

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-171863

(P2012-171863A)

(43) 公開日 平成24年9月10日(2012.9.10)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 3 O B 7/10 (2006.01)	C 3 O B 7/10	4 G O 7 7
C 3 O B 29/38 (2006.01)	C 3 O B 29/38 D	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2012-32071 (P2012-32071)	(71) 出願人	000005968
(22) 出願日	平成24年2月16日 (2012. 2. 16)		三菱化学株式会社
(31) 優先権主張番号	61/444327		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(32) 優先日	平成23年2月18日 (2011. 2. 18)	(74) 代理人	110000109
(33) 優先権主張国	米国 (US)		特許業務法人特許事務所サイクス
		(72) 発明者	藤澤 英夫
			茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱化学株式会社内
		(72) 発明者	三川 豊
			茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱化学株式会社内
		Fターム(参考)	4G077 AA02 AA03 BE15 CB03 EG25 HA02 HA06 KA11 KA12

(54) 【発明の名称】窒化物結晶の製造方法および結晶製造装置

(57) 【要約】

【課題】アモノサーマル法により窒化物結晶を成長させる際に、反応容器の破損を防いで再利用を可能にするとともに、品質が高い結晶が得られるようにすること。

【解決手段】反応容器に少なくとも原料とアンモニアを充填して該反応容器を密閉した後、耐圧性容器内に該反応容器を装填し、前記耐圧性容器と前記反応容器の間の空隙にアンモニアを充填した後、該反応容器中を超臨界および/または亜臨界アンモニア雰囲気にして、該反応容器内で結晶成長を行う窒化物結晶の製造方法において、前記耐圧性容器と前記反応容器の間の空隙に充填したアンモニアが前記耐圧性容器に接触する面積が前記耐圧性容器内部の全表面積の50%以下となるようにする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応容器に少なくとも原料とアンモニアを充填して該反応容器を密閉した後、耐圧性容器内に該反応容器を装填し、前記耐圧性容器と前記反応容器の間の空隙にアンモニアを充填した後、該反応容器中を超臨界および/または亜臨界アンモニア雰囲気にして、該反応容器内で結晶成長を行う窒化物結晶の製造方法であって、

前記耐圧性容器と前記反応容器の間の空隙に充填したアンモニアが前記耐圧性容器に接触する面積が前記耐圧性容器内部の全表面積の 50% 以下とすることを特徴とする窒化物結晶の製造方法。

【請求項 2】

前記耐圧性容器が Ni、Fe、Mo、Cr、Co、Al、Ti、Ta、Nb および W のうち少なくとも 1 以上の金属を含む材料からなる、請求項 1 に記載の窒化物結晶の製造方法。

【請求項 3】

前記耐圧性容器の内壁面の少なくとも一部がアンモニアの分解を促進しない材料でライニングされている、請求項 1 または 2 に記載の窒化物結晶の製造方法。

【請求項 4】

前記アンモニアの分解を促進しない材料が Pt、Ir、Ag、Pd、Rh、Cu、Au および C をのうち少なくとも一種以上金属または元素、もしくは、少なくとも一種以上金属または元素を含む合金または化合物である、請求項 3 に記載の窒化物結晶の製造方法。

【請求項 5】

前記耐圧性容器の開口部の縁部分がアンモニアの分解を促進しない材料でライニングされていない、請求項 3 または 4 に記載の窒化物結晶の製造方法。

【請求項 6】

超臨界および/または亜臨界アンモニア雰囲気にて窒化物結晶を成長させる結晶製造装置であって、反応容器と該反応容器全体を装填する耐圧性容器を含み、該耐圧性容器が Ni、Fe、Mo、Cr、Co、Al、Ti、Ta、Nb および W のうち少なくとも 1 以上の金属を含む材料からなる、結晶成長装置。

【請求項 7】

前記耐圧性容器の内壁面の少なくとも一部がアンモニアの分解を促進しない材料でライニングされている、請求項 6 に記載の結晶成長装置。

【請求項 8】

前記アンモニアの分解を促進しない材料が Pt、Ir、Ag、Pd、Rh、Cu、Au および C をのうち少なくとも一種以上金属または元素、もしくは、少なくとも一種以上金属または元素を含む合金または化合物である、請求項 7 に記載の結晶成長装置。

【請求項 9】

前記耐圧性容器の開口部の縁部分がアンモニアの分解を促進しない材料でライニングされていない、請求項 7 または 8 に記載の結晶成長装置。

【請求項 10】

少なくとも原料とアンモニアを充填した前記反応容器を前記耐圧性容器に装填した後に、前記耐圧性容器と前記反応容器の間の空隙にアンモニアを充填する機能を有する、請求項 6 ~ 9 のいずれか一項に記載の結晶成長装置。

【請求項 11】

前記耐圧性容器の内壁面が Ni および Cr からなる群より選択される 1 つ以上の元素を含む、請求項 6 ~ 10 のいずれか一項に記載の結晶成長装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、窒化物結晶の製造方法、反応容器を用いた窒化物結晶の製造方法に関する。

10

20

30

40

50

また本発明は、該製造方法を実施する際に用いる結晶製造装置にも関する。

【背景技術】

【0002】

アモノサーマル法は、超臨界状態および/または亜臨界状態にあるアンモニアなどの窒素を含有する溶媒を用いて、原材料の溶解・析出反応を利用して所望の材料を製造する方法である。結晶成長へ適用するときは、アンモニアなどの溶媒への原料溶解度の温度依存性を利用して温度差により過飽和状態を発生させて結晶を析出させる方法である。アモノサーマル法と類似のハイドロサーマル法は溶媒に超臨界および/または亜臨界状態の水を用いて結晶成長を行うが、主に水晶(SiO_2)や酸化亜鉛(ZnO)などの酸化物結晶に適用される方法である。一方アモノサーマル法は窒化物結晶に適用することができ、窒化ガリウムなどの窒化物結晶の成長に利用されている。

10

【0003】

アモノサーマル法に用いられる結晶製造装置としては、例えば特許文献1、2に開示されるように、反応容器を耐圧性容器内に装填した状態で、反応容器内で種結晶上に目的とする単結晶を析出させるものが知られている。

アモノサーマル法では、結晶成長を行うために反応容器内のアンモニアが超臨界または亜臨界状態となるまで昇温・昇圧する。ここで、特許文献1、2に記載されているような内筒方式の反応容器を使用する場合には、反応容器内と反応容器の外側との間で圧力が略等しくなるように調節する必要がある。これは、反応容器内外での圧力が異なると、反応容器が潰れたり、破裂したりして、破損する可能性が高いからである。

20

【0004】

反応容器内と反応容器の外側との間で圧力が略等しくなるように調節する手法については、以下のものが開示されている。

特許文献2には、反応容器の内圧が高くなることにより発生する反応容器の破裂を防止する手段として、外壁面全体が変形可能な材料で形成された反応容器を使用することが記載されている。これは、反応容器の内圧が上昇すると反応容器が膨らんで破裂を防止するものである(特許文献2)。

一方、アモノサーマル法ではないが、水熱合成法により酸化亜鉛単結晶成長する場合の反応容器内外での圧力を調整する方法として、反応容器に圧力調整部としてのベローズを有するものが開示されている(特許文献3、4)。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2009-263229号公報

【特許文献2】特表2006-514581号公報

【特許文献3】特開2003-63889号公報

【特許文献4】特開2010-53017号公報

【特許文献5】特開2006-193355号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0006】

従来の内筒容器を使用したアモノサーマル法では、反応容器内外の圧力バランスを保つための調整は極めて難しく、実際に運用することが難しかった。また、結晶成長中には圧力バランスが取れていたとしても結晶の取り出しまでの過程で反応容器が破損してしまうと繰返し使用ができなかったり、反応容器が潰れた場合には成長した結晶に損傷が及んだり、結晶を取り出すことができないなどの問題もあった。

本発明者らの検討では、アモノサーマル法では特に反応容器の外側の圧力が上昇しやすく、その結果、反応容器内外での圧力バランスが崩れやすくなるとの課題を見出した。特に、結晶成長終了後に耐圧性容器内を冷却する場合など温度が変化する過程においては、圧力バランスが崩れやすく、この調整をするのが困難であることが判明した。

50

【 0 0 0 7 】

アモノサーマル法で、特に反応容器の外側の圧力が上昇する要因については明らかではないが、次のようなことが考えられる。一般的に、反応容器としては、Ptなどの貴金属といった耐腐食性に優れた材料を用いるのに対して、耐圧性容器としてはNi, Crなどを含む高温環境での強度に優れた材料を用いる。つまり、反応容器の内側のアンモニアは貴金属しか接していないが、反応容器の外側のアンモニアは貴金属以外にNi, Cr等のアンモニア分解を促進させ得る金属に接している。よって、結晶成長反応を行うために温度を上げたときに、反応容器の外側のアンモニアのごく一部が分解して窒素と水素になることにより、圧力がわずかに上昇してしまうことが考えられる。

