

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-533172

(P2017-533172A)

(43) 公表日 平成29年11月9日(2017.11.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C30B 29/38 (2006.01)	C30B 29/38	D 4G077
C30B 7/10 (2006.01)	C30B 7/10	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-533998 (P2017-533998)	(71) 出願人	517087897 アンモノ ソエテ・アノニム ダブリュ ユパドロスキ リキダシネ AMMONO S. A. W UPADL OSCI LIKWIDACYJNEJ ポーランド国 00-493 ワルシャワ 、ブルサ 2番
(86) (22) 出願日	平成27年9月9日 (2015.9.9)	(74) 代理人	100163991 弁理士 加藤 慎司
(85) 翻訳文提出日	平成29年5月2日 (2017.5.2)	(72) 発明者	クシャルスキー, ロベルト ポーランド国 03-571 ワルシャワ 、コルツォナ 111/39番
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/070633	(72) 発明者	ザヤック, マルチン ポーランド国 08-400 ガルヴォリ ン、スタシャナ 49/37番 最終頁に続く
(87) 国際公開番号	W02016/038099		
(87) 国際公開日	平成28年3月17日 (2016.3.17)		
(31) 優先権主張番号	P.409465		
(32) 優先日	平成26年9月11日 (2014.9.11)		
(33) 優先権主張国	ポーランド (PL)		

(54) 【発明の名称】 単結晶ガリウム含有窒化物の製造方法及びこの方法により製造された単結晶ガリウム含有窒化物

(57) 【要約】

本発明の主題は、超臨界アンモニア溶媒環境下において、I族元素(IUPAC、1989)を含む鉱化剤を添加して、ガリウムを含有する原料物質からガリウム含有窒化物の単結晶を製造する方法において、オートクレーブ中、2つの温度ゾーン、すなわち、前記原料物質を有する、より低温の溶解ゾーン、及び、少なくとも1つのシードを有し、前記溶解ゾーンより下に位置する、より高温の結晶化ゾーンが作られ、前記原料物質の溶解プロセス、及び、少なくとも1つのシード上でのガリウム含有窒化物の結晶化が行われる方法であって、少なくとも2つのさらなる構成要素、すなわち、c)アンモニアに対するモル比が0.0001~0.2である酸素ゲッター、d)アンモニアに対するモル比が0.1以下であるアクセプタードープアントがプロセス環境に導入され、前記アクセプタードープアントは、マンガ、鉄、バナジウム、炭素、又はそれらの組合せを含んでいることを特徴とする方法である。本発明はまた、この方法により製造された単結晶ガリウム含有窒化物を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

超臨界アンモニア溶媒環境下において、I 族元素 (I U P A C、1989) を含む鋳化剤を添加して、ガリウムを含有する原料物質からガリウム含有窒化物の単結晶を製造する方法において、

オートクレーブ中、2つの温度ゾーン、すなわち、前記原料物質を有する、より低温の溶解ゾーン、及び、少なくとも1つのシードを有し、前記溶解ゾーンより下に位置する、より高温の結晶化ゾーンが作られ、

前記原料物質の溶解プロセス、及び、少なくとも1つのシード上でのガリウム含有窒化物の結晶化が行われる方法であって、

少なくとも2つのさらなる構成要素、すなわち

a) アンモニアに対するモル比が0.0001~0.2である酸素ゲッター

b) アンモニアに対するモル比が0.1以下であるアクセプタドーパント

がプロセス環境に導入され、

前記アクセプタドーパントは、マンガン、鉄、バナジウム、炭素、又はそれらの組合せを含んでいることを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記アクセプタドーパントが、アンモニアに対するモル比が0.000001~0.001、より好ましくは0.000005~0.0005、最も好ましくは0.00001~0.0001であるマンガンを含んでいることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記アクセプタドーパントが、アンモニアに対するモル比が0.000001~0.01、より好ましくは0.00005~0.005、最も好ましくは0.0001~0.001である鉄を含んでいることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記アクセプタドーパントが、アンモニアに対するモル比が0.000001~0.1、より好ましくは0.0005~0.05、最も好ましくは0.001~0.01であるバナジウムを含んでいることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

前記アクセプタドーパントが、アンモニアに対するモル比が0.000001~0.1、より好ましくは0.00005~0.05、最も好ましくは0.0001~0.01である炭素を含んでいることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

前記酸素ゲッターが、カルシウム又は希土類元素、より好ましくはガドリニウム、イットリウム、若しくはそれらの組合せを含んでいることを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

