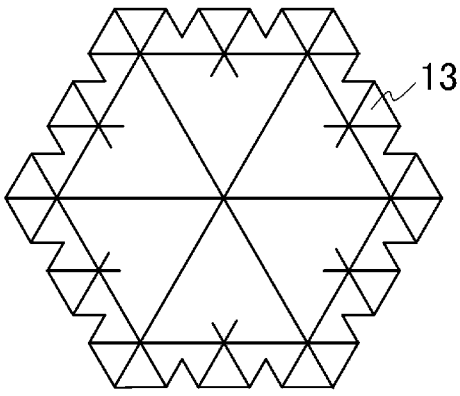
(a)



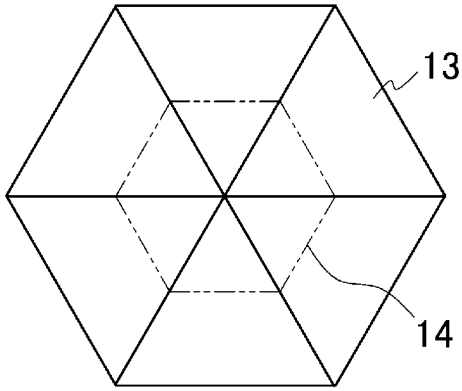
(b)



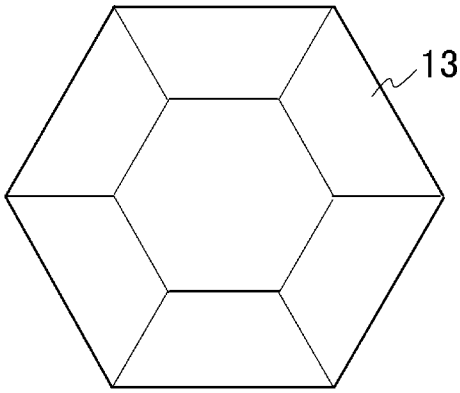
(c)



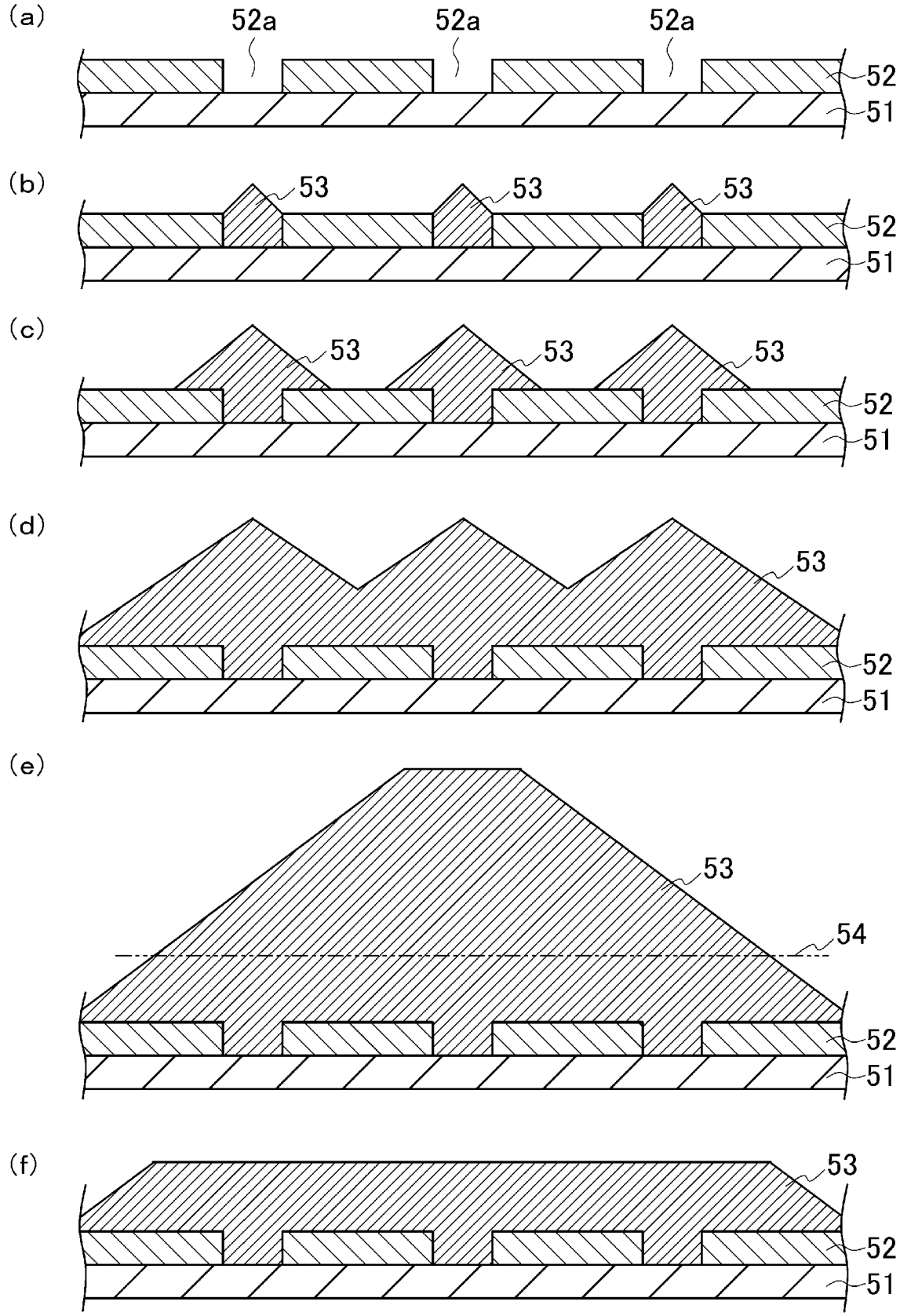
(d)



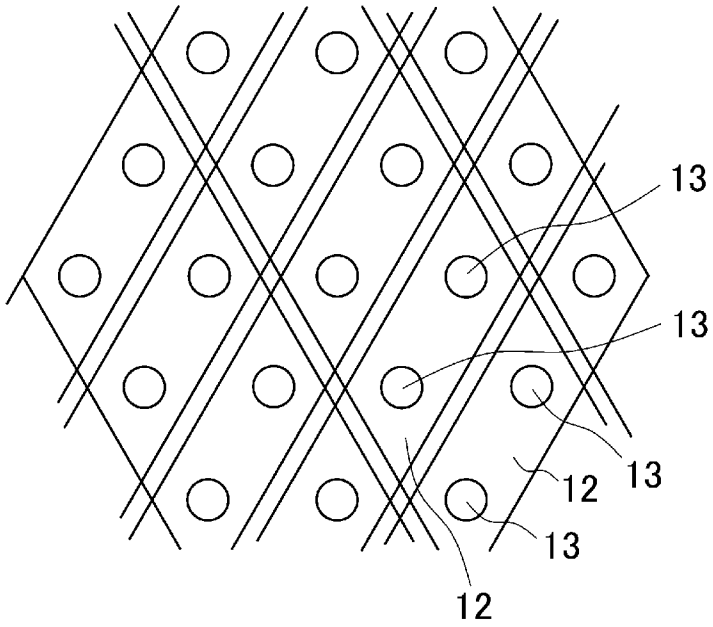
(e)



[図7]

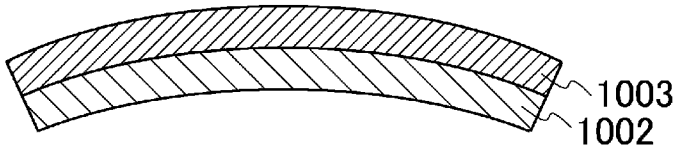

(a)
52a
52a
52a
52
51
(b)
53
53
53
52
51
(c)
53
53
53
52
51
(d)
53
52
51
(e)
53
54
52
51
(f)
53
52
51

[図8]

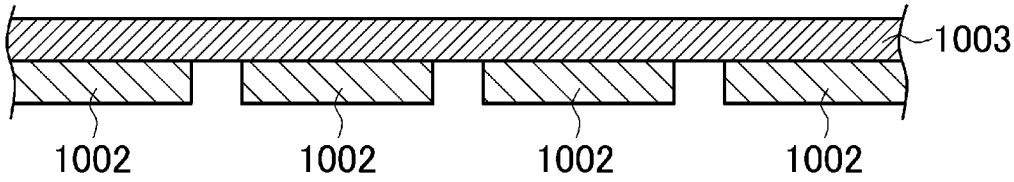


[図9]

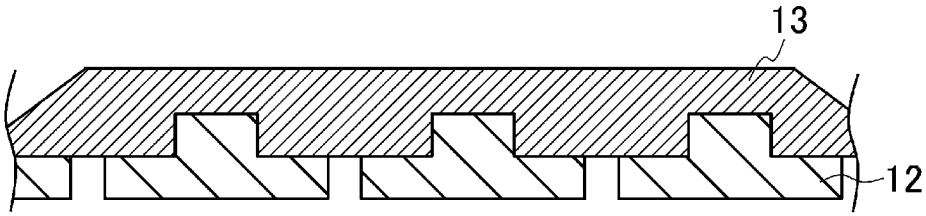
(a)



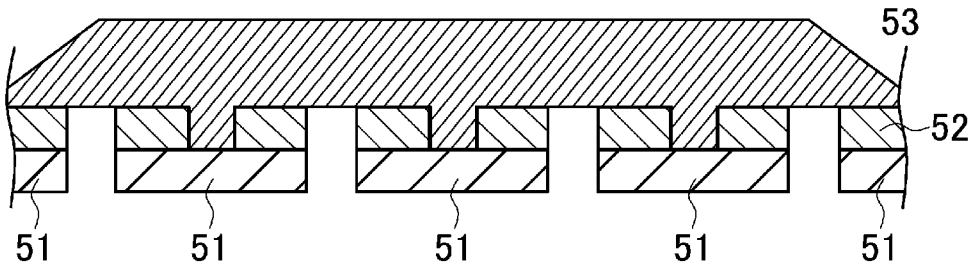
(b)



(c)

