



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월04일
(11) 등록번호 10-0762019
(24) 등록일자 2007년09월19일

(51) Int. Cl.
C30B 7/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2002-7004411
(22) 출원일자 2002년04월04일
심사청구일자 2005년09월28일
번역문제출일자 2002년04월04일
(65) 공개번호 10-2002-0042705
공개일자 2002년06월05일
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/026704
국제출원일자 2000년09월28일
(87) 국제공개번호 WO 2001/24921
국제공개일자 2001년04월12일
(30) 우선권주장
09/413,446 1999년10월06일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
EP 0937790 A
WO 96 41906 A
전체 청구항 수 : 총 32 항

(73) 특허권자
제너럴 일렉트릭 캄파니
미합중국 뉴욕, 웨벡테디, 윈 리버 로우드
(72) 발명자
데벨린마크필립
미국뉴욕주12309니스카유나파인하벤드라이브2295
나랑크리스티진
미국뉴욕주12144렌셀러컬럼비아턴파이크113
(74) 대리인
김창세

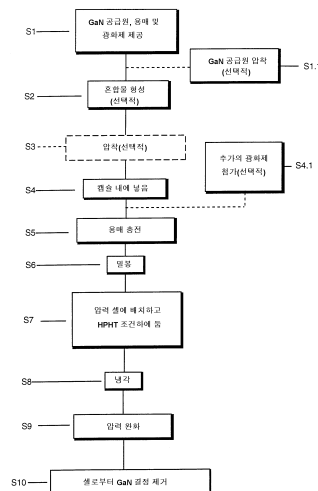
심사관 : 김준규

(54) 결정질 질화갈륨 및 결정질 질화갈륨의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 결정질 질화갈륨을 형성하는 질화갈륨 성장 방법에 관한 것이다. 본 공정은 질화갈륨의 공급원(15)을 제공하고; 광화제(17)를 제공하고; 용매(17)를 제공하고; 캡슐(10)을 제공하고; 캡슐 내에 질화갈륨 공급원, 광화제 및 용매를 배치하고; 캡슐을 밀봉하고; 압력 셀(1) 내에 캡슐을 배치하고; 질화갈륨 공급원이 용해되고 하나 이상의 질화갈륨 결정으로 재침전되기에 충분한 시간 동안 고압고온(HPHT) 하에 압력 셀을 두는 단계를 포함한다. 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의해 형성된 질화갈륨 결정을 제공한다.

대표도 - 도1



(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 인도네시아, 인도, 시에라리온

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우

특허청구의 범위

청구항 1

질화갈륨 공급원(15)을 제공하고;

광화제(17)를 제공하고;

용매(17)를 제공하고;

캡슐(10)을 제공하고;

상기 질화갈륨 공급원(15), 광화제(17) 및 용매(17)를 상기 캡슐(10) 내에 배치하고;

상기 캡슐(10)을 밀봉하고;

상기 캡슐(10)을 압력 셀(1) 내에 배치하고;

상기 압력 셀(1)에 5 내지 80 kbar 및 550 내지 3000℃의 고압고온(HPHT) 조건을 적용하여 상기 질화갈륨 공급원(15)을 용해시키고 하나 이상의 질화갈륨 결정으로 재침전시킴을 포함하는,

결정질 질화갈륨을 형성시키기 위한 질화갈륨 성장 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

압력 셀(1)에 5 내지 80 kbar 및 550 내지 3000℃의 고압고온(HPHT) 조건을 적용하는 단계가, 압력 셀(1)을 고압고온(HPHT)계(100) 내에 배치함을 포함하는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

고압고온(HPHT)계(100)를 냉각시키고;

5 내지 80 kbar 및 550 내지 3000℃의 고압고온(HPHT)에서 압력을 완화시키고;

상기 고압고온(HPHT)계(100)로부터 질화갈륨 결정을 제거하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

고압고온(HPHT)계(100)로부터 질화갈륨 결정을 제거하는 단계가, 질화갈륨 결정을 물 및 무기산중 하나 이상으로 세척함을 포함하는 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

무기산이 염산(HCl) 및 질산(HNO₃)으로 구성된 군에서 선택되는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

질화갈륨 공급원(15), 및 광화제(17) 및 용매(17)중 하나 이상을 포함하는 혼합물을 형성하고; 상기 혼합물을 캡슐(10)에 배치하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

혼합물을 압착시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
 하나 이상의 질화갈륨 결정이 하나 이상의 질화갈륨 결정 또는 질화갈륨 불(boule)을 포함하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
 질화갈륨 결정 또는 질화갈륨 불의 직경이 1 인치 내지 6 인치의 범위인 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,
 하나 이상의 질화갈륨 결정 또는 질화갈륨 불의 두께가 0.02 인치 내지 12 인치의 범위인 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,
 용매가 질소함유 용매 및 유기 용매중 하나를 포함하는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,
 질소 함유 용매가 암모니아(NH_3) 및 히드라진중 하나 이상을 포함하고, 유기 용매가 메틸아민, 멜라민 및 에틸렌 디아민으로 구성된 군에서 선택되는 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제 1 항에 있어서,
 광화제(17)가 Li_3N , Mg_3N_2 및 Ca_3Na_2 로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 질화물; $LiNH_2$, $NaNH_2$ 및 KNH_2 로 구성된 군에서 선택된 아미드; 우레아; NH_4F 및 NH_4Cl 로 구성된 군에서 선택된 암모늄 염; $NaCl$, Li_2S 및 KNO_3 로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 할라이드 염, 설파이드 염, 리튬 염 및 니트레이트 염; 및 이들의 혼합물을 포함하는 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서,
 광화제(17)가 용매에 용해된 첨가제를 포함하는 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서,
 질화갈륨 공급원(15)을 제공하는 단계가 결정질 질화갈륨을 제공함을 포함하는 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

질화갈륨 공급원(15)을 제공하는 단계가,

압력 셀(1)에 5 내지 80 kbar 및 550 내지 3000℃의 고압고온(HPHT) 조건을 적용하여 질화갈륨 공급원(15)을 용해시키고 하나 이상의 질화갈륨 결정으로 재침전시킴을 포함하는 단계 이전에, 질화갈륨이 용해되는 것을 방지하기 위한 보호막을 포함하는 질화갈륨 중자결정(50)을 제공함을 포함하는 방법.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

압력 셀(1)에 5 내지 80 kbar 및 550 내지 3000℃의 고압고온(HPHT) 조건을 적용하여 질화갈륨 공급원(15)을 용해시키고 하나 이상의 질화갈륨 결정으로 재침전시킴을 포함하는 단계가, 상기 압력 셀(1) 내에 온도차를 생성함을 추가로 포함하는 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

압력 셀(1) 내에 온도차를 생성하는 단계가, 압력 셀(1)과 열원(16)을 서로 가깝게 배치함을 포함하는 방법.

청구항 22

제 20 항에 있어서,

압력 셀(1) 내에 온도차를 생성하는 단계가,

압력 셀(1) 내에서 압력 셀(1)의 550 내지 3000℃의 고온 말단에 질화갈륨 공급원(15)을 비대칭적으로 배치하는 단계; 보조 히터를 제공하여 상기 압력 셀(1)의 한 쪽 말단을 가열하는 단계; 및 상기 압력 셀(1)의 질화갈륨 공급원(15)에 차별적인 열을 발생하는 열원(16)을 제공하는 단계중 하나 이상의 단계를 포함하는 방법.

청구항 23

제 20 항에 있어서,

압력 셀(1) 내에 온도차를 생성하는 단계가,

압력 셀(1) 내의 질화갈륨 공급원(15) 부근에, 열원(16)으로서, 압력 셀(1)을 위한 시너(thinner) 히터 부재를 갖는 히터를 제공함으로써, 상기 시너 히터 부재가 압력 셀 외부보다 압력 셀 내부에 더 많은 열을 발생시키고 상기 질화갈륨 공급원(15)을 과열시켜 온도차를 생성하게 함을 포함하는 방법.

청구항 24

제 1 항에 있어서,

캡슐(10)을 제공하는 단계가,

열원(16)에 근접하게 배치되기에 적합한 한 개의 말단 유니트를 포함하는 두 개의 접합된 말단 유니트(11, 12); 및 압력 셀(1)에 5 내지 80 kbar 및 550 내지 3000℃의 고압고온(HPHT) 조건을 적용하여 질화갈륨 공급원(15)을 용해시키고 하나 이상의 질화갈륨 결정으로 재침전시키는 동안 상기 말단 유니트들(11, 12) 사이에서의 열의 자연대류를 방지하는 배플 구조체(18)를 포함하는, 캡슐을 제공함을 포함하는 방법.