前記酸素ゲッター及びアクセプタドーパントが、元素形態、すなわち金属、又は、化合物、より好ましくはアジド、アミド、イミド、アミドイミド及びヒドリドを含む群から選択される化合物として導入される方法であって、各成分が別々に又は組み合わせられて導入され、組み合わせられて導入される場合には、元素と化合物との混合物、金属間化合物又は合金が使用されることを特徴とする、請求項1~6のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記酸素ゲッター及び/又はアクセプタドーパントが、鋳化剤と共にプロセス環境に導入されることを特徴とする、請求項1~7のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記鋳化剤が、アンモニアに対するモル比が0.005~0.5であるナトリウム又はカリウムを含有することを特徴とする、請求項1~8のいずれかに記載の方法、

【請求項 10】

化学量論組成の窒化ガリウム (GaN) を製造することを特徴とする、請求項1~9の

10

20

30

40

50

いずれかに記載の方法。

【請求項 1 1】

600 cm³ より大きい容量、より好ましくは 9000 cm³ より大きい容量を有するオートクレーブで行われることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 2】

少なくとも 1 種の I 族元素 (I U P A C、1989) を少なくとも 0.1 ppm 含有し、
 1×10^{19} cm⁻³ 以下、より好ましくは 5×10^{18} cm⁻³ 以下、最も好ましくは 1×10^{18} cm⁻³ 以下の濃度で酸素を含有し、

抵抗率が 1×10^6 cm より大きい、より好ましくは 1×10^8 cm より大きい、最も好ましくは 1×10^{10} cm より大きい高抵抗 (半絶縁性) 材料であることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の方法により製造された単結晶ガリウム含有窒化物。

10

【請求項 1 3】

マンガン、鉄、バナジウム又は炭素から選択されるアクセプタを、総濃度 1×10^{21} cm⁻³ 以下、より好ましくは 1×10^{20} cm⁻³ 以下、最も好ましくは 1×10^{19} cm⁻³ 以下で含有し、前記アクセプタの総濃度に対する酸素濃度の比が 1.2 以上であることを特徴とする、請求項 1 2 に記載の窒化物。

【請求項 1 4】

化学量論組成の窒化ガリウム (G a N) であることを特徴とする、請求項 1 2 又は 1 3 に記載の窒化物。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の主題は、超臨界アンモニア溶媒環境下において、I 族元素 (I U P A C、1989) を含む鋳化剤を添加して、ガリウムを含有する原料物質からガリウム含有窒化物の単結晶を製造する方法において、オートクレーブ中、2つの温度ゾーン、すなわち、前記原料物質を有する、より低温の溶解ゾーン、及び、少なくとも1つのシードを有し、前記溶解ゾーンより下に位置する、より高温の結晶化ゾーンが作られ、前記原料物質の溶解プロセス、及び、少なくとも1つのシード上でのガリウム含有窒化物の結晶化が行われる方法である。本発明はまた、この方法により製造された単結晶ガリウム含有窒化物を含む。

30

【背景技術】

【0002】

国際特許公報 W O 0 2 / 1 0 1 1 2 0 A 2 号によると、バルク単結晶ガリウム含有窒化物の製造方法、特に、窒化ガリウム (G a N) を、鋳化剤を含む超臨界アンモニア溶液中で再結晶化することにより製造する方法が知られている。文献 W O 0 2 / 1 0 1 1 2 0 A 2 には、プロセスにおいて使用される反応器 (高圧オートクレーブ) の構成について、適切な原料物質、シード、鋳化剤、並びに、温度及び圧力プロセスの過程とともに、詳細かつ包括的に記載されている。W O 0 2 / 1 0 1 1 2 0 A 2 に開示されているキー情報は、これらの条件下で窒化ガリウムが負の溶解温度係数を有するという事実である。これは、温度が上昇するにつれて溶解度が低下することを意味する。その結果、オートクレーブ内では、原料物質がシードよりも高い位置に配置され、再結晶化段階では、前記シードゾーンの温度は、前記原料物質を含むゾーンの温度よりも高く設定される。このようにプロセスが進行した結果、原料物質が溶解し、シード上の単結晶 G a N が成長する。W O 0 2 / 1 0 1 1 2 0 A 2 は、I I 族金属 (I U P A C、1989)、すなわちアルカリ土類金属、特にカルシウムを、鋳化剤の添加物として又は鋳化剤として使用することについて言及

40

50

していない。Mg及びZnは、可能なドーパントとして列挙される。得られた単結晶窒化物の電気的性質は記載されていない。

【0003】

ポーランド特許出願P-357706には、アルカリ金属及びアルカリ土類金属（例えば、カルシウム及びマグネシウムが挙げられる）の形態で、アルカリ度類金属がアルカリ金属に対して1：500～1：5のモル比で使用される、複合鋳化剤が開示されている。当該出願は材料混合の可能性に言及しているが、特定のドーパントの量を規定するものではない。得られた単結晶窒化物の電気的性質は記載されていない