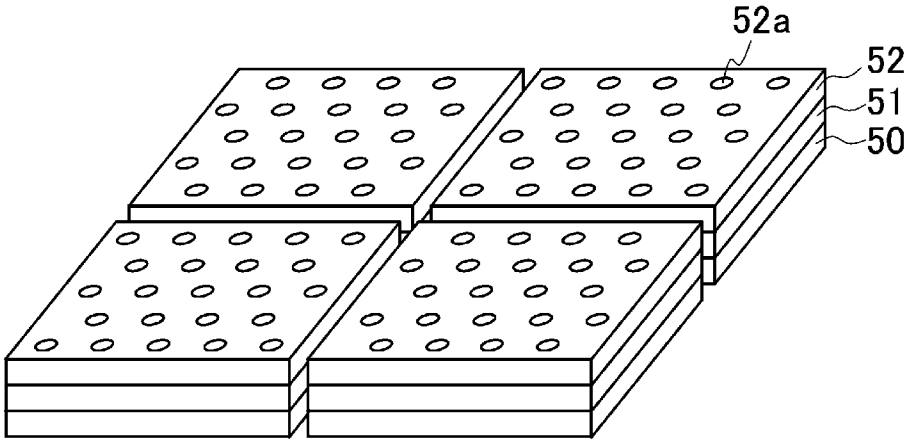


(d)

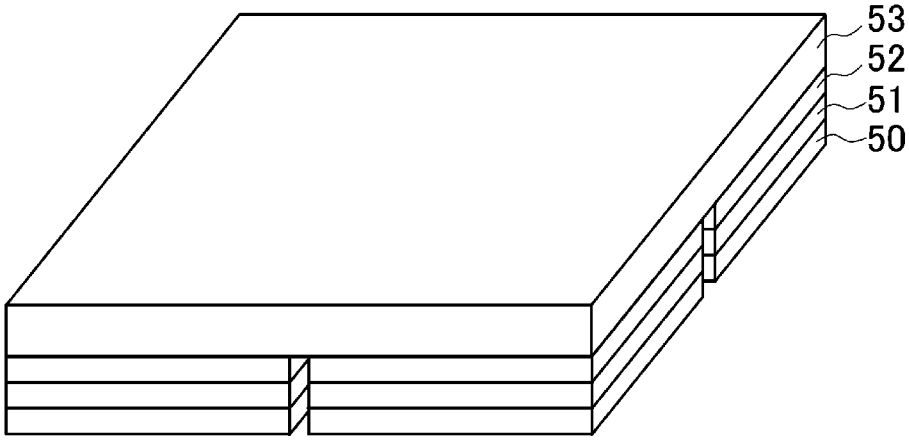


[図10]

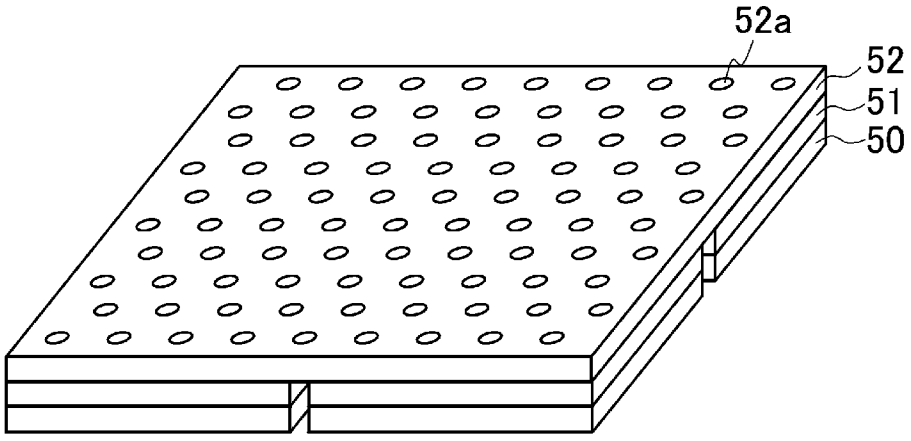
(a)



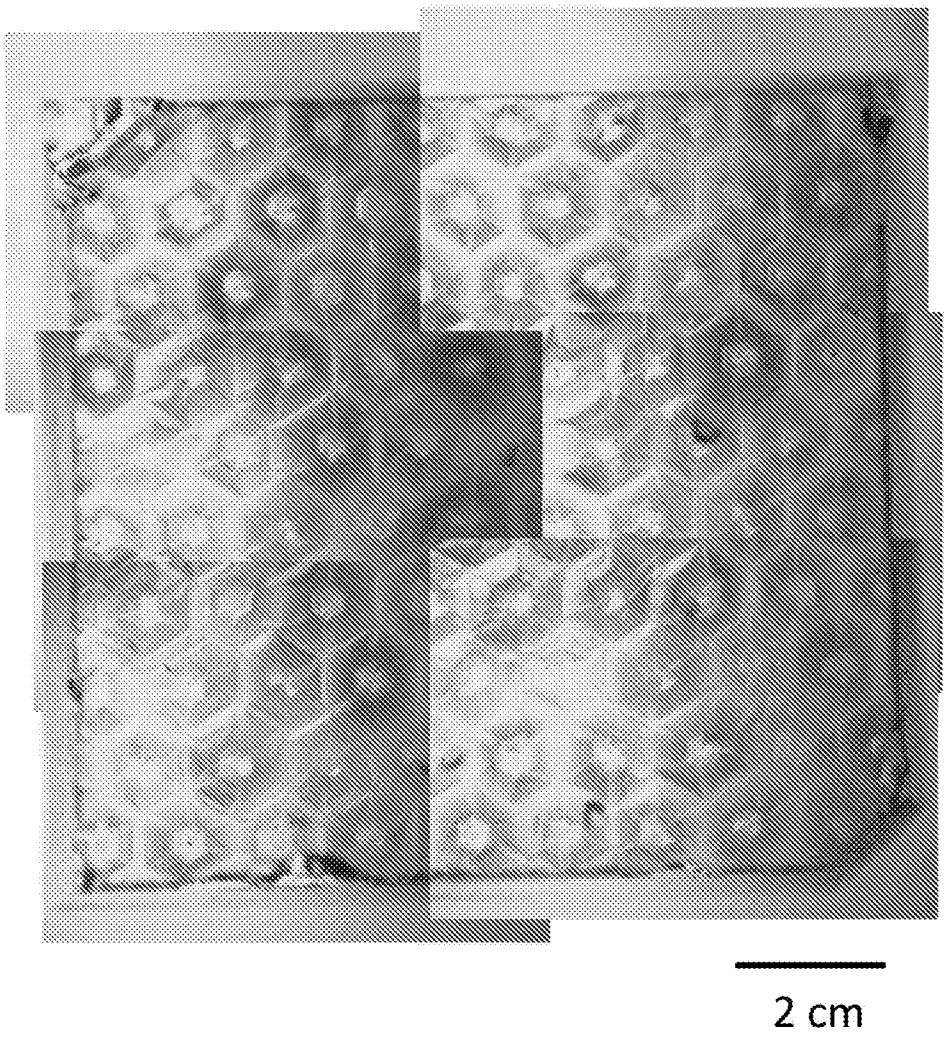
(b)



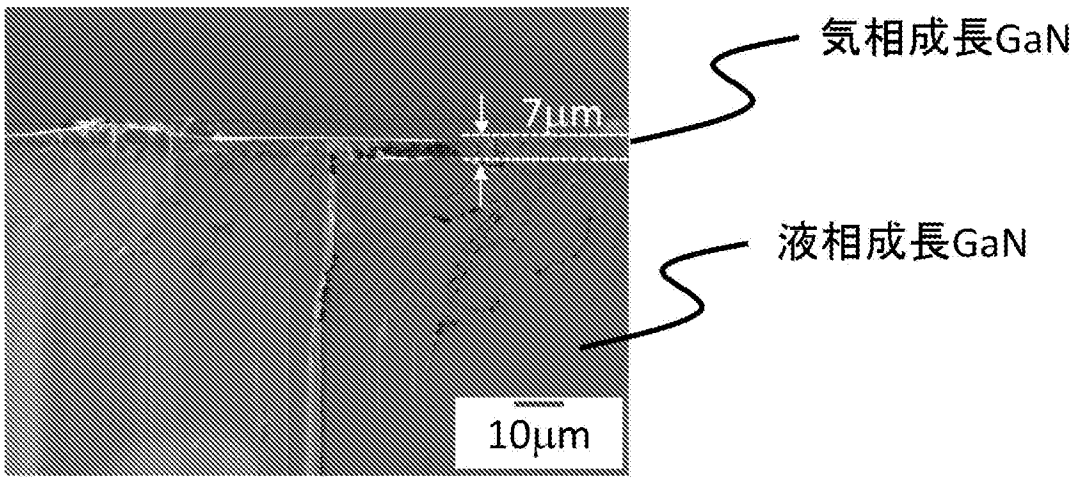
(c)



[図11]

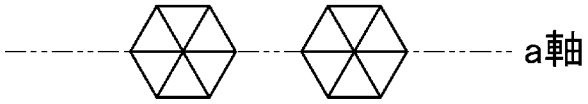


[図12]

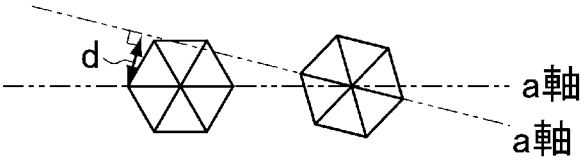


[図13]

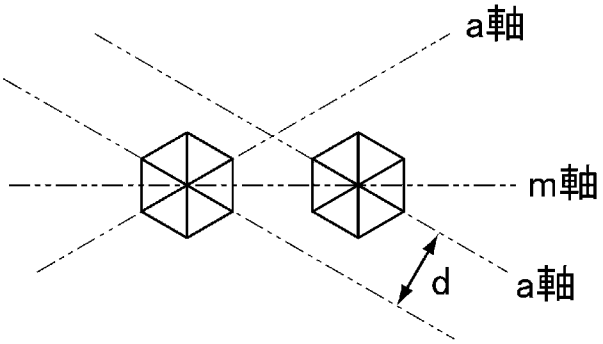
(a)