청구항 25

제 1 항에 있어서,

압력 셀(1)에 5 내지 80 kbar 및 550 내지 3000℃의 고압고온(HPHT) 조건을 적용하여 질화갈륨 공급원(15)을 용해시키고 하나 이상의 질화갈륨 결정으로 재침전시키는 단계가, 압력 셀(1)을 5 내지 80 kbar의 고압 조건을 가하는 프레스 장치(101) 내에 배치함을 포함하는 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

압력 셀(1)을 프레스 장치(101) 내에 배치하는 단계가,

압력 셀(1)을 5 내지 80 kbar의 고압을 가하는 다이(102) 및 펀치(103)중 하나 이상을 포함하는 프레스 장치(101) 내에 배치함을 포함하는 방법.

청구항 27

제 1 항에 있어서,

질화갈륨 공급원(15); 질화갈륨 및 용매(17) 또는 질화갈륨 및 광화제(17)를 포함하는 혼합물; 또는 질화갈륨, 용매(17) 및 광화제(17)를 포함하는 혼합물중 하나 이상을 압착시키는 단계;

고압고온(HPHT)계(100)를 냉각시키는 단계;

5 내지 80 kbar 및 550 내지 3000℃의 고압고온(HPHT)에서 압력을 완화시키는 단계;

상기 고압고온(HPHT)계(100)로부터 질화갈륨 결정을 제거하는 단계; 및

상기 질화갈륨 결정을 물 및 무기산중 하나 이상으로 세척하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

제 1 항에 있어서,

질화갈륨 공급원(15), 광화제(17) 및 용매(17)를 캡슐(10) 내에 배치하는 단계가, 캡슐(10)을 감압 대기관에 연결하고; 상기 캡슐(10)을 진공 상태로 만들고; 상기 캡슐(10)을 실온 이하로 냉각시키고; 상기 감압 대기관에 증기상 용매를 넣고; 상기 증기상 용매를 캡슐(10) 내에서 응축시킴을 포함하고,

상기 캡슐(10)이 구리 캡슐 또는 불활성-금속 라이너를 갖는 구리 캡슐인 방법.

청구항 31

제 30 항에 있어서,

캡슐(10)을 밀봉하는 단계가, 캡슐(10)을 밀봉하기 위하여 캡슐의 단면을 펀치 오프(pinching-off)하는 것 및 감압 대기관으로 연결되는 밸브를 잠그는 것중 하나 이상에 의하여 캡슐(10)을 막는 것을 포함하는 방법.

청구항 32

질화갈륨 공급원(15)을 제공하고;

광화제(17)를 제공하고;

용매(17)를 제공하고;

캡슐(10)을 제공하고;

상기 질화갈륨 공급원(15)을 하나 이상의 광화제(17) 및 용매(17)와 혼합하여 혼합물을 형성하고;

상기 혼합물을 압착시키고;

상기 혼합물을 상기 캡슐(10)에 배치하고;

상기 광화제(17) 및 용매(17)중 하나 이상을 상기 캡슐(10)에 배치하여, 상기 캡슐(10)에 상기 질화갈륨 공급원

(15), 광화제(17) 및 용매(17)를 포함시키고;

상기 캡슐(10)을 밀봉하고;

상기 캡슐(10)을 압력 셀(1)에 배치하고;

상기 압력 셀(1)에 5 내지 80 kbar 및 550 내지 3000℃의 고압고온(HPHT) 조건을 적용하여 상기 질화갈륨 공급원(15)을 용해시키고 하나 이상의 질화갈륨 결정으로 재침전시키고;

고압고온(HPHT)계(100)를 냉각시키고;

5 내지 80 kbar 및 550 내지 3000℃의 고압고온(HPHT)에서 압력을 완화시키고;

상기 고압고온(HPHT)계(100)로부터 질화갈륨 결정을 제거하고;

상기 질화갈륨 결정을 물 및 무기산중 하나 이상으로 세척함을 포함하는,

결정질 질화갈륨을 형성시키기 위한 질화갈륨 성장 방법.

청구항 33

두 개의 마주보는 말단 유니트(11,12)를 포함하는 캡슐(10)을 제공하고;

상기 캡슐(10)의 한쪽 말단 유니트에 질화갈륨 종자결정 공급원을 배치하고;

상기 캡슐(10)의 다른 쪽 말단 유니트에 광화제 및 용매중 하나 이상과 함께 질화갈륨 공급원을 배치하고;

상기 캡슐(10)의 각 말단 유니트에 용매를 배치하고;

상기 캡슐(10)에, 고압고온(HPHT)계에 생성된 온도차를 갖는 5 내지 80 kbar 및 550 내지 3000℃의 고압고온(HPHT) 조건을 적용하여 상기 질화갈륨 공급원을 용해시키고 하나 이상의 질화갈륨 결정으로 재침전시킴을 포함하는,

결정질 질화갈륨을 형성시키기 위한 질화갈륨 성장 방법.

청구항 34

제 33 항에 있어서,

고압고온(HPHT)계를 냉각시키고;

상기 고압고온(HPHT)계의 압력을 완화시키고;

상기 고압고온(HPHT)계로부터 질화갈륨 결정을 제거하고;

상기 질화갈륨 결정을 물 및 무기산중 하나 이상으로 세척하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 35

삭제

청구항 36

하나 이상의 액체 또는 고체 갈륨을 포함하는 질화갈륨 공급원(15)을 제공하고;

두 개의 마주보는 말단 유니트(11,12)를 포함하는 캡슐(10)을 제공하고;

상기 질화갈륨 공급원(15)을 상기 캡슐(10)의 한쪽 말단 유니트에 배치하고;

상기 질화갈륨 공급원(15)에, 광화제(17) 및 용매(17)를 개별적으로 배치하거나, 또는 용매 및 광화제를 따로 배치함으로써, 광화제(17) 및 용매중 하나 이상과 함께 상기 질화갈륨 공급원(15)을 배치하여 혼합물을 형성하고;

상기 캡슐(10)에 5 내지 80 kbar 및 550 내지 3000℃의 고압고온(HPHT) 조건을 적용하여 고압고온(HPHT) 성장 조건하에서 액화 갈륨이 암모니아와 반응하여 질화갈륨을 형성하게 하고;

상기 캡슐(10)에 5 내지 80 kbar 및 550 내지 3000℃의 고압고온(HPHT) 조건을 적용하여 상기 형성된 질화갈륨

을 용해시키고 하나 이상의 질화갈륨 결정으로 재침전시킴을 포함하는, 결정질 질화갈륨을 형성시키기 위한 질화갈륨 성장 방법.

청구항 37

제 36 항에 있어서,
 고압고온(HPHT)계를 냉각시키고;
 5 내지 80 kbar 및 550 내지 3000℃의 고압고온(HPHT)에서 압력을 완화시키고;
 상기 고압고온(HPHT)계로부터 질화갈륨 결정을 제거하고;
 상기 질화갈륨 결정을 물 및 무기산중 하나 이상으로 세척함을 추가로 포함하는 방법.