【0004】

次に、ポーランド特許出願PL357700には、アルカリ金属及びアクセプタドーパント（例えば、マグネシウム、亜鉛及びカドミウムが列挙される）の形態の複合鋳化剤が開示されている。アルカリ金属又はアンモニアに対するアクセプタドーパントの一般量は与えられていない。実施例では、主鋳化剤、すなわちカリウムに対し0.05のモル比で使用される、マグネシウムの形態のドーパントが開示されている。当該出願は、鋳化剤として、アルカリ金属と組み合わせてカルシウムを使用することを明示的に言及していない。得られた単結晶窒化物の電気的性質は記載されていない。

10

【0005】

国際特許公報WO2004/053206A1には、アルカリ金属及び、アルカリ土類金属、好ましくはカルシウム又はマグネシウムの複合鋳化剤、並びに、アルカリ金属及び、マグネシウム、亜鉛又はカドミウムのようなアクセプタドーパントの複合鋳化剤を使用する可能性が再び開示されている。しかしながら、アルカリ金属、カルシウム及びアクセプタドーパントを同時に使用することは開示されていない。得られた単結晶窒化物の電気的性質は記載されていない。

20

【0006】

国際特許公報WO2005/122232A1には、0.05gのZn又は0.02gのMgを、原料物質の金属ガリウムへの添加物として使用することが開示されている。これは、プロセス条件下で、Zn又はMgの、240gすなわち約14モルの量で用いられるアンモニアに対するモル比が 10^{-5} オーダーであることを意味する。このようにして、WO2005/122232A1によると、約 10^6 cmの抵抗率を有する、補償された（半絶縁性の）材料が得られる。当該公報には、鋳化剤への添加物としてカルシウム（又は他の酸素ゲッター）を使用することが開示されていない。得られる結晶中の酸素含有量の問題は考慮されていない。

30

【0007】

最後に、欧州公開公報EP2267197A1では、窒化ガリウムの電気的特性を制御するため、及び、特に、補償された（半絶縁性）材料を得るため、アルカリ金属の形態の鋳化剤と同時に、アンモニアに対し少なくとも0.0001、より好ましくは少なくとも0.001のモル比のアクセプタドーパント、特にマグネシウム、亜鉛又はマンガンを使用することが記載される。亜鉛又はマグネシウムを使用する場合、プロセスの直後にP型物質が得られる。これは、追加の熱処理（アニーリング）によってのみ、半絶縁材料となる。マンガンを使用する場合、プロセスの直後に半絶縁性材料が得られる。この出願では、カルシウム（又は他の酸素ゲッター）を鋳化剤の添加物として使用することは開示していない。得られる結晶中の酸素含有量の問題は議論されていない。

40

【0008】

現在のところ公開されていないポーランド特許出願PL404149では、ガリウム窒化物を得る方法において、上述した特許出願の開示に従った、アンモニアに対するモル比が1：200～1：2であるアルカリ金属（グループIの金属、IUPAC 1989）の形態の鋳化剤と共に、少なくとも2つのさらなる構成要素、すなわち

a) アンモニアに対する総モル比が0.0001～0.2である、カルシウム、希土類元素、又はその組み合わせの形態の酸素ゲッター、及び

b) アンモニアに対する総モル比が0.001以下である、マグネシウム、亜鉛、カド

50

ミウム、ベリリウム、又はその組み合わせの形態のアクセプターパントがプロセス環境に導入されるべきことが示唆される。

【0009】

具体的には、出願PL404149には、超臨界アンモニア溶媒環境下において、I族元素（IUPAC、1989）を含む鉱化剤を添加して、ガリウムを含有する原料物質からガリウム含有窒化物の単結晶を製造する方法において、オートクレーブ中、2つの温度ゾーン、すなわち、前記原料物質を有する、より低温の溶解ゾーン、及び、少なくとも1つのシードを有し、前記溶解ゾーンより下に位置する、より高温の結晶化ゾーンが作られ、前記原料物質の溶解プロセス、及び、少なくとも1つのシード上でのガリウム含有窒化物の結晶化が行われる方法であって、少なくとも2つのさらなる構成要素、すなわち

10

a) アンモニアに対するモル比が0.0001~0.2である酸素ゲッター

b) アンモニアに対するモル比が0.001以下であるアクセプターパント

がプロセス環境に導入されることを特徴とする方法が開示される。

【0010】

出願PL404149の酸素ゲッターとしては、カルシウム又は希土類元素、好ましくはガドリニウム、イットリウム又はそれらの組合せが開示され、アクセプターパントとしては、マグネシウム、亜鉛、カドミウム、ベリリウム、又はそれらの組合せが開示されている。