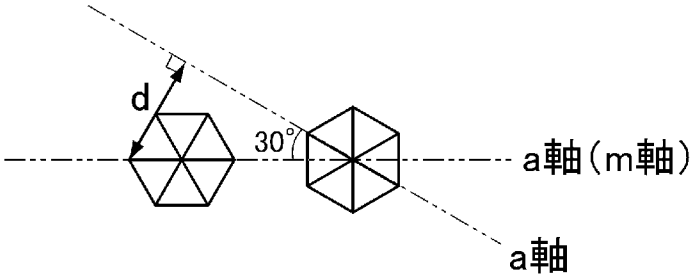
(b)



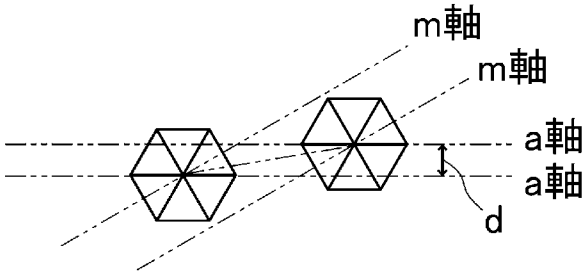
(c)



(d)

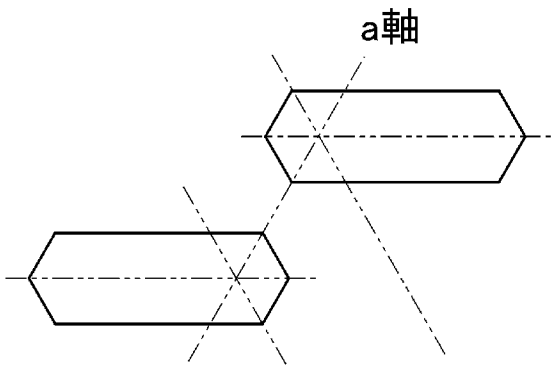


(e)

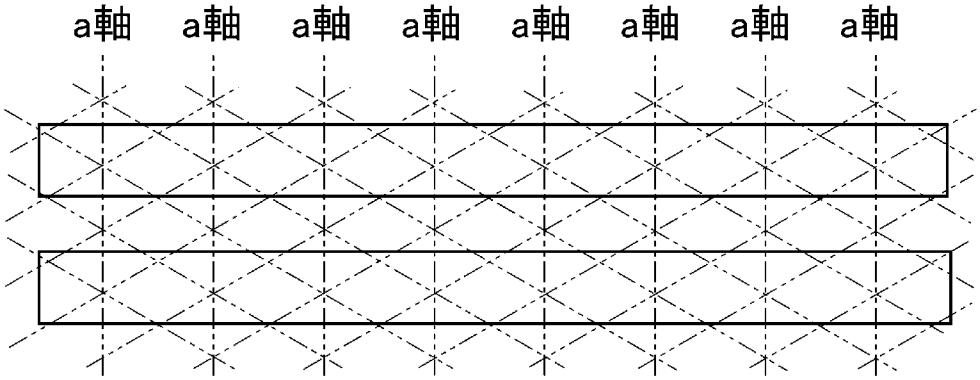


[図14]

(a)

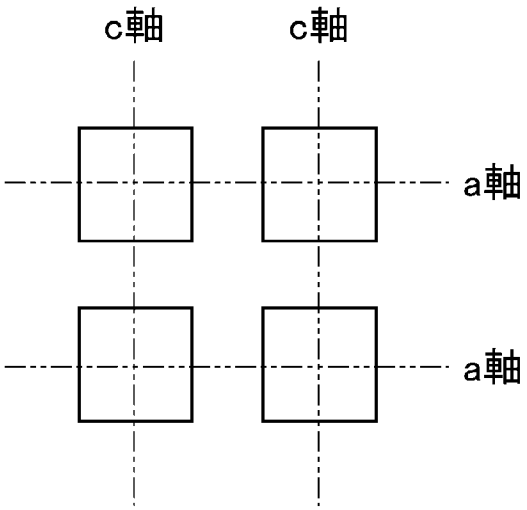


(b)

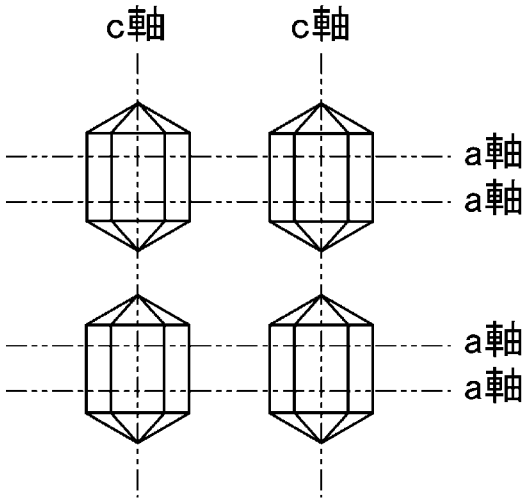


[図15]

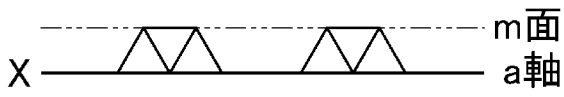
(a)



(b)

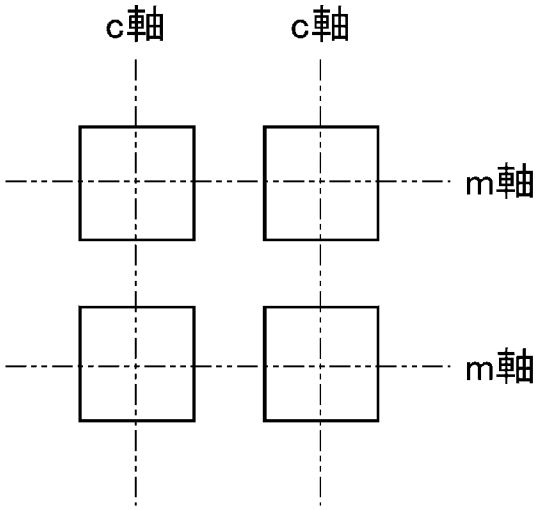


(c)

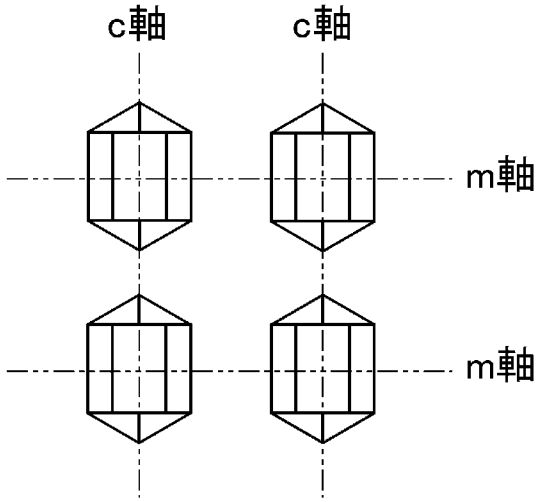


[図16]

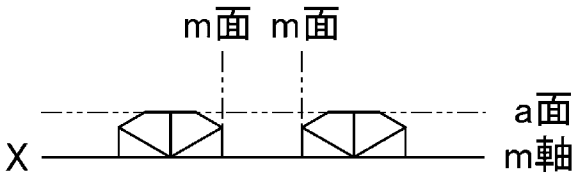
(a)



(b)

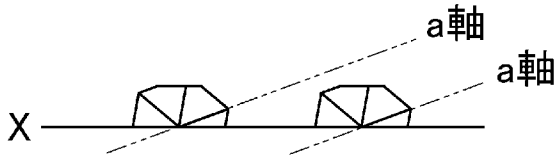


(c)

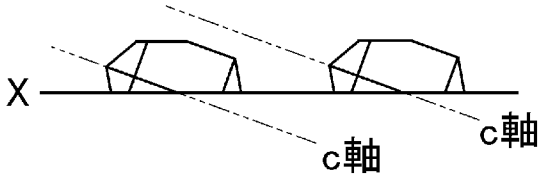


[図17]

(a)

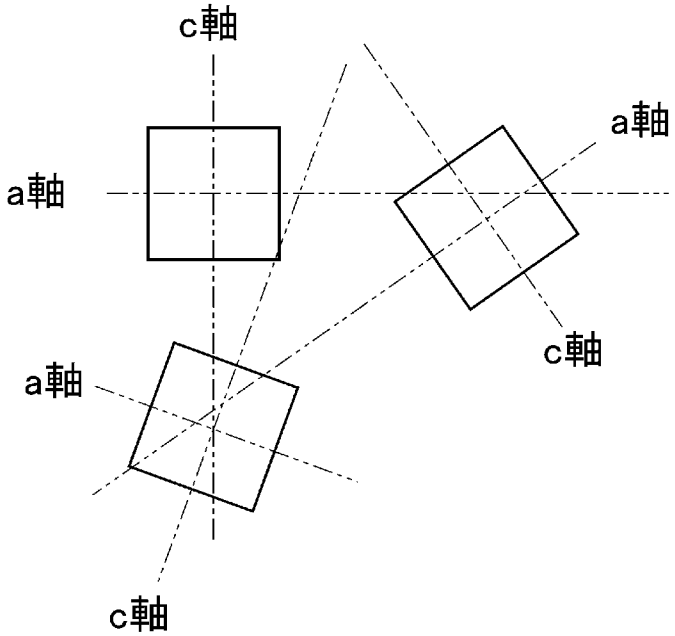


(b)

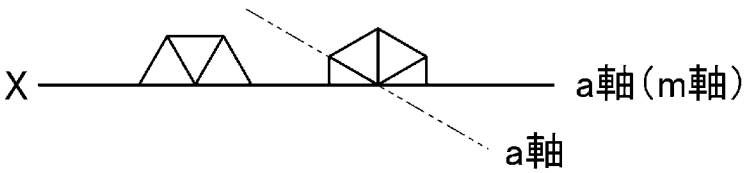


[図18]

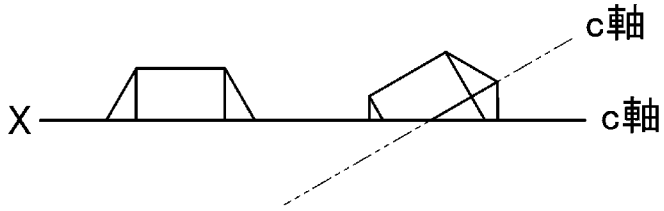
(a)



