

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 8 月 19 日(19.08.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/092736 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/38 (2006.01) *C30B 9/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/071605
- (22) 国際出願日: 2009 年 12 月 25 日(25.12.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-032779 2009 年 2 月 16 日(16.02.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 下平 孝直 (SHIMODAIRA, Takanao) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 平尾 崇行 (HIRAO, Takayuki) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

Aichi (JP). 今井 克宏 (IMAI, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アイテック国際特許事務所 (ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄二丁目 9-2 6 ポーラ名古屋ビル Aichi (JP).

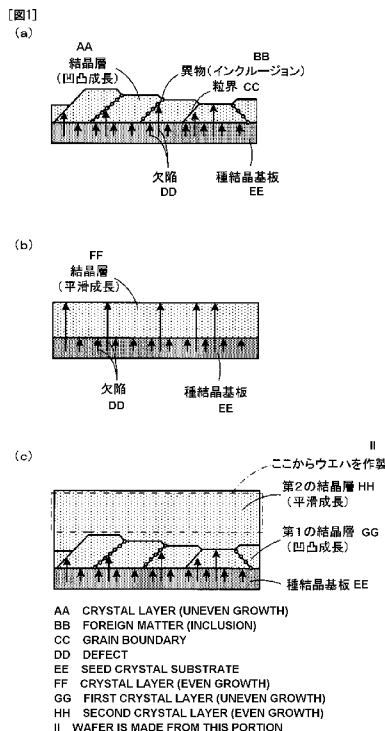
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR GROWING GROUP 3B NITRIDE CRYSTAL, AND GROUP 3B NITRIDE CRYSTAL

(54) 発明の名称: 3 B 族窒化物の結晶成長方法及び 3 B 族窒化物結晶



(57) Abstract: A gallium nitride crystal is grown by a method which comprises immersing a seed crystal substrate in a mixed melt containing both gallium and sodium, and then heating the mixed melt under a pressurized atmosphere which contains nitrogen gas but is free from oxygen gas to grow a gallium nitride crystal on the seed crystal substrate. In this method, the growth of a gallium nitride crystal on the seed crystal substrate is conducted first by employing, as the conditions for stirring the mixed melt, the first stirring conditions set in a manner that forms an uneven crystal-growth face; and then by employing, as the conditions for stirring the mixed melt, the second stirring conditions set in a manner that forms an even crystal-growth face.

(57) 要約: 窒化ガリウム結晶を成長させるにあたり、種結晶基板をガリウム及びナトリウムを含む混合融液に浸漬する。続いて、窒素ガスを含み酸素ガスを含まない加圧雰囲気下、混合融液を加熱した状態で、種結晶基板上に窒化ガリウム結晶を成長させる。このとき、混合融液の攪拌条件として成長面が凹凸となるように設定された第1の攪拌条件を採用して種結晶基板上に窒化ガリウム結晶を成長させ、その後、混合融液の攪拌条件として成長面が平滑となるように設定された第2の攪拌条件を採用して種結晶基板上に窒化ガリウム結晶を成長させる。



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： ３Ｂ族窒化物の結晶成長方法及び３Ｂ族窒化物結晶 技術分野

[0001] 本発明は、３Ｂ族窒化物の結晶成長方法及び３Ｂ族窒化物結晶に関する。

背景技術

[0002] 近年、窒化ガリウムなどの３Ｂ族窒化物を用いて青色ＬＥＤや白色ＬＥＤ、青紫色半導体レーザなどの半導体デバイスを作製し、その半導体デバイスを各種電子機器へ応用することが活発に研究されている。従来の窒化ガリウム系半導体デバイスは、主に気相法により作製されている。具体的には、サファイア基板やシリコンカーバイド基板の上に窒化ガリウムの薄膜を有機金属気相成長法（MOVPE）などによりヘテロエピタキシャル成長させて作製される。この場合、基板と窒化ガリウムの薄膜との熱膨張係数や格子定数が大きく異なるため、高密度の転位（結晶における格子欠陥の一種）が窒化ガリウムに生じる。このため、気相法では、転位密度の低い高品質な窒化ガリウムを得ることが難しかった。一方、気相法のほかに、液相法も開発されている。液相法の一例として高温高压合成法が知られている。この方法は溶融した金属ガリウムに高温高压で窒素ガスを溶解させ、直接窒化ガリウムを結晶化させる方法である。品質のよい結晶が得られる反面、反応には１５００℃、１ＧＰaといった超高温・超高压が必要であるため、実用性に問題がある。フラックス法は、液相法の一つであり、窒化ガリウムの場合、フラックスとして金属ナトリウムを用いることで窒化ガリウムの結晶成長に必要な温度を８００℃程度、圧力を数ＭＰaに緩和することができる。具体的には、金属ナトリウムと金属ガリウムとの混合融液中に窒素ガスが溶解し、窒化ガリウムが過飽和状態になって結晶として成長する。こうした液相法では、気相法に比べて転位が発生しにくいため、転位密度の低い高品質な窒化ガリウムを得ることができる。

[0003] こうしたフラックス法に関する研究開発も盛んに行われている。例えば、

特許文献 1 には、貫通欠陥（転位により上下方向に貫通した欠陥）を低減した窒化ガリウムの結晶を得るための結晶成長方法が提案されている。すなわち、フラックス法では、種結晶基板上に窒化ガリウムの結晶を成長させるのであるが、種結晶は一般に気相法によって生成されるため転位密度が高いことから、その転位による欠陥を反映した窒化ガリウムが成長する。こうした窒化ガリウムには、結晶を上下に貫通する貫通欠陥が存在するため、半導体デバイスに利用した場合には、その貫通欠陥が漏れ電流の原因となり、好ましくない。そこで、特許文献 1 では、まず、種結晶基板上に斜めファセットが形成される条件で窒化ガリウム結晶を成長させ、その後、平坦な表面を有し且つ c 軸方向に成長する条件で窒化ガリウム結晶を成長させる。後者の条件としては、混合融液中のリチウム濃度を 0.5～0.8 モル%の範囲となるように調整するとしている。こうすることにより、貫通欠陥の少ない窒化ガリウム結晶を得ている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1：特開 2007-137735 号公報

発明の開示

[0005] しかしながら、特許文献 1 のように窒化ガリウム結晶にリチウムが混入している場合には、デバイスの作製時や使用時に、そのリチウムが拡散して特性の劣化を招くため、半導体デバイスに用いることは困難である。このため、混合融液にリチウムを混入することなく、貫通欠陥が少なく粒界やインクルージョンも少ない窒化ガリウム結晶を得ることが望まれている。なお、インクルージョンとは、窒化ガリウムの結晶中に取り込まれた混合融液（金属ガリウムと金属ナトリウムとの融液）が固化したものである。

[0006] 本発明は、リチウムを用いることなく、貫通欠陥が少なく粒界やインクルージョンも少ない 3B 族窒化物の結晶を得ることを主目的とする。

[0007] 本発明者らは、種結晶基板をガリウムとナトリウムの混合融液に浸漬して窒素ガスを含み酸素ガスを含まない加圧雰囲気下で加熱した状態で種結晶基

板上に窒化ガリウムの結晶を成長させるにあたり、混合融液の攪拌条件を調整することにより、成長面が凹凸となるように結晶を成長させるか成長面が平滑となるように結晶を成長させるかをコントロールできることを新たに見だし、本発明を完成するに至った。

[0008] 具体的には、終始激しい攪拌条件で3B族窒化物の結晶を成長させた場合には、貫通欠陥は少ないが、成長面（表面）が凹凸であり断面をみると斜め方向に伸びる粒界が存在する窒化ガリウムの結晶が得られることがわかった（図1（a）参照）。また、粒界にはしばしば異物の混入（インクルージョン）が見られた。貫通欠陥が少ない理由は定かではないが、凹凸な表面を持つ結晶が成長する際、c面のみでなく凸部側面方向への成長が生じるため、側面方向に成長した領域が種結晶基板の転位欠陥から伸びる欠陥の筋を遮ることで欠陥が表面に達するのを防止したためではないかと考えている。一方、終始穏やかな攪拌条件で3B族窒化物の結晶を成長させた場合には、種結晶基板の転位欠陥を反映して多くの貫通欠陥を含むが、成長面（表面）が平滑であり粒界が少なくインクルージョンも少ない窒化ガリウムの結晶が得られることがわかった（図1（b）参照）。

[0009] 結晶中に含まれるインクルージョンの含有率と貫通欠陥密度との関係をグラフ化すると、図2のような相関が得られた。インクルージョンの含有率は、窒化ガリウム結晶板の板面を研磨加工したあと撮影した画像に2値化処理を施すことにより得られる2値画像の黒色部分の面積の占有率である。貫通欠陥密度は、研磨加工後の窒化ガリウム結晶板を酸エッチングした際に発生したエッチピット密度から算出した。図2から、インクルージョン含有率が十分少なく、かつ、貫通欠陥密度が十分小さい結晶の作製は、難しいことがわかる。

[0010] これらの結果をもとに、フラックス法による窒化ガリウムの結晶を成長させるにあたり、まず、混合融液を激しく攪拌しながら窒化ガリウムの結晶を成長させたところ、粒界やインクルージョンは多いが転位欠陥の少ない結晶層が得られ、続いて、混合融液を緩やかに攪拌しながら窒化ガリウムの結晶

を積層させたところ、下地の結晶層の転位欠陥が少ないため貫通欠陥が少なく、しかも粒界やインクルージョンが少ない結晶層が得られた（図 1（c）参照）。こうした新たな知見を見だし、本発明を完成するに至った。

