

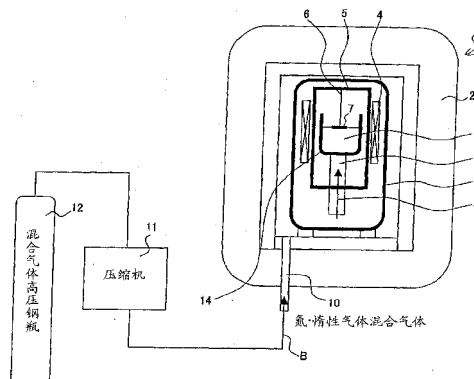


(45) 授权公告日 2011.11.30

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

氮化镓单晶的生长方法和氮化镓单晶

本发明提供利用 Na 助熔剂法生长氮化镓单晶时,可以优良的生产性生长优质的氮化镓单晶的方法。通过使用至少含有钠金属的助熔剂 8 生长氮化镓单晶。在包含含有氮气的混合气体 B 的气氛下,在总压为 300 气压以上、2000 气压以下的压力下,生长氮化镓单晶。优选气氛中的氮分压为 100 气压以上、2000 气压以下。优选生长温度为 1000℃ 以上、1500℃ 以下。



1. 一种氮化镓单晶的生长方法,该方法是使用至少含有钠金属的助熔剂生长氮化镓单晶的方法,其特征在于:

通过使容纳有上述助熔剂的坩埚上升,使晶种与上述助熔剂接触;

在包含含有氮气的混合气体的气氛下,在总压为 300 气压以上、2000 气压以下的压力下,在所述晶种上生长上述氮化镓单晶。

2. 权利要求 1 的方法,其特征在于:上述气氛中的氮分压为 100 气压以上、2000 气压以下。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于:生长温度为 900℃ 以上、1500℃ 以下。

4. 权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于:生长温度为 950℃ 以上、1200℃ 以下。

氮化镓单晶的生长方法和氮化镓单晶

技术领域

[0001] 本发明涉及利用所谓的 Na 助熔剂法生长氮化镓单晶的方法。

背景技术

[0002] 氮化镓薄膜结晶被瞩目为优良的蓝色发光元件,实用于发光二极管中,也期待成为光拾声器(ピックアップ)用的蓝紫色半导体激光元件。作为利用 Na 助熔剂法生长氮化镓单晶的方法,例如可以是“Jan. J. Appl. Phys.”Vol. 42, (2003)L4-L6 页中,使用仅含氮的气氛时,气氛压力为 50 气压;使用 40%氮、60%氮的混合气体的气氛时,总压为 5 气压。

[0003] 此外,例如可以是日本特开 2002-293696 号公报中,使用氮和氨的混合气体,为 10 ~ 100 气压。日本特开 2003-292400 号公报中,生长时的气氛压力也为 100 气压以下,实施例 1 中为 2、3、5Mpa(约 20 气压、30 气压、50 气压)。而且,在以往的任一技术中,生长温度全部为 1000℃以下,实施例 1 中全部为 850℃以下。

发明内容

[0004] 但是,在这些方法中,氮化镓单晶的生产性低、要求以良好的生产性生长优质的氮化镓单晶的技术。

[0005] 本发明的目的在于提供利用 Na 助熔剂法生长氮化镓单晶时,可以优良的生产性生长优质的氮化镓单晶的方法。

[0006] 本发明是使用至少含有钠金属的助熔剂生长氮化镓单晶的方法。其特征在于:在包含含有氮气的混合气体的气氛下,在总压为 300 气压以上、2000 气压以下的压力下,生长氮化镓单晶。

[0007] 本发明还涉及氮化镓单晶,其特征于是利用上述方法生长的。

[0008] 本发明人,使用与以往技术的 Na 助熔剂法相比可以施加高温高压的装置,例如热等静压(HIP)装置,通过使总压为 300 气压以上、2000 气压以下,控制氮分压,发现在 900 ~ 1500℃比以往技术高温的范围内,可以得到良好的单晶,从而完成了本发明。