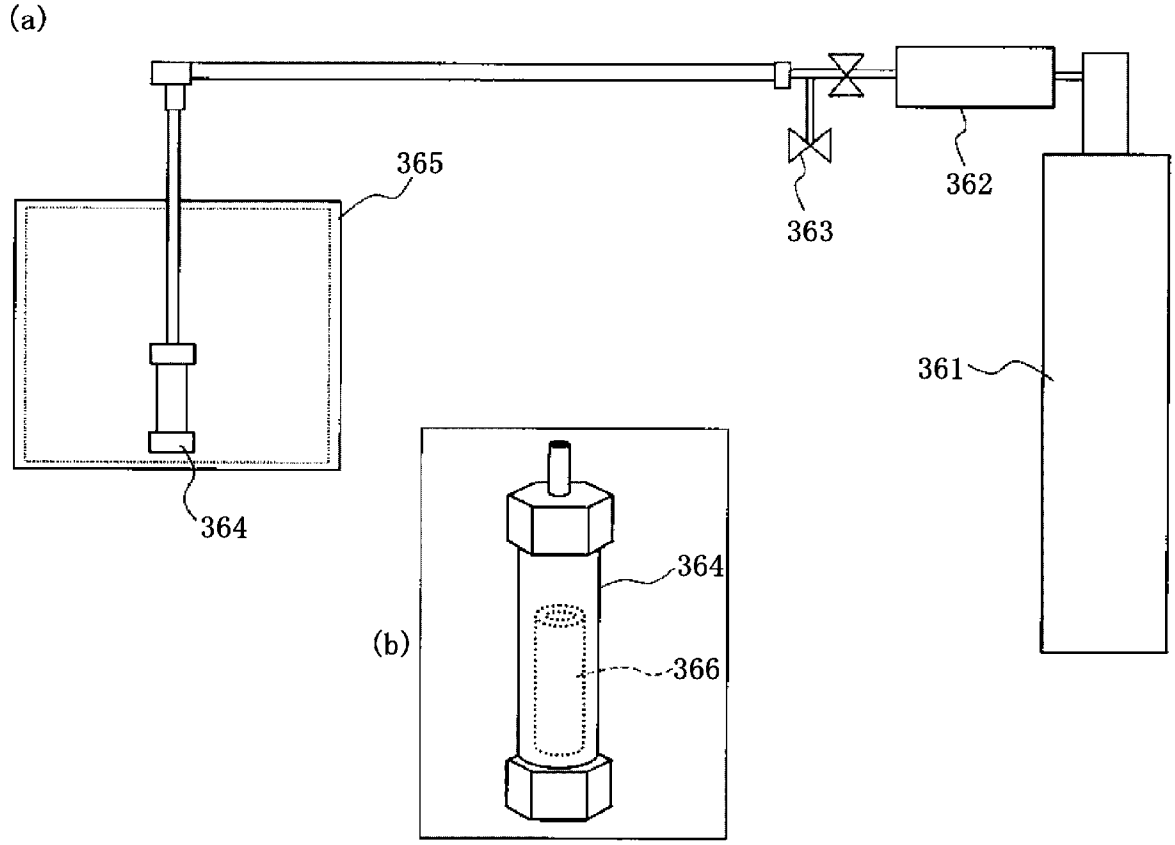
(b)



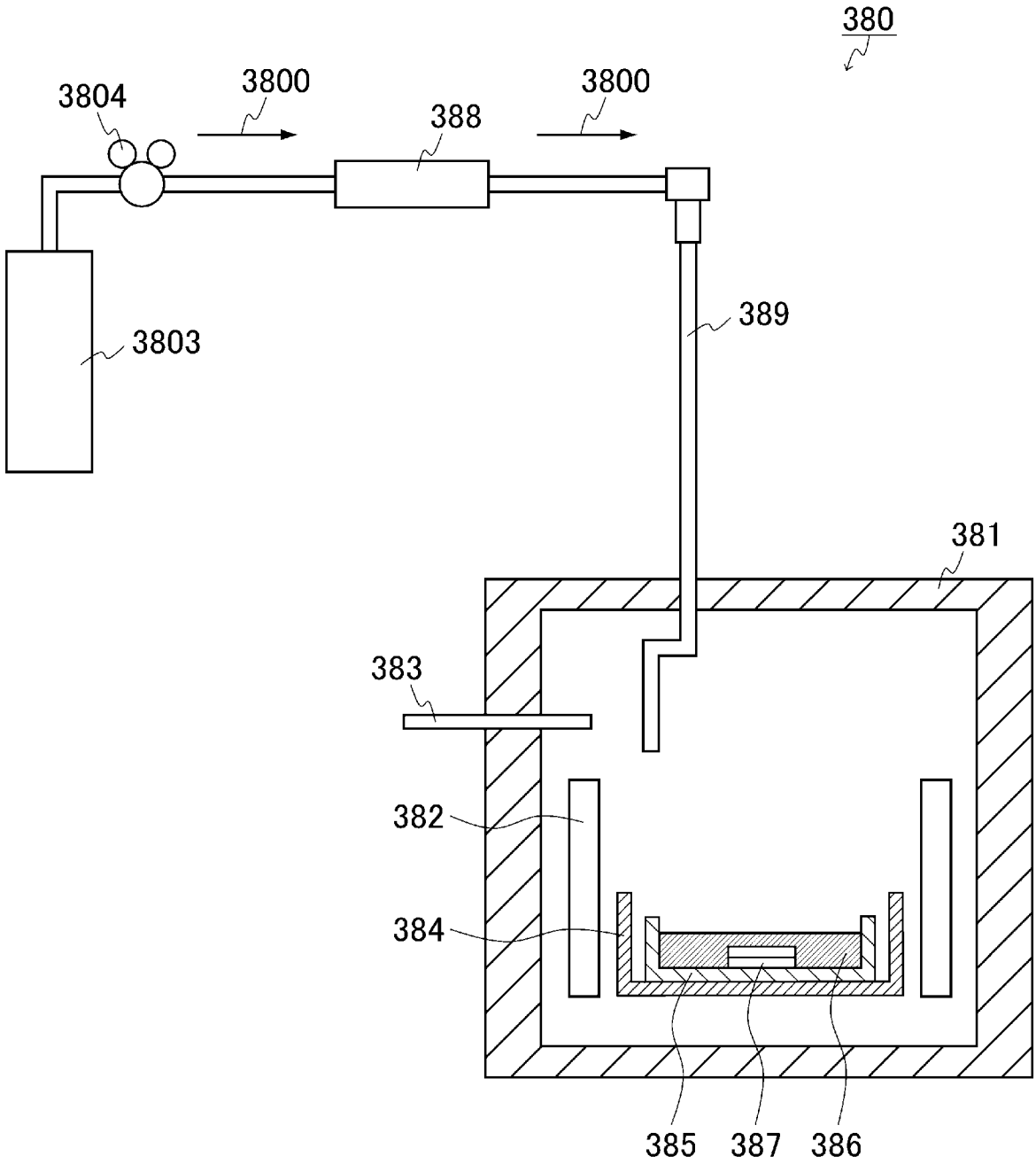
(c)



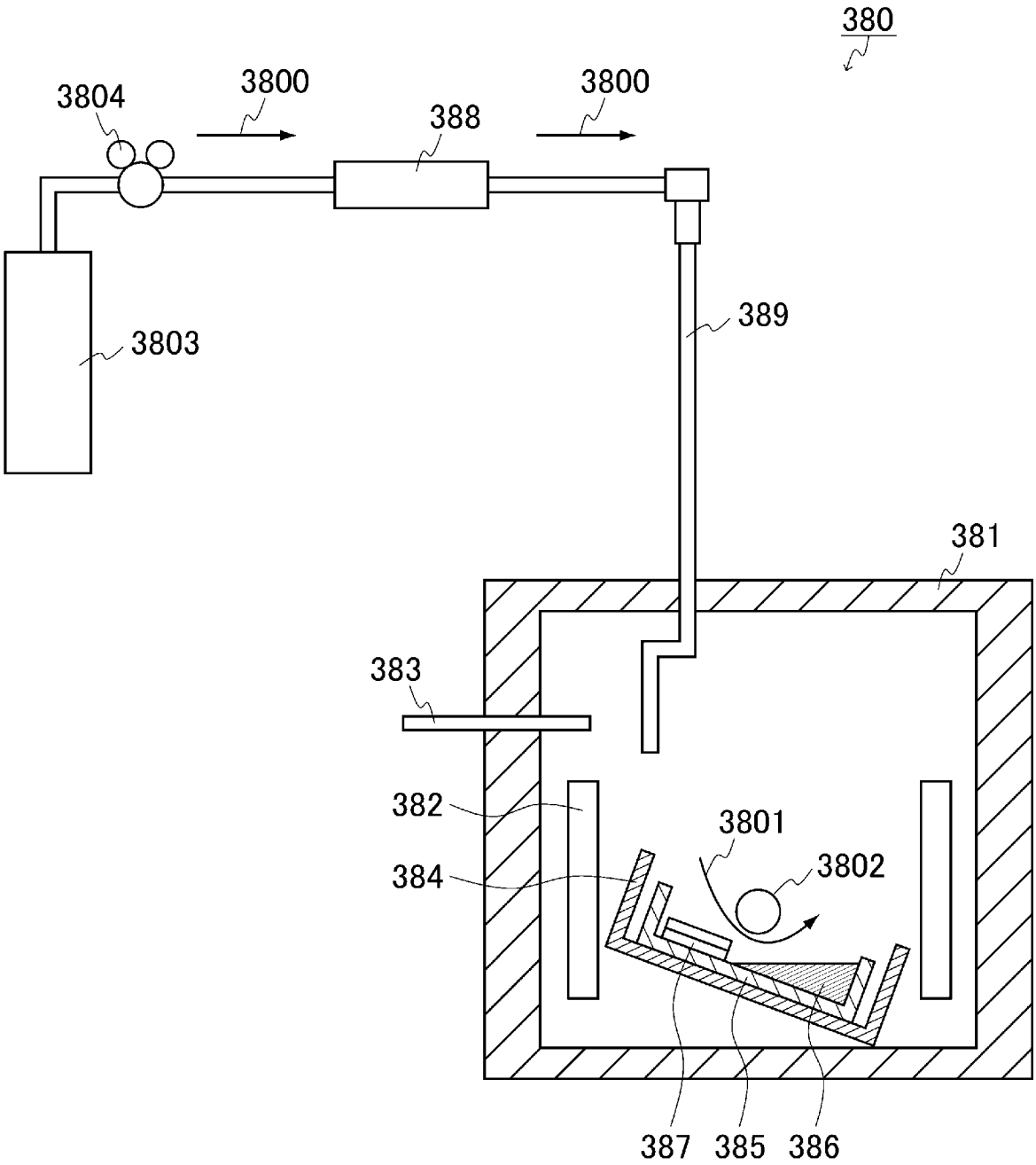
[図19]