【 課題を解決するための手段 】

10

【 0 0 0 8 】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、アンモニアの分解を促進させ得るNi, Cr等を含む耐圧性容器の内壁面にアンモニアの分解を促進しない材料をライニングすることにより、反応容器外側の圧力の上昇を抑えて、反応容器を破損させることなく、良質な窒化物結晶を得ることができ、生産性向上に大きな効果があることを見出し本発明に到達した。

特許文献5には、耐食性メカニカルライニングが設けられた耐圧性容器中に反応容器を設置して単結晶成長を行う旨の記載があるが、耐圧性容器由来の不純物の単結晶中への混入の防止を目的とするもので、解決しようとする課題が異なる。

【 0 0 0 9 】

20

すなわち、上記の課題は、以下の本発明の窒化物結晶の製造方法により解決される。

[1] 反応容器に少なくとも原料とアンモニアを充填して該反応容器を密閉した後、耐圧性容器内に該反応容器を装填し、前記耐圧性容器と前記反応容器の間の空隙にアンモニアを充填した後、該反応容器中を超臨界および/または亜臨界アンモニア雰囲気にして、該反応容器内で結晶成長を行う窒化物結晶の製造方法であって、

前記耐圧性容器と前記反応容器の間の空隙に充填したアンモニアが前記耐圧性容器に接触する面積が前記耐圧性容器内部の全表面積の50%以下とすることを特徴とする窒化物結晶の製造方法。

[2] 前記耐圧性容器がNi、Fe、Mo、Cr、Co、Al、Ti、Ta、NbおよびWのうち少なくとも1以上の金属を含む材料からなる、[1]に記載の窒化物結晶の製造方法。

30

[3] 前記耐圧性容器の内壁面の少なくとも一部がアンモニアの分解を促進しない材料でライニングされている、[1]または[2]に記載の窒化物結晶の製造方法。

[4] 前記アンモニアの分解を促進しない材料がPt、Ir、Ag、Pd、Rh、Cu、AuおよびCをのうち少なくとも一種類以上の金属または元素、もしくは、少なくとも一種類以上の金属または元素を含む合金または化合物である、[3]に記載の窒化物結晶の製造方法。

[5] 前記耐圧性容器の開口部の縁部分がアンモニアの分解を促進しない材料でライニングされていない、[3]または[4]に記載の窒化物結晶の製造方法。

[6] 超臨界および/または亜臨界アンモニア雰囲気にて窒化物結晶を成長させる結晶製造装置であって、反応容器と該反応容器全体を装填する耐圧性容器を含み、該耐圧性容器がNi、Fe、Mo、Cr、Co、Al、Ti、Ta、NbおよびWのうち少なくとも1以上の金属を含む材料からなる、結晶成長装置。

40

[7] 前記耐圧性容器の内壁面の少なくとも一部がアンモニアの分解を促進しない材料でライニングされている、[6]に記載の結晶成長装置。

[8] 前記アンモニアの分解を促進しない材料がPt、Ir、Ag、Pd、Rh、Cu、AuおよびCをのうち少なくとも一種類以上の金属または元素、もしくは、少なくとも一種類以上の金属または元素を含む合金または化合物である、[7]に記載の結晶成長装置。

[9] 前記耐圧性容器の開口部の縁部分がアンモニアの分解を促進しない材料でライニ

50

ングされていない、[7] または [8] に記載の結晶成長装置。

[1 0] 少なくとも原料とアンモニアを充填した前記反応容器を前記耐圧性容器に装填した後に、前記耐圧性容器と前記反応容器の間の空隙にアンモニアを充填する機能を有する、[6] ~ [9] のいずれか一項に記載の結晶成長装置。

[1 1] 前記耐圧性容器の内壁面が N i および C r からなる群より選択される 1 つ以上の元素を含む、[6] ~ [1 0] のいずれか一項に記載の結晶成長装置。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明の製造方法によれば、容易に反応容器の破損を防止し、品質の高い窒化物結晶を損傷することなく得ることができる。このため、反応容器を複数回用いることができ、生産性向上に大きな効果がある。また、本発明の製造方法により得られる窒化物結晶は均一で高品質であるために、発光デバイスや電子デバイス用の半導体結晶等として有用である。本発明の反応容器や結晶製造装置を用いれば、このような本発明の製造方法を簡便に実施することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】本発明で用いることができる結晶製造装置の模式図である。

【図 2】従来の結晶製造装置を示す模式図である。

【図 3】実施例 1 および 2 で使用する結晶製造装置の模式図である。

【図 4】比較例 1 および 2 で使用する結晶製造装置の模式図である。

20

【図 5】実施例 4 で使用する結晶製造装置の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

以下において、本発明の半導体結晶の製造方法、およびそれに用いる反応容器や結晶製造装置について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本明細書において「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

【 0 0 1 3 】

本発明の窒化物結晶の製造方法は、反応容器に少なくとも原料とアンモニアを充填して密閉した後、耐圧性容器内に該反応容器を装填し、該耐圧性容器と該反応容器の間の空隙にアンモニアを充填した後、該反応容器中で超臨界および/または亜臨界アンモニア雰囲気において結晶成長を行う窒化物結晶の製造方法であって、前記耐圧性容器と該アンモニアの接触面積を前記耐圧性容器内部の全表面積の 5 0 % 以下とすることを特徴とする。

30

【 0 0 1 4 】

本発明の結晶製造方法で得られる結晶は窒化物単結晶であれば特に限定されないが、例えば III 族窒化物結晶が好ましく、中でも窒化ガリウム、窒化アルミニウム、窒化インジウムやこれらの混晶などがより好ましい。本明細書においては、窒化ガリウム (G a N) を例として説明するが、本発明の製造方法はこれに限られるものではない。

【 0 0 1 5 】

40

本発明における反応容器中で超臨界または亜臨界アンモニア雰囲気において結晶成長を行う場合の結晶成長の条件としては、例えば G a N であれば特開 2 0 0 9 - 2 6 3 2 2 9 号公報に開示されているような原料、鉱化剤、種結晶、溶媒、温度、圧力などの条件を好ましく用いることができる。また、本製造方法に用いる結晶製造装置、及び具体的な手順においても、特開 2 0 0 9 - 2 6 3 2 2 9 号公報に開示されている方法を好ましく用いることができる。該公開公報の開示全体を本明細書に引用して援用する。

【 0 0 1 6 】

具体的に、種結晶、鉱化剤、原料、溶媒、温度、圧力について以下に説明する。

結晶成長では結晶成長の核として種結晶を用いることが好ましい。種結晶としては、特に限定されないが、成長させる結晶と同種のものが好ましく用いられる。前記種結晶の具

50

体例としては、例えば窒化ガリウム (GaN)、窒化アルミニウム (AlN)、窒化インジウム (InN) またはこれらの混晶等の窒化物単結晶が挙げられる。

【0017】

前記種結晶は、成長させる結晶との格子整合性などを考慮して決定することができる。例えば、種結晶としては、サファイア等の異種基板上にエピタキシャル成長させた後に剥離させて得た単結晶、 Ga などの金属から Na や Li 、 Bi をフラックスとして結晶成長させて得た単結晶、液相エピタキシ法 (LPE 法) を用いて得たホモ/ヘテロエピタキシャル成長させた単結晶、溶液成長法に基づき作製された単結晶及びそれらを切断した結晶などを用いることができる。前記エピタキシャル成長の具体的な方法については特に制限されず、例えば、ハイドライド気相成長法 (HVPE 法)、有機金属化学気相堆積法 (MOCVD 法)、液相法、アモノサーマル法などを採用することができる。

10

【0018】

本発明の結晶成長では、鉍化剤を用いることが好ましい。アンモニアなどの窒素を含有する溶媒に対する結晶原料の溶解度が高くないために、溶解度を向上させるために鉍化剤を用いる。