[0011] ここで、平滑とは、結晶の外周 5 mm を除く部分において、結晶表面にマクロステップや三次元成長などによる段差が観察されないか、あるいはマクロステップや三次元成長などが観察されてもその間隔が 10 mm 以上であるか、あるいは結晶表面の最も高さが高い位置と最も高さが低い位置との差（ R_{pv} ）が 0.1 mm 以下である場合をいい、これらの条件を満たさない場合は凹凸という。

[0012] また、激しい攪拌とは、大きな速度で容器を回転させたり、あるいは短い周期で攪拌速度や攪拌の向きを変化させることにより、容器内の原料融液の流れを速くするような攪拌操作を指し、穏やかな攪拌とは、小さな速度で容器を回転させたり、あるいは攪拌速度や攪拌の向きの変更間隔を長くしたりすることにより、容器内の原料融液がゆっくりと対流するようにする攪拌操作をいう。

[0013] すなわち、本発明の 3 B 族窒化物の結晶成長方法は、

種結晶基板を 3 B 族金属及びフラックスを含む混合融液に浸漬して窒素ガスを含み酸素ガスを含まない加圧雰囲気下で加熱した状態で前記種結晶基板上に 3 B 族窒化物の結晶を成長させる 3 B 族窒化物の結晶成長方法であって、

前記混合融液の攪拌条件として成長面が凹凸となるように設定された第 1 の攪拌条件を採用して前記 3 B 族窒化物の結晶を成長させ、次に前記混合融液の攪拌条件として成長面が平滑となるように設定された第 2 の攪拌条件を採用して前記 3 B 族窒化物の結晶を成長させるものである。

[0014] この 3 B 族窒化物の結晶成長方法では、第 1 の攪拌条件を採用して 3 B 族窒化物の結晶を成長させると、種結晶基板上に粒界やインクルージョンは多いが転位欠陥の少ない第 1 の結晶層が生成する。次に、第 2 の攪拌条件を採用して 3 B 族窒化物の結晶を成長させると、第 1 の結晶層上に貫通欠陥が少

なくしかも粒界やインクルージョンが少ない第2の結晶層が生成する。つまり、種結晶基板上に第1の結晶層と第2の結晶層とがこの順で積層された3B族窒化物結晶板が得られる。このように、リチウムを用いることなく攪拌条件を変更するだけで、貫通欠陥が少なく粒界やインクルージョンも少ない3B族窒化物の結晶が得られる。

[0015] ここで、3B族窒化物としては、窒化ホウ素（BN）、窒化アルミニウム（AlN）、窒化ガリウム（GaN）、窒化インジウム（InN）、窒化タリウム（TlN）などが挙げられるが、このうち窒化ガリウムが好ましい。種結晶基板としては、例えば、サファイア基板やシリコンカーバイド基板、シリコン基板などの表面に3B族窒化物と同じ種類の薄膜が形成されたものを用いてもよいし、3B族窒化物と同じ種類の基板を用いてもよい。

[0016] 本発明の3B族窒化物の結晶成長方法において、第2の攪拌条件は、第1の攪拌条件に比べて緩やかな条件としてもよい。例えば、第1の攪拌条件として第1の所定時間ごとに攪拌方向を反転させるという条件を採用し、第2の攪拌条件として第1の所定時間より長い第2の所定時間ごとに攪拌方向を反転させるという条件を採用してもよいし、あるいは、第1の攪拌条件として第1の回転速度で一方向に回転させるという条件を採用し、第2の攪拌条件として第1の回転速度より遅い第2の回転速度で一方向に回転させるという条件を採用してもよい。なお、第1及び第2の攪拌条件はこれに限定されず、第1の攪拌条件は成長面が凹凸となるのであれば如何なる条件でもよく、第2の攪拌条件は成長面が平滑となるのであれば如何なる条件でもよい。

[0017] 本発明の3B族窒化物の結晶成長方法において、第1の攪拌条件を採用して3B族窒化物の結晶を成長させ、次に第2の攪拌条件を採用して3B族窒化物の結晶を成長させるという操作を1サイクルとし、これを2サイクル以上繰り返すようにしてもよい。こうすれば、2サイクル目以降で第1の攪拌条件を採用して3B族窒化物の結晶を成長させる場合、下地が種結晶基板ではなく、前回のサイクルで第2の攪拌条件を採用して成長させた貫通欠陥の少ない結晶層であるため、転位欠陥がより少なくなる。したがって、次に実

施される第2の攪拌条件下での結晶成長では、より貫通欠陥の少ない3B族窒化物の結晶が得られる。

[0018] 本発明の3B族窒化物の結晶成長方法において、前記第1の攪拌条件を採用して前記3B族窒化物の結晶を成長させた後、該成長した結晶が積層した種結晶基板を前記加圧雰囲気から大気中に取り出し、表面粗さ R_a が $1.5\mu m$ 以下となるように表面を平坦加工し、更に平坦加工を施した結晶基板を洗浄して3B族金属の酸化物及び／又はフラックスの酸化物を除去し、その後、前記種結晶基板を前記加圧雰囲気に戻し、前記第2の攪拌条件を採用して前記3B族窒化物の結晶を成長させてもよい。第1の攪拌条件を採用して3B族窒化物の結晶を成長させた後に成長面に凹凸の高低差の大きい領域が存在すると、その後に第2の攪拌条件を採用して3B族窒化物の結晶を成長させたとしても、成長面に平滑でない部分が発生して結晶品質が低下する場合があるが、ここでは、第1の攪拌条件を採用して結晶を成長させた後、成長面を平坦加工すると共に酸化物を除去するため、第2の攪拌条件を採用して結晶を成長させる際に再現性よく全面が平滑成長し、不良発生率が低減する。

[0019] このように表面の平坦加工及び酸化物の洗浄を含む本発明の3B族窒化物の結晶成長方法の具体的な手順の一例を図3に示す。まず、第1の攪拌条件で結晶を育成する（図3（a）参照）。このとき、粒界の一部には、異物（インクルージョン）が混入している。次に、その結晶を大気中に取り出し、表面を平坦加工する（図3（b）参照）。結晶を大気中に取り出すため、異物（インクルージョン）は酸化されて3B族金属の酸化物やフラックスの酸化物となる。ここで、平坦加工は、例えばラッピング装置やCMP（化学的機械的ポリッシング）装置など公知の研磨装置を用いて行うことができる。平坦加工後の表面の表面粗さ R_a は $1.5\mu m$ 以下であることが好ましく、 $0.6\mu m$ 以下であることがより好ましい。表面粗さ R_a が $1.5\mu m$ を超えると、第2の攪拌条件で結晶成長させたときに転位量が増加するおそれがあるため好ましくない。なお、平坦加工に加えて、ドライエッチングにより

表面酸化層や加工変質層を除去してもよい。次に、平坦になった表面を洗浄して３Ｂ族金属の酸化物及び／又はフラックスの酸化物を除去する（図３（ｃ）参照）。ここで、酸化物の除去は、例えば熱処理を施したりアルカリ溶液や酸溶液で洗浄したりすることが挙げられる。こうした酸化物の除去に加えて、アセトンやアルコールなどの有機溶剤で有機物を除去したり、酸素プラズマアッシャーで残留炭素や有機物、平坦加工時の砥粒を除去したり、ドライエッチングで表面酸化層や加工変質層を除去したりしてもよい。その後、結晶を窒素ガスを含み酸素ガスを含まない加圧雰囲気に戻し、第２の攪拌条件を採用して結晶を育成する（図３（ｄ）参照）。

[0020] 本発明の３Ｂ族窒化物結晶は、

アルカリ金属の含有率がＳＩＭＳで検出下限以下の３Ｂ族窒化物結晶であって、

断面をみたときに種結晶基板内の欠陥の伸長方向と交差する方向に粒界が存在する第１結晶層と、

前記第１結晶層上に積層され、断面をみたときに前記第１結晶層に比べて前記粒界が少ないか存在せず、エッチピット密度（Etch pit density, EPD）が $10^4/\text{cm}^2$ 以下の領域を有する第２結晶層と、

を備えたものである。

[0021] この３Ｂ族窒化物結晶は、上述した３Ｂ族窒化物の結晶成長方法により得ることができる。なお、ＳＩＭＳの検出下限は、測定装置や測定条件によって多少のバラツキがあるが、リチウムについては約 $10^{15}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 、ナトリウムについては約 $10^{15}\text{atoms}/\text{cm}^3$ である。そして、第２結晶層から３Ｂ族窒化物のウエハを作製すれば（図１（ｃ）参照）、低欠陥であり粒界やインクルージョン、リチウムなどのアルカリ金属をほとんど含まない高品質のウエハが得られる。このようにして得られるウエハは、例えばポスト蛍光灯といわれている高演色性の白色ＬＥＤや高速高密度光メモリ用青紫レーザ、ハイブリッド自動車用のインバータに用いるパワーデバイスなどに用いることができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]窒化ガリウム結晶の断面の模式図であり、（a）は混合融液を激しく攪拌したときに得られる結晶、（b）は混合融液を緩やかに攪拌したときに得られる結晶、（c）は混合融液を激しく攪拌したあと緩やかに攪拌したときに得られる結晶を示す。