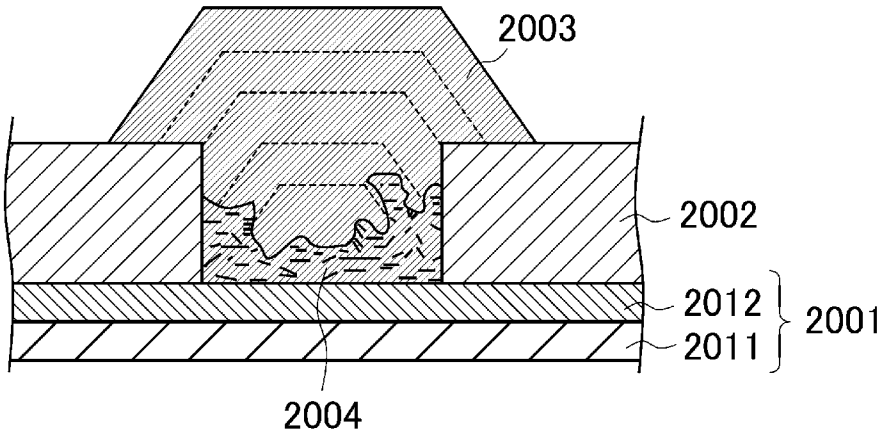
[図20]



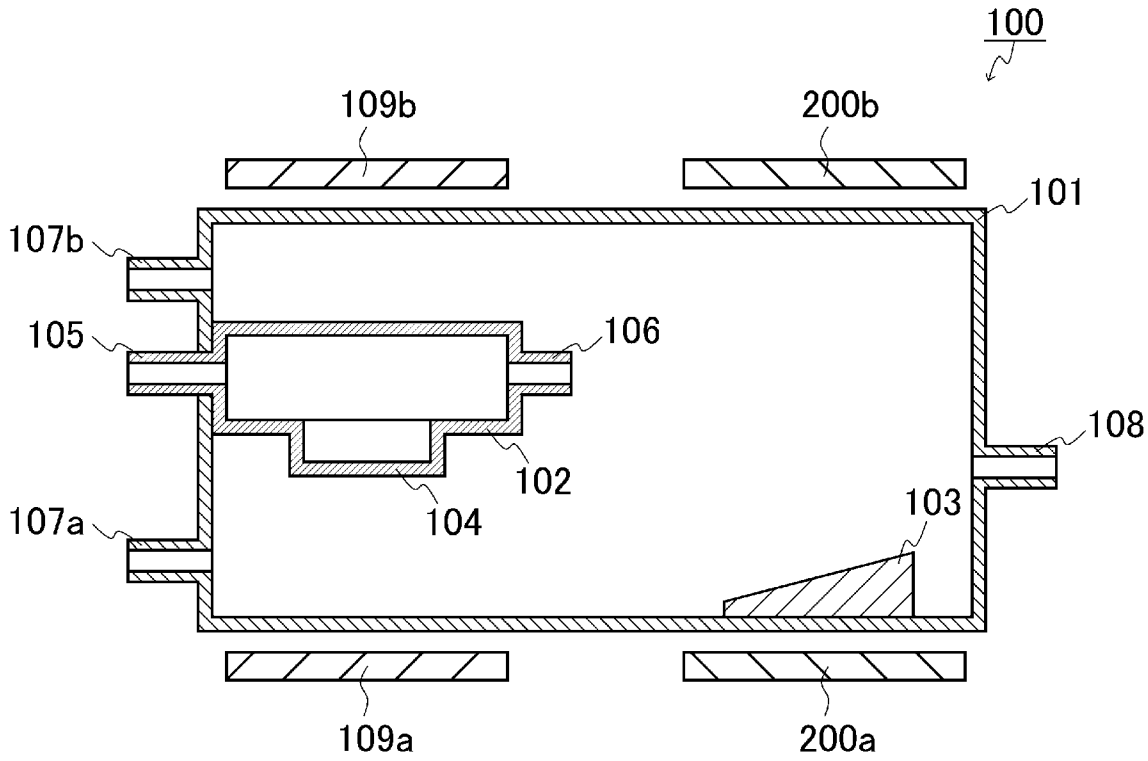
[図21]


380
3804
3800
388
3800
3803
389
381
383
382
3801
3802
384
387
385
386

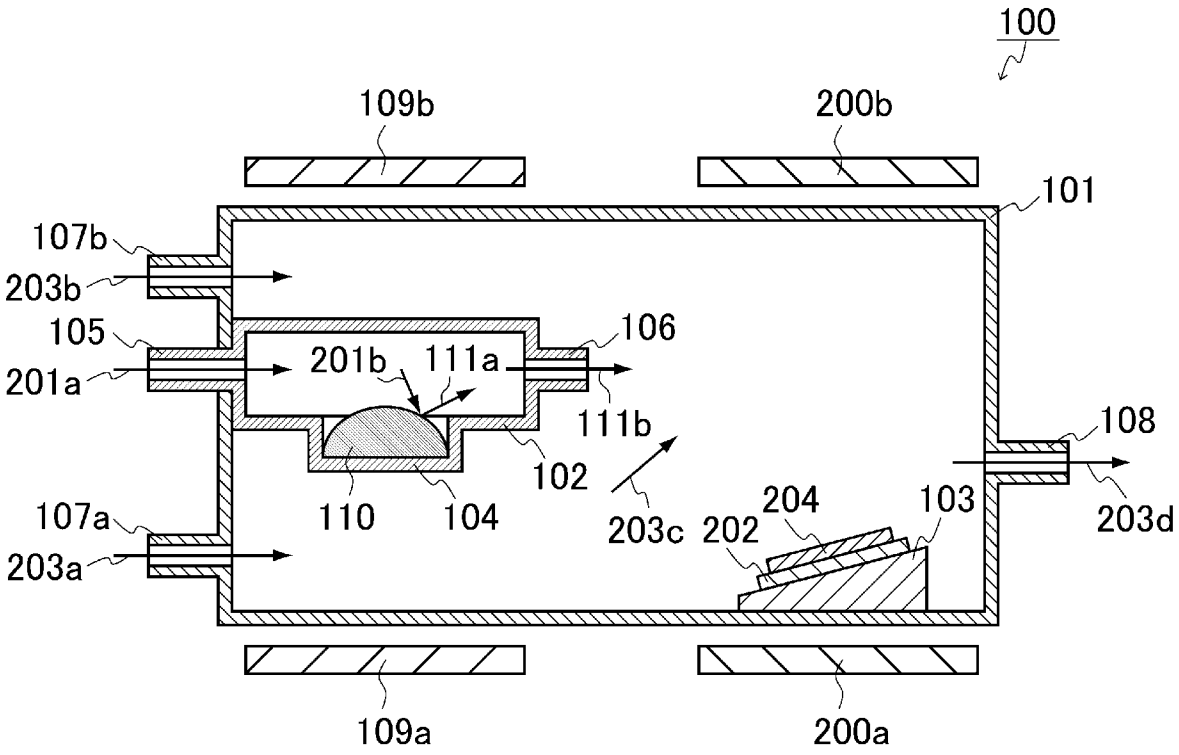
[図22]


2003
2002
2012
2001
2011
2004

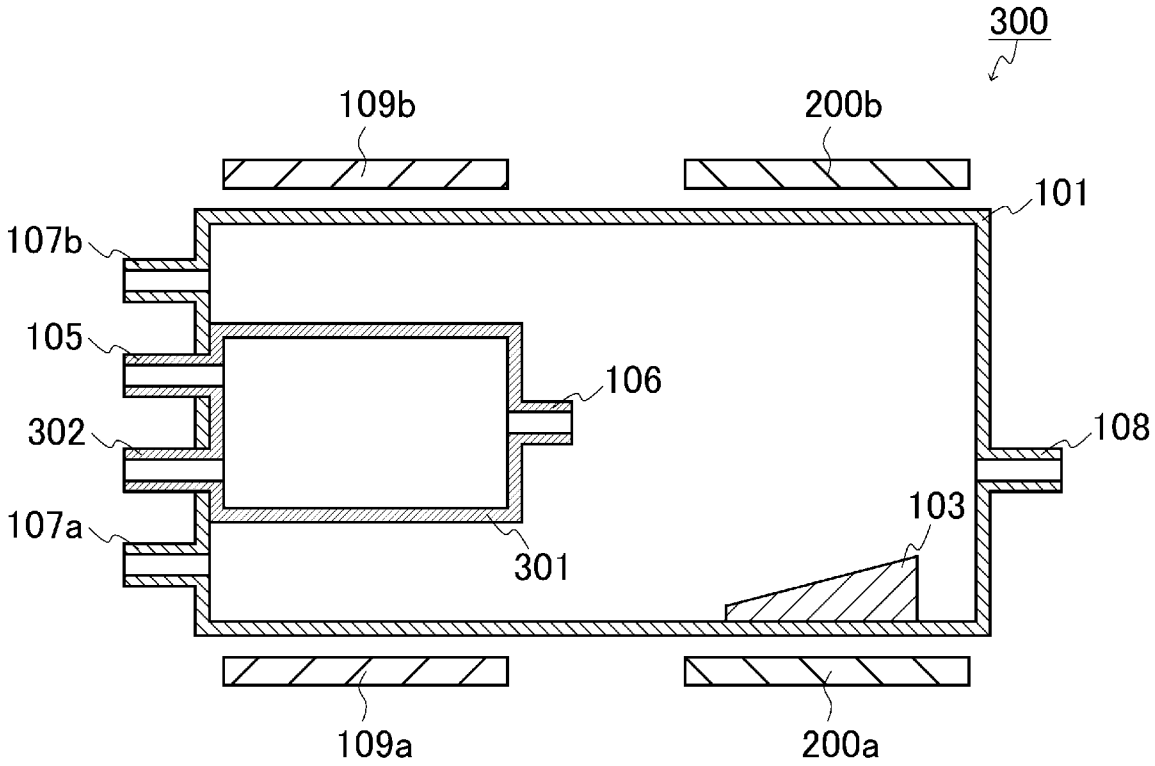
[図23]