【0011】

上記のゲッター及びアクセプターパントを使用せず先に得られたGa₂N単結晶は、酸素濃度（意図せず成長環境に導入されるもの）が $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であることを特徴としている。（F. Tuomisto, J. - M. Maki, M. Zajac, Vacancy defects in bulk ammonothermal GaN crystals, J. Crystal Growth, 312, 2620 (2010)）。結晶格子中に存在する酸素は、 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ オーダー又はやや低い、同様の濃度の自由電子を与えるドナーとして作用し（Tuomisto et al.）、これによって前述の材料がn型導電性材料となる。次に、アクセプターパントのみの導入によって、酸素濃度は変化しないが、導電性をp型に変化させ、適当な熱処理の後、 10^{11} cm^{-3} オーダーの抵抗率を有する半絶縁性材料を得ることができる（公開公報EP2267197A1）。同時に、Mgアクセプタは、その中に約 $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ までの濃度で存在する（公開公報EP2267197A1 Fig. 2）。p型導電性を有する材料については、Mg濃度の操作によって、抵抗率及び自由孔の密度を制御することができる。モル比がMg : NH₃ = 0.0001の場合、孔の密度は約 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率は 9×10^2 であり、モル比がMg : NH₃ = 0.00025の場合、それぞれ $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 及び8 であり、モル比がMg : NH₃ = 0.001の場合、それぞれ $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 及び1.7 となる（公開公報EP2267197A1実施例1~4）。

20

30

【0012】

出願PL404149の開示によれば、カルシウム又は希土類元素（又はそれらの組合せ）、及びアクセプターパント（又は複数のアクセプターパント）を同時に使用することで、2つの現象の非常に有利な組み合わせが得られることが判明した。一つには、得られた結晶から酸素を効率的に除去することができる。具体的には、カルシウムの量を操作することで、結晶中の酸素濃度が約 10^{19} cm^{-3} ~ 約 10^{18} cm^{-3} の範囲で連続的に変化する。希土類元素の場合、反応環境中でのその広範囲の含有率において、約 10^{18} cm^{-3} 及びそれ以下の低酸素濃度の単結晶が得られる。他方では、得られる単結晶で非常に有効的に取り入れられたアクセプターパントは、意図しないドナー（酸素）を補償し、結晶の電気的特性を制御できる。酸素ゲッターとアクセプターパントをプロセス環境へ同時に導入することによって、また、それらの組成（相対的比率）及びタイプを操作することによって、所望の電気的パラメータ（p型、n型、（補償された）半絶縁性材料）のGa₂N単結晶であって、比較的純度の高い、すなわち酸素及びアクセプタの濃

40

50

度がEP2267197A1より低いものが得られる。特に、上述の特許出願にあるように、類似した電気的特性を有するGaN単結晶を得るためには、アクセプタドーパントは、EP2267197A1よりも1~2オーダー低いモル比(対アンモニア)で使用される。特定の場合には、 10^6 cmを超える非常に高い電気的抵抗率を有する、アクセプタによって完全に補償された材料が得られる。

【0013】

さらなる研究の過程で、予想外にも、特定の慎重に選ばれた元素、すなわち、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、バナジウム(V)又は炭素(C)を、アクセプタドーパントとして適量使用することが特に有益であることが判明した。これによって、非常に低い酸素濃度と同時に、より高い所望のパラメータ、すなわち、特に電気抵抗率では 10^{10} cm

10

を超える材料が得られる。これらのドーパントは、アクセプタ中心が深く、キャリアを効果的に捕捉してトラップし、得られるGaN結晶の抵抗率は高くなる。出願PL404149には、可能なアクセプタドーパントとしてマンガン、鉄、バナジウム又は炭素は開示されておらず、このように高い電気抵抗率を有するガリウム含有窒化物も開示されていない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

したがって、本発明の目的は、酸素含有量が低減され、電気的特性が改善された単結晶ガリウム含有窒化物の製造方法を提供することである。本発明の別の主題は、このような窒化物を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明によると、超臨界アンモニア溶媒環境下において、I族元素(IUPAC、1989)を含む触媒剤を添加して、ガリウムを含有する原料物質からガリウム含有窒化物の単結晶を製造する方法において、オートクレーブ中、2つの温度ゾーン、すなわち、前記原料物質を有する、より低温の溶解ゾーン、及び、少なくとも1つのシードを有し、前記溶解ゾーンより下に位置する、より高温の結晶化ゾーンが作られ、前記原料物質の溶解プロセス、及び、少なくとも1つのシード上でのガリウム含有窒化物の結晶化が行われる方法であって、少なくとも2つのさらなる構成要素、すなわち

30

a) アンモニアに対するモル比が0.0001~0.2である酸素ゲッター

b) アンモニアに対するモル比が0.1以下であるアクセプタドーパント

がプロセス環境に導入され、前記アクセプタドーパントは、マンガン、鉄、バナジウム、炭素、又はそれらの組合せを含んでいることを特徴とする方法。

【0016】

好ましくは、前記アクセプタドーパントは、アンモニアに対するモル比が0.000001~0.001、より好ましくは0.000005~0.0005、最も好ましくは0.00001~0.0001であるマンガンである。