用いる鉍化剤は、塩基性鉍化剤であっても、酸性鉍化剤であってもよい。塩基性鉍化剤としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属と窒素原子を含む化合物で、アルカリ土類金属アミド、希土類アミド、窒化アルカリ金属、窒化アルカリ土類金属、アジド化合物、その他ヒドラジン類の塩が挙げられる。好ましくは、アルカリ金属アミドで、具体例としてはナトリウムアミド (NaNH_2)、カリウムアミド (KNH_2)、リチウムアミド (LiNH_2) が挙げられる。また、酸性鉍化剤としては、ハロゲン元素を含む化合物が好ましい。ハロゲン元素を含む鉍化剤の例としては、ハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化水素、アンモニウムヘキサハロシリケート、及びヒドロカルビルアンモニウムフルオリドや、ハロゲン化テトラメチルアンモニウム、ハロゲン化テトラエチルアンモニウム、ハロゲン化ベンジルトリメチルアンモニウム、ハロゲン化ジプロピルアンモニウム、及びハロゲン化イソプロピルアンモニウムなどのアルキルアンモニウム塩、フッ化アルキルナトリウムのようなハロゲン化アルキル金属、ハロゲン化アルカリ土類金属、ハロゲン化金属等が例示される。このうち、好ましくはハロゲン元素を含む添加物 (鉍化剤) であるハロゲン化アルカリ、アルカリ土類金属のハロゲン化物、金属のハロゲン化物、ハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化水素であり、さらに好ましくはハロゲン化アルカリ、ハロゲン化アンモニウム、周期表 13 族金属のハロゲン化物、ハロゲン化水素であり、特に好ましくはハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化ガリウム、ハロゲン化水素である。ハロゲン化アンモニウムとしては、例えば塩化アンモニウム (NH_4Cl)、ヨウ化アンモニウム (NH_4I)、臭化アンモニウム (NH_4Br)、フッ化アンモニウム (NH_4F) である。

20

30

【0019】

前記鉍化剤として、フッ素元素と、塩素、臭素、ヨウ素から構成される他のハロゲン元素から選ばれる少なくとも一つを含む鉍化剤を用いることが好ましい。これらは 1 種を単独で用いてもよいし、複数種を適宜混合して用いてもよい。

前記鉍化剤に含まれるハロゲン元素の組み合わせは、塩素とフッ素、臭素とフッ素、ヨウ素とフッ素といった 2 元素の組み合わせであってもよいし、塩素と臭素とフッ素、塩素とヨウ素とフッ素、臭素とヨウ素とフッ素といった 3 元素の組み合わせであってもよいし、塩素と臭素とヨウ素とフッ素といった 4 元素の組み合わせであってもよい。本発明で用いる鉍化剤に含まれるハロゲン元素の組み合わせと濃度比 (モル濃度比) は、成長させようとしている窒化物結晶の種類や形状やサイズ、種結晶の種類や形状やサイズ、使用する反応装置、採用する温度条件や圧力条件などにより、適宜決定することができる。

40

【0020】

前記結晶成長では、ハロゲン元素を含む鉍化剤とともに、ハロゲン元素を含まない鉍化剤を用いることも可能であり、例えば NaNH_2 や KNH_2 や LiNH_2 などのアルカリ金属アミドと組み合わせることもできる。ハロゲン化アンモニウムなどのハロゲン元

50

素含有鉍化剤とアルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素を含む鉍化剤とを組み合わせる場合は、ハロゲン元素含有鉍化剤の使用量を多くすることが好ましい。具体的には、ハロゲン元素含有鉍化剤 100 質量部に対して、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素を含む鉍化剤を 0.01 質量部以上とすることが好ましく、0.1 質量部以上とすることがより好ましく、0.2 質量部以上とすることがさらに好ましく、また、50 質量部以下とすることが好ましく、20 質量部以下とすることがより好ましく、5 質量部以下とすることがさらに好ましい。

【0021】

前記結晶成長で成長させる窒化物結晶に不純物が混入するのを防ぐために、必要に応じて鉍化剤は精製、乾燥してから使用することができる。前記鉍化剤の純度は、通常は 95 % 以上、好ましくは 99 % 以上、さらに好ましくは 99.99 % 以上である。

前記鉍化剤に含まれる水や酸素の量はできるだけ少ないことが望ましく、これらの含有量は 1000 ppm 以下であることが好ましく、10 ppm 以下であることがより好ましく、1.0 ppm 以下であることがさらに好ましい。

【0022】

なお、前記結晶成長を行う際には、反応容器にハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化リン、ハロゲン化シリコン、ハロゲン化ゲルマニウム、ハロゲン化亜鉛、ハロゲン化ヒ素、ハロゲン化スズ、ハロゲン化アンチモン、ハロゲン化ビスマスなどを存在させておいてもよい。

鉍化剤に含まれるハロゲン元素の溶媒に対するモル濃度は 0.1 mol % 以上とすることが好ましく、0.3 mol % 以上とすることがより好ましく、0.5 mol % 以上とすることがさらに好ましい。また、鉍化剤に含まれるハロゲン元素の溶媒に対するモル濃度は 30 mol % 以下とすることが好ましく、20 mol % 以下とすることがより好ましく、10 mol % 以下とすることがさらに好ましい。濃度が低すぎる場合、溶解度が低下し成長速度が低下する傾向がある。一方濃度が濃すぎる場合、溶解度が高くなりすぎて自発核発生が増加したり、過飽和度が大きくなりすぎるため制御が困難になるなどの傾向がある。

【0023】

本発明の結晶成長においては、種結晶上に成長させようとしている窒化物結晶を構成する元素を含む原料を用いる。例えば、周期表 13 族金属の窒化物結晶を成長させようとする場合は、周期表 13 族金属を含む原料を用いる。好ましくは 13 族窒化物結晶の多結晶原料及び / 又は 13 族金属であり、より好ましくは窒化ガリウム及び / 又は金属ガリウムである。多結晶原料は、完全な窒化物である必要はなく、条件によっては 13 族元素がメタルの状態（ゼロ価）である金属成分を含有してもよく、例えば、結晶が窒化ガリウムである場合には、窒化ガリウムと金属ガリウムの混合物が挙げられる。

【0024】

前記多結晶原料の製造方法は、特に制限されない。例えば、アンモニアガスを流通させた反応容器内で、金属又はその酸化物もしくは水酸化物をアンモニアと反応させることにより生成した窒化物多結晶を用いることができる。また、より反応性の高い金属化合物原料として、ハロゲン化物、アミド化合物、イミド化合物、ガラザンなどの共有結合性 M - N 結合を有する化合物などを用いることができる。さらに、Ga などの金属を高温高压で窒素と反応させて作製した窒化物多結晶を用いることもできる。

【0025】

本発明において原料として用いる多結晶原料に含まれる水や酸素の量は、少ないことが好ましい。多結晶原料中の酸素含有量は、通常 10000 ppm 以下、好ましくは 1000 ppm 以下、特に好ましくは 1 ppm 以下である。多結晶原料への酸素の混入のしやすさは、水分との反応性又は吸収能と関係がある。多結晶原料の結晶性が悪いほど表面に NH 基などの活性基が多く存在し、それが水と反応して一部酸化物や水酸化物が生成する可能性がある。このため、多結晶原料としては、通常、できるだけ結晶性が高い物を使用することが好ましい。結晶性は粉末 X 線回折の半値幅で見積もることができ、(100) の

10

20

30

40

50

回折線（ヘキサゴナル型窒化ガリウムでは $2\theta = \text{約} 32.5^\circ$ ）の半値幅が、通常 0.25° 以下、好ましくは 0.20° 以下、さらに好ましくは 0.17° 以下である。

【0026】

反応容器内に充填して結晶成長に用いられる第1溶媒であるアンモニアは、溶媒に含まれる水や酸素の量はできるだけ少ないことが望ましい。具体的には、その純度は通常99.9%以上であり、好ましくは99.99%以上であり、さらに好ましくは99.999%以上であり、特に好ましくは99.9999%以上である。

【0027】

結晶成長においては、全体を加熱して反応容器内を含めて耐圧性容器内全体を超臨界状態および/または亜臨界状態とする。超臨界状態では一般的には、粘度が低く、液体よりも容易に拡散されるが、液体と同様の溶媒和力を有する。亜臨界状態とは、臨界温度近傍で臨界密度とほぼ等しい密度を有する液体の状態を意味する。例えば、原料充填部では、超臨界状態として原料を溶解し、結晶成長部では亜臨界状態となるように温度を変化させて超臨界状態と亜臨界状態の原料の溶解度差を利用した結晶成長も可能である。

10

【0028】

超臨界状態にする場合、反応混合物は、一般に溶媒の臨界点よりも高い温度に保持する。アンモニアを用いた場合、臨界点は臨界温度 132°C 、臨界圧力 11.35 MPa であるが、反応容器の容積に対する充填率が高ければ、臨界温度以下の温度でも圧力は臨界圧力を遥かに越える。本発明において「超臨界状態」とは、このような臨界圧力を越えた状態を含む。反応混合物は、一定の容積の反応容器内に封入されているので、温度上昇は流体の圧力を増大させる。一般に、 $T > T_c$ （1つの溶媒の臨界温度）及び $P > P_c$ （1つの溶媒の臨界圧力）であれば、流体は超臨界状態にある。