100
109b
200b
101
107b
105
106
108
102
104
107a
103
109a
200a

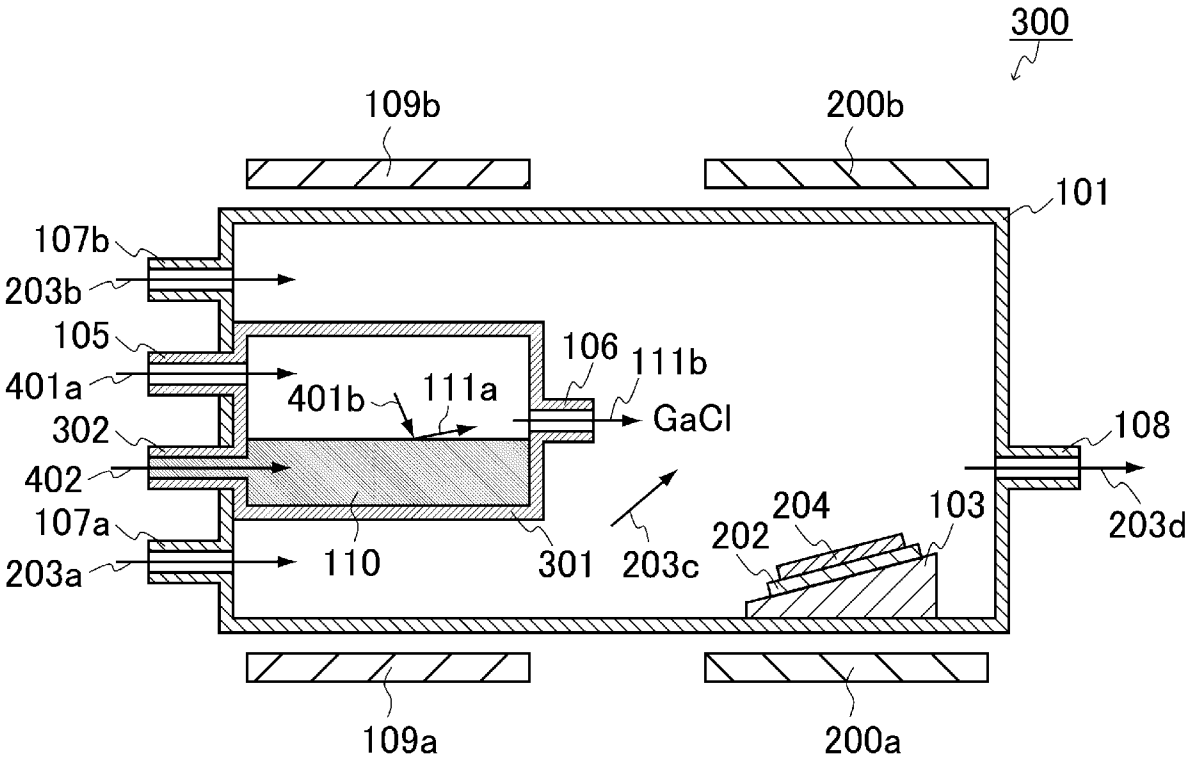
[図24]


100
109b
200b
101
107b
203b
105
106
201b
111a
201a
111b
108
102
203c
204
103
107a
110
104
202
203d
203a
109a
200a

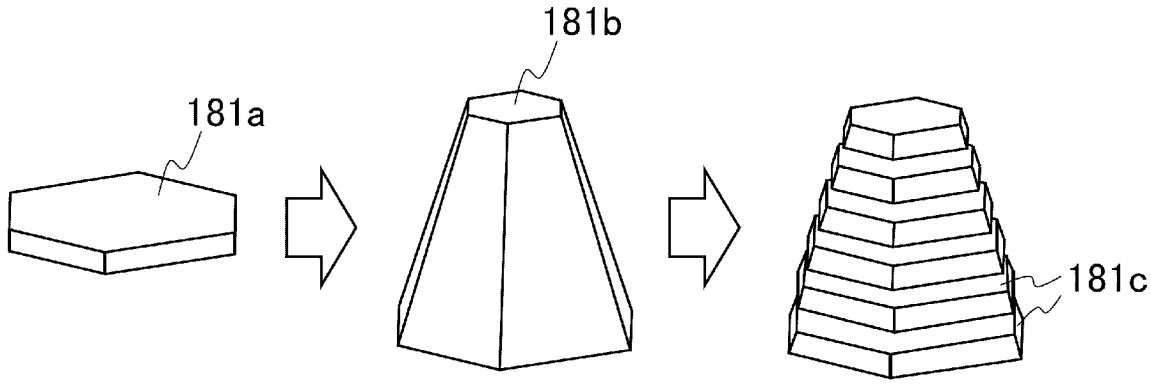
[図25]


300
109b
200b
101
107b
105
106
302
108
107a
103
301
109a
200a

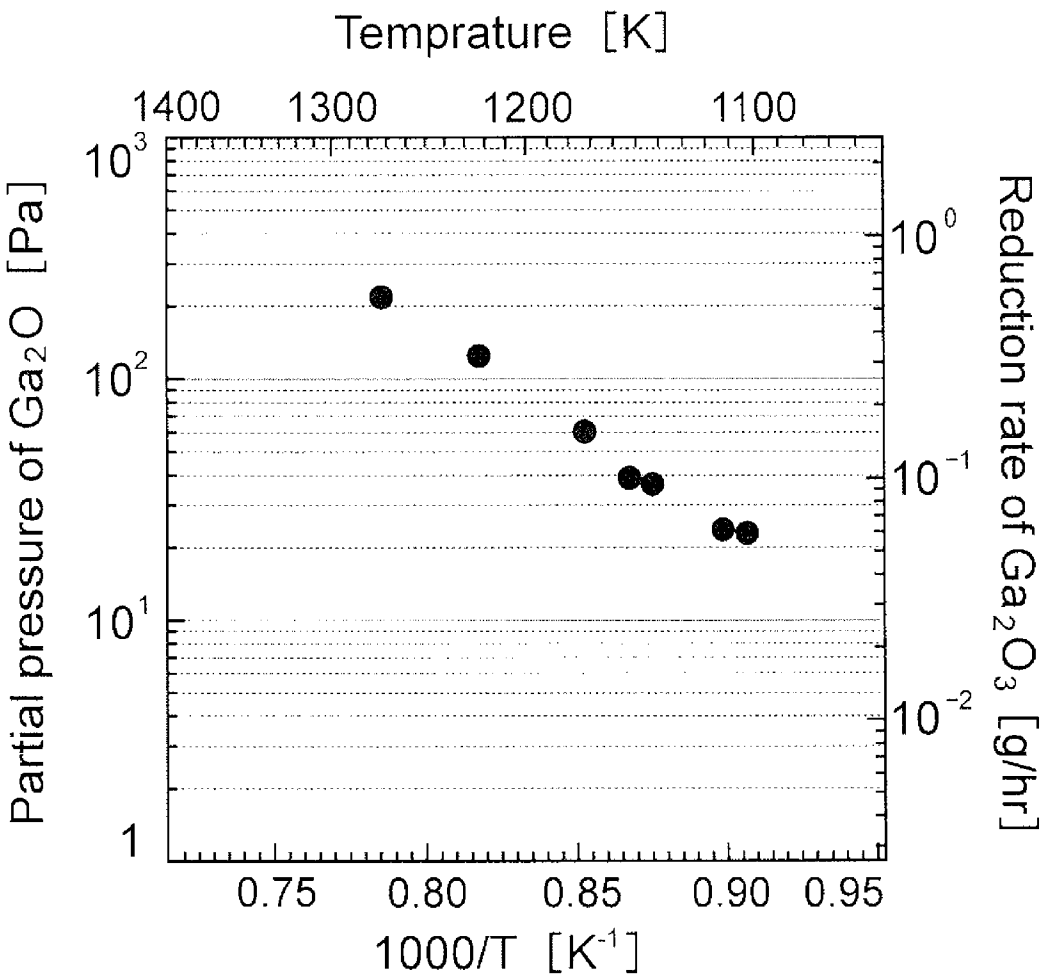
[図26]


300
109b
200b
101
107b
203b
105
106
111b
401a
401b
111a
GaCl
302
108
402
107a
204
103
202
203d
203a
110
301
203c
109a
200a

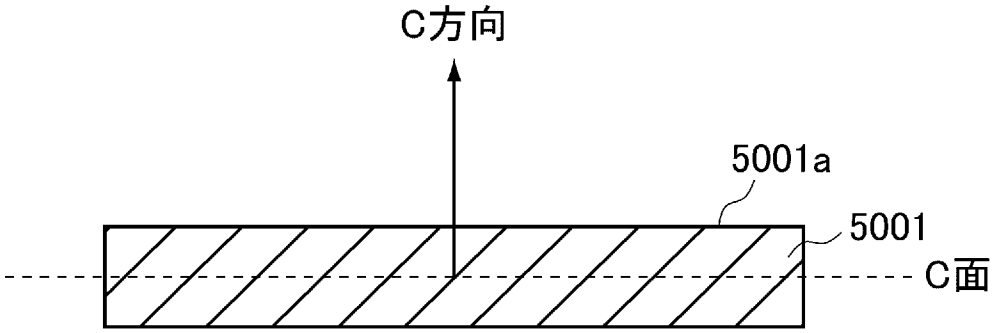
[図27]