【0017】

あるいは、好ましくは、前記アクセプタドーパントは、アンモニアに対するモル比が0.000001~0.01、より好ましくは0.000005~0.005、最も好ましくは0.00001~0.001である鉄である。

40

【0018】

あるいは、好ましくは、前記アクセプタドーパントは、アンモニアに対するモル比が0.000001~0.1、より好ましくは0.00005~0.05、最も好ましくは0.001~0.01であるバナジウムである。

【0019】

あるいは、好ましくは、前記アクセプタドーパントは、アンモニアに対するモル比が0.000001~0.1、より好ましくは0.000005~0.05、最も好ましくは0.00001~0.01である炭素である。

50

【0020】

好ましくは、前記酸素ゲッターは、カルシウム又は希土類元素、より好ましくはガドリニウム、イットリウム、若しくはそれらの組合せである。

【0021】

好ましくは、前記酸素ゲッター及びアクセプタードープは、元素形態、すなわち金属、又は、化合物、より好ましくはアジド、アミド、イミド、アミドイミド及びヒドリドを含む群から選択される化合物として導入され、各成分が別々に又は組み合わせられて導入され、組み合わせられて導入される場合には、元素と化合物との混合物、金属間化合物又は合金が使用される。

【0022】

好ましくは、前記酸素ゲッター及び/又はアクセプタードープは、鋳化剤と共にプロセス環境に導入される。

【0023】

本発明における上記の各成分は、元素形態(金属)でプロセス環境に導入されてもよく、例えば、アジド、アミド、イミド、アミドイミド及びヒドリド等のような様々な化合物であってもよい。これらの原料は、別々に又は組み合わせられてプロセス環境に導入されてもよいが、後者の場合、元素や化合物の混合物を使用してもよく、金属間化合物及び合金を使用してもよい。必須ではないが、好ましくは、これらの成分は、鋳化剤と共にプロセス環境に導入され、換言すれば、複合鋳化剤が使用され、これは、アルカリ金属に加えて、前記酸素ゲッター及びアクセプタードープをも含有する。

【0024】

好ましくは、前記鋳化剤は、アンモニアに対するモル比が0.005~0.5であるナトリウム又はカリウムを含有する。

【0025】

特に好ましくは、本発明において、化学量論組成の窒化ガリウム(GaN)が製造される。

【0026】

好ましくは、本発明の方法において、前記プロセスは、600cm³より大きい容量、より好ましくは9000cm³より大きい容量を有するオートクレーブで行われる。

【0027】

本発明はまた、少なくとも1種のI族元素(IUPAC、1989)を少なくとも0.1ppm含有し、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下、より好ましくは $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下、最も好ましくは $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下の濃度で酸素を含有するものであって、抵抗率が $1 \times 10^6 \text{ cm}$ より大きい、より好ましくは $1 \times 10^8 \text{ cm}$ より大きい、最も好ましくは $1 \times 10^{10} \text{ cm}$ より大きい高抵抗(半絶縁性)材料であることを特徴とする、前記の方法により製造された単結晶ガリウム含有窒化物を含む。

【0028】

好ましくは、本発明によると、前記窒化物は、マンガン、鉄、バナジウム又は炭素から選択されるアクセプターを、総濃度 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下、より好ましくは $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下、最も好ましくは $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下で含有し、前記アクセプターの総濃度に対する酸素濃度の比が1.2以上である。

【0029】

好ましくは、本発明によると、前記窒化物は、化学量論組成の窒化ガリウム(GaN)である。

【発明を実施するための形態】

【0030】

ガリウム含有窒化物は、少なくともガリウム原子と窒素原子をその構造内に有する化学化合物である。したがって、少なくとも、二成分化合物のGaN、三成分化合物のAlGaN、InGaN、及び、四成分化合物のAlInGaNであり、好ましくは、ドーブされたものより高レベルの実質量でガリウムを含有する。化合物の構造中のガリウムに対す

10

20

30

40

50

る他の元素の組成は、結晶化技術のアンモニウムアルカリの性質を妨げない範囲で変化させることができる。

【0031】

ガリウムを含む原料物質は、ガリウム含有窒化物又はその前駆体である。原料物質としては、金属ガリウム、フラックス法、HNPF法、HVPE法で得られたGaN、又は超臨界アンモニア溶媒中での反応によって金属ガリウムから得られた多結晶GaNを用いることができる。

【0032】

触媒剤は、超臨界アンモニア溶媒に、1種以上のアルカリ金属イオンを提供する物質であって、原料物質（及びガリウム含有窒化物）の溶解を助ける。

10

【0033】

超臨界アンモニア溶媒は、少なくともアンモニアからなる超臨界溶媒であって、1種以上のアルカリ金属イオンを含有し、ガリウム含有窒化物の溶解を助ける。超臨界アンモニア溶媒はまた、アンモニアの誘導体及び/又はそれらの混合物、特にヒドラジンを含有してもよい。