20

【0029】

超臨界条件では、窒化物結晶の十分な成長速度が得られる。反応時間は、特に触媒剤の反応性及び熱力学的パラメータ、すなわち温度及び圧力の数値に依存する。窒化物結晶の合成中あるいは成長中、反応容器内の圧力は結晶性および生産性の観点から、 120 MPa 以上にすることが好ましく、 150 MPa 以上にすることがより好ましく、 180 MPa 以上にすることがさらに好ましい。また、反応容器内の圧力は安全性の観点から、 700 MPa 以下にすることが好ましく、 500 MPa 以下にすることがより好ましく、 350 MPa 以下にすることがさらに好ましく、 300 MPa 以下にすることが特に好ましい。圧力は、温度及び反応容器の容積に対する溶媒体積の充填率によって適宜決定される。本来、反応容器内の圧力は、温度と充填率によって一義的に決まるものではあるが、実際には、原料、触媒剤などの添加物、反応容器内の温度の不均一性、及び自由容積の存在によって多少異なる。

30

【0030】

反応容器内の温度範囲は、結晶性および生産性の観点から、下限値が 500°C 以上であることが好ましく、 515°C 以上であることがより好ましく、 530°C 以上であることがさらに好ましい。上限値は、安全性の観点から、 700°C 以下であることが好ましく、 650°C 以下であることがより好ましく、 630°C 以下であることがさらに好ましい。本発明の窒化物結晶の製造方法では、反応容器内における原料域の温度が、結晶育成域の温度よりも高いことが好ましい。原料域と結晶育成域との温度差（ $|\Delta T|$ ）は、結晶性および生産性の観点から、 5°C 以上であることが好ましく、 10°C 以上であることがより好ましく、 100°C 以下であることが好ましく、 90°C 以下であることがより好ましく、 80°C 以下が特に好ましい。反応容器内の最適な温度や圧力は、結晶成長の際に用いる触媒剤や添加剤の種類や使用量等によって、適宜決定することができる。

40

【0031】

前記の反応容器内の温度範囲、圧力範囲を達成するための反応容器への溶媒の注入割合、すなわち充填率は、反応容器のフリー容積、すなわち、反応容器に多結晶原料、及び種結晶を用いる場合には、種結晶とそれを設置する構造物の体積を反応容器の容積から差し引いて残存する容積、またバッフル板を設置する場合には、さらにそのバッフル板の体積

50

を反応容器の容積から差し引いて残存する容積の溶媒の沸点における液体密度を基準として、通常20%以上、好ましくは30%以上、さらに好ましくは40%以上とし、また、通常95%以下、好ましくは80%以下、さらに好ましくは70%以下とする。

【0032】

反応容器内での窒化物結晶の成長は、熱電対を有する電気炉などを用いて反応容器を加熱昇温することにより、反応容器内をアンモニア等の溶媒の亜臨界状態および/または超臨界状態に保持することにより行われる。加熱の方法、所定の反応温度への昇温速度については特に限定されないが、通常、数時間から数日かけて行われる。必要に応じて、多段の昇温を行ったり、温度域において昇温スピードを変えたりすることもできる。また、部分的に冷却しながら加熱したりすることもできる。

10

【0033】

なお、前記の「反応温度」は、反応容器の外面に接するように設けられた熱電対、および/または外表面から一定の深さの穴に差し込まれた熱電対によって測定され、反応容器の内部温度へ換算して推定することができる。これら熱電対で測定された温度の平均値をもって平均温度とする。通常は、原料域の温度と結晶育成域の温度の平均値を平均温度とする。

【0034】

本発明の窒化物結晶の製造方法においては、種結晶に前処理を加えておくことができる。前記前処理としては、例えば、種結晶にメルトバック処理を施したり、種結晶の成長面を研磨したり、種結晶を洗浄するなどが挙げられる。

20

【0035】

所定の温度に達した後の反応時間については、窒化物結晶の種類、用いる原料、鉱化剤の種類、製造する結晶の大きさや量によっても異なるが、通常、数時間から数百日とすることができる。反応中、反応温度は一定にしてもよいし、徐々に昇温又は降温させることもできる。所望の結晶を生成させるための反応時間を経た後、降温させる。降温方法は特に限定されないが、ヒーターの加熱を停止してそのまま炉内に反応容器を設置したまま放冷してもかまわないし、反応容器を電気炉から取り外して空冷してもかまわない。必要であれば、冷媒を用いて急冷することも好適に用いられる。

【0036】

反応容器外面の温度、あるいは推定される反応容器内部の温度が所定温度以下になった後、反応容器を開栓する。このときの所定温度は特に限定はなく、通常-80以上、好ましくは-33以上であり、また、通常200以下、好ましくは100以下である。ここで、反応容器に接続したバルブの配管接続口に配管を接続し、水などを満たした容器に通じておき、バルブを開けてもよい。さらに必要に応じて、真空状態にするなどして反応容器内のアンモニアを十分に除去した後、乾燥し、反応容器の蓋等を開けて生成した窒化物結晶及び未反応の原料や鉱化剤等の添加物を取り出すことができる。なお、結晶成長後には例えば自然冷却または強制冷却により1~48時間かけて室温まで冷却することができる。

30

【0037】

耐圧性容器は高温環境での強度に優れた材料からなることが必要であり、Ni、Fe、Mo、Cr、Co、Al、Ti、Ta、NbおよびWのうち少なくとも1以上の金属を含む材料からなることが好ましく、特にアンモニア等の溶媒に対する耐腐食性に優れたNi、Cr、Fe、Coのうち少なくとも1種類以上を含む金属からなることが好ましく、より好ましくは、Ni系の合金(Ni-Cr合金、Ni-Cr-Fe合金)、Co系の合金である。例えば、Co系合金であれば、ステライト(デロロ・ステライト・カンパニー・インコーポレーテッドの登録商標)等が挙げられる。Ni系の合金の例では、Inconel 625(Inconelはハンティントン アロイズ カナダ リミテッドの登録商標、以下同じ)、Nimonic 90(Nimonicはスペシャル メタルズ ウィギン リミテッドの登録商標、以下同じ)、RENE 41、ハステロイ、ワスパロイ、インコネル718などが挙げられる。

40

50

【0038】

また耐圧性容器は、本発明で用いる反応容器全体を装填することができる内容積を有するものであることが必要である。反応容器を装填して密封したときに、耐圧性容器の内壁と反応容器の外壁の間には空隙が存在するが、その空隙の体積は反応容器の内容積を100体積%としたときに、5体積%以上であることが好ましく、10体積%以上であることがより好ましく、また、200体積%以下であることが好ましく100体積%以下であることがより好ましい。空隙の体積の割合が小さすぎる場合、反応容器の外壁と耐圧性容器の内壁の間隔が狭くなりすぎるために、カプセルの変形により反応容器の外壁が耐圧性容器と接触することがあり反応容器を耐圧性容器から取り出すことが困難になる。また、空隙の体積の割合が大きすぎる場合、反応容器の体積が小さくなり生産可能な窒化物結晶の量および結晶の大きさが制限され生産性を低下させる。

10

【0039】

図1に、本発明の結晶製造装置の例を示す。本発明では、反応容器と耐圧性容器の間の空隙に充填される第2溶媒としてのアンモニアが耐圧性容器に接触する面積が、耐圧性容器内部の全表面積の50%以下であり、より好ましくは20%以下であり、さらに好ましくは10%以下であり、特に好ましくは5%以下である。接触面積が小さければ、分解されるアンモニアの量が少なく、反応容器外側の圧力上昇を小さくすることができる。ここで、耐圧性容器内部の全表面積とは、耐圧性容器、オートクレープ蓋のアンモニアに接する可能性のある内壁だけでなく、導管等が設置されている場合は、結晶成長装置を運転している間に、第2溶媒であるアンモニアと接触する可能性がある導管、配管等の内表面を含む面積を言う。なお、耐圧性容器内部の全表面積には、反応容器の外表面は含まれない。

20

【0040】

接触面積を50%以下とする手法として、本発明の耐圧性容器の内壁面にアンモニアの分解を促進しない材料をライニングすることが好ましい。ここでいう「アンモニアの分解を促進しない材料」とは、500~650、150~250MPaにおいてアンモニアを分解する触媒効果を発揮しない材料を意味する。

【0041】

ライニングする材料として、Pt、Ir、Ag、Pd、Rh、Cu、AuおよびCのうち少なくとも一種類以上の金属または元素、もしくは、少なくとも一種類以上の金属を含む合金または化合物であることが好ましく、より好ましくは、ライニングがしやすいという理由でPt、Ag、CuおよびCのうち少なくとも一種類以上の金属または元素、もしくは、少なくとも一種類以上の金属を含む合金または化合物である。例えば、Pt単体、Pt-Ir合金、Ag単体、Cu単体やグラファイトなどが挙げられる。