181a
181b
181c

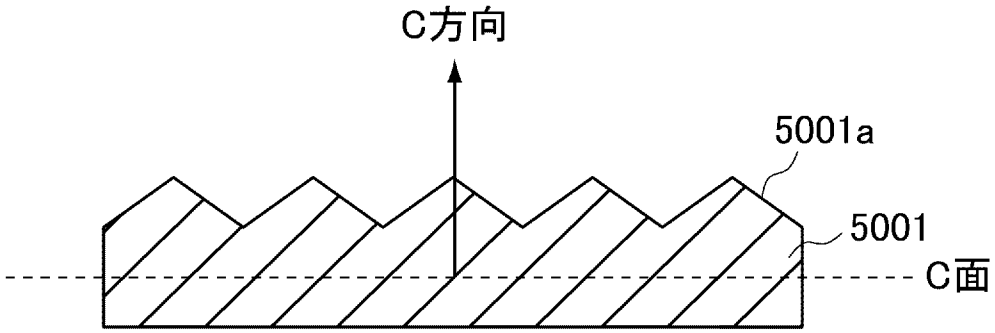
[図28]


Temprature [K]
1400
1300
1200
1100
10^3
10^2
10^1
1
Partial pressure of Ga_2O [Pa]
10^0
10^{-1}
10^{-2}
Reduction rate of Ga_2O_3 [g/hr]
0.75
0.80
0.85
0.90
0.95
1000/T [K^{-1}]

[図29]

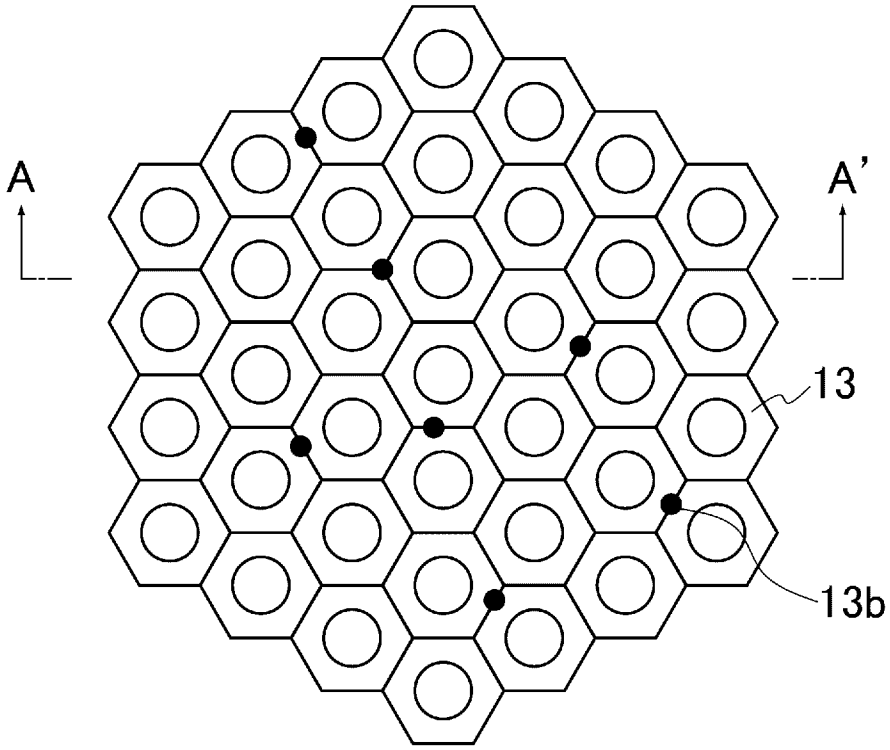


[図30]

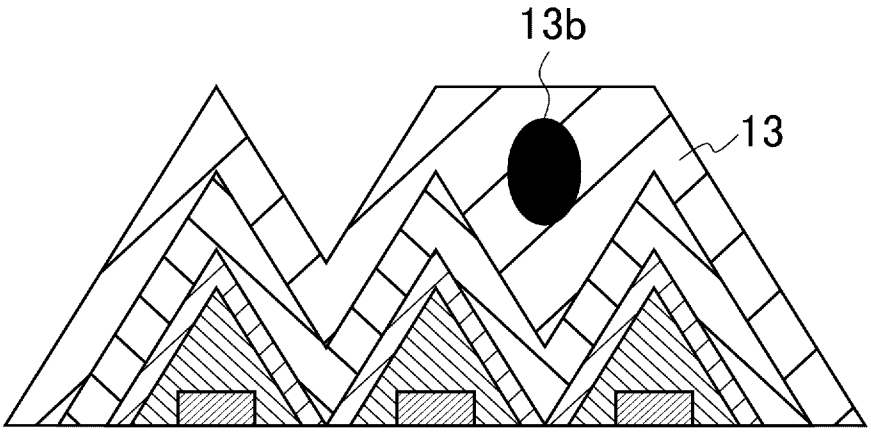


[図31]

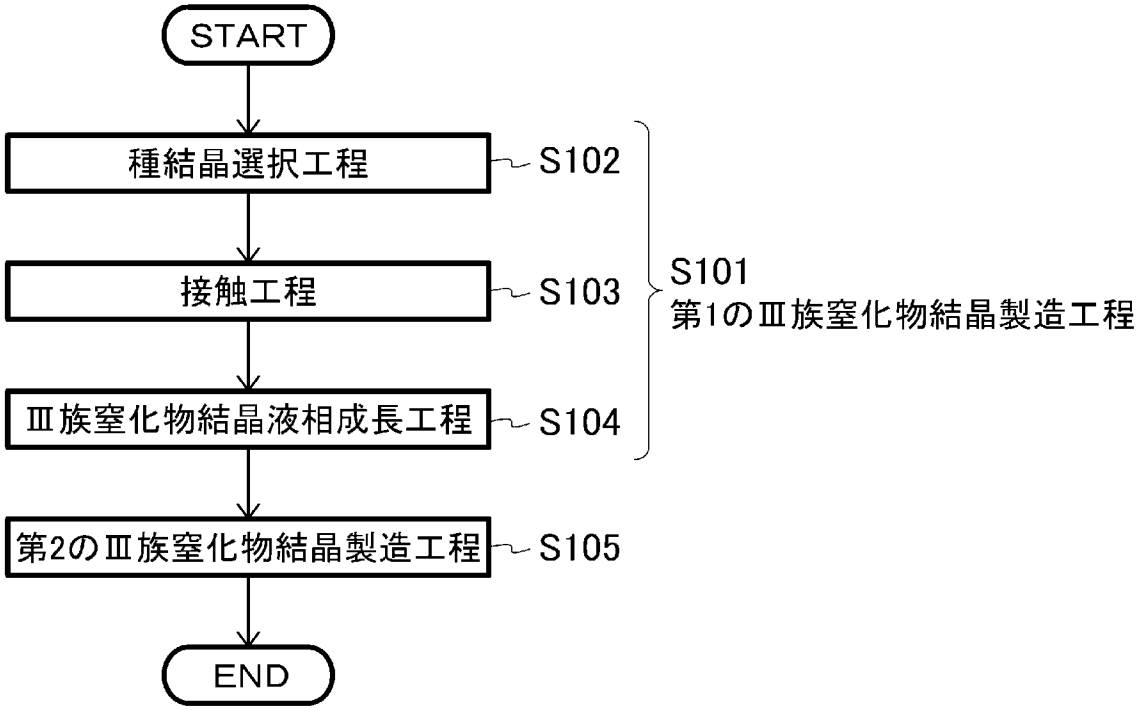
(a)



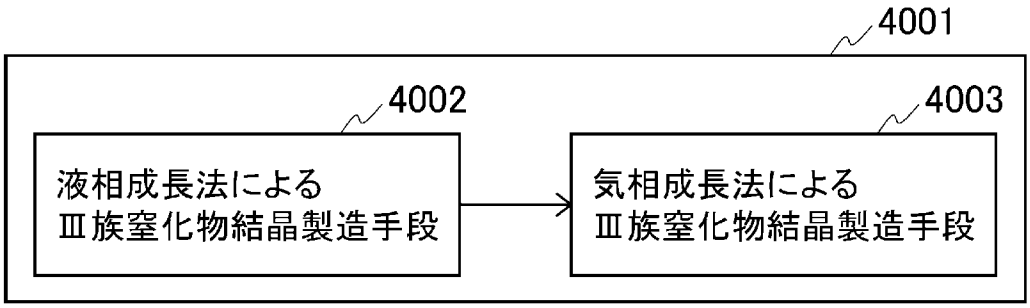
(b)



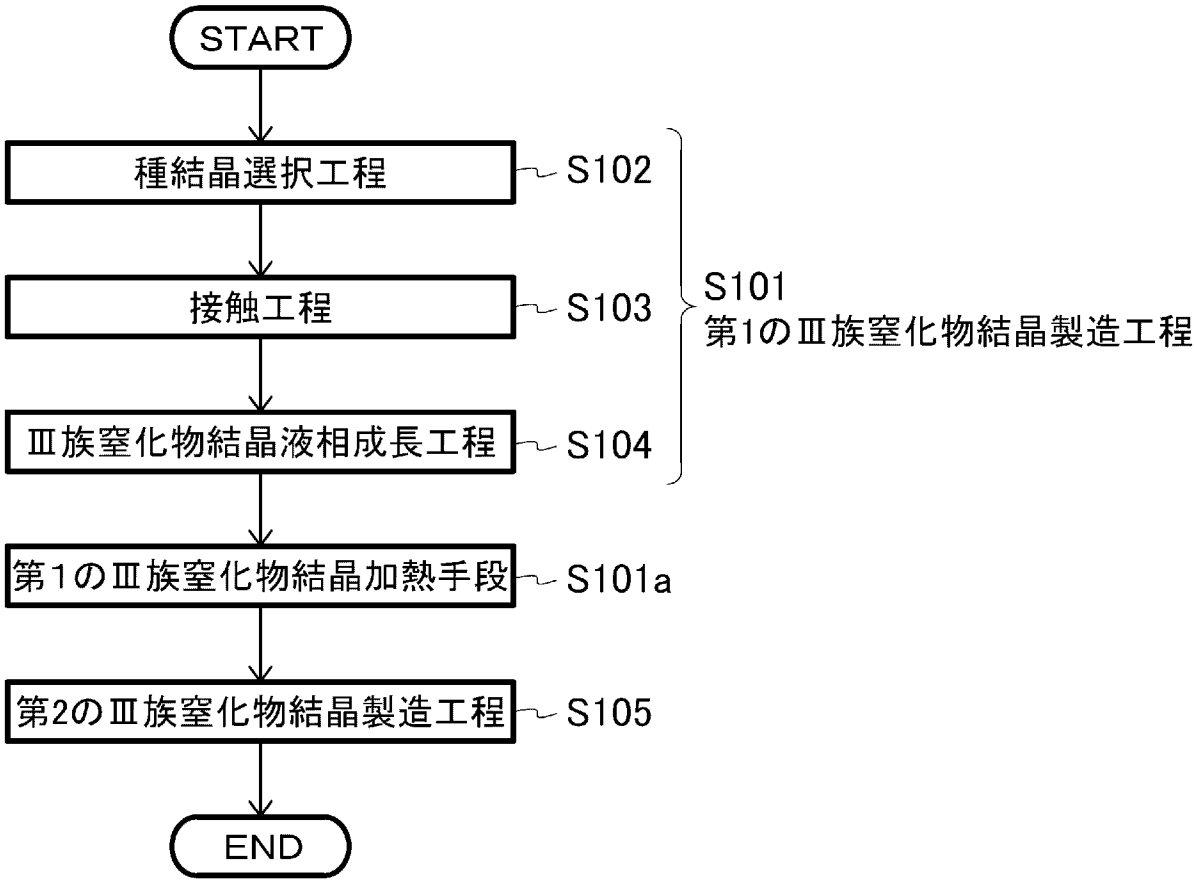
[図32]