[図2]結晶中に含まれるインクルージョンの含有率と貫通欠陥密度との関係を示すグラフである。

[図3]表面の平坦加工及び酸化物の洗浄を含む本発明の3B族窒化物の結晶成長方法の具体的な手順の一例を示す説明図である。

[図4]結晶板製造装置10の全体の構成を示す説明図（断面図）である。

[図5]実施例1で得られた窒化ガリウム結晶の外観写真である。

[図6]実施例1で得られた窒化ガリウム結晶板の断面の蛍光顕微鏡写真である。

[図7]比較例1で得られた窒化ガリウム結晶の外観写真である。

[図8]比較例1で得られた窒化ガリウム結晶板の断面の蛍光顕微鏡写真である。

[図9]比較例2で得られた窒化ガリウム結晶の外観写真である。

[図10]実施例5で得られた窒化ガリウム結晶の断面の透過光顕微鏡像、微分干渉像、蛍光顕微鏡像の写真である。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 本発明の3B族窒化物結晶板を製造するための好適な装置について、図4を用いて以下に説明する。図4は、結晶板製造装置10の全体構成を示す説明図（断面図）である。

[0024] 結晶板製造装置10は、図4に示すように、真空引きをしたり加圧窒素ガスを供給したりすることが可能な耐圧容器12と、この耐圧容器12内で回転可能な回転台30と、この回転台30に載置される外容器42とを備えている。

[0025] 耐圧容器12は、上下面が円板である円筒形状に形成され、内部にヒータ

カバー 14 で囲まれた加熱空間 16 を有している。この加熱空間 16 は、ヒータカバー 14 の側面の上下方向に配置された上段ヒータ 18 a、中段ヒータ 18 b 及び下段ヒータ 18 c のほか、ヒータカバー 14 の底面に配置された底部ヒータ 18 d によって内部温度が調節可能となっている。この加熱空間 16 は、ヒータカバー 14 の周囲を覆うヒータ断熱材 20 によって断熱性が高められている。また、耐圧容器 12 には、窒素ガスポンプ 22 の窒素ガス配管 24 が接続されると共に真空ポンプ 26 の真空引き配管 28 が接続されている。窒素ガス配管 24 は、耐圧容器 12、ヒータ断熱材 20 及びヒータカバー 14 を貫通して加熱空間 16 の内部に開口している。この窒素ガス配管 24 は、途中で分岐して耐圧容器 12 とヒータ断熱材 20 との隙間にも開口している。ヒータカバー 14 は、完全に密閉されているわけではなく、ヒータカバー 14 の内外で大きな圧力差が生じないようにするために、窒素ガスをヒータカバー 14 の内外に供給する。窒素ガス配管 24 のうち加熱空間 16 の内部に通じている分岐管には、流量を調節可能なマスフローコントローラ 25 が取り付けられている。真空引き配管 28 は、耐圧容器 12 を貫通し、耐圧容器 12 とヒータ断熱材 20 との隙間に開口している。ヒータカバー 14 の外側が真空状態になれば窒素ガス配管 24 によって連結された加熱空間 16 も真空状態になる。

[0026] 回転台 30 は、円盤状に形成され、加熱空間 16 の下方に配置されている。この回転台 30 の下面には、内部磁石 32 を有する回転シャフト 34 が取り付けられている。この回転シャフト 34 は、ヒータカバー 14 及びヒータ断熱材 20 を通過して、耐圧容器 12 の下面と一体化された筒状のケーシング 36 に挿入されている。ケーシング 36 の外周には、筒状の外部磁石 38 が図示しないモータによって回転可能に配置されている。この外部磁石 38 は、ケーシング 36 を介して回転シャフト 34 の内部磁石 32 と向かい合っている。このため、外部磁石 38 が回転するのに伴って内部磁石 32 を有する回転シャフト 34 が回転し、ひいては回転台 30 が回転することになる。また、外部磁石 38 が上下に移動するのに伴って内部磁石 32 を有する回転

シャフト 34 が上下に移動し、ひいては回転台 30 が上下に移動することになる。

[0027] 外容器 42 は、有底筒状で金属製の外容器本体 44 と、この外容器本体 44 の上部開口を閉鎖する金属製の外容器蓋 46 とを備えている。外容器蓋 46 には、下面中心から斜め上方に窒素導入パイプ 48 が取り付けられている。この窒素導入パイプ 48 は、回転台 30 の回転に伴って外容器 42 が回転して窒素ガス配管 24 に最接近したとしても、窒素ガス配管 24 に衝突しないように設計されている。具体的には、窒素導入パイプ 48 が窒素ガス配管 24 に最接近したときの両者の距離は、数 mm ～数十 cm に設定されている。外容器本体 44 の内部には、有底筒状でアルミナ製の育成容器 50 が配置されている。育成容器 50 には、円板状でアルミナ製の種結晶基板トレイ 52 が配置されている。この種結晶基板トレイ 52 は、中央部分に円板状の種結晶基板 54 をはめ込むための凹みを有しており、一端がトレイ台 56 に載せられ、他端が育成容器 50 の底面に接している。種結晶基板 54 は、サファイア基板の表面に 3B 族窒化物の薄膜が形成されたものを用いてもよいし、3B 族窒化物の薄板を用いてもよい。また、育成容器 50 には、3B 族金属やフラックスが收容されている。フラックスとしては、アルカリ金属が好ましく、金属ナトリウムや金属カリウムがより好ましく、金属ナトリウムが更に好ましい。3B 族金属やフラックスは加熱することにより混合融液となる。本実施形態では、外容器 42 及び育成容器 50 は、回転台 30 の回転中心と同軸になるように配置されている。このため、回転中は育成容器 50 内の混合融液は水平方向に回転し、垂直方向に大きく揺れ動くことはない。

[0028] このようにして構成された本実施形態の結晶板製造装置 10 の使用例について説明する。この結晶板製造装置 10 は、フラックス法により 3B 族窒化物を製造するのに用いられる。以下には、3B 族窒化物結晶板として窒化ガリウム結晶板を製造する場合を例に挙げて説明する。この場合、種結晶基板 54 としては気相法で種結晶を成長させた GaN テンプレート（EPD が $10^8 / \text{cm}^2$ 程度）、3B 族金属としては金属ガリウム、フラックスとしては金

属ナトリウムを用意する。育成容器 50 内で種結晶基板 54 を金属ガリウム及び金属ナトリウムを含む混合融液に浸漬し、成長面が凹凸となるように設定された第 1 の攪拌条件で回転台 30 を回転させると共に各ヒータ 18 a ~ 18 d で加熱空間 16 を加熱しながら混合融液に加圧窒素ガスを供給することにより、混合融液中で種結晶基板 54 上に窒化ガリウムの結晶を成長させる。この状態で予め定められた第 1 の保持時間だけ保持した後、攪拌条件を、成長面が平滑となるように設定された第 2 の攪拌条件に変更し、窒化ガリウムの結晶を成長させる。この状態で第 1 の保持時間よりも長い第 2 の保持時間だけ保持する。育成容器 50 内の混合融液中で成長した窒化ガリウム結晶板は、冷却後、容器に有機溶剤（例えばメタノールやエタノールなどの低級アルコール）を加えて該有機溶剤にフラックスなどの不要物を溶かすことにより回収することができる。こうして得られた窒化ガリウム結晶板は、図 1（c）に示すように、種結晶基板 54 上に凹凸成長した第 1 の結晶層と、その上に平滑成長した第 2 の結晶層とを備えたものとなる。第 1 の結晶層は、粒界やインクルージョンは多いが転位欠陥の少ない結晶層である。第 2 の結晶層は、第 1 の結晶層が種結晶基板 54 に比べて転位が少ないため種結晶基板 54 上に直接平滑成長させた場合よりも貫通欠陥が少なく、しかも粒界やインクルージョンが少ない結晶層である。なお、第 2 結晶層のインクルージョンの含有率は 0 ~ 10 %（成長条件によっては 0 ~ 2 %）となる。インクルージョンの含有率は、窒化ガリウム結晶板の板面を研磨加工したあと撮影した画像に 2 値化処理を施すことにより得られる 2 値画像の黒色部分の面積の占有率である。

[0029] 上述したように窒化ガリウム結晶板を製造する場合、加熱温度は加圧窒素ガス雰囲気下での混合融液の沸点以下に設定する。具体的には、700 ~ 1000℃に設定するのが好ましく、800 ~ 900℃に設定するのがより好ましい。加熱空間 16 の温度を均一にするには、上段ヒータ 18 a、中段ヒータ 18 b、下段ヒータ 18 c、底部ヒータ 18 d の順に温度が高くなるように設定したり、上段ヒータ 18 a と中段ヒータ 18 b を同じ温度 T1 に設

定し、下段ヒータ 18 c と底部ヒータ 18 d をその温度 T_1 よりも高い温度 T_2 に設定したりするのが好ましい。また、加圧窒素ガスの圧力は、1 ~ 7 MPa に設定するのが好ましく、2 ~ 6 MPa に設定するのがより好ましい。加圧窒素ガスの圧力を調整するには、まず、真空ポンプ 26 を駆動して真空引き配管 28 を介して耐圧容器 12 の内部圧力を高真空状態（例えば 1 Pa 以下とか 0.1 Pa 以下）とし、その後、真空引き配管 28 を図示しないバルブによって閉鎖し、窒素ガスポンプ 22 から窒素ガス配管 24 を介してヒータカバー 14 の内外に窒素ガスを供給することにより行う。窒化ガリウム結晶が成長している間、窒素ガスは混合融液に溶解して結晶成長により消費されて加圧窒素ガスの圧力が低下するため、結晶成長中は加熱空間 16 に窒素ガスをマスフローコントローラ 25 により所定流量となるように供給し続ける。この間、窒素ガス配管 24 のうちヒータカバー 14 の外側に通じている分岐管は図示しないバルブにより閉鎖する。