30

【0042】

耐圧性容器の内表面はできるだけライニングすることが好ましいが、耐圧性容器の開口部の縁の部分は密閉シール面が存在することから、ライニングによりシール性能低下が懸念される場合にはライニングしなくても良い。そのような場合にライニングを回避する領域は、少なくとも開口部の密閉シール面と、ライニングすることにより密閉性に影響を与える開口部周縁部とすることが好ましい。

40

【0043】

開口部付近はオートクレープ上端部に近いので加熱ヒーターからの熱の影響を受けにくく、通常他の部分よりも温度が低い。一般にアンモニアの分解は高温であるほど促進されるので、開口部付近ではオートクレープ内壁材料への接触によるアンモニアの分解促進能が低くライニングの必要性が他の部分よりも低い。同様の理由により比較的低温である導管、配管等もライニングが難しい場合には、ライニングをしなくてもよい。

【0044】

耐圧性容器内でライニングする位置としては、アンモニアは低温よりも高温でより分解が促進されることから、結晶製造装置運転中に高温となる反応容器に近い部分をライニングするのが効果的である。

50

ライニングの厚みは、オートクレーブの熱膨張に対する追従性、コスト、製造のしやすさにより、 $0.01\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、また、 10mm 以下が好ましく、 $5\text{mm}\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1\text{mm}\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

ライニングする手段としては、メッキ、蒸着、スパッタ、塗布、スプレー、ライニング材の機械的はめ込みが挙げられる。好ましいのは、遮蔽性が高いことからライニング材のはめ込みである。

【0045】

反応容器はアンモニアや触媒などに対する耐腐食性に優れた材料からなることが必要であり、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Au、Ta、TiおよびW、Cからなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属または元素、または該金属または該元素を主成分とする合金または化合物からなることが好ましい。ここでいう該金属を主成分とする合金とは、合金におけるRh、Pd、Ag、Ir、Pt、Au、Ta、TiおよびWの合計含有量が合金の全重量の50%以上であることを意味し、好ましくは60%以上であり、より好ましくは70%以上である。反応容器は、上記金属群のうち、少なくともIr、Pt、Taのいずれかを含むことが好ましく、少なくともIr、Ptのいずれかを含むことがより好ましい。さらに好ましくは、Ptもしくは $\text{Pt}_{(100-x)}\text{Ir}_{(x)}$ [$x = 0 \sim 30$ (重量%)]合金からなる反応容器である。

【0046】

反応容器の具体的な構造は特に制限されないが、典型的な反応容器は結晶育成用の原料を入れる原料域と結晶を育成させる結晶育成域を備えている。結晶育成域には種結晶を設置することができ、結晶育成領域と原料域とはバッフル板で分けられているのが一般的である。

【0047】

本発明では、反応容器の内側と外側にアンモニアを用いているが、反応容器内の溶媒の充填率と反応容器と耐圧性容器の間の空隙の充填率をほぼ同じにすることが好ましい。具体的には、充填率を百分率で表したときに、反応容器内の溶媒の充填率と反応容器と耐圧性容器の間の空隙の充填率の差が $\pm 10\%$ 以内にすることが好ましく、 $\pm 5\%$ 以内にすることがより好ましい。より厳密には加熱炉のデザイン、耐圧性容器内の反応容器の配置などにより、反応容器内と反応容器外のアンモニアの温度が異なることがあるため、それぞれの温度に合わせて充填率を変化させ反応容器内と反応容器外との圧力がほぼ同じになるようにすることがより好ましい。

【0048】

第2溶媒として用いるアンモニアは原料等と直接触れることはないので、不純物等の物性に関しては特に問題とならないが、反応容器内のアンモニアと反応容器と耐圧性容器の間の空隙に充填されるアンモニアの物理的な物性をほぼ等しくするためには、アンモニアに含まれる水や酸素の量をできるだけ少なくすることが望ましい。水と酸素の合計含有量は、好ましくは 1000ppm 以下であり、さらに好ましくは 100ppm 以下である。水や酸素量をできるだけ少なくすることは、耐圧性容器の腐食を抑制する観点からも有効である。

【0049】

このように、耐圧性容器にアンモニアの分解を促進しない材料をライニングして、反応容器外側のアンモニアの分解を低減し圧力上昇を小さくすることにより、反応容器を破壊させることなく、良質な窒化物結晶を得ることができる。反応容器が変形した場合であっても変形の程度がわずかであればそのまま次の窒化物結晶の成長に利用することができる。また、変形した部分は元の形に復元してから次の窒化物結晶の成長に利用することもできる。復元の手段としては、例えば金型を用いて機械的に成型する、水、油、気体を反応容器内に充填し内部圧力を上昇させ膨張させる、ロール成形機により形状を修正するなどの手段を挙げることができる。

【実施例】

【 0 0 5 0 】

以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【 0 0 5 1 】

< 圧力変動確認実験 >

< 実施例 1 >

図 3 に示す結晶製造装置を用いて圧力変動確認実験を行った。ここでは、内寸が直径 25 mm、長さが 300 mm の Inconel 625 製オートクレーブ 1 を耐圧性容器として使用した。耐圧性容器の内部には、耐圧性容器の内表面積の約 98 % に図示するように Pt ライニングがなされており、Pt ライニング厚みは約 1 mm であった。

オートクレーブ 1 にクレーブ蓋 3 をした状態で、オートクレーブ 1 にアンモニアを充填することができる空隙（オートクレーブ内容積）が 110 cm^3 存在した。

オートクレーブ蓋 3 を閉じて、オートクレーブ 1 内を真空脱気して窒素ガスパージを複数回行った後、 NH_3 をオートクレーブ 1 内に充填する。このとき、 NH_3 をオートクレーブ 1 の内容積の 52 % に相当する液体として充填（-33 の NH_3 密度で換算）した。

【 0 0 5 2 】

続いてオートクレーブ 1 を上下に 2 分割されたヒーター 11, 12 で構成された電気炉内に収納した。熱電対 16 で測定したオートクレーブ 1 外表面の結晶育成域 7 の温度が 470°C 、熱電対 17 で測定した原料域の温度が 600°C （温度差 130°C ；平均温度 535°C ）になるように 8 時間かけて昇温し、設定温度に達した後、その温度にて 14 日間保持した。オートクレーブ 1 内の初期圧力 170 MPa であり、14 日後の圧力は、 172 MPa であり、圧力変動 ΔP が小さいことを確認した。また、室温まで冷却したときの、オートクレーブ 1 内からはわずかなガス成分（ N_2 、 H_2 ）が検出された。

【 0 0 5 3 】

< 実施例 2 >

表 1 に記載されるように、ライニングに Ag ライニングを使用し、 NH_3 の充填率を 53 % とする以外は実施例 1 と同様の条件で圧力変動確認実験を行う。表 1 に示す育成域温度、原料域温度に達した後、オートクレーブ 1 内の初期圧力は 182 Pa 、14 日後の圧力は 183 Pa であり、圧力変動が小さいことが確認できる。

【 0 0 5 4 】

< 結晶成長実験 >

< 実施例 3 >

図 1 に示す結晶製造装置を用いてアモノサル法にて GaN 結晶の製造を行う。ここでは、内寸が直径 30 mm、長さが 450 mm の RENE 41 製オートクレーブ 1 を耐圧性容器として使用する。耐圧性容器の内部には、Pt ライニングがされている。Pt ライニングは、耐圧性容器の内表面積の約 90 % 程度されており、Pt ライニング厚みは約 0.5 mm である。反応容器は、外寸が直径 26 mm、長さが 300 mm、厚みが 0.6 mm の筒状の Pt からなる内筒 2 を使用する。

内筒 2 をオートクレーブ 1 内に挿入してオートクレーブ蓋 3 をした状態で、オートクレーブ 1 と内筒 2 との間には第 2 溶媒を充填することができる空隙（オートクレーブ内容積 - 内筒容積）が約 130 cm^3 存在している。

【 0 0 5 5 】

十分に乾燥した窒素雰囲気グローブボックス内にて多結晶 GaN 粒子を内筒 2 の下部領域（原料域）8 内に原料 5 として設置する。さらに下部の原料域 8 と上部の結晶育成域 7 の間に白金製のバッフル板 6（開口率 20 %）を設置する。種結晶 4 として HVP E 法により成長した六方晶系 GaN 単結晶（ $10\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$ ）4 枚と HVP E 法によって自発核生成した粒子状結晶（約 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ ）2 個を用いる。これら種結晶 4 を直径 0.2 mm の白金ワイヤーにより白金製種子結晶支持棒に吊るし、内筒上