START
種結晶選択工程
S102
接触工程
S103
Ⅲ族窒化物結晶液相成長工程
S104
S101
第1のⅢ族窒化物結晶製造工程
第2のⅢ族窒化物結晶製造工程
S105
END

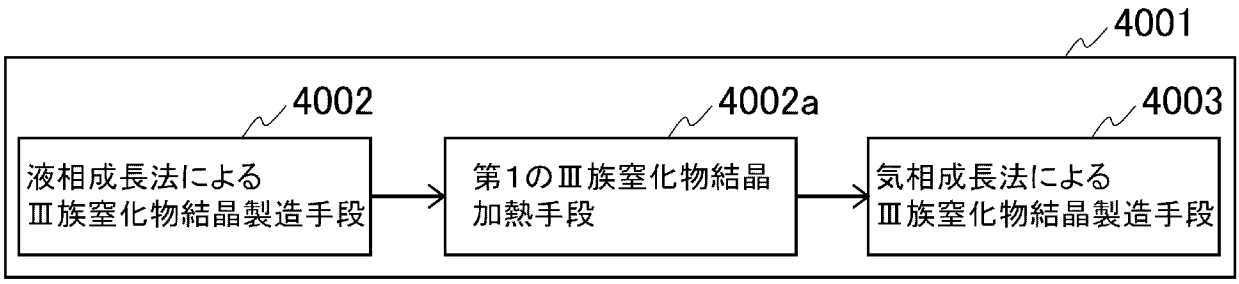
[図33]


4001
4002
液相成長法による
Ⅲ族窒化物結晶製造手段
4003
気相成長法による
Ⅲ族窒化物結晶製造手段

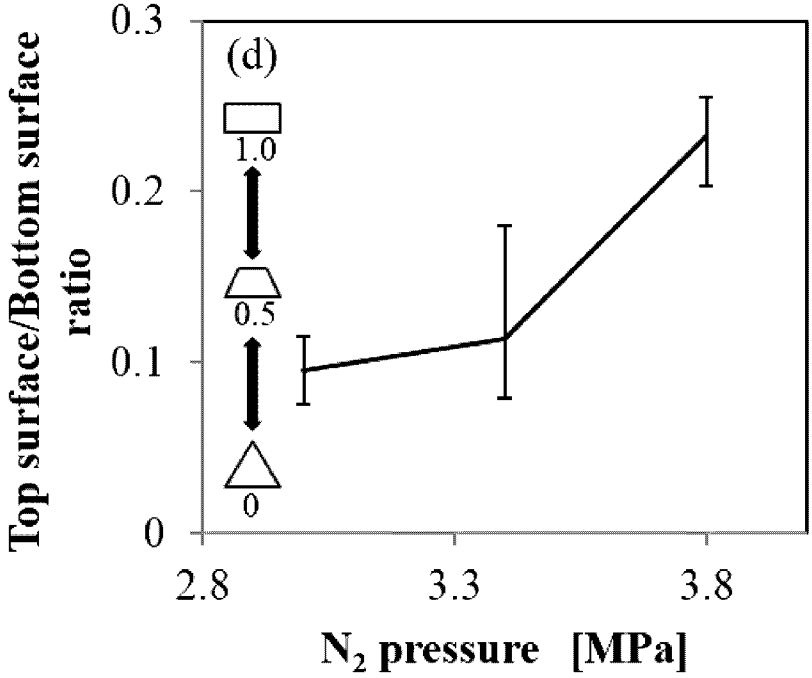
[図34]


START
種結晶選択工程
S102
接触工程
S103
Ⅲ族窒化物結晶液相成長工程
S104
S101
第1のⅢ族窒化物結晶製造工程
第1のⅢ族窒化物結晶加熱手段
S101a
第2のⅢ族窒化物結晶製造工程
S105
END

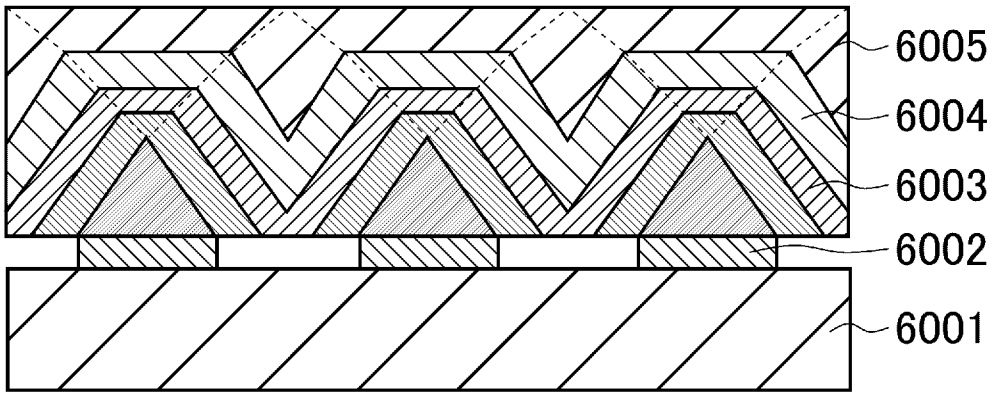
[図35]


4001
4002
液相成長法による
Ⅲ族窒化物結晶製造手段
4002a
第1のⅢ族窒化物結晶
加熱手段
4003
気相成長法による
Ⅲ族窒化物結晶製造手段

[図36]


0.3
0.2
0.1
0
(d)
1.0
0.5
0
Top surface/Bottom surface ratio
2.8
3.3
3.8
N2 pressure [MPa]

[図37]


6005
6004
6003
6002
6001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/056130

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C30B29/38(2006.01)i, *C30B19/02*(2006.01)i, *C30B25/20*(2006.01)i, *C30B33/00*(2006.01)i, *H01L21/205*(2006.01)i, *H01L21/208*(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)
C30B29/38, C30B19/02, C30B25/20, C30B33/00, H01L21/205, H01L21/208

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y X	WO 2013/105618 A1 (Osaka University), 18 July 2013 (18.07.2013), paragraphs [0018] to [0138] & US 2014/0328742 A & EP 2796594 A1 & CN 104040039 A & KR 10-2014-0097423 A	1-4,6-16,32, 33,49-51 34,35,39,40, 44-48
Y	Jun'ichi TAKINO et al., "Na Flux-sei GaN Jiritsu Kibanjo eno Ga2O o Mochiita GaN Kiso Seicho", Dai 73 Kai Extended Abstracts; the Japan Society of Applied Physics, 13p-H9-4, The Japan Society of Applied Physics, 11 September 2012 (11.09.2012), I5-182	1-4,6-16,32, 33,49-51

☒ 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	Date of mailing of the international search report
21 May 2015 (21.05.15)	09 June 2015 (09.06.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/056130

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-36622 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 February 2006 (09.02.2006), paragraphs [0011] to [0058] & US 2005/0082564 A1 & CN 1610138 A	2-4,50
Y	WO 2011/093481 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 04 August 2011 (04.08.2011), paragraphs [0014] to [0033] & US 2012/0256297 A1 & CN 102245814 A & KR 10-2011-0099103 A & TW 201202489 A	8,9
X A	JP 2005-154254 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 16 June 2005 (16.06.2005), paragraphs [0022] to [0077] & US 2005/0098090 A1 & EP 1942211 A1 & DE 602004018452 D & KR 10-2005-0041994 A & CN 1612295 A & TW 00I399796 B	36-38 5,17-31,41, 42,43

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５６１３０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C30B29/38(2006.01)i, C30B19/02(2006.01)i, C30B25/20(2006.01)i, C30B33/00(2006.01)i, H01L21/205(2006.01)i, H01L21/208(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C30B29/38, C30B19/02, C30B25/20, C30B33/00, H01L21/205, H01L21/208

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	WO 2013/105618 A1 (国立大学法人大阪大学) 2013.07.18, [0018]～[0138] & US 2014/0328742 A & EP 2796594 A1 & CN 104040039 A & KR 10-2014-0097423 A	1-4,6-16,32,33,49-51
X		34,35,39,40,44-48
Y	滝野淳一他, Naフラックス製GaN自立基板上へのGa2Oを用いたGaN気相成長, 第73回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 13p-H9-4, 公益社団法人応用物理学会, 2012.09.11, I5-182	1-4,6-16,32,33,49-51

☑ 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	国際調査報告の発送日
２１．０５．２０１５	０９．０６．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｇ　９０５５
今井　淳一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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
Y	JP 2006-36622 A (松下電器産業株式会社) 2006.02.09, 【0011】～【0058】 & US 2005/0082564 A1 & CN 1610138 A	2-4,50
Y	WO 2011/093481 A1 (ＪＸ日鉱日石金属株式会社) 2011.08.04, [0014]～[0033] & US 2012/0256297 A1 & CN 102245814 A & KR 10-2011-0099103 A & TW 201202489 A	8,9
X	JP 2005-154254 A (住友電気工業株式会社) 2005.06.16, 【0022】～【0077】 & US 2005/0098090 A1 & EP 1942211 A1 & DE 602004018452 D & KR 10-2005-0041994 A & CN 1612295 A & TW 00I399796 B	36-38
A		5,17-31,41,42,43