【実施例】

【0034】

実施例1：半絶縁性GaN(Ca: NH₃ = 0.005; Mn: NH₃ = 0.00015; Na: NH₃ = 0.08)の製造

【0035】

20

原料物質、すなわちCa 2.7g(68mmol)及びMn 112mg(2.05mmol)を含有する多結晶GaN 113.8g(約1.3mol)を、容量600cm³の高圧オートクレーブの溶解ゾーンに配置した。4N純度の金属ナトリウム25.1g(約1.1mol)もオートクレーブに供給した。

【0036】

18枚の単結晶窒化ガリウムプレートをシードとして用いた。当該プレートは、HVPE法又は超臨界アンモニア含有溶液からの晶出によって得られ、c軸に垂直に配向した単結晶で、それぞれ、約25mm(1.5インチ)径、約1000µm厚である。シードは、オートクレーブの結晶化ゾーンに配置した。

【0037】

30

次に、オートクレーブにアンモニア(5N)を230g(約13.6mol)充填し、オートクレーブを閉じ、加熱器セット中に配置した。

【0038】

溶解ゾーンを(約0.5/分の速度で)450まで加熱した。この時、結晶化ゾーンは加熱しなかった。溶解ゾーンが所定の温度である450に達した後(すなわち、プロセスの開始から約15時間後)、結晶化ゾーン中の温度は約170であった。この温度分布を、オートクレーブ内で4日間維持した。この時点で、原料物質、すなわち多結晶GaNは、部分的に溶液に供給されていた。次に、結晶化ゾーン内の温度を(約0.1/分の速度で)550まで加熱した。この時、溶解ゾーンの温度は変化なく維持された。オートクレーブ内の圧力は、約410MPaであった。このような温度分布により、オートクレーブのゾーン間で対流が生じ、その結果、溶解ゾーン(上部)から結晶化ゾーン(下部)への化学輸送が起こり、そこでシード上に堆積した。温度分布(すなわち、溶解ゾーンで450、結晶化ゾーンで550)は、そこから56日間(プロセス終了まで)維持された。

40

【0039】

プロセスの結果として、原料物質(すなわち多結晶GaN)が溶解ゾーンで部分的に溶解し、単結晶窒化ガリウムがシード上で(全てのシード上で)約1.75mm(単結晶のc軸方向で測定)に成長した。このプロセスによって、3×10⁸cmの抵抗率を有する高抵抗(半絶縁)材料が生成した。二次質量イオン分析法により測定された酸素濃度は2.5×10¹⁸cm⁻³であり、Mn濃度は2×10²⁰cm⁻³であった。

50

【0040】

実施例2：ドーブされたGaNの製造 ($Gd : NH_3 = 0.001$; $Mn : NH_3 = 0.000015$; $K : NH_3 = 0.04$)

【0041】

原料物質、すなわちGd 31.76g (0.2mol)及びMn 166g (3mmol)を含有する金属Ga 1.4kg (約20.2mol)を、容量9300cm³の高圧オートクレーブの溶解ゾーンに配置した。4N純度の金属カリウム316g (約8.1mol)もオートクレーブに供給した。

【0042】

120枚の単結晶窒化ガリウムプレートシートとして用いた。当該プレートは、HVPE法又は超臨界アンモニア含有溶液からの晶出によって得られ、c軸に垂直に配向した単結晶で、それぞれ、約25mm (1.5インチ)径、約1000μm厚である。シートは、オートクレーブの結晶化ゾーンに配置した。

10

【0043】

次に、オートクレーブにアンモニア(5N)を3.44kg (約202mol)充填し、オートクレーブを閉じ、加熱器セット中に配置した。

【0044】

溶解ゾーンを(約0.5 /分の速度で)450まで加熱した。この時、結晶化ゾーンは加熱しなかった。溶解ゾーンが所定の温度である450に達した後(すなわち、プロセスの開始から約15時間後)、結晶化ゾーン中の温度は約170であった。この温度分布を、オートクレーブ内で4日間維持した。この時点で、ガリウムは、部分的に溶液に供給され、未溶解のガリウムは、完全に多結晶GaNへと反応した。次に、結晶化ゾーン内の温度を(約0.1 /分の速度で)550まで加熱した。この時、溶解ゾーンの温度は変化なく維持された。オートクレーブ内の圧力は、約410MPaであった。このような温度分布により、オートクレーブのゾーン間で対流が生じ、その結果、溶解ゾーン(上部)から結晶化ゾーン(下部)への化学輸送が起こり、そこでシート上に堆積した。温度分布(すなわち、溶解ゾーンで450、結晶化ゾーンで550)は、そこから56日間(プロセス終了まで)維持された。