청구항 38

삭제

청구항 39

질화갈륨 공급원(15)을 제공하고;
 광화제(17)를 제공하고;
 용매(17)를 제공하고;
 캡슐(10)을 제공하고;
 상기 질화갈륨 공급원(15)을 광화제(17) 및 용매(17)중 하나 이상과 혼합하여 혼합물을 형성하고;
 상기 혼합물을 상기 캡슐(10)에 배치하고;
 상기 캡슐(10)에 상기 광화제(17) 및 용매(17)중 하나 이상을 배치하여, 상기 캡슐(10)에 상기 질화갈륨 공급원(15), 광화제(17) 및 용매(17)를 포함시키고;
 상기 캡슐(10)을 밀봉하고;
 상기 캡슐(10)을 압력 셀(1) 내에 배치하고;
 고압고온(HPHT)계(100)에서 상기 압력 셀(1)에 5 내지 80 kbar 및 550 내지 3000℃의 고압고온(HPHT) 조건을 적용하여 상기 질화갈륨 공급원(15)을 용해시키고 하나 이상의 질화갈륨 결정을 재침전시키고;
 상기 고압고온(HPHT)계(100)를 냉각시키고;
 5 내지 80 kbar 및 550 내지 3000℃의 고압고온(HPHT)에서 압력을 완화시키고;
 상기 고압고온(HPHT)계(100)로부터 질화갈륨 결정을 제거하고;
 상기 질화갈륨 결정을 물 및 무기산중 하나 이상으로 세척함을 포함하는, 결정질 질화갈륨을 형성시키기 위한 질화갈륨 성장 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 결정질 질화갈륨의 제조 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 초임계 용매 내에서 결정질 질화갈륨을 고온 성장시키는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 결정질 질화갈륨은 발광 다이오드 및 레이저 다이오드를 포함하는 전자장치에 이용하기 위한 물질로서 유용하지만 이에 국한되지 않는다. 현재 공지의 방법에 의해 생성된 질화갈륨(GaN) 결정의 크기 및 성장은 몇몇 용도에

서는 적당하나, 다른 많은 용도에서는 질화갈륨 결정의 크기 및 품질이 적당하지 않다.

- <3> 현재 질화갈륨 결정질 기재를 제조하기 위한 몇가지 방법들이 이용되고 있다. 이들 공정은 사파이어 또는 탄화규소와 같은 기재 상에서의 질화갈륨의 헤테로에피택셜 성장(heteroepitaxial growth)을 포함한다. 헤테로에피택셜 성장 공정은 종종 전위(dislocation), 빈 격자점 및 불순물중 하나 이상을 고도로 포함하는 결함을 일으키지만 결함이 이에 국한되지 않는다. 이들 결함은 에피택셜 성장한 질화갈륨에 바람직하지 않은 해로운 결과를 초래하며 생성된 질화갈륨을 베이스로 하는 전자장치의 작동에 악영향을 미칠 수 있다. 이러한 악영향은 전자적 성능 및 작동의 저하를 포함한다. 그러므로 현재로서는, 질화갈륨의 에피택셜 성장시 질화갈륨 내의 결함 농도를 감소시키기 위한 복잡하고 지루한 단계들을 필요로 한다.
- <4> 공지의 질화갈륨 성장 방법은, 예를 들면, 직경이 약 0.8 인치(약 2 센티미터) 이상이거나 두께가 약 0.01 인치(약 250 마이크로) 이상인 큰 질화갈륨 결정을 제공하지 못한다. 더욱이, 공지의 방법은 웨이퍼 형성에 적합한, 예를 들면, 약 1 인치의 직경 및 약 0.5 인치의 두께를 갖는 질화갈륨 결정과 같은 단일 결정의 질화갈륨 불(boule)을 생성할 수 있는 큰 질화갈륨 결정을 생성하지 못한다고 알려져 있다. 따라서, 질화갈륨의 용도는 크기 문제로 제한된다.
- <5> 또한, 가장 널리 알려진 질화갈륨 결정 제조 방법은 전자장치 용도에 적당한 크기 및 성장속도와 함께 저농도의 불순물 및 전위를 갖는 고품질의 질화갈륨 결정을 제공하지 못한다. 더욱이, 공지의 질화갈륨 결정 제조 방법은 적절한 가격의 질화갈륨 결정을 생성하도록 하는 질화물 성장속도를 갖는 경제적인 공정을 제공하지 못한다. 따라서, 질화갈륨의 용도는 품질 및 생산 비용 요소로 인해 더욱 제한된다.
- <6> 판상 및 침상과 같은 작은 질화갈륨은 약 1200 내지 약 1500°C 범위의 온도 및 약 10 내지 약 20 kbar 범위의 압력에서 질소(N₂) 기체와 갈륨(Ga) 금속을 반응시킴으로써 성장시켜 제조해왔다. 상기 공정으로 생성된 질화갈륨 결정의 품질은 몇몇 질화갈륨 용도에서는 전위 밀도의 관점에서 적당할 수 있다. 그러나, 상기 공정으로 생성된 질화갈륨 결정의 품질은 고농도의 바람직하지 않은 빈 질소 격자점의 결함을 나타내고, 이는 특정 질화갈륨 결정 용도에서 바람직하지 않은 영향을 미친다. 또한, 상기 공정은 생성되는 질화갈륨 결정의 최대 크기를 약 15 mm 내지 약 20 mm의 직경 및 약 0.2 mm의 두께로 제한한다. 상기 질화갈륨 제조 공정은 또한 예컨대 약 0.1 mm/시의 성장속도의 느린 질화갈륨 결정 성장속도를 갖는다.
- <7> 예컨대 약 0.4 mm 미만의 크기를 갖는 판상 및/또는 침상 결정질 형태의 작은 질화갈륨 결정은 압력 용기 내의 초임계 암모니아(NH₃)에서 성장시켜 왔다. 이러한 초임계 암모니아 성장 공정은 느린 성장속도를 나타내므로 불, 즉 큰 질화갈륨 결정을 용이하게 생성하지 못한다. 또한, 압력 용기는 이들 질화갈륨 성장 공정을 제한한다. 압력 용기는 초임계 암모니아 성장 공정을 약 5 kbar 미만의 압력으로 제한하여 초임계 암모니아 성장 공정 온도 및 반응속도를 제한한다.
- <8> 화학 증착(CVD) 공정에 의해 존재하는 기재 상에서 질화갈륨을 성장시키는 방법이 제안되었다. CVD 공정은 GaCl + NH₃ 또는 Ga(CH₃)₃ + NH₃와 같은 반응을 이용할 수 있으나 이에 국한되지는 않는다. 이러한 CVD 공정은 크고 두꺼운 질화갈륨 결정 및 기재를 성장시키는 능력의 제한; 바람직하지 않은 격자 어긋남을 유발할 수 있는, 부분적으로는 사파이어 및 탄화규소와 같은 존재하는 기재의 사용으로 인한 질화갈륨 결정 품질의 저하; 및 이에 따른 질화갈륨 결정의 느린 성장 속도 중 하나 이상에 의해 제한된다. 이러한 CVD 공정의 제한점은 당연히 바람직하지 않은 질화갈륨 성장의 고비용 문제를 낳는다.
- <9> 또한, 승압하에서 갈륨 및 NaN₃의 반응, 대기압 플럭스 성장 및 상호교환 반응(GaI₃+Li₃N)과 같은 다른 공정을 통한 질화갈륨의 성장이 제안되었다. 이들 제안된 성장 공정은 고비용이며, 결정질 형태에서 결함이 없는 고품질의 질화갈륨을 생성하지 못하는 것으로 인정된다.
- <10> 따라서, 고품질의 질화갈륨 결정을 생성하는 질화갈륨 결정 성장 방법이 필요하다. 더욱이, 큰 질화갈륨 결정을 생성할 수 있는 질화갈륨 결정 성장 방법이 필요하다.

<11> 발명의 요약

<12> 질화갈륨 성장 공정은 결정질 질화갈륨을 형성한다. 본 공정은 질화갈륨의 공급원을 제공하고; 광화제(mineralizer)를 제공하고; 용매를 제공하고; 캡슐을 제공하고; 캡슐 내에 질화갈륨 공급원, 광화제 및 용매를 배치하고; 캡슐을 밀봉하고; 압력 셀 내에 캡슐을 배치하고; 질화갈륨 공급원이 용해되고 하나 이상의 질화갈륨

결정으로 재침전되기에 충분한 시간동안 고압고온 하에 압력 셀을 두는 단계를 포함한다.