部の結晶育成域 7 に設置する。真空ポンプを用いて内筒 2 内を真空脱気して、内筒 2 内を窒素ガスにて 5 回パージした後、鉍化剤として HCl ガスをアンモニアに対する濃度が 5 mol % になるように液体窒素温度にて充填する。次に NH₃ を内筒 2 の有効容積の約 58 % に相当する液体として充填 (- 33 °C の NH₃ 密度で換算) した後、内筒 2 を密封する。

内筒 2 をオートクレーブ 1 内に挿入してオートクレーブ蓋 3 を閉じる。オートクレーブ 1 内を真空脱気して窒素ガスパージを複数回行った後、第 2 溶媒として NH₃ をオートクレーブ 1 内に充填する。このとき、NH₃ をオートクレーブ 1 と内筒 2 の空隙の約 60 % に相当する液体として充填 (- 33 °C の NH₃ 密度で換算) する。

【 0056 】

続いてオートクレーブ 1 を上下に 2 分割されたヒーター 11, 12 で構成された電気炉内に収納した。熱電対 16 で測定したオートクレーブ 1 外表面の結晶育成域 7 の温度が 620 °C、熱電対 17 で測定した原料域の温度が 640 °C (温度差 20 °C : 平均温度 630 °C) になるように 9 時間かけて昇温し、設定温度に達した後、その温度にて 14 日間保持した。オートクレーブ 1 内の圧力は初期圧力が 250 MPa、14 日後の圧力は 251 MPa である。

その後、オートクレーブ 1 の外面の温度が室温に戻るまで 10 時間かけて自然冷却し、オートクレーブ 1 に付属したバルブ 9 を開放し、オートクレーブ 1 内の NH₃ を取り除く。その後、オートクレーブ 1 を計量し NH₃ の排出を確認した後、オートクレーブ蓋 3 を開け、内筒 2 を取り出す。内筒 2 上部に付属したチューブ (図示せず) に穴を開け内筒 2 内部から NH₃ を取り除く。

【 0057 】

運転終了後の内筒の体積変動は 1 % 未満である。また、室温まで冷却したときの、オートクレーブ 1 内の残圧が約 1 MPa であった。オートクレーブ 1 内からはわずかなガス成分 (N₂、H₂) が検出されるが、NH₃ 分解量は 5 % 未満である。

結晶を確認すると、5 × 10 mm 角の種結晶全面に均一に窒化ガリウム結晶が析出する。種結晶上に成長した窒化ガリウム結晶を X 線回折測定した結果、結晶系は六方晶系であり、立方晶 GaN は含まれていないことが確認される。

【 0058 】

< 実施例 4 >

以下に示す以外は、表 1 に記載される条件で、実施例 3 と同様に結晶製造を行う。

耐圧性容器 1 のライニングに Ag ライニングを使用し、反応容器の材質を Ag とし、外寸が直径 25 mm、長さが 280 mm、厚みが 0.6 mm の筒状の Ag からなる内筒 2 を使用する。内筒 2 をオートクレーブ 1 内に挿入してオートクレーブ蓋 3 をした状態で、オートクレーブ 1 と内筒 2 との間には第 2 溶媒を充填することができる空隙 (オートクレーブ内容積 - 内筒容積) が約 180 cm³ 存在する。鉍化剤は、実施例 3 のように HCl と NH₃ の反応ではなく、GaF₃ を反応容器の原料域に投入し、1 mol % となるように NH₃ を反応容器に充填する。

【 0059 】

GaF₃ の鉍化剤を使用する場合は、GaN のアンモニアに対する溶解度が温度に対して負の係数となるため、結晶育成時には、結晶育成する温度より低い温度で原料を溶解し、原料を溶解する温度より高い温度で結晶を育成する。そのため、実施例 4 では、図 5 に示すように、原料を内筒 2 の上部 (実施例 3 では種結晶を設置する領域) に原料を、内筒 2 の下部 (実施例 3 では、原料を設置する領域) に種結晶を設置する。

育成域温度 (オートクレーブ下部) を 630 °C、原料域温度 (オートクレーブ上部) を 615 °C となるように昇温した後の初期圧力が 230 MPa、14 日後の圧力が 232 MPa である。

【 0060 】

運転終了後の内筒の体積変動は 1 % 未満である。冷却後、オートクレーブ 1 内の残圧が約 1 MPa である。オートクレーブ 1 内からアンモニアが分解したことによるガス成分は

10

20

30

40

50

わずかに検出されるが、アンモニアの分解量は5%以下である。

結晶を確認すると、 5×10 mm角の種結晶全面に均一に窒化ガリウム結晶が析出する。種結晶上に成長した窒化ガリウム結晶をX線回折測定した結果、結晶系は六方晶系であり、立方晶GaNは含まれていないことが確認される。

【0061】

< 圧力変動確認実験 >

< 比較例 1 >

図3に示す結晶製造装置を用いて圧力変動確認実験を行った。表2に記載されるように、オートクレーブ1にライニングがされていないこと以外は実施例1と同様に実験を行った。所定の温度に昇温後、初期圧力は200 MPa、7日後の圧力は206 MPaであり、6 MPaの圧力上昇があった。室温まで冷却したときのオートクレーブ1内の残圧は約14 MPaであった。冷却後にオートクレーブ1からは、ガス成分(N_2 、 H_2)が検出され、前記残圧はアンモニアが分解したことによる水素、窒素の発生を示している。

10

【0062】

< 比較例 2 >

以下に示す以外は、表2に記載される条件で、比較例1と同様に圧力変動確認実験を行う。内寸が直径70 mm、長さが1050 mmのRENE 41製オートクレーブ1を耐圧性容器として使用し、 NH_3 充填率を55%、育成域温度を580、原料域温度を600とする。昇温後の初期圧力が210 MPa、7日後の圧力が215 MPaで、5 MPaの圧力上昇がある。室温まで冷却したときのオートクレーブ1内の残圧は12 MPaであった。冷却後にオートクレーブ1からは、大量のガス成分(N_2 、 H_2)が検出される。

20

【0063】

< 結晶成長実験 >

< 比較例 3 >

以下に示す以外は、表2に記載される条件で、実施例3と同様に結晶製造を行った。反応容器は、

外寸が直径25 mm、長さが280 mm、厚みが0.6 mmの筒状のPt90% - Ir10%からなる内筒2を使用した。 NH_3 の充填率は、内筒2の内側が57%、外側が59%である。鉍化剤としてHClガスをアンモニアに対する濃度が3 mol%になるようにし、育成域温度を570、原料域温度を620とした。昇温後の初期圧力が237 MPa、7日後の圧力が242 MPaで、5 MPaの圧力上昇があった。室温まで冷却したときのオートクレーブ1内の残圧は約12 MPaであった。冷却後にオートクレーブ1からは、ガス成分(N_2 、 H_2)が検出された。また、内筒2は約10%収縮し、反応容器内壁が結晶に接触し結晶にクラックが発生するなどの問題があった。

30

【0064】

< 反応容器を使用した圧力変動確認実験 >

< 比較例 4 >

種結晶、原料、鉍化剤を使用せず、 NH_3 の充填率を反応容器の内側を57%、外側を59%、育成域温度を570、原料域温度を630とする以外は、表2に記載したように、実施例4と同様の条件で、反応容器を使用した圧力変動確認実験を行った。

40

昇温後の初期圧力が245 MPa、7日後の圧力が253 MPaで、8 MPaの圧力上昇があった。室温まで冷却したときのオートクレーブ1内の残圧は約16 MPaであった。冷却後にオートクレーブ1からは、ガス成分(N_2 、 H_2)が検出され、内筒2は約22%の収縮した。

【0065】

【 表 1 】

	耐圧性容器			反応容器		NH ₃ 充填率		鉬化剤		温度条件		圧力変化		
	材質	サイズ	ライニング	材料	サイズ	反応容器内	反応容器外	種類	対NH ₃ (mol%)	育成域 温度(°C)	原料域 温度(°C)	初期圧力 (MPa)	14日後 圧力(MPa)	ΔP (MPa)
実施例1	Inconel 625	ID25×300L	Ptライニング	なし	－	なし	52%	なし	－	470°C	600°C	170	172	2
実施例2	Inconel 625	ID25×300L	Agライニング	なし	－	なし	53%	なし	－	470°C	600°C	182	183	1
実施例3	Rene 41	ID30×450L	Ptライニング	Pt	OD26×300	58%	60%	Cl	5mol%	620°C	640°C	250	251	1
実施例4	Rene 41	ID30×450L	Agライニング	Ag	OD25×280	58%	60%	F	1mol%	630°C	615°C	230	232	2