[0030] 窒化ガリウムの結晶を成長させる際の攪拌条件につき、第 1 の攪拌条件は成長面が凹凸となるように設定されていればよく、第 2 の攪拌条件は成長面が第 1 の攪拌条件で結晶成長させたときの成長面よりも平滑となるように設定されていれば、どのように設定されていてもよいが、第 2 の攪拌条件は、第 1 の攪拌条件に比べて緩やかな条件とするのが好ましい。ここで、攪拌様式としては、例えば一方向回転、反転を伴う回転、間欠回転などが挙げられる。ここで、間欠回転とは、一方向回転と停止を交互に繰り返す操作や一方向回転→停止→逆方向回転→停止を繰り返す操作のほか、高速回転と低速回転を交互に繰り返す操作も含む。攪拌様式は、第 1 及び第 2 の攪拌条件で同じであってもよいし異なってもよい。第 1 及び第 2 の攪拌条件で同じ攪拌様式を採用する場合には、第 1 の攪拌条件として第 1 の所定時間ごとに攪拌方向を反転させるという条件を採用し、第 2 の攪拌条件として第 1 の所定時間より長い第 2 の所定時間ごとに攪拌方向を反転させるという条件を採用してもよい。あるいは、第 1 の攪拌条件として第 1 の回転速度で一方向に回転させるという条件を採用し、第 2 の攪拌条件として第 1 の回転速度より遅

い第2の回転速度で一方向に回転させるという条件を採用してもよい。あるいは、第1の攪拌条件として第1の回転速度で一方向に回転させたあと第1の休止時間だけ休止し、その後再び第1の回転速度で回転させるという条件を採用し、第2の攪拌条件として第1の回転速度より遅い第2の回転速度で一方向に回転させたあと第2の休止時間だけ休止し、その後再び第2の回転速度で回転させるという条件を採用してもよい。第1及び第2の攪拌条件で異なる攪拌様式を採用する場合には、第1の攪拌条件として定期的に攪拌方向を反転させるという条件を採用し、第2の攪拌条件として一方向に攪拌させるという条件を採用してもよい。あるいは、第1の攪拌条件として一方向に攪拌させるという条件を採用し、第2の攪拌条件として定期的に攪拌方向を反転させるという条件を採用してもよい。また、第1の攪拌条件で攪拌しながら結晶成長させる工程と第2の攪拌条件で攪拌しながら結晶成長させる工程を1サイクルとし、これを2サイクル以上繰り返してもよい。なお、第1及び第2の攪拌条件は、ここに例示したものに限定されるものではなく、第1の攪拌条件は成長面が凹凸となるように設定されていれば如何なる条件でもよく、第2の攪拌条件は成長面が第1の攪拌条件で結晶成長させたときの成長面よりも平滑となるように設定されていれば如何なる条件でもよい。

[0031] 第2の攪拌条件は、成長面が平滑となるように設定するが、窒化ガリウムの結晶成長速度が $5 \sim 25 \mu\text{m}/\text{h}$ となるように設定するのが好ましく、 $10 \sim 25 \mu\text{m}/\text{h}$ となるように設定するのがより好ましい。結晶成長速度が $5 \mu\text{m}/\text{h}$ を下回ると結晶育成時間が過大となり現実的に製造するのが困難になり、結晶成長速度が $25 \mu\text{m}/\text{h}$ を上回るとインクルージョンの含有率が増加する傾向にあるため好ましくない。また、第2の攪拌条件で育成容器50を回転させるにあたり、反転させることなく一方向に回転させるか、一方向に1分間以上回転させたあと逆方向に1分間以上回転させるという反転操作を繰り返すか、一方向に5秒間以上回転させたあと短期間（例えば0.1～2秒間）休止し、その後同じ方向に5秒間以上回転させるという間欠操作を繰り返すことが好ましい。これより短い周期で反転操作や間欠操作を繰

り返すと、結晶成長速度が速くなり過ぎ、インクルージョンの含有率が増加してしまうため好ましくない。第2の攪拌条件を採用したときの窒化ガリウム結晶の成長時間は、加熱温度や加圧窒素ガスの圧力に応じて適宜設定すればよく、例えば数時間～数100時間の範囲で設定すればよい。一方、第1の攪拌条件は、第2の攪拌条件に比べて過酷となるように設定されるようにすればよい。例えば、窒化ガリウムの結晶成長速度が $> 25 \mu\text{m/h}$ となるように設定するのが好ましい。また、第1の攪拌条件で育成容器50を回転させるにあたり、第2の攪拌条件と比べて短い周期で反転操作を繰り返したり1回の回転時間を短くして間欠操作を繰り返したりするのが好ましい。第1の攪拌条件を採用したときの窒化ガリウム結晶の成長時間は、加熱温度や加圧窒素ガスの圧力に応じて適宜設定すればよく、例えば数時間～数10時間の範囲で設定すればよい。

[0032] 以上詳述したように、本実施形態によれば、第1の攪拌条件を採用して3B族窒化物の結晶を成長させると、種結晶基板上に粒界やインクルージョンは多いが転位欠陥の少ない第1の結晶層が生成し、次に、第2の攪拌条件を採用して3B族窒化物の結晶を成長させると、第1の結晶層上に貫通欠陥が少なくしかも粒界やインクルージョンが少ない第2の結晶層が生成する。つまり、種結晶基板54上に第1の結晶層と第2の結晶層とがこの順で積層された3B族窒化物結晶板が得られる。このように、リチウムを用いることなく攪拌条件を変更するだけで、貫通欠陥が少なく粒界やインクルージョンも少ない3B族窒化物の結晶が得られる。

[0033] また、中央に種結晶基板54を嵌め込んだ種結晶基板トレー52を用い、その一端をトレー台56に載せて傾けた状態で育成容器50内に配置しているため、種結晶基板54の全面において結晶の成長が十分進みやすい。育成容器50の底面の周縁は混合融液が淀みやすいため、その付近に種結晶基板54の一部が位置しているとその部分の結晶の成長が不十分になりやすい。しかし、本実施形態では、種結晶基板トレー52を用いているため、育成容器50の底面周縁付近に種結晶基板54が位置することはなく、種結晶基板

54の全面において結晶の成長が十分進むのである。

[0034] 更に、窒素ガス配管24と窒素導入パイプ48とを分断したため、回転台30と共に外容器42が回転するのをこれらの配管24やパイプ48が妨げることがない。

[0035] 更にまた、上、中、下段ヒータ18a～18cに加えて底部ヒータ18dを配置したため、加熱空間16のうち温度が不均一になりやすい底面付近も含めて全体を均一な温度に維持することができる。

[0036] そしてまた、ケーシング36の外周に配置した外部磁石38が回転及び上下移動するのに伴って内部磁石32と一体化された回転シャフト34が回転及び上下移動するようにしたため、耐圧容器12の内部を密閉状態に保ったまま外容器42を回転及び上下移動させることができる。

実施例

[0037] (実施例1)

図4に示す結晶板製造装置10を用いて、窒化ガリウム結晶板を作製した。以下、その手順を詳説する。

[0038] まず、アルゴン雰囲気グローブボックス内で、内径φ70mmの育成容器50内の一端にトレイ台56を置き、種結晶基板トレイ52をトレイ台56に立て掛けて角度が10°になるよう育成容器50の底面中央に斜めに置き、その種結晶基板トレイ52の中央に種結晶基板54としてφ2インチGaNテンプレートを設置した。さらに金属ナトリウム60g、金属ガリウム40gを育成容器50内に充填した。この育成容器50を外容器本体44内に入れ、外容器本体44の開口を窒素導入パイプ48の付いた外容器蓋46で閉じた。この外容器42を、予め真空ベークしてある回転台30の上に設置し、耐圧容器12に蓋（図示せず）をして密閉した。

[0039] そして、耐圧容器12内を真空ポンプ26を駆動して0.1Pa以下まで真空引きした。続いて、上段ヒータ18a、中段ヒータ18b、下段ヒータ18c及び底部ヒータ18dをそれぞれ855℃、855℃、880℃、880℃となるように調節して加熱空間16の温度を870℃に加熱しながら

、4. 5 MP a まで窒素ガスポンベ 2 2 から窒素ガスを導入した。昇温と同時に外容器 4 2 を中心軸周りに回転させた。回転速度は 3 0 r p m とし、1 5 秒ごとに反転させた。この状態で 2 4 時間保持した後、反転周期を 5 分に変更し、さらに 1 3 0 時間保持した。この場合、第 1 の攪拌条件は、回転速度 3 0 r p m で 1 5 秒ごとに反転するというものであり、第 2 の攪拌条件は、回転速度 3 0 r p m で 5 分毎に反転するというものである。その後、室温まで自然冷却したのち、耐圧容器 1 2 の蓋を開けて中から育成容器 5 0 を取り出し、育成容器 5 0 にエタノールを投入し、金属ナトリウムをエタノールに溶かしたあと、成長した窒化ガリウム結晶板を回収した。この窒化ガリウム結晶板の大きさは ϕ 2 インチであり、厚さは約 2 mm であり、結晶成長速度は約 $13 \mu\text{m}/\text{h}$ であった。厚さはほぼ一様であったが、結晶表面の外周部寄りに段差が $30 \mu\text{m}$ 以下の浅い凹凸が観察された。結晶の外観写真を図 5 に示す。

[0040] この窒化ガリウム結晶板の一部を切り出し、光学顕微鏡を用いて断面観察を行った。紫外光を照射しながら観察したところ、結晶成長前半の反転周期が 1 5 秒に該当する領域と、結晶成長後半の反転周期が 5 分に該当する領域では、異なる成長履歴が観察された。断面の蛍光顕微鏡写真を図 6 に示す。