- <13> 결정질 질화갈륨을 형성하기 위한 다른 질화갈륨 성장 공정은 질화갈륨 공급원을 제공하고; 광화제를 제공하고; 용매를 제공하고; 캡슐을 제공하고; 캡슐 내에 질화갈륨 공급원, 광화제 및 용매를 배치하고; 캡슐을 밀봉하고; 압력 셀에 캡슐을 배치하고; 질화갈륨 공급원이 용해되고 하나 이상의 질화갈륨 결정으로 재침전되기에 충분한 시간동안 압력 셀을 고압고온(HPHT) 조건 하에 두고; 고압고온(HPHT)계를 냉각시키고; 고압고온(HPHT) 내의 압력을 완화하고; 고압고온(HPHT)계로부터 질화갈륨 결정을 제거하고; 물 및 무기산중 하나 이상으로 질화갈륨 결정을 세척하는 단계를 포함한다.
- <14> 또 다른 결정질 질화갈륨을 형성하기 위한 질화갈륨 성장 공정은 두 개의 마주보는 말단 유니트를 갖는 캡슐을 제공하고; 캡슐의 한 말단 유니트에 질화갈륨 종자결정을 배치하고; 캡슐의 다른 말단 유니트에 광화제 및 용매와 함께 질화갈륨 공급원을 배치하고; 각 캡슐 말단 유니트에 용매를 배치하고; 캡슐을 밀봉하고; 압력 셀에 캡슐을 배치하고; 질화갈륨 공급원이 용해되고 하나 이상의 질화갈륨 결정으로 재침전되기에 충분한 시간동안 고압고온(HPHT)계에서 압력 셀을 고압고온(HPHT) 조건에 두는 것을 포함한다.
- <15> 또한, 결정질 질화갈륨을 형성하기 위한 또 다른 질화갈륨 성장 공정은 갈륨 공급원으로서 고체 또는 액화 갈륨을 제공하고; 두 개의 마주보는 말단 유니트를 갖는 캡슐을 제공하고; 캡슐의 한 말단 유니트에 질화갈륨 종자결정을 배치하고; 캡슐의 다른 말단 유니트에 무기산 및 용매와 함께 갈륨 공급원을 배치하고; 각 캡슐 말단 유니트에 용매를 배치하고; 캡슐을 밀봉하고; 압력 셀에 캡슐을 배치하고; 고압고온(HPHT) 성장 조건하에서 질화갈륨 공급원을 질소 함유 용매와 반응시켜 질화갈륨을 형성시키기 충분한 시간동안 고압고온(HPHT) 조건하에 압력 셀을 두고; 형성된 질화갈륨이 용해되고 하나 이상의 질화갈륨 결정으로 재침전되기에 충분한 시간동안 고압고온(HPHT) 조건에 캡슐을 두는 것을 포함한다.
- <16> 본 발명은 또한 상기 기술한 각 공정에 의해 생성된 질화갈륨 결정을 제공한다.
- <17> 본 발명의 상기 양태 및 다른 양태, 장점 및 현저한 특징은 하기 기술하는 상세한 설명에서 더욱 분명해질 것이고, 이는 첨부한 도면과 관련하여 본 발명의 구체양태를 개시하며, 본 발명의 도면에서 유사한 부분은 유사한 참조 번호로 표시된다.

발명의 상세한 설명

- <25> 질화갈륨 성장 공정에 의해 성장한 결정화된 질화갈륨(GaN)은 질화갈륨 공급원 또는 출발물질(이후 질화갈륨 "공급원"으로 칭함)을 결정질 질화갈륨으로 결정화(침전화)하는 단계를 포함한다. 본 발명에 의해 구체화되는 질화갈륨 성장 공정은 초임계 유체 용매, 예컨대 암모니아 및 히드라진중 하나 이상과 같은 질소 함유 용매 또는 메틸아민 또는 에틸렌디아민(이에 국한되지는 않는다)과 같은 유기 용매 내에서 고압(승압) 및 고온(승온)(하기 기술함)에서 수행된다. 용어 "초임계 유체"는 기체가 압력에 의해 액화될 수 없는 온도인 임계 온도 이상을 유지하는 농후한 기체를 의미한다. 초임계 유체는 액체보다 점도가 낮고 확산하기 용이하나, 액체와 유사한 용매화 능력을 갖는다. 멜라민과 같이 실온에서 고체인 질소 함유 유기 용매는 또한 반응 구성하에서 적합한 초임계 용매를 제공할 수 있다. 용어 "불량하게 결정화된 질화갈륨" 및 "잘 결정화된 질화갈륨"은 질화갈륨 공급원 내의 결정화도의 정도를 의미한다. 예를 들어, 불량하게 결정화된 질화갈륨은 분간할 수 있는 면(facet)이 부족하고 넓은 x-선 회절 피크 및 약 1.0Å 내지 약 1.6Å의 범위에서 d-스페이싱을 갖는 감지할만한 높은 차수의 회절 피크의 부재를 특징으로 한다.
- <26> 본 발명에 의해 구체화된 질화갈륨 성장 공정은 실질적으로 무 결함의 질화갈륨인 고품질의 질화갈륨을 생성하여 질화갈륨 결함이 그의 다양한 용도에 악영향을 미치지 않도록 한다. 본 발명에 의해 구체화된 질화갈륨 성장 공정은 질화갈륨 성장 공정의 흐름도인 도 1 내지 도 4를 참조하여 본 발명의 범주내에서 논의될 것이다. 도시된 질화갈륨 성장 공정 및 단계는 단지 전형적인 실례를 위한 것으로 본 발명을 제한하는 것이 아니다.
- <27> 도 1에 도시한 바와 같은 질화갈륨 성장 공정은 단계 S1에서 질화갈륨 공급원, 용매 및 광화제를 공급함을 포함한다. 질화갈륨 공급원은 불량하게 결정화된 질화갈륨, 잘 결정화된 질화갈륨, 비정질 질화갈륨, 다결정질 질화갈륨 및 이들의 혼합물중 하나 이상을 포함할 수 있다. 이들 질화갈륨 공급원은 원래 형태 그대로 제공될 수 있다. 이와는 달리, 질화갈륨 공급원은 단계 S1.1에서 펠(pill) 형태로 압축될 수 있다.
- <28> 질화갈륨 공급원은 이후 무기산 및 용매중 하나 이상과 혼합되어 단계 S2에서 혼합물을 형성할 수 있다. 단계 S2는 선택적이며, 단계 S4에서 질화갈륨, 용매 및 광화제는 분리된 별개의 혼합되지 않은 물질로서 캡슐에 개별

적으로 제공될 수 있다. 질화갈륨, 및 용매 및 무기산중 하나 이상을 포함하는 혼합물은 단계 S3에서 필 형태로 선택적으로 압착될 수 있으나, 단계 S3에서 혼합물의 압착은 본 발명에 의해 구체화된 질화갈륨 성장 공정에서 꼭 수행될 필요는 없다.