20

【0045】

プロセスの結果として、厚さ約1.8mm(単結晶のc軸方向で測定)のGaN層が(全てのシート上で)得られた。このプロセスによって、 3×10^{12} cmの抵抗率を有する高抵抗(半絶縁)材料が生成した。二次質量イオン分析法により測定された酸素濃度は 1.8×10^{18} cm⁻³であり、Mn濃度は 8×10^{18} cm⁻³であった。

30

【0046】

実施例3：ドーブされたGaNの製造 ($Y : NH_3 = 0.002$; $Mn : NH_3 = 0.00005$; $Na : NH_3 = 0.06$)

【0047】

容量600cm³のオートクレーブを使用し、原料物質固体として金属Ga 94.8g (1.36mol)、Y 2.4g (約0.27mol)、Mn 37mg (0.68mmol)、Na 18.8g (0.82mol)を使用した以外は、実施例2と同様の手順で行った。

40

【0048】

プロセスの結果、厚さ約1.6mm(単結晶のc軸方向で測定)のGaN層が(全てのシート上で)得られた。 5×10^{11} cmの抵抗率を有する高抵抗(半絶縁)材料が製造された。二次質量イオン分析法により測定された酸素濃度は 2.1×10^{18} cm⁻³であり、Mn濃度は 4×10^{19} cm⁻³であった。

【0049】

実施例4：ドーブされたGaNの製造 ($Ca : NH_3 = 0.01$; $Fe : NH_3 = 0.004$; $K : NH_3 = 0.04$)

【0050】

50

次の物質を原料物質固体として使用した以外は、実施例 1 と同様の手順で行った。多結晶 GaN 113.8 g (1.36 mol)、Ca 5.4 g (約 137 mmol)、Fe 3.06 g (54.7 mmol)、K 21.4 g (0.55 mol)。

【0051】

プロセスの結果、厚さ約 1.6 mm (単結晶の c 軸方向で測定) の GaN 層が (全てのシード上で) 得られた。6 × 10⁹ cm の抵抗率を有する高抵抗 (半絶縁) 材料が製造された。二次質量イオン分析法により測定された酸素濃度は 1.8 × 10¹⁸ cm⁻³ であり、Fe 濃度は 8 × 10¹⁸ cm⁻³ であった。

【0052】

実施例 5 : ドープされた GaN の製造 (Gd : NH₃ = 0.001 ; Fe : NH₃ = 0.0005 ; Na : NH₃ = 0.1)

10

【0053】

次の物質を原料物質固体として使用した以外は、実施例 1 と同様の手順で行った。多結晶 GaN 113.8 g (1.36 mol)、Gd 2.15 g (約 13.4 mmol)、Fe 0.38 g (6.8 mmol)、Na 31.4 g (1.4 mol)。

【0054】

プロセスの結果、厚さ約 1.6 mm (単結晶の c 軸方向で測定) の GaN 層が (全てのシード上で) 得られた。7 × 10¹⁰ cm の抵抗率を有する高抵抗 (半絶縁) 材料が製造された。二次質量イオン分析法により測定された酸素濃度は 7 × 10¹⁷ cm⁻³ であり、Fe 濃度は 2 × 10¹⁸ cm⁻³ であった。

20

【0055】

実施例 6 : ドープされた GaN の製造 (Y : NH₃ = 0.004 ; V : NH₃ = 0.08 ; K : NH₃ = 0.1)

【0056】

容量 600 cm³ のオートクレーブを使用し、原料物質固体として金属 Ga 94.8 g (1.36 mol)、Y 4.9 g (約 54.7 mmol)、V 55.8 mg (1.1 mol)、K 53.4 g (1.3 mol) を使用した以外は、実施例 2 と同様の手順で行った。

【0057】

プロセスの結果、厚さ約 1.6 mm (単結晶の c 軸方向で測定) の GaN 層が (全てのシード上で) 得られた。5 × 10⁶ cm の抵抗率を有する高抵抗 (半絶縁) 材料が製造された。二次質量イオン分析法により測定された酸素濃度は 1.7 × 10¹⁸ cm⁻³ であり、V 濃度は 5 × 10¹⁸ cm⁻³ であった。

30

【0058】

実施例 7 : ドープされた GaN の製造 (Ca : NH₃ = 0.01 ; V : NH₃ = 0.0075 ; Na : NH₃ = 0.06)

【0059】

次の物質を原料物質固体として使用した以外は、実施例 1 と同様の手順で行った。多結晶 GaN 113.8 g (1.36 mol)、Ca 5.4 g (約 137 mmol)、V 5.2 g (102 mmol)、Na 18.9 g (0.82 mol)。