[0041] この窒化ガリウム結晶板の一部（インクルージョンのない部分）を用い、S I M S による元素分析を行った。L i , N a , K などのアルカリ金属の含有量は検出下限以下であった。また、M g , C a といったアルカリ土類金属の含有量も検出下限以下であった。更に、C , O についても、検出下限以下であった。分析結果を表 1 に示す。単位は何れも atoms/cm^3 である。

[0042]

[表1]

SIMS分析結果			
元素	実測値	下限値	判定結果
H	6.E+16	7.E+16	検出されず
Li	7.E+14	6.E+14	検出されず
C	2.E+16	3.E+16	検出されず
O	4.E+16	3.E+16	検出されず
Na	3.E+14	3.E+14	検出されず
Mg	4.E+15	3.E+15	検出されず
Al	8.E+16	9.E+16	検出されず
Si	4.E+16	5.E+14	検出
Ca	1.E+16	8.E+15	検出されず
In	9.E+15	5.E+15	検出されず
K	5.E+13	3.E+13	検出されず

[0043] この窒化ガリウム結晶板の表面に近い部分を厚さ $500\mu\text{m}$ となるよう研磨加工し、撮影した画像に2値化処理を施し、種結晶基板54の外周部を除いた70%の領域内のインクルージョンの面積（2値画像の黒色部分の面積）を求め、70%の領域の全体に占めるインクルージョンの面積の割合すなわちインクルージョン含有率を算出したところ、インクルージョン含有率は0～10%であった。

[0044] また、この研磨した窒化ガリウム結晶板を、 250°C の酸性液（硫酸：リン酸＝1：3の混合溶液）に約2時間浸してエッチング処理を行った。エッチング後、光学顕微鏡を用いて微分干渉像観察を行い、転位に起因するエッチピットを計数してEPDを算出した。EPDは外周部を除くほぼ全域で $10^4/\text{cm}^2$ 台以下であった。

[0045] （実施例2）

実施例1と同様の条件で窒化ガリウム結晶の育成を行った。但し、外容器42の反転周期を15秒として24時間保持したあと、反転周期を5分に切り替えて6時間保持し、再度、反転周期を15秒に切り替えて6時間保持してから、もう一度反転周期を5分に切り替えて120時間保持した。得られた窒化ガリウム結晶の大きさは $\phi 2$ インチであり、厚さは2.3mmであり、結晶成長速度は約 $15\mu\text{m}/\text{h}$ であった。結晶表面は平滑であった。実施例1と同様に断面観察を行ったところ、結晶成長途中での3回の成長履歴の

変化が観察された。実施例1と同様にSIMS分析を行ったところ、アルカリ金属の含有量は検出下限以下であった。また、実施例1と同様に研磨加工を行い、画像処理によりインクルージョン含有率の評価を行ったところ、インクルージョン含有率は0～10%であった。更に、実施例1と同様にEPDの評価をしたところ、EPDはほぼ全域で $10^4/\text{cm}^2$ 台以下であり、部分的には無転位であった。

[0046] (実施例3)

実施例1と同様の条件で窒化ガリウム結晶の育成を行った。但し、外容器42の反転周期を15秒として24時間保持したあと、回転速度を30rpmに固定して一方向に回転させ130時間保持した。得られた窒化ガリウム結晶の大きさはφ2インチであり、厚さは約2mmであり、結晶成長速度は約 $13\mu\text{m}/\text{h}$ であった。結晶表面は大部分が平滑であったが、外周部の近傍に若干の凹凸が観察された。実施例1と同様に断面観察を行ったところ、回転条件の変更に該当する部分で、成長履歴の変化が観察された。また、実施例1と同様に研磨加工を行い、画像処理によりインクルージョン含有率の評価を行ったところ、インクルージョン含有率は0～10%であった。実施例1と同様にEPDの評価をしたところ、EPDは外周部を除くほぼ全域で $10^4/\text{cm}^2$ 台以下であった。

[0047] (実施例4)

実施例1と同様の条件で窒化ガリウム結晶の育成を行った。但し、外容器42を回転するにあたり、まず回転速度6rpmで10秒間保持した後、停止することなく回転速度を60rpmに変更してさらに10秒間保持し、その後再び6rpmに戻して10秒間保持し、更にまた60rpmに戻して10秒間保持・・・、という組合せを24時間繰り返した後、回転速度を30rpmに固定して一方向に回転させ130時間保持した。得られた窒化ガリウム結晶の大きさはφ2インチであり、厚さは約1.8mmであり、結晶成長速度は約 $12\mu\text{m}/\text{h}$ であった。結晶表面はおおむね平滑であった。実施例1と同様に断面観察を行ったところ、回転条件の変更に該当する部分で、

成長履歴の変化が観察された。また、実施例 1 と同様に研磨加工を行い、画像処理によりインクルージョン含有率の評価を行ったところ、インクルージョン含有率は 0 ～ 10 % であった。実施例 1 と同様に EPD の評価をしたところ、EPD は外周部を除くほぼ全域で $10^4 / \text{cm}^2$ 台以下であった。

[0048] (比較例 1)

実施例 1 と同様の条件で窒化ガリウム結晶の育成を行った。但し、外容器 42 の反転周期は育成を通じて 15 秒に固定し、途中で変化させなかった。得られた窒化ガリウム結晶の大きさは $\phi 2$ インチであり、厚さは約 4 mm であり、結晶成長速度は約 $26 \mu\text{m}/\text{h}$ であった。結晶表面の広い範囲に階段状の凹凸が見られた。結晶の外観写真を図 7 に示す。実施例 1 と同様に断面観察を行ったところ、結晶成長途中での明確な成長履歴の変化は見られなかった。成長途中でインクルージョンの発生が認められた。断面の蛍光顕微鏡写真を図 8 に示す。また、実施例 1 と同様に研磨加工を行い、画像処理によりインクルージョン含有率の評価を行ったところ、インクルージョン含有率は 6 ～ 30 % であった。更に、実施例 1 と同様に EPD の評価をしたところ、EPD は約 90 % の領域で $10^4 / \text{cm}^2$ 台以下であった。

[0049] (比較例 2)

実施例 1 と同様の条件で窒化ガリウム結晶の育成を行った。但し、外容器 42 の反転周期は育成を通じて 5 分に固定し、途中で変化させなかった。得られた窒化ガリウム結晶の大きさは $\phi 2$ インチであり、厚さは約 1.8 mm であり、結晶成長速度は約 $12 \mu\text{m}/\text{h}$ であった。結晶表面は全域で平滑であった。結晶の外観写真を図 9 に示す。実施例 1 と同様に断面観察を行ったところ、結晶成長途中での明確な成長履歴の変化は見られなかった。また、実施例 1 と同様に研磨加工を行い、画像処理によりインクルージョン含有率の評価を行ったところ、インクルージョン含有率は 0 ～ 1 % であった。更に、実施例 1 と同様に EPD の評価をしたところ、EPD は約 90 % の領域で $10^5 \sim 10^6 / \text{cm}^2$ 台であった。

[0050] (実施例 5)

図2の具体的手順にしたがって窒化ガリウム結晶を育成した。なお、第1及び第2の攪拌条件は、実施例1と同様の条件を採用した。まず、第1の攪拌条件での窒化ガリウム結晶の育成を60時間行った後、外容器42を冷却し、成長した結晶が積層した種結晶基板54を大気中に取り出した。得られた窒化ガリウム結晶の大きさはφ2インチであり、厚さは1.3mmであり、結晶成長速度は約 $22\mu\text{m/h}$ であった。結晶表面の広い範囲に階段状の凹凸が見られた。次に、この結晶の表面を研磨加工により平滑にした。研磨後の結晶の厚さは1.0mmであり、表面粗さは $R_a=0.4\text{nm}$ であった。次に、この結晶をアセトン超音波洗浄、次いでアルコール超音波洗浄、次いで純水超音波洗浄、次いで窒素ブローした。さらに、窒素雰囲気下で 1000°C に加熱処理した。さらに水酸化カリウム水溶液で洗浄し、次いで純水超音波洗浄、次いで窒素ブローした。さらに窒素プラズマアッシャーで表面をアッシング処理した。これらの処理を実行することにより、結晶表面の有機物やNa化合物、Ga化合物、残留炭素などが除去された。さらにドライエッチングにより表面酸化層及び加工変質層を除去した。その後、この結晶を外容器42に入れ、再度結晶板製造装置10に設置し、第2の攪拌条件での窒化ガリウム結晶の育成を100時間行った後、外容器42を冷却して結晶を取り出した。得られた窒化ガリウム結晶の再成長厚さは1.2mmであり、成長速度は $12\mu\text{m/h}$ であった。また、結晶表面は平滑であった。得られた窒化ガリウム結晶につき、実施例1と同様に断面観察を行ったところ、研磨面より下部にはインクルージョンの取り込みを伴う粒界が多数観察されたが、研磨面より上部にはインクルージョンや粒界は観察されなかった。図10に、実施例5で得られた窒化ガリウム結晶の断面の透過光顕微鏡像（図10（a）参照）、微分干渉像（図10（b）参照）、蛍光顕微鏡像（図10（c）参照）を示す。図10中、LPEはLiquid Phase Epitaxyの略である。また、研磨面より上部の領域のみを加工により取り出し、実施例1と同様に画像処理によりインクルージョン含有率の評価を行ったところ、インクルージョンの含有率は0～10%であった。実施例1と同様にEPDを評

価したところ、EPDは外周部を除くほぼ全域で $10^4/\text{cm}^2$ 台以下であった。

[0051] (参考例1～5)