- <29> 이어서, 단계 S4에서 혼합물로서 압착되거나 압착되지 않은 형태로서 질화갈륨 공급원, 용매 및 광화제를 캡슐 내부에 넣는다. 선택적으로, 추가의 광화제를 단계 S4.1에서 캡슐에 첨가할 수 있다. 이후 기술되는 캡슐은 단계 S5에서 암모니아 및 히드라진중 하나 이상과 같은 질소 함유 용매, 또는 메틸아민, 펠라민 또는 에틸렌디아민을 포함하나 이에 국한되지 않는 유기 용매로 충전될 수 있다. 이어서, 캡슐은 단계 S6에서 밀봉되고, 압력 셀 내에 배치되고, 단계 S7에서 적절한 고압고온(HPHT)계에서 고압고온(HPHT) 조건에 놓인다. 고압고온(HPHT) 조건은 질화갈륨 공급원이 용해되고 하나 이상의 질화갈륨 결정, 질화갈륨 불 또는 질화갈륨 종자결정 상으로 재침전되기에 충분한 시간동안 유지한다. 고압고온(HPHT) 조건의 유지는 약 0.02 인치(약 0.05 cm) 내지 약 12 인치(약 30 cm)범위의 직경 및 두께, 예컨대 약 2 인치 내지 약 6 인치 범위의 크기를 갖는 단일 질화갈륨 결정과 같은 큰 단일 질화갈륨 결정을 생성한다. 본 발명에 의해 구체화된 바와 같이, 단계 S7동안 압력은 약 5 kbar 내지 약 80 kbar의 범위이고, 단계 S7동안 질화갈륨 성장 공정을 위한 온도는 약 550°C 내지 약 3000°C의 범위에 있다.
- <30> 이어서, 단계 S8에서 고압고온(HPHT)계를 냉각시키고, 단계 S9에서 고압 조건을 완화시킨다. 단계 S10에서 질화갈륨 결정을 예컨대 물 및 무기산으로 세척함으로써 고압고온(HPHT)계 및 압력 셀로부터 제거한다. 질화갈륨 결정을 세척하기 위한 무기산은 염산(HCl) 및 질산(HNO₃)을 포함하나 이에 국한되지는 않는다.
- <31> 본 발명에 의해 구체화된 광화제는 Li₃N, Mg₃N₂ 및 Ca₃Na₂에서 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 질화물; LiNH₂, NaNH₂ 및 KNH₂와 같으나 이에 국한되지 않는 아미드; 우레아 및 관련 화합물; NH₄F 및 NH₄Cl과 같으나 이에 국한되지 않는 암모늄 염; NaCl, Li₂S 및 KNO₃와 같으나 이에 국한되지 않는 할라이드, 셀라이드 및 니트레이트 염; 리튬(Li) 염; 및 이들의 혼합물을 포함한다. 광화제는 고체로서 또는 용매와 같은 유체에 용해된 첨가물로서 제공될 수 있다.
- <32> 충전 및 밀봉 단계인 단계 S5 및 S6를 각각 기술한다. 캡슐을 질화갈륨 형성 공정에 바람직하지 않은 공기나 물이 들어가지 않도록 암모니아 및 히드라진중 하나 이상과 같은 질소 함유 용매 또는 메틸아민, 펠라민 또는 에틸렌디아민과 같으나 이에 국한되지 않는 유기 용매로 충전한다. 단계 S5에서 공기 또는 물이 들어가지 않도록 캡슐을 충전하기 위하여, 캡슐을 진공 다기관과 같은 음압 공급원에 연결하여 충전하고, 진공상태로 만든다. 이어서, 캡슐을 실온 이하의 온도(약 72°F)로 냉각시키고, 증기상 용매를 상기 다기관으로 들어가도록 할 수 있다. 이어서, 증기상 용매를 캡슐 내에서 응축시킨다. 예를 들어, 질소 함유 용매가 암모니아를 포함하는 경우, 응축은 드라이 아이스 또는 액체 질소 온도에서 수행될 수 있다.
- <33> 이어서, 단계 S6에서 감압 공급원으로서 밸브를 잠금으로써 캡슐을 밀봉하기 위하여 캡슐을 분리할 수 있다. 당해분야에 공지인 냉간 압접을 이용하는 핀치 오프(pinching-off) 단계에 의해 캡슐을 하나 이상의 다기관 또는 밸브로부터 분리할 수 있다. 핀치 오프 단계는 캡슐이 구리일 때 특히 효과적이다. 밀봉의 완전성은 선택적인 아크 용접에 의해 향상될 수 있다.
- <34> 캡슐 및 압력 셀은 질화갈륨 성장 공정이 본 발명에서 구체화된 바와 같은 고압 및 고온을 견디도록 하는 임의의 적합한 형태를 포함한다. 고압 및 고온을 가하는 고압고온(HPHT)계는 다이 및 펀치중 하나 이상을 포함하는 프레스 장치를 포함할 수 있다. 본 발명을 전혀 제한하지 않는 예를 들면, 프레스 장치는 피스톤-실린더 프레스; 벨트 프레스; 사면체-, 육면체- 또는 팔면체 모루 프레스; 리세스된 모루 프레스; 및 토리어드(toriod)형 프레스중 하나 이상을 포함하며, 이들 각각은 당해분야의 숙련자에게 공지되어 있다.
- <35> 본 발명에 의해 구체화된 다른 질화갈륨 결정 성장 공정은 도 2를 참조하여 기술한다. 캡슐은 단계 S21에서 제공된다. 캡슐은 하나 이상의 개구를 갖는 배플(baffle)에 의해 분리되는 두 개의 마주보는 말단 유니트를 포함한다. 질화갈륨 종자결정은 단계 S22에서 제공되고, 단계 S23에서 캡슐의 한 쪽 말단 유니트에 배치된다. 단계 S24에서 질화갈륨 공급원은 광화제 및 용매와 함께 제공되고, 단계 S25에서 캡슐의 다른 쪽 말단 유니트에 배치된다. 본 발명에서 구체화된 용매는 단계 S26에서 각 캡슐 말단 유니트에 배치된다. 그 후 질화갈륨 성장 공정은 도 1에 예시한 바와 같이 단계 S6으로 계속된다.
- <36> 질화갈륨 종자결정은 질화갈륨 결정을 포함할 수 있다. 이와는 달리, 질화갈륨 종자결정은 질화갈륨 종자결정 상에 백금과 같은 적합한 보호 물질의 박막을 포함하는 질화갈륨 결정을 포함할 수 있다. 보호 박막은 본 발명

에서 구체화된 승압 및 승온 하에서 질화갈륨 결정 성장 이전에 질화갈륨 종자결정이 용해되는 것을 막는다. 도 1의 질화갈륨 성장 공정에 사용되는 질화갈륨은 또한 단계 S1에서 질화갈륨 출발물질로서 질화갈륨 결정을 포함할 수 있다.

<37> 본 발명에서 구체화된 다른 질화갈륨 성장 공정은 질화갈륨 분말과 같은 질화갈륨 공급원으로부터 질화갈륨 결정의 자발적인 핵화를 포함한다. 질화갈륨 결정의 자발적인 핵화 공정은 질화갈륨 핵을 생성하고, 이로 인해 다른 질화갈륨 결정 성장이 일어나도록 한다. 질화갈륨 분말 공급원은, 고압고온(HPHT)계에서 열원에 배치되는 압력 셀의 말단 유니트인, 압력 셀의 "고온 말단 유니트"에 제공된다. 본 발명에서 구체화된 승압 및 승온에서, 압력 셀 내의 저온 유니트와 고온 유니트 사이의 온도차가 약 5 °C 내지 약 300°C의 범위이다. 따라서, 질화갈륨 분말 공급원은 고압고온(HPHT) 조건 하에서 용해되고 재결정화되어 자발적인 질화갈륨 결정을 형성한다.

<38> 본 발명에 구체화된 질화갈륨 성장 공정은 또한 압력 셀의 고온 말단에서 공급원 물질로서 고체 또는 액화된 갈륨을 사용할 수 있다. 상기 갈륨 공급원은 본 발명에서 구체화된 바와 같은 고압고온(HPHT) 조건하에서 질소 함유 용매와 반응하여 질화갈륨을 형성한다. 본 발명에서 구체화하는 다른 질화갈륨 성장 공정은 도 3을 참고로 하여 기술한다. 도 3에서, 단계 S31은 압력 셀의 고온 말단에 갈륨을 제공함을 포함한다. 이어서, 단계 S32에서, 갈륨은 암모니아(NH₃)와 반응하여 질화갈륨(GaN)을 형성한다. 도 3에서 구체화된 공정은 단계 S7에서와 같은 고압고온(HPHT) 조건으로 진행한다.

<39> 본 발명에서 구체화된 또 다른 질화갈륨 성장 공정은 압력 셀내에 온도차를 만들고, 이 안에서 상기 공정은 2-대역 캡슐을 이용한다. 단계 S7에서 온도차는 한쪽 말단 유니트에 비해 다른쪽 말단 유니트에 보다 높은 열을 제공함으로써 생성될 수 있다. 상기 다른 질화갈륨 성장 공정은 도 4의 흐름도에 도시되어 있다. 도 4에 도시된 단계들은 도 1의 단계들과 유사하고, 이들 공정 간의 차이는 이후에 설명할 것이다. 도 4의 성장 공정에서, 열원은 고압고온(HPHT) 조건을 적용하는 동안 단계 S7.1에서처럼 압력 셀에 대해 차별적으로 가해진다. 이러한 적용은 압력 셀에 가해지는 온도를 변화시키고, 그 안에 차별적인 온도를 생성한다. 압력 셀의 말단 유니트는 주변온도와 같은 소정 온도로 고정될 수 있는 반면, 압력 셀의 중심부는 적당한 고압고온(HPHT) 온도로 가열된다. 압력 셀내에서 온도 차이를 정의하는 차별적인 열 대역을 가지고 수행되는 질화갈륨 성장 공정의 작동으로 다양한 질화갈륨 성장 속도를 제공한다.

<40> 본 발명에서 구체화된 고압고온(HPHT) 조건 동안의 차별적 가열은, 압력 셀 내의 질화갈륨 공급원을 압력 셀의 저온 말단 내에 비대칭적으로 공급하는 단계; 압력 셀의 고온 말단 유니트내의 질화갈륨 공급원을 가열하기 위하여 보조 히터를 사용하는 단계; 및 압력 셀의 질화갈륨 공급원 말단 유니트에 차별적 열을 생성하는 열원을 사용하는 단계를 포함하나, 이에 국한되지는 않는다. 고압고온(HPHT) 조건동안 차별적 가열의 다른 방법은 압력 셀의 질화갈륨 공급원 말단 유니트에 시너(thinner) 히터 부재를 제공하여 압력 셀의 상기 부분을 과열시켜 그의 내용물이 보다 용이하게 온도 차이를 생성하도록 함을 포함한다.