[0009] 附图简述

[0010] 图 1 是表示本发明的一实施方式中可使用的生长装置 1 的模式图。

[0011] 实施发明的最佳方式

[0012] 本发明中,使用至少含有钠金属的助熔剂生长氮化镓单晶。在该助熔剂中混合镓原料物质。作为镓原料物质,可以应用镓单体金属、镓合金、镓化合物,从操作上考虑镓单体金属也适合。

[0013] 助熔剂中可以含有钠以外的金属,例如锂、钙、钾。镓原料物质和钠等助熔剂原料物质的使用比例适宜即可,一般而言,考虑使用 Na 过量。当然这不是限定的。

[0014] 本发明中,在包含含有氮气的混合气体的气氛下,在总压为 300 气压以上、2000 气压以下的压力下,生长氮化镓单晶。通过使总压为 300 气压以上,例如在 900℃以上的高温范围,更优选在 950℃以上的高温范围,可以促进晶核形成,生长优质的氮化镓单晶。其原

因还不清楚,但推测为高压气体的密度与至少含有金属钠的生长溶液的密度接近,因此促进对流,使氮气有效地溶进生长溶液中。如果气氛的总压超过 2000 气压,则高压气体的密度与生长溶液的密度很接近,因此生长溶液难以保持在坩埚内,因此不优选。为此使总压为 2000 气压以下,但更优选使总压为 1500 气压以下,进一步优选为 1200 气压以下。

[0015] 表 1

[0016] 各种材料的密度 (g/cm³)

[0017]

	金属钠	氮	氩
800℃・1 气压	0.75	0.0003	0.0004
927℃・300 气压		0.08	0.11
927℃・1000 气压		0.21	0.33
927℃・2000 气压		0.3(推测)	0.5(推测)

[0018] 本发明中,优选生长时气氛中的氮分压为 100 气压以上、2000 气压以下。通过使该氮分压为 100 气压以上,例如在 1000℃以上的高温范围,可以促进晶核形成,生长优质的氮化镓单晶。从这个观点看,更优选使气氛的氮分压为 120 气压以上,进一步优选为 200 气压以上,最优选为 300 气压以上。还优选氮分压在实用中为 1000 气压以下。

[0019] 对气氛中的氮以外的气体没有限定,但优选惰性气体,特别优选氩、氦、氖。氮以外气体的分压为从总压中除去氮气分压后的值。

[0020] 本发明中,氮化镓单晶的生长温度优选为 950℃以上,更优选 1000℃以上,在所述高温范围也可以生长优质的氮化镓单晶。而且,可在高温下生长,因此具有使生产性提高的可能性。

[0021] 氮化镓单晶的生长温度没有特定上限,但如果生长温度过高则结晶会难以生长,因此优选为 1500℃以下,从这个观点看,更优选为 1200℃以下。

[0022] 对本发明中的实际生长方法没有特别限定。在优选的实施方式中,将晶种固定在规定位置,通过使容纳有助熔剂的坩埚向上方上升,使晶种接触助熔剂的表面。在高压状态下气体的密度变大,夹套上部的温度变高。因此,发现了将运转部安装在下方,使坩埚向上方移动或回转容易控制温度分布和气体的对流,适合于单晶的生长。

[0023] 在优选的实施方式中,将容纳有助熔剂的坩埚容纳在压力容器内,使用热等静压装置在高压下进行加热。此时,将含有氮的气氛气体压缩至规定压力,供给到压力容器内,控制压力容器内的总压和氮分压。

[0024] 图 1 是表示本发明的一实施方式中可使用的氮化镓单晶的生长装置 1 的模式图。将夹套 3 固定在 HIP(热等静压)装置的压力容器 2 中,在夹套 3 内设置坩埚 14。坩埚 14 固定在支撑棒 9 上,如箭头 A 所示可以上升和下降。坩埚 14 中,容纳构成助熔剂的至少含有钠和镓的原料。