種結晶として、気相成長法で作製したGaN基板を使用し、表面粗さRaとLPE結晶の品質との関係を調査した。ここで使用したGaN基板は、転位は存在するものの、粒界中に異物がほとんどないものであることから、実施例5の第1の攪拌条件での窒化ガリウム結晶の育成によって得られる結晶と同一視できるとした。参考例1～5では、GaN基板を表2に示す研磨方法で研磨して、表面粗さRaが $0.4 \sim 7.5 \mu\text{m}$ となるようにしたあと、実施例5の第2の攪拌条件と同じ条件で窒化ガリウム結晶の育成を行った。各参考例で得られた窒化ガリウム結晶につき、XRC半値幅を調べた。その結果を表2に示す。表2から明らかなように、表面粗さRaが小さいほどXRC半値幅が狭くなることがわかる。具体的には、表面粗さRaが $1.5 \mu\text{m}$ のときには転位量の比較的少ない高品質な結晶が得られ、 $0.6 \mu\text{m}$ 、 $0.4 \mu\text{m}$ のときにはより高品質な結晶が得られた。こうしたことから、平坦加工では表面粗さRaを $1.5 \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。ここで、XRC半値幅が狭いほど、転位量の少ない高品質な結晶といえるが、育成された窒化ガリウム結晶中の転位量は種結晶に存在していた量を下回ることはない。

[0052] [表2]

種結晶	研磨方法	3 μm 砥粒 ダイヤモンド	1 μm 砥粒 ダイヤモンド	0.5 μm 砥粒 ダイヤモンド	0.13 μm 砥粒 ダイヤモンド	0.13 μm 砥粒 ダイヤモンド + RIE
	表面粗さ Ra(μm)	7.5	2.8	1.5	0.6	0.4
LPE結晶 XRC半値幅	002反射 (秒)	220	206	184	173	129
	102反射 (秒)	489	324	201	159	127
判定		×	△	○	◎	◎

×:不良 △:やや不良 ○:良好、◎:非常に良好

[0053] 本出願は、２００９年２月１６日に出願された日本国特許出願第２００９－０３２７７９号を優先権主張の基礎としており、引用によりその内容全てが本明細書に含まれる。

産業上の利用可能性

[0054] 本発明は、パワーアンプに代表される高周波デバイスのほか、青色ＬＥＤや白色ＬＥＤ、青紫色半導体レーザなどの半導体デバイスの製造方法に利用可能である。

請求の範囲

[請求項1] 種結晶基板を 3 B 族金属及びフラックスを含む混合融液に浸漬して窒素ガスを含み酸素を含まない加圧雰囲気下で加熱した状態で前記種結晶基板上に 3 B 族窒化物の結晶を成長させる 3 B 族窒化物の結晶成長方法であって、

前記混合融液の攪拌条件として成長面が凹凸となるように設定された第 1 の攪拌条件を採用して前記 3 B 族窒化物の結晶を成長させ、次に前記混合融液の攪拌条件として成長面が平滑となるように設定された第 2 の攪拌条件を採用して前記 3 B 族窒化物の結晶を成長させる、3 B 族窒化物の結晶成長方法。

[請求項2] 前記第 2 の攪拌条件は、前記第 1 の攪拌条件に比べて緩やかな条件である、

請求項 1 に記載の 3 B 族窒化物の結晶成長方法。

[請求項3] 前記第 1 の攪拌条件として第 1 の所定時間ごとに攪拌方向を反転させるという条件を採用し、前記第 2 の攪拌条件として前記第 1 の所定時間より長い第 2 の所定時間ごとに攪拌方向を反転させるという条件を採用するか、又は、前記第 1 の攪拌条件として第 1 の回転速度で一方向に回転させるという条件を採用し、前記第 2 の攪拌条件として前記第 1 の回転速度より遅い第 2 の回転速度で一方向に回転させるという条件を採用する、

請求項 1 又は 2 に記載の 3 B 族窒化物の結晶成長方法。

[請求項4] 前記第 1 の攪拌条件を採用して前記 3 B 族窒化物の結晶を成長させ、次に前記第 2 の攪拌条件を採用して前記 3 B 族窒化物の結晶を成長させるという操作を 1 サイクルとし、これを 2 サイクル以上繰り返す、

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の 3 B 族窒化物の結晶成長方法。

[請求項5] 前記第 1 の攪拌条件を採用して前記 3 B 族窒化物の結晶を成長させ

た後、該成長した結晶が積層した種結晶基板を前記加圧雰囲気から大気中に取り出し、表面粗さ R_a が $1.5 \mu m$ 以下となるように表面を平坦加工し、更に該結晶基板を洗浄して 3 B 族金属の酸化物及び／又はフラックスの酸化物を除去し、その後、前記種結晶基板を前記加圧雰囲気に戻し、前記第 2 の攪拌条件を採用して前記 3 B 族窒化物の結晶を成長させる、

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の 3 B 族窒化物の結晶成長方法。

[請求項 6] アルカリ金属の含有率が SIMS で検出下限以下の 3 B 族窒化物結晶であって、

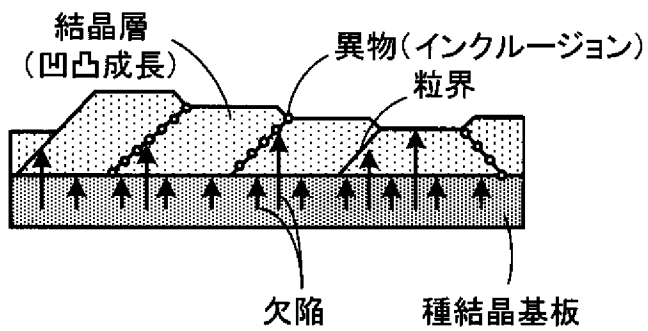
断面をみたときに種結晶基板内の欠陥の伸長方向と交差する方向に粒界が存在する第 1 結晶層と、

前記第 1 結晶層上に積層され、断面をみたときに前記第 1 結晶層に比べて前記粒界が少ないか存在せず、エッチピット密度が $10^4 / cm^2$ 以下の領域を有する第 2 結晶層と、

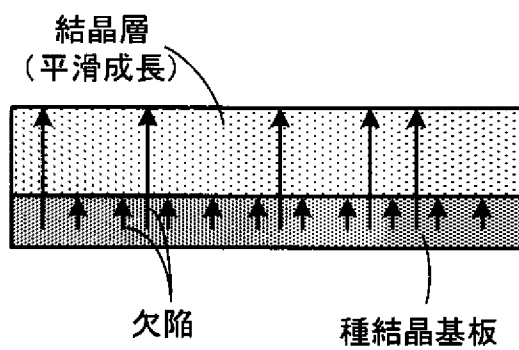
を備えた 3 B 族窒化物結晶。

[図1]

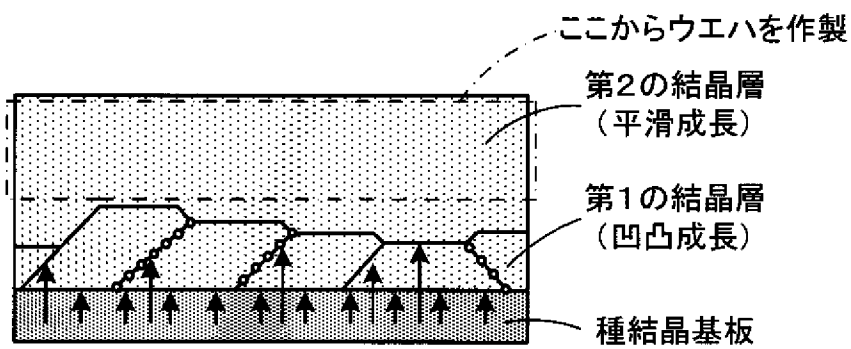
(a)



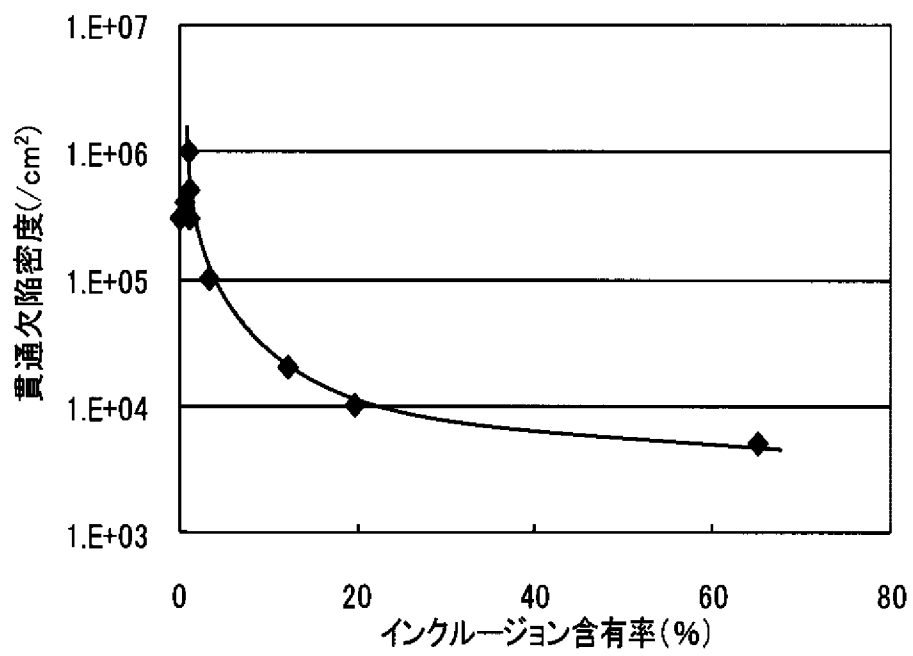
(b)



(c)