<41> 본 발명에서 구체화된 전형적인 압력 셀(1)은 도 5에 예시되어 있다. 캡슐(10)은 고압고온(HPHT)계(100) 안에 배치된 것으로 도시되어 있다. 캡슐(10)은 두 개의 접합된 말단 유니트(11 및 12)를 포함한다. 밀봉용 개스킷(gasket) 물질(도해의 편리를 위하여 나타내지 않음)은 고압고온(HPHT)계(100) 내의 고압고온(HPHT) 조건하에서 캡슐(10)로부터 누출을 방지하기 위하여 하나 이상의 말단 유니트에 배치한다. 도 5에서, 질화갈륨 공급원(15)은 말단 유니트(12)에 배치된다. 말단 유니트(12)는, 도 5에 도시한 바와 같이, 열원(16)에 가깝게 배치된다.

<42> 열원(16)은 흑연관을 포함할 수 있다. 열원(16)은 캡슐의 내용물과 열적 소통이 일어날 수 있도록 압력 셀(1) 내에 배치되고, 압력 매질(119)은 그 사이에 배치될 수 있다. 캡슐(10)은 고압고온(HPHT)계(100)의 프레스 장치(101)내에 배치된다. 프레스 장치는 압력 셀의 주변을 감싸는 다이(102) 및 압력 셀의 말단 유니트(11 및 12)를 감싸는 마주보는 펀치(103)를 포함한다. 각 다이(102) 및 마주보는 펀치(103)는 질화갈륨 성장 공정동안 본 발명에 구체화된 바와 같은 질화갈륨 결정을 형성하기에 충분한 압력을 압력 셀에 가한다.

<43> 말단 유니트(12)는 그 안에 충전되어 있는 용매 및 광화제(17)를 포함한다. 캡슐(10)은 말단 유니트 (11)과 (12) 사이에 배치된 베플 구조체(18)를 추가로 포함한다. 베플 구조체(18)는 부분적 차단물로서 작용하고 말단 유니트 (11)과 (12) 사이에서의 열의 자유대류를 방지한다. 베플 구조체(18)는 하나 이상, 가능하면 다수의 개구(19)를 포함하고, 말단 유니트 사이의 자유대류를 방지하는 한 망상구조를 형성할 수 있다. 각 말단 유니트 (11) 및 (12)에서의 대류는 자유로우며 고압고온(HPHT) 조건하에서 반응을 촉진시켜 질화갈륨 결정 성장속도의

증가, 질화갈륨 결정의 균일성 및 질화갈륨 결정의 균질성을 얻을 수 있도록 한다.

- <44> 또한, 말단 유닛(11)는 질화갈륨 결정(50)을 함유하는 것으로 도시되어 있다. 결정(50)은 또 다른 질화갈륨 성장이 일어나도록 하는 질화갈륨 종자결정을 나타내거나, 또는 본 발명에서 구체화된 고압고온(HPHT) 조건하에서 형성되고 있는 이미 형성된 질화갈륨 결정을 나타낼 수 있다. 화살표(25)는 고압고온(HPHT) 조건하에서 압력 셀(10)의 말단 유닛(11) 및 (12)에서 형성되는 것으로 생각되는 흐름 패턴을 나타낸다.
- <45> 캡슐(10)은 일반적으로 구리로 제조되거나 또는 불활성-금속 라이너를 갖는 구리 캡슐로 제조되는데, 이는 구리가 고압고온(HPHT) 반응 조건하에서 쉽게 부식되거나 약화되지 않으며 또한 바람직한 냉간 압접 특성을 나타내기 때문이다. 또한, 구리는 캡슐로부터 누출되었을 경우 고압고온(HPHT) 장치 상에 해로운 효과를 미칠 수 있는 수소에 대해 낮은 투과도를 나타내므로 캡슐(10)을 위해 바람직한 물질이다. 이와는 달리, 캡슐(10)은 백금으로도 형성될 수 있는데, 이는 백금이 구리에 대해 상기 논의한 바와 유사한 잇점을 나타내기 때문이다.
- <46> 본 발명에 따라 구체화된 질화갈륨 성장 공정을 하기 실시예를 참조하여 이후 더욱 상세히 기술한다. 이들 실시예는 본 발명을 어떤 식으로든지 제한하지 않는다. 치수, 양, 부피, 중량 및 측정된 변수는 근사치 단위로 제공된다.

실시예

<47> 실시예 1

- <48> 약 0.04 cm³의 내부 부피를 갖는 구리 캡슐을 약 0.017 g의 불량하게 결정화된 질화갈륨 분말 공급원, 약 0.012 g의 Li₃N(광화제), 및 약 0.022 g의 액화된 암모니아(용매)로 충전하였다. 이어서, 캡슐을 냉간 압접에 의해 밀봉하였다. 밀봉된 캡슐을 고압고온(HPHT)계 내의 피스톤 프레스 조립체의 압력 셀 내에 배치하였다. 압력 셀은 염화나트륨(NaCl) 및 산화마그네슘(MgO)중 하나 이상의 압력 매질을 포함하였다. 흑연 간접 가열 관을 고압고온(HPHT)계의 압력 셀 내에 포함시켰다. 압력 셀을 약 800°C의 승온 및 약 25 kbar의 승압에서 약 1 시간 동안 처리하였다.
- <49> 승온 및 승압 조건을 완료한 후, 압력 셀을 냉각시키고, 압력 셀 내의 압력을 저하시켰다. 압력 셀의 내용물을 전술한 바와 같이 회수하고 세척하였다. 최종 질화갈륨 생성물은 고품질의 백색 질화갈륨 분말이었다. 본 발명에 의해 구체화된 질화갈륨 성장 공정 전후에 찍은 질화갈륨 분말의 주사 전자현미경 사진은 도 4 및 도 5에 제공되어 있다. 도 4는 처리되지 않은 질화갈륨 분말을 나타낸다. 도 5는 본 발명에 의해 구체화된 질화갈륨 성장 공정 하에서 성장한 6방 결정계(섬유 아연석 구조) 결정질 격자 구조를 특징으로 하는 6방 결정계 구조를 갖는 질화갈륨을 나타낸다.

<50> 실시예 2

- <51> 본 발명에 의해 구체화된 질화갈륨 성장 공정의 두 번째 실행은 압력 셀을 이용하고, 질화갈륨 결정을 성장시키기 위하여 압력 셀 및 그의 내용물에 온도 구배를 제공하였다. 이 공정에서, 약 0.06 cm³의 내부 부피를 갖는 백금 캡슐의 유닛에 반응물 필을 공급하였다. 반응물 필은 약 0.017 g의 불량하게 결정화된 질화갈륨 분말, 약 0.012 g의 Li₃N 및 약 0.001 g의 NH₄Cl을 포함하였다.
- <52> 부분적 차단물인 베플을 캡슐 내부에 배치하여 필 위에 위치하도록 하였다. 베플은, 본 발명에서 구체화한 바와 같이, 압력 셀이 가열될 때 캡슐의 고온 및 저온 말단 사이에 자유대류를 방지한다. 약 0.032 g의 암모니아를 캡슐 내에 응축하여 넣었다. 이어서, 캡슐을 상기 베플에서 약간 떨어진 곳에서 밀봉하였다.
- <53> NaCl 및 MgO 압력 매질, 및 흑연 간접 가열 관을 포함하는 압력 셀 내에 캡슐을 배치하였다. 압력 셀을 고압고온(HPHT) 계의 피스톤 프레스 조립체 내에 배치하였다. 캡슐을 압력 셀의 상단 부근에 위치시킴으로써 압력 셀 내에 온도 구배를 생성시켰다. 이러한 캡슐 위치는 캡슐의 상부 말단이 하단보다 더 차가운 상태로 남아있도록 한다. 압력 셀의 중심 부분을 흑연 간접 가열 관을 사용하여 고압고온(HPHT) 온도로 가열하는 반면, 압력 셀의 말단들은 실온으로 고정시켰다.
- <54> 상이한 고온 대역 온도를 갖는 고압고온(HPHT) 조건하에서 질화갈륨 성장 공정의 작동은 상이한 질화갈륨 성장 속도 및 성장 결과를 제공하였다. 예를 들어, 약 800°C의 온도를 갖는 고압고온(HPHT) 조건하에서 불량하게 결

정화된 질화갈륨 분말, Li_3N , NH_4Cl 및 암모니아를 포함하는 압력 셀을 약 1 시간동안 작동시키면 배플 위 및 아래에서 큰 백색의 질화갈륨 다결정질 덩어리가 생성되었다. 약 600°C 의 고압고온(HPHT) 조건하에서 약 1 시간 동안 유사한 압력 셀을 작동시키면, 압력 셀의 상단 유니트에 백색의 큰 질화갈륨 다결정질 덩어리를 함유하였고, 다른 쪽 말단 유니트에 상기 기술한 바와 같은 질화갈륨 출발물질과 유사한 질화갈륨 분말을 생성하였다.