40

【0060】

プロセスの結果、厚さ約 1.6 mm (単結晶の c 軸方向で測定) の GaN 層が (全てのシード上で) 得られた。2 × 10¹⁰ cm の抵抗率を有する高抵抗 (半絶縁) 材料が製造された。二次質量イオン分析法により測定された酸素濃度は 1.5 × 10¹⁸ cm⁻³ であり、V 濃度は 1 × 10¹⁸ cm⁻³ であった。

【0061】

実施例 8 : ドープされた GaN の製造 (Gd : NH₃ = 0.002 ; C : NH₃ = 0.003 ; Na : NH₃ = 0.08)

【0062】

次の物質を原料物質固体として使用した以外は、実施例 1 と同様の手順で行った。多結

50

晶 GaN 113.8 g (1.36 mol)、Gd 4.3 g (約 27.3 mmol)、C 0.5 g (41 mmol)、Na 25.1 g (1.1 mol)。

【0063】

プロセスの結果、厚さ約 1.6 mm (単結晶の c 軸方向で測定) の GaN 層が (全てのシード上で) 得られた。4 × 10⁸ cm の抵抗率を有する高抵抗 (半絶縁) 材料が製造された。二次質量イオン分析法により測定された酸素濃度は 1.3 × 10¹⁸ cm⁻³ であり、C 濃度は 3 × 10¹⁹ cm⁻³ であった。

【0064】

実施例 9 : ドープされた GaN の製造 (Ca : NH₃ = 0.005 ; C : NH₃ = 0.0004 ; K : NH₃ = 0.1)

10

【0065】

容量 600 cm³ のオートクレーブを使用し、原料物質固体として金属 Ga 94.8 g (1.36 mol)、Ca 2.7 g (約 68 mmol)、C 65 mg (5.5 mmol)、K 53.4 g (1.3 mol) を使用した以外は、実施例 2 と同様の手順で行った。

【0066】

プロセスの結果、厚さ約 1.6 mm (単結晶の c 軸方向で測定) の GaN 層が (全てのシード上で) 得られた。3 × 10¹¹ cm の抵抗率を有する高抵抗 (半絶縁) 材料が製造された。二次質量イオン分析法により測定された酸素濃度は 2 × 10¹⁸ cm⁻³ であり、C 濃度は 9 × 10¹⁸ cm⁻³ であった。

20

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2015/070633

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C30B7/10 C30B29/40 ADD.		
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) C30B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/151194 A1 (D EVELYN MARK P [US]) 17 June 2010 (2010-06-17)	12, 14
Y	claims 11, 35-37, 47, 48 paragraph [0074]	1-11
X	----- US 2014/147650 A1 (JIANG WENKAN [US] ET AL) 29 May 2014 (2014-05-29)	12-14
Y	paragraphs [0069], [0072], [0113] ----- WO 2009/149300 A1 (SIXPOINT MATERIALS [US]; HASHIMOTO TADAO [US]; LETTS EDWARD [US]; IKAR) 10 December 2009 (2009-12-10)	1-11
	claims 41, 72, 73 figure 1 page 3, line 13 - page 4, line 3 -----	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 9 November 2015		Date of mailing of the international search report 16/11/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schmitt, Christian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/070633

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010151194 A1	17-06-2010	CN 102282298 A	14-12-2011
		CN 104846439 A	19-08-2015
		JP 5476637 B2	23-04-2014
		JP 2012512119 A	31-05-2012
		JP 2014114210 A	26-06-2014
		US 2010151194 A1	17-06-2010
		WO 2010068916 A1	17-06-2010
US 2014147650 A1	29-05-2014	JP 2014111527 A	19-06-2014
		US 2014147650 A1	29-05-2014
WO 2009149300 A1	10-12-2009	EP 2291551 A1	09-03-2011
		JP 5296023 B2	25-09-2013
		JP 5296024 B2	25-09-2013
		JP 5631746 B2	26-11-2014
		JP 5740116 B2	24-06-2015
		JP 2011042566 A	03-03-2011
		JP 2011042567 A	03-03-2011
		JP 2011042568 A	03-03-2011
		JP 2011513180 A	28-04-2011
		TW 201002880 A	16-01-2010
		US 2010068118 A1	18-03-2010
		US 2012304917 A1	06-12-2012
		US 2013206057 A1	15-08-2013
		US 2013216845 A1	22-08-2013
		WO 2009149300 A1	10-12-2009

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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

(72)発明者 フィズクゾラ, ドロタ

ポーランド国 01 - 107 ワルシャワ、プストラ 36a / 16番

(72)発明者 コロルクズク, ヴェロニカ

ポーランド国 01 - 618 ワルシャワ、ツチョルスカ 11 / 32番

Fターム(参考) 4G077 AA02 AB01 AB06 BE15 CB03 EB01 EG15 EJ09