[0025] 在混合气体高压钢瓶(ボンベ)12 内,填充规定组成的混合气体,通过压缩机 11 将该混合气体压缩至规定压力,如箭头 B 所示通过供给管 10 供给到压力容器 2 内。该气氛

中的氮成为氮的来源,氩气等惰性气体抑制钠的蒸发。其压力通过没有图示的压力计监视。

[0026] 在坩埚 14 和夹套 3 的周围设置加热器 4,可以控制坩埚内的生长温度。

[0027] 在坩埚 14 的上方,利用支撑棒 6 将晶种基板 7 悬挂、固定。将规定的原料容纳在坩埚 14 内,加热使之熔融,生成助熔剂 8。接着将坩埚 14 如箭头 A 所示向上方驱动,使晶种基板 7 接触助熔剂 8 的表面、进行浸泡。在这种状态下,通过将坩埚 14 的温度在规定时间维持规定温度,在晶种 7 上形成氮化镓单晶膜。在通过回转支撑棒 9,也可以使坩埚 14 回转。接着将坩埚 14 向下方驱动,冷却晶种 7 和氮化镓单晶。

[0028] 对用于使氮化镓结晶外延生长的生长用基板的材质没有限定,例如可以是:蓝宝石、AlN 模板、GaN 模板、SiC 单晶、MgO 单晶、尖晶石 (MgAl_2O_4)、 LiAlO_2 、 LiGaO_2 、 LaAlO_3 、 LaGaO_3 、 NdGaO_3 等钙钛矿型复合氧化物。还可以使用组成式为 $[\text{A}_{1-y}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_y][(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_{1-u}\cdot\text{D}_u]\text{O}_3$ (A 为稀土类元素;D 为一种以上选自铈和钽的元素; $y = 0.3 \sim 0.98$; $x = 0 \sim 1$; $z = 0 \sim 1$; $u = 0.15 \sim 0.49$; $x+z = 0.1 \sim 2$) 的立方晶体系的钙钛矿结构复合氧化物。还可以使用 SCAM(ScAlMgO_4)。还可以使用利用 HVPE 法等制备的 GaN 自立基板。

[0029] 实施例

[0030] (实施例 1)

[0031] 使用图 1 的装置,按照参照图 1 说明的上述顺序,在晶种 7 上生长了氮化镓单晶膜。

[0032] 具体而言,使用了磁轭框架式(ヨークフレームタイプ)的 HIP(热等静压)装置。在该压力容器 2 中插入直径 100 毫米,高度 120 毫米的圆筒形的铝坩埚 14,在坩埚 14 中加入了 200g 金属钠和 200g 金属镓。从高压钢瓶 12 供给氮浓度为 40% (剩余部分为氩) 的混合气体,在压缩机中加压至 1200 气压,加热至 1000°C。此时的氮分压为 480 气压。在 1000°C 下保持 24 小时之后,上升坩埚 14,向助熔剂 8 中插入直径为 2 英寸的 AlN 模板 7,再保持 100 小时。其结果,生长了厚度约 5mm、直径 2 英寸的 GaN 单晶。AlN 模板是指在蓝宝石单晶基板上作成的 AlN 单晶外延薄膜。此时 AlN 薄膜的膜厚度为 1 微米。几乎没有发现金属钠的蒸发。

[0033] (实施例 2)

[0034] 除了使用总压为 300 气压,氮浓度为 40% (剩余部分为氩) 的混合气体以外,与实施例 1 同样地进行实验。此时氮分压为 120 气压。其结果,生长了厚度约 2.5mm、直径 2 英寸的 GaN 单晶。有极微量的金属钠蒸发,但对生长没有影响。

[0035] (实施例 3)

[0036] 除了生长温度为 850°C 以外,与实施例 1 同样地进行实验。在坩埚壁面和 AlN 模板上生长了多数 1 ~ 3mm 左右大小的 GaN 单晶,未能得到大的单晶。