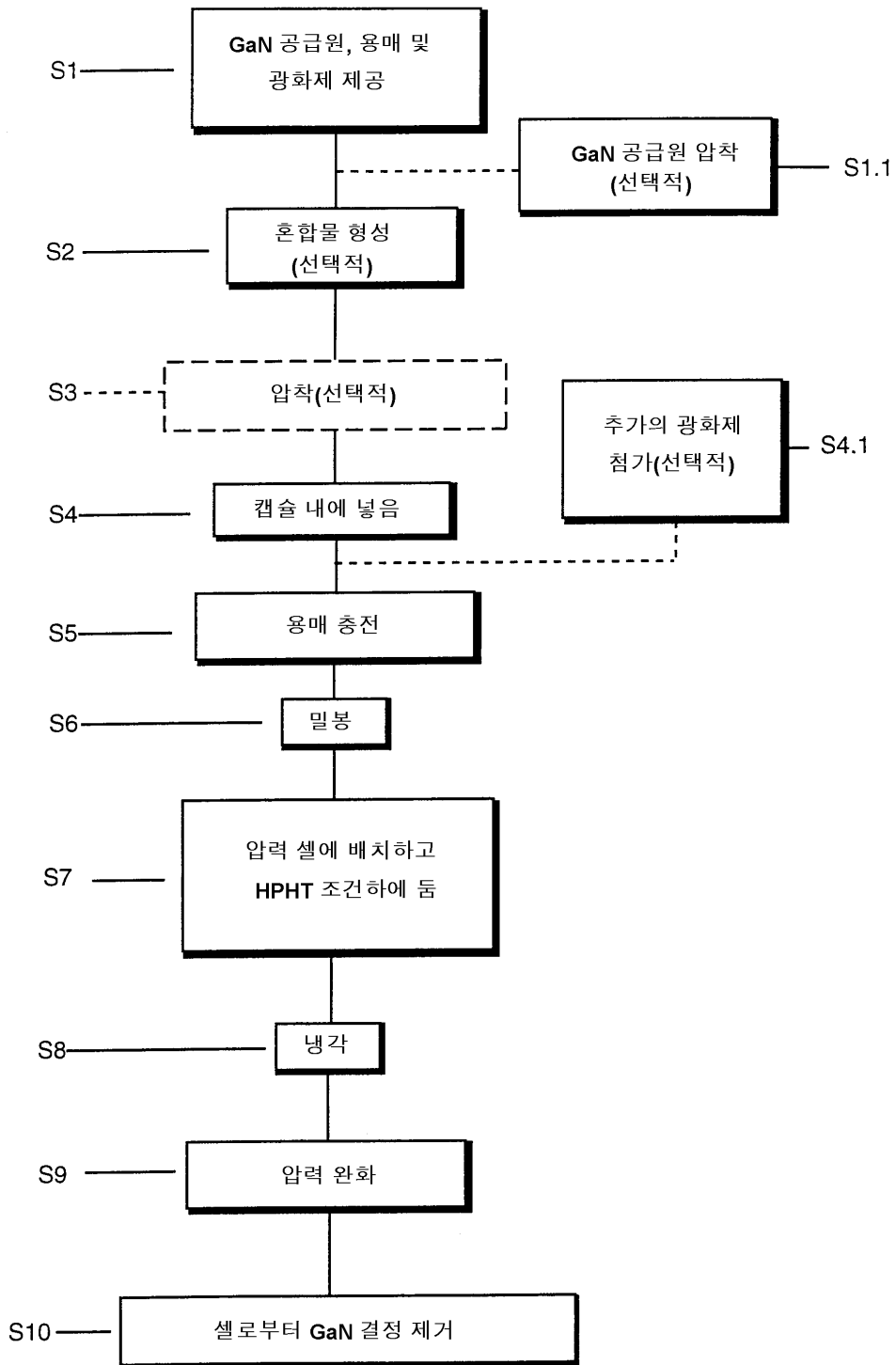
<55> 다양한 구체양태가 본원에 기술되었지만, 당해분야의 숙련자는 이들 요소의 다양한 조합, 변형 또는 개선을 이룰 수 있고 이는 본 발명의 범주내에 있음을 본 명세서로부터 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

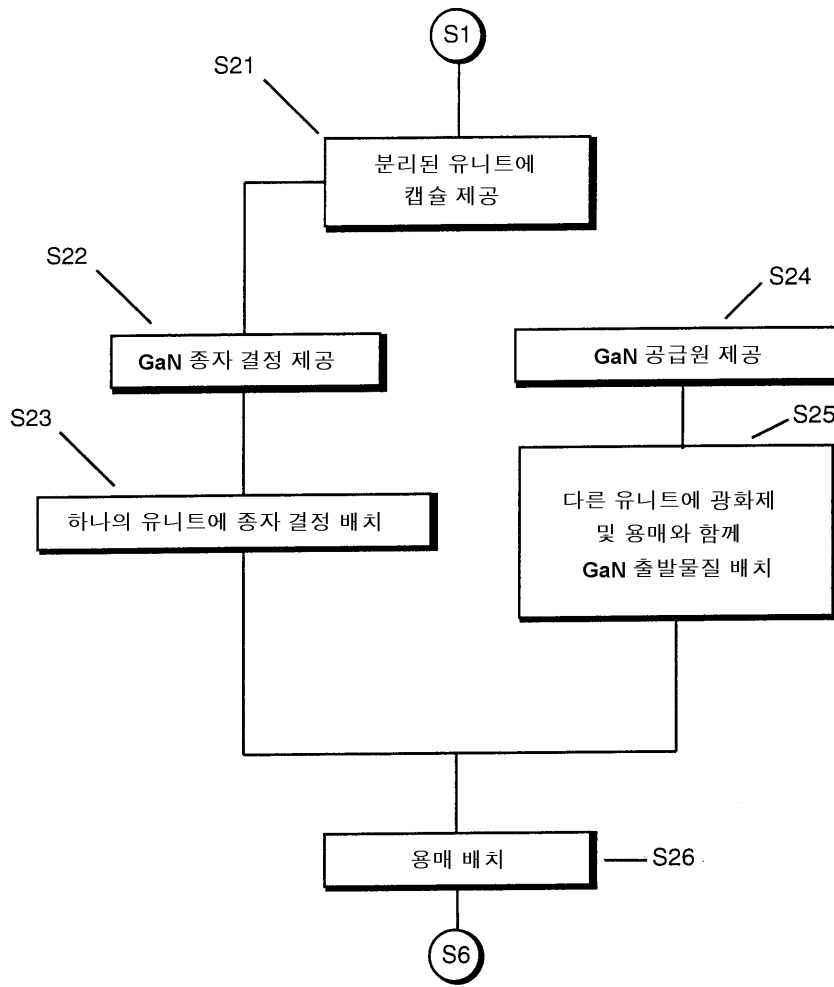
- <18> 도 1은 본 발명에 의해 구체화된 질화갈륨 성장 공정을 도시하는 흐름도이다.
- <19> 도 2는 본 발명에 의해 구체화된 다른 질화갈륨 성장 공정을 도시하는 흐름도이다.
- <20> 도 3은 본 발명에 의해 구체화된 다른 질화갈륨 성장 공정을 도시하는 흐름도이다.
- <21> 도 4는 본 발명에 의해 구체화된 다른 질화갈륨 성장 공정을 도시하는 흐름도이다.
- <22> 도 5는 본 발명에 의해 구체화된 질화갈륨 공정을 위한 고압고온 압력 셀을 예시하는 개략적 부분 단면도이다.
- <23> 도 6은 미처리된 질화갈륨 공급원 분말의 주사 전자 현미경 사진이다.
- <24> 도 7은 본 발명에 의해 구체화된 질화갈륨 성장 공정 하에서 성장한 6방 결정계(섬유 아연석 구조) 결정질 격자 구조를 특징으로 하는 6방 결정계 구조를 갖는 처리된 질화갈륨의 주사 전자 현미경 사진이다.