(注) 実施例4のみ、育成域温度はオートクレーブ下部、原料域温度はオートクレーブ上部の温度である。

【表 2】

	耐圧性容器		反応容器		NH ₃ 充填率		触化剤		温度条件		圧力変化			
	材質	サイズ	ライニング	材料	サイズ	反応容器内	反応容器外	種類	対NH ₃ (mol%)	育成域 温度(°C)	原料域 温度(°C)	初期圧力 (MPa)	7日後 圧力(MPa)	ΔP (MPa)
比較例1	Inconel 625	ID25×300L	なし	なし	-	なし	52%	なし	-	470°C	600°C	200	206	6
比較例2	Rene 41	ID70×1050L	なし	なし	-	なし	55%	なし	-	580°C	620°C	210	215	5
比較例3	Rene 41	ID30×450L	なし	Pt10%Ir	OD26×300	57%	59%	Cl	3mol%	570°C	620°C	237	242	5
比較例4	Rene 41	ID30×450L	なし	Ag	OD25×280	57%	59%	なし	-	570°C	630°C	245	253	8

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

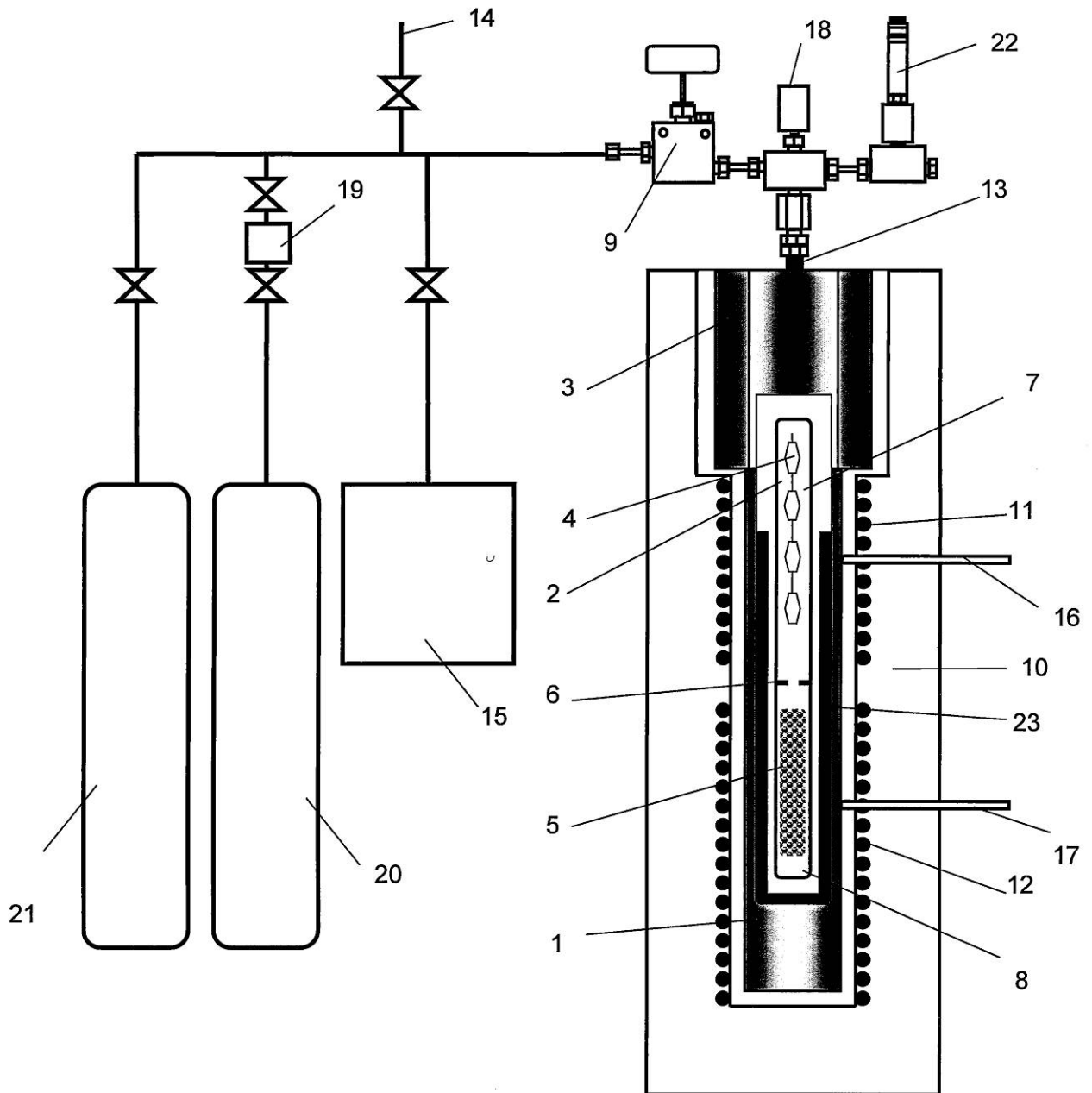
本発明は、III族窒化物の塊状単結晶、とりわけGaNの塊状単結晶の育成に有用である。本発明の製造方法によれば容易に反応容器内外の圧力バランスを保つことができ、品質の高い窒化物結晶を得ることができる。さらに反応容器を複数回用いることが可能であり、時間とコストの両面において大幅な改善が期待できる。よって、本発明は産業上の利用可能性が極めて高い。

【 符号の説明 】

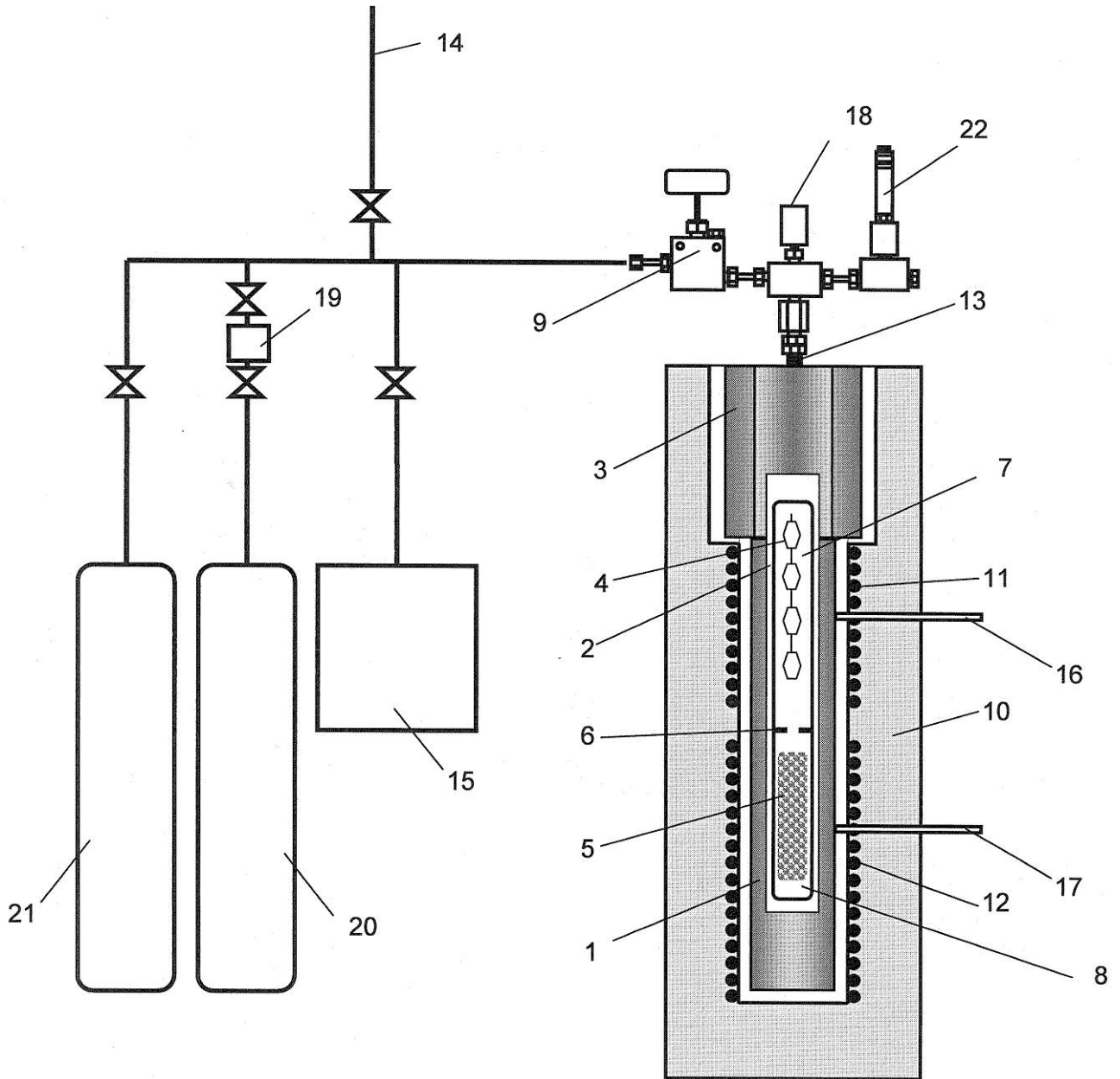
【 0 0 6 8 】

1	耐圧性容器（オートクレーブ）	
2	反応容器（内筒）	10
3	オートクレーブ蓋	
4	種結晶	
5	原料	
6	バッフル板	
7	結晶育成域	
8	原料域	
9	バルブ	
10	保温材	
11	結晶育成域ヒーター	
12	原料域ヒーター	20
13	導管	
14	排気管	
15	真空ポンプ	
16	熱電対1	
17	熱電対2	
18	破裂板	
19	マスフローメーター	
20	アンモニアポンプ	
21	窒素ポンプ	
22	圧力センサー	30
23	ライニング	