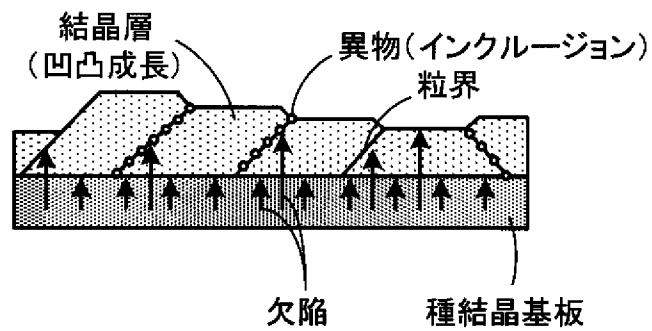


[図2]

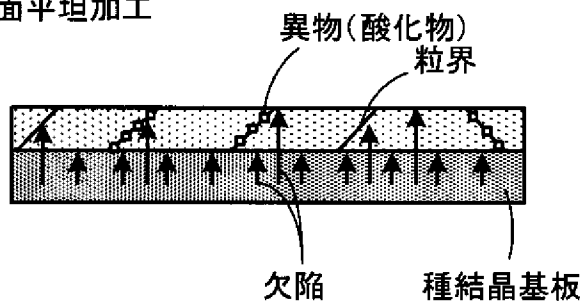


[図3]

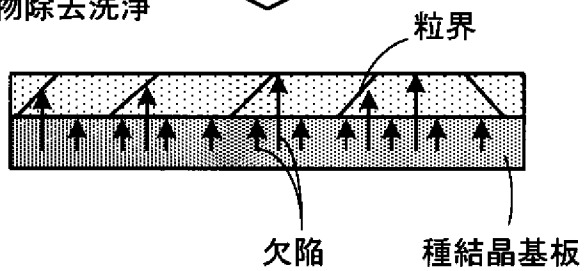
(a) 第1の攪拌条件で育成



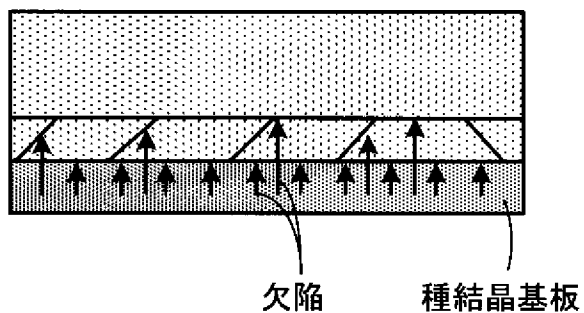
(b) 表面平坦加工



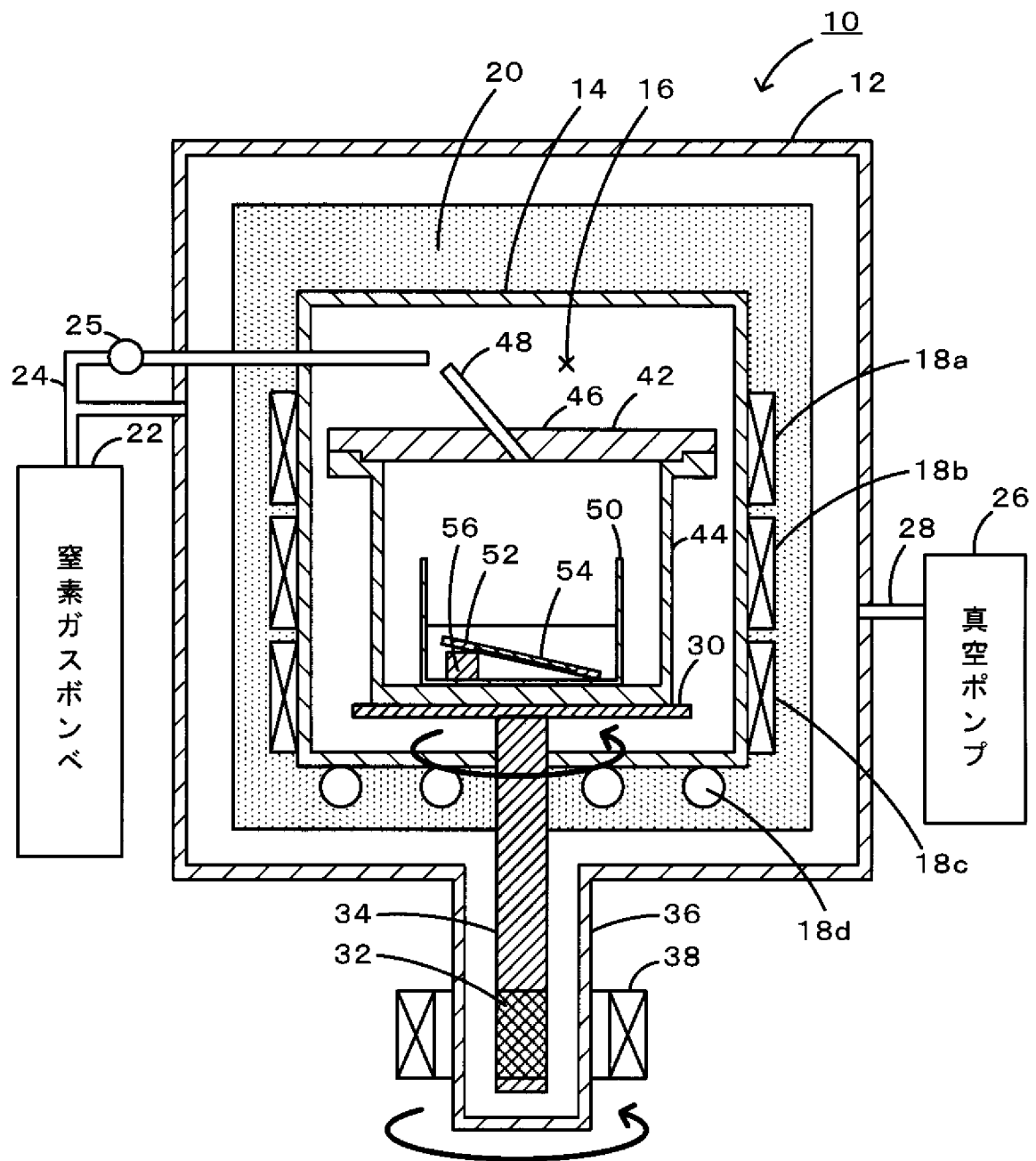
(c) 異物除去洗浄



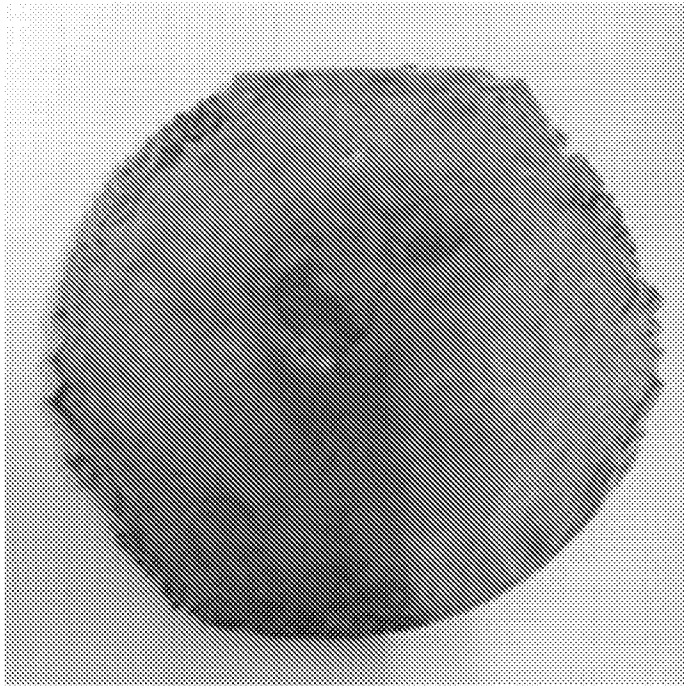
(d) 第2の攪拌条件で育成



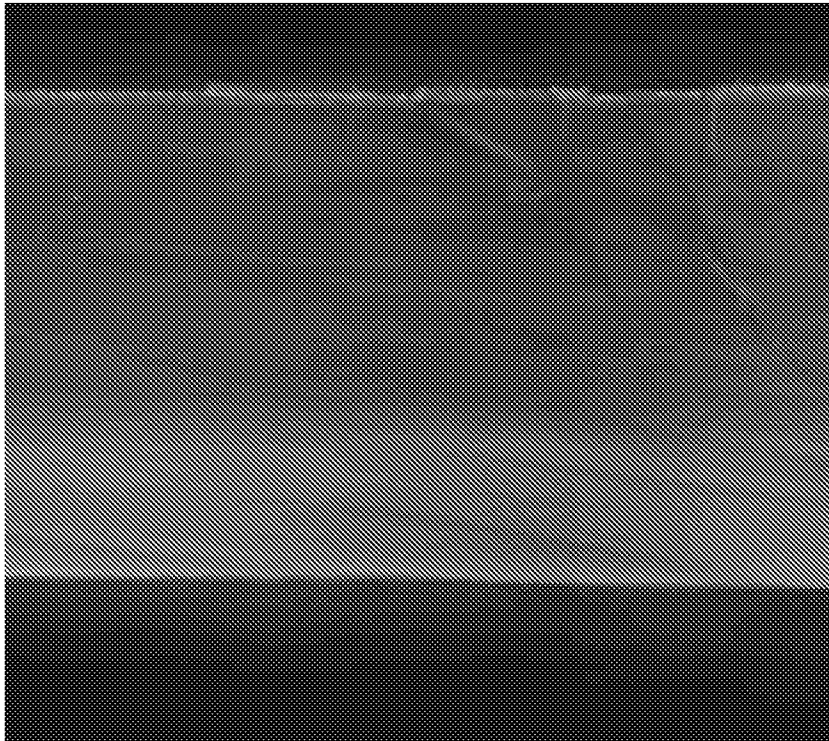
[図4]