도면

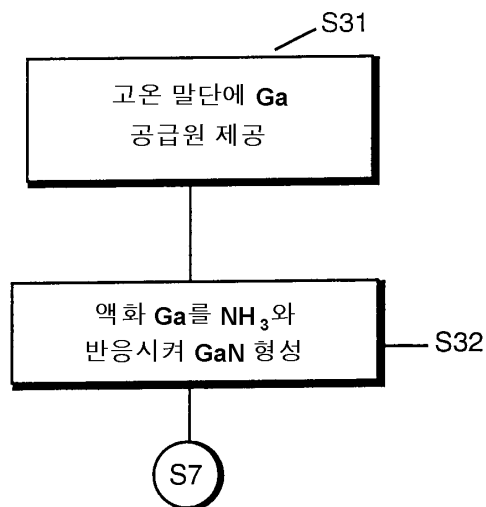
도면1



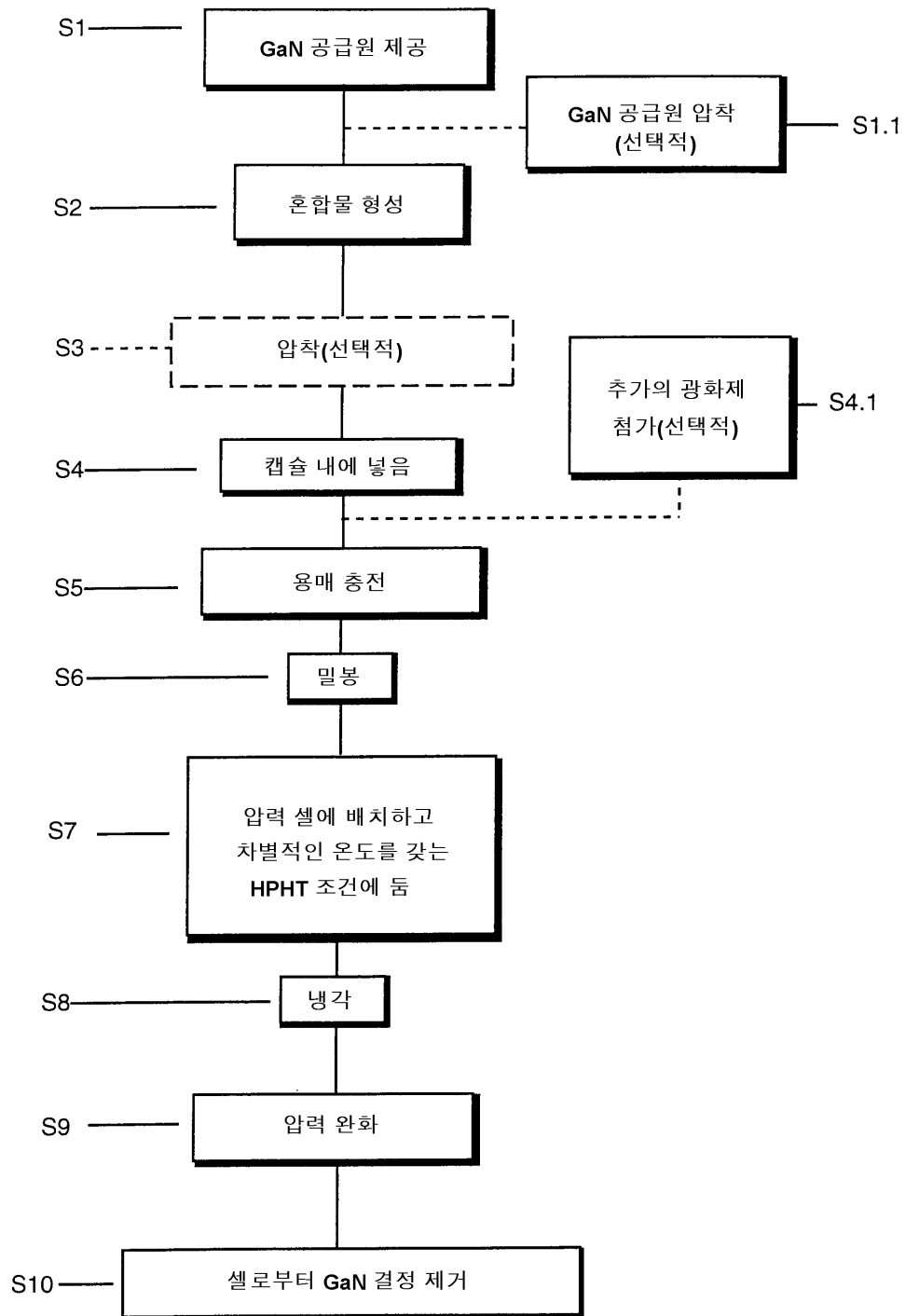
도면2



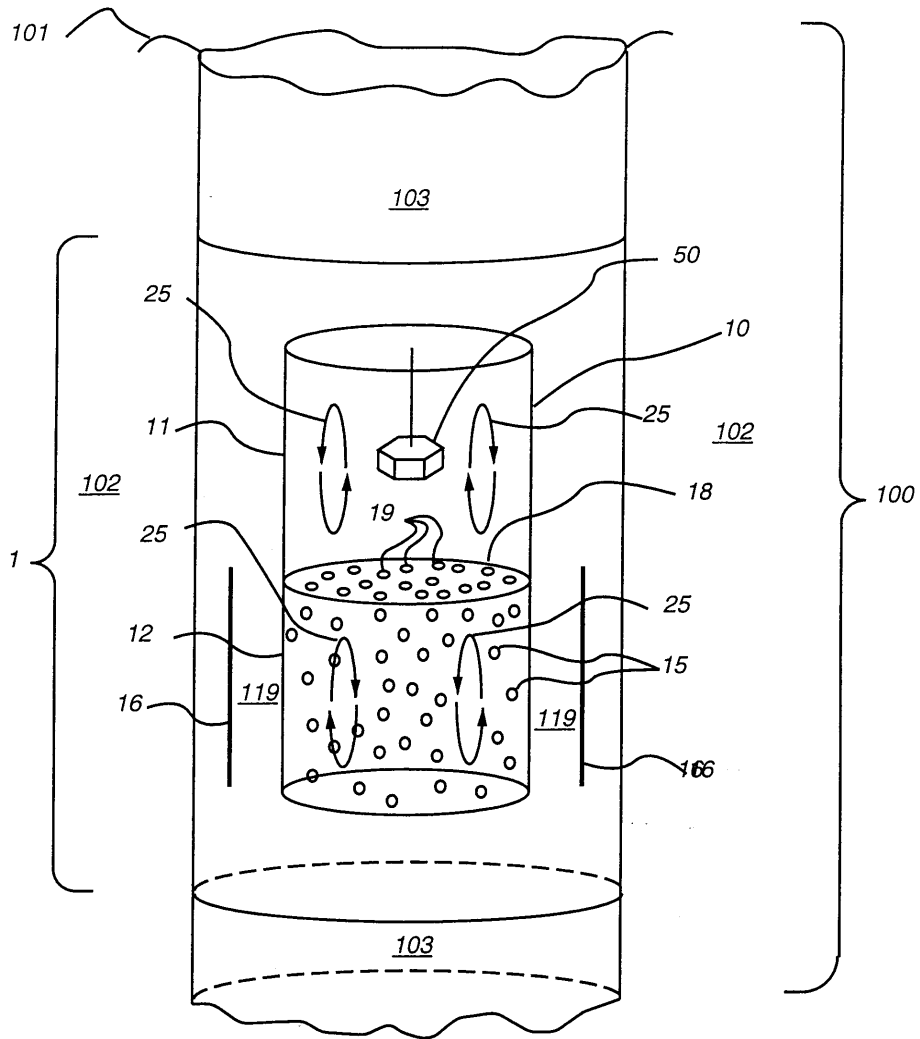
도면3



도면4



도면5



도면6



도면7