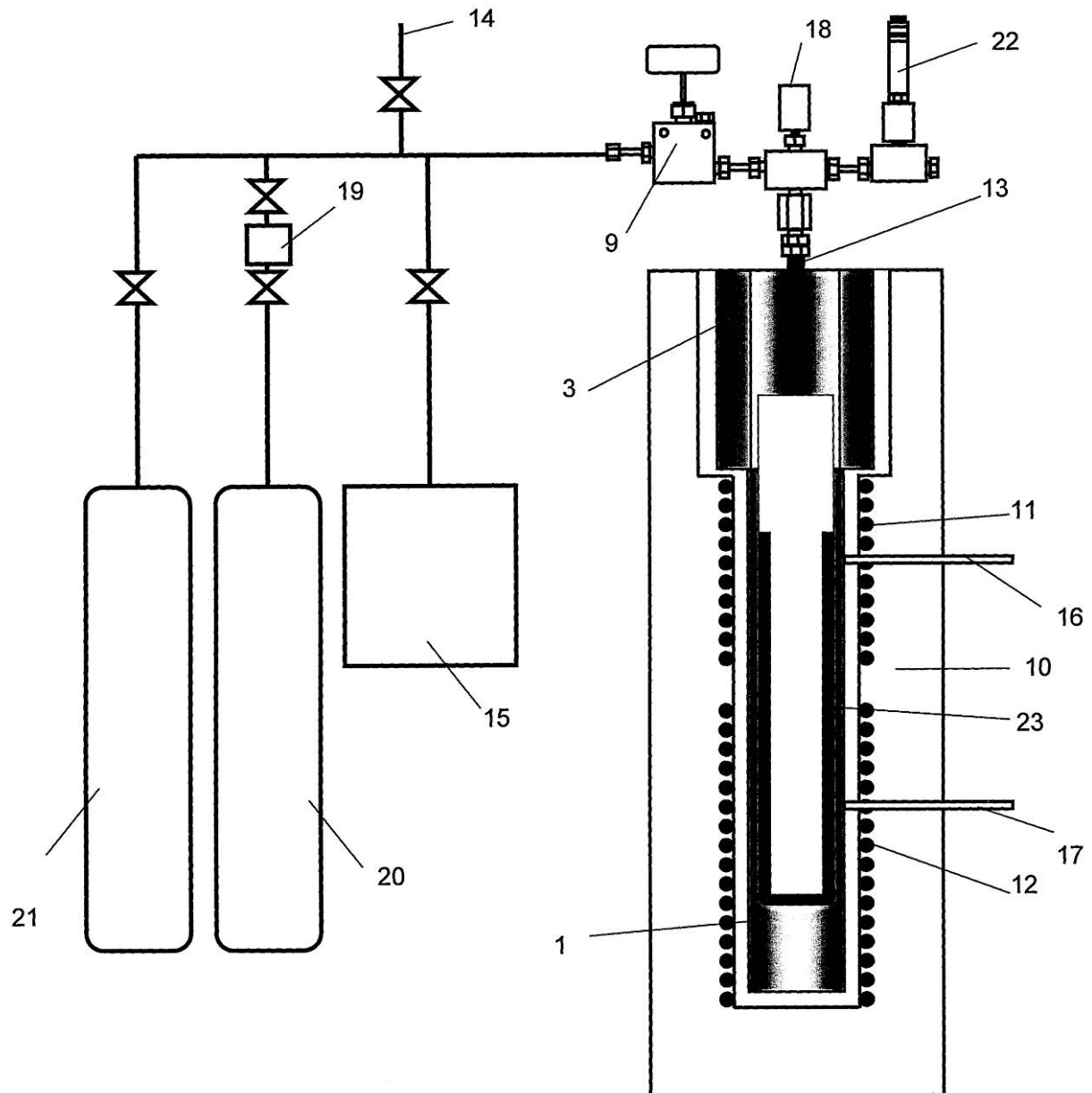
【図 1】



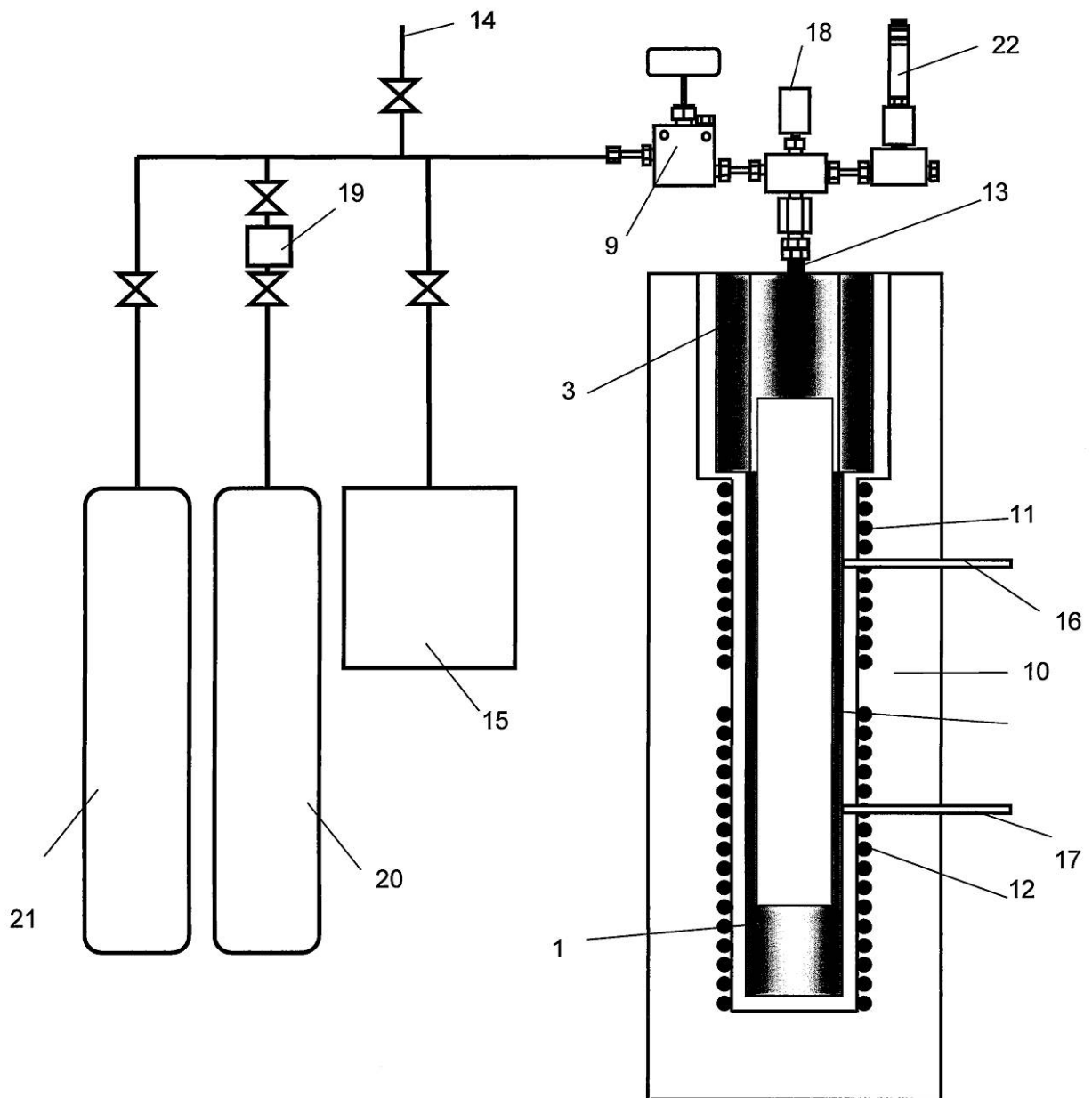
【図 2】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】