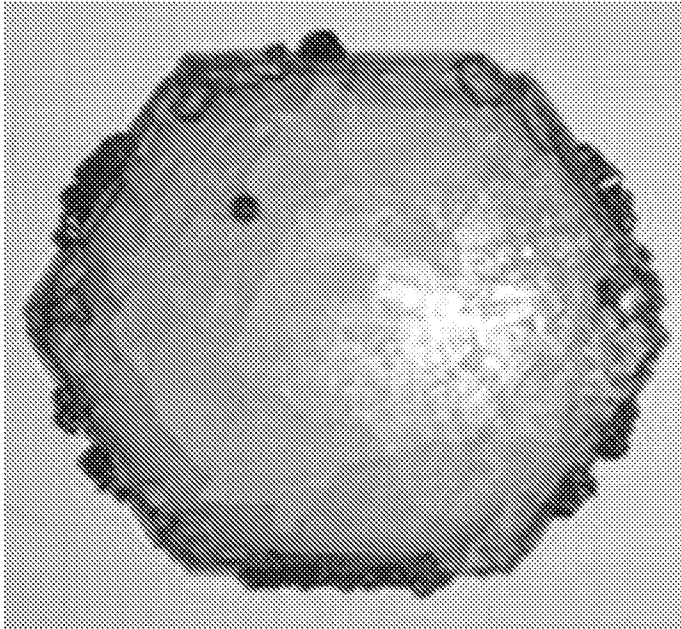
[図5]



[図6]

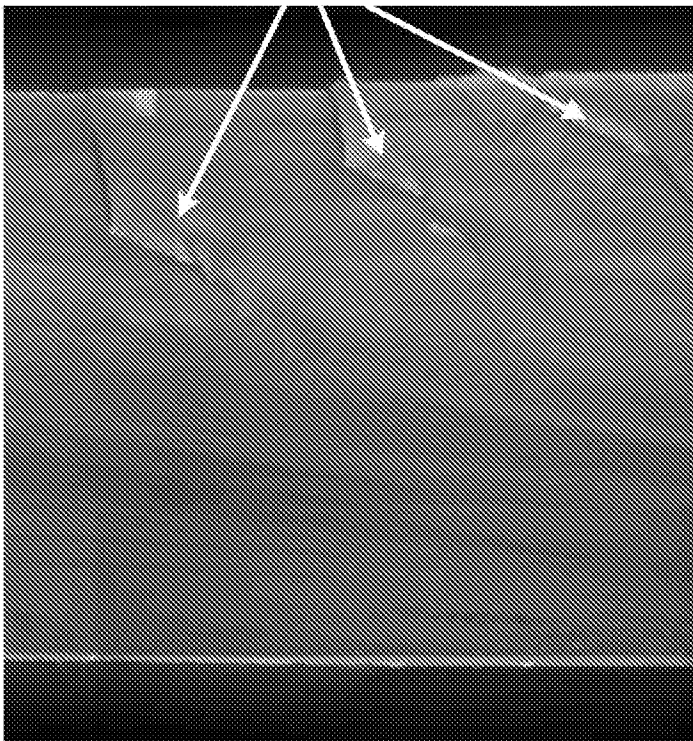


[図7]

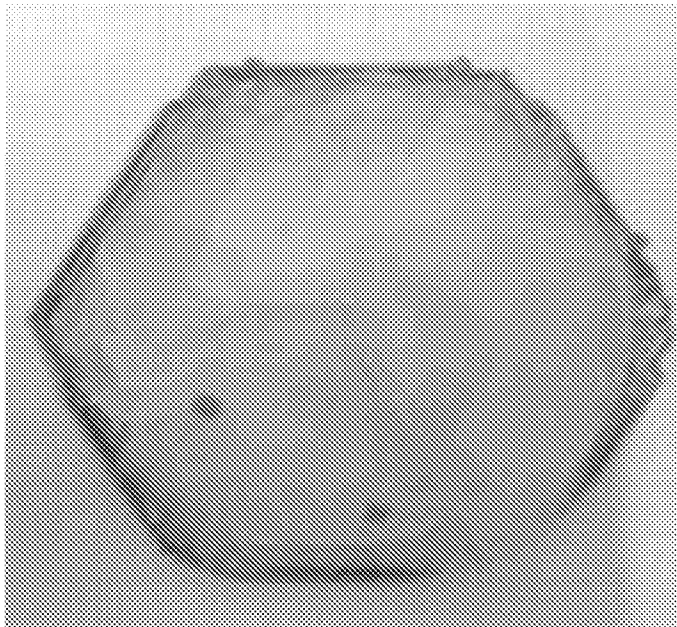


[図8]

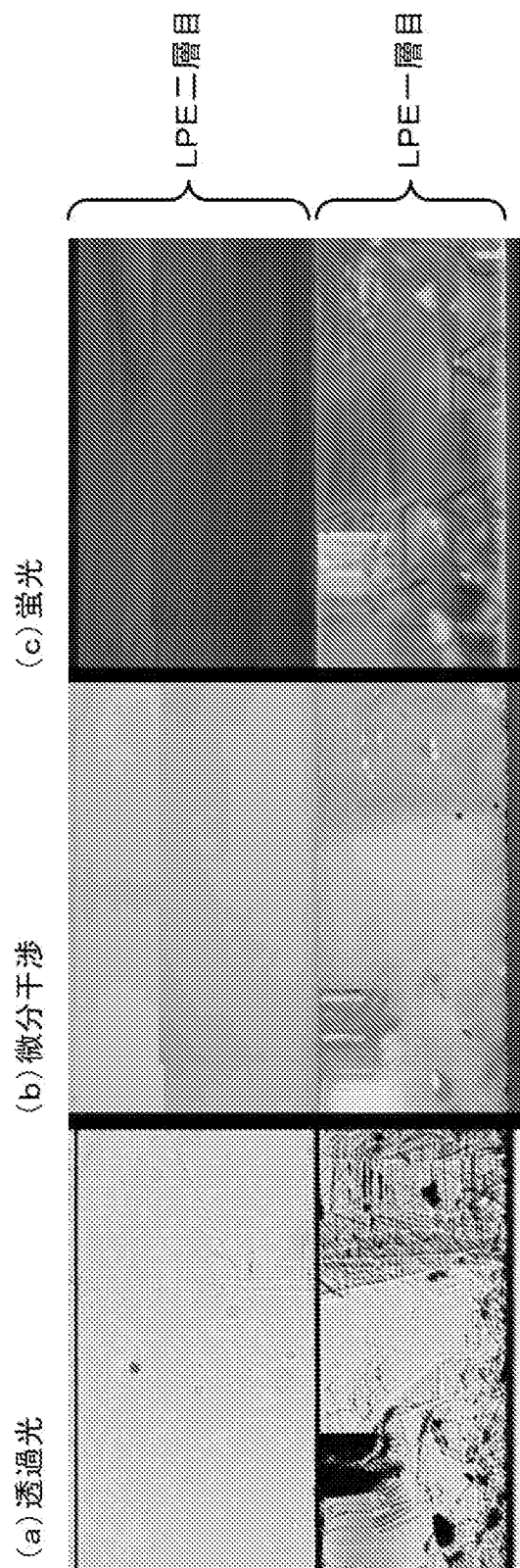
インクルージョン



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/38 (2006.01) i, C30B9/00 (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, C30B9/00

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

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Yusuke MORI et al., "Na Flux LPE-ho ni yoru Ogata Kohinshitsu GaN Kessho Ikusei Gijutsu no Genjo to Tenbo", Toyoda Gosei Technical Review, 2008, vol.50, no.1, pages 2 to 7	1-6
A	JP 2007-277055 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 25 October 2007 (25.10.2007), entire text & US 2009/0155580 A & WO 2007/117034 A1	1-6
A	WO 2004/083498 A1 (Osaka Industrial Promotion Organization), 30 September 2004 (30.09.2004), entire text & US 2006/0169197 A1 & EP 1634980 A1	1-6

☒ 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
09 March, 2010 (09.03.10)Date of mailing of the international search report
23 March, 2010 (23.03.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071605

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	F. KAWAMURA et al., Growth of a large GaN single crystal using the liquid phase epitaxy (LPE) technique, Japanese Journal of Applied Physics, 2003.01.15, Vol.42, No.1A/B, p.L4-L6	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C30B29/38(2006.01)i, C30B9/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C30B29/38, C30B9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

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
A	森 勇介、他4名, NaフラックスLPE法による大型高品質GaN結晶育成技術の現状と展望, 豊田合成技報, 2008, Vol.50, No.1, p.2-7	1-6
A	JP 2007-277055 A (豊田合成株式会社) 2007.10.25, 全文 & US 2009/0155580 A & WO 2007/117034 A1	1-6
A	WO 2004/083498 A1 (財団法人大阪産業振興機構) 2004.09.30, 全文 & US 2006/0169197 A1 & EP 1634980 A1	1-6

☒ 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

0 9 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鮎沢 輝万

4 G

3 5 5 1

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	F. KAWAMURA et al., Growth of a large GaN single crystal using the liquid phase epitaxy(LPE) technique, Japanese Journal of Applied Physics, 2003.01.15, Vol.42, No.1A/B, p.L4-L6	1-6