[0037] (实施例 4)

[0038] 除了使用 100g 金属镓、100g 金属钠、0.5g 金属锂,使用纯氮气总压为 300 气压以外,与实施例 1 同样地进行实验。氮分压为 300 气压。其结果,生长了厚度约 4mm、直径 2 英寸的 GaN 单晶。有极微量的金属钠蒸发,但对生长没有影响。

[0039] (实施例 5)

[0040] 除了使用氮浓度为 50% (剩余部分为氩) 的混合气体,生长温度为 1200°C 以外,与实施例 4 同样地进行实验。气氛的总压为 1200 气压,氮分压为 600 气压。其结果,生长

了厚度约 5mm、直径 2 英寸的 GaN 单晶。有极微量的金属钠蒸发,但对生长没有影响。

[0041] (比较例 1)

[0042] 除了总压为 200 气压,氮分压为 80 气压以外,与实施例同样地进行实验。AlN 模板被溶解,未能得到 GaN 单晶。而且,原料中的钠部分蒸发,液体高度发生了变化。

[0043] 本发明说明了特定的实施方式,但并不表示本发明限定于这些特定的实施方式,在不离开权利要求书的范围内,可以边进行各种的变更和改变边实施。

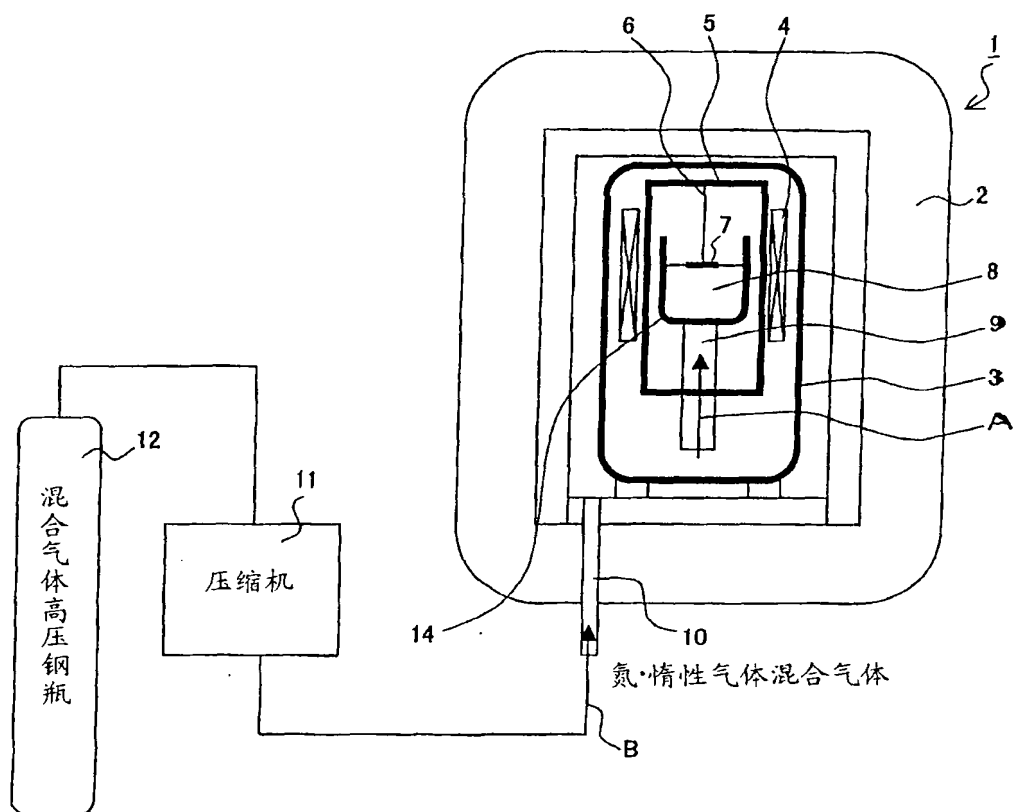


图 1