



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0036013
 (43) 공개일자 2016년04월01일

- (51) 국제특허분류(Int. C1.)
C30B 7/10 (2006.01) *C30B 29/40* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C30B 7/105 (2013.01)
C30B 29/406 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-7036340
 (22) 출원일자(국제) 2014년03월24일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2015년12월22일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/055876
 (87) 국제공개번호 WO 2014/191126
 국제공개일자 2014년12월04일
 (30) 우선권주장
 P.404149 2013년05월30일 폴란드(PL)

- (71) 출원인
암모노 에스에이 더블유 유파드로시 리키다시제네
 폴란드 바르샤바 페엘-00-377 프루사 2 바르샤바
 (72) 발명자
도라드진스키, 로만
 폴란드 바르샤바 페엘-02-793, 4/15 벨그라드카
 바르샤바
자자크, 마르신
 폴란드 가울린 페엘-08-400, 49/37 스타시나 가울
 린
쿠챠르스키, 로버트
 폴란드 바르샤바 페엘-03-571, 111/39 코르자나
 바르샤바
 (74) 대리인
남호현

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 단결정 갈륨-함유 질화물을 수득하는 방법 및 이 방법에 의해 수득된 단결정 갈륨-함유 질화물

(57) 요약

본 발명의 목적은 I족의 원소 (IUPAC, 1989)를 함유하는 광화제를 첨가하여 초입계 암모니아-함유 용매의 환경에서 갈륨-함유 공급원료로부터 단결정 갈륨-함유 질화물을 수득하는 방법이며, 여기서 오토클레이브에서, 두 개의 온도 구역, 즉 공급원료를 함유하는 보다 저온의 용해 구역, 및, 그 아래에, 하나 이상의 시드를 함유하는 보다 고온의 결정화 구역이 생성되고, 공급원료의 용해 공정 및 하나 이상의 시드 상에 갈륨-함유 질화물의 결정화 공정을 수행하는 방법으로서, 공정 환경에 2종 이상의 추가적 구성성분, 즉,

- a) 0.0001 내지 0.2의 범위에 이르는 암모니아에 대한 몰비로 산소 계터,
- b) 0.001 이하의 암모니아에 대한 몰비로 억셉터 도판트를 도입함을 특징으로 하는 방법이다. 본 발명은 또한 이 방법에 의해 수득된, 단결정 갈륨-함유 질화물을 포함한다.

명세서

청구범위

청구항 1

I족의 원소 (IUPAC, 1989)를 함유하는 광화제를 첨가하여 초임계 암모니아-함유 용매의 환경에서 갈륨-함유 공급원료로부터 단결정 갈륨-함유 질화물을 수득하는 방법이며, 여기서 오토클레이브에서, 두 개의 온도 구역, 즉 공급원료를 함유하는 보다 저온의 용해 구역, 및, 그 아래에, 하나 이상의 시드를 함유하는 보다 고온의 결정화 구역이 생성되고, 공급원료의 용해 공정 및 하나 이상의 시드 상에 갈륨-함유 질화물의 결정화 공정을 수행하는 방법으로서, 공정 환경에 2종 이상의 추가적 구성성분, 즉,

- a) 0.0001 내지 0.2의 범위에 이르는 암모니아에 대한 몰비로 산소 계터;
- b) 0.001 이하의 암모니아에 대한 몰비로 억셉터 도판트

를 도입함을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 산소 계터를 0.0005 내지 0.05의 범위에 이르는 암모니아에 대한 몰비로 도입함을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 산소 계터가 칼슘 또는 희토류 원소, 바람직하게는 가돌리늄 또는 이트륨, 또는 그의 조합물로 구성됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 억셉터 도판트가 마그네슘, 아연, 카드뮴 또는 베릴륨, 또는 그의 조합물로 구성됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 산소 계터 및 억셉터 도판트를 원소 형태로, 즉 금속의 형태로, 또는 화합물의 형태로 (바람직하게는 아지트, 아미드, 이미드, 아미도이미드 및 수화물을 포함하는 군으로부터) 도입하고, 여기서 이들 구성성분을 별개로 또는 조합하여 도입하고, 이들을 조합물로 도입하는 경우에 원소 또는 화합물, 금속간 화합물 및 합금의 혼합물을 사용함을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 산소 계터 및/또는 억셉터 도판트를 광화제와 함께 공정 환경에 도입함을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 광화제가 나트륨 또는 칼륨을 0.005 내지 0.5의 범위에 이르는 암모니아에 대한 몰비로 함유함을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 화학량론적 갈륨 질화물, GaN을 수득함을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 600 cm^3 초과, 보다 바람직하게는 9000 cm^3 초과의 내부 부피를 갖는 오토클레이브에서 수행함을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

$1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 이하, 바람직하게는 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이하, 가장 바람직하게는 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이하의 농도로 산소를 함유함을 특징으로 하는, 0.1 ppm 이상의 양으로 1종 이상의 I족 원소 (IUPAC, 1989)를 함유하는, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 방법에 의해 수득되는 단결정 갈륨-함유 질화물.

청구항 11

제10항에 있어서, n-유형 전도성 물질임을 특징으로 하는 질화물.

청구항 12

제11항에 있어서, 총 농도 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이하, 보다 바람직하게는 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이하, 가장 바람직하게는 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이하로, 마그네슘, 아연, 카드뮴 또는 베릴륨으로부터 선택된 억셉터를 함유하며, 여기서 억셉터의 총 농도에 대한 산소농도의 비는 1.2 이상임을 특징으로 하는 질화물.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이하, 보다 바람직하게는 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이하, 가장 바람직하게는 $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이하의 캐리어 (자유 전자)의 농도를 나타냄을 특징으로 하는 질화물.

청구항 14

제10항에 있어서, p-유형 전도성 물질을 특징으로 하는 질화물.

청구항 15

제14항에 있어서, 총 농도 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 이하, 보다 바람직하게는 $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이하, 가장 바람직하게는 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이하로, 마그네슘, 아연, 카드뮴 또는 베릴륨으로부터 선택된 억셉터를 함유하며, 여기서 억셉터의 총 농도에 대한 산소농도의 비는 0.5 이하임을 특징으로 하는 질화물.

청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서, $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 미만의 캐리어 (자유 정공)의 농도를 나타냄을 특징으로 하는 질화물.

청구항 17

제10항에 있어서, 고도의 저항성 (반-절연형) 물질임을 특징으로 하는 질화물.

청구항 18

제17항에 있어서, 총 농도 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 이하, 보다 바람직하게는 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이하, 가장 바람직하게는 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이하로, 마그네슘, 아연, 카드뮴 또는 베릴륨으로부터 선택된 억셉터를 함유하며, 여기서 억셉터의 총 농도에 대한 산소 농도의 비는 0.5 내지 1.2의 범위에 이름을 특징으로 하는 질화물.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, $1 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ 초과, 보다 바람직하게는 $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ 초과, 가장 바람직하게는 $1 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$ 초과의 저항률을 가짐을 특징으로 하는 질화물.

청구항 20

제10항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 화학량론적 갈륨 질화물 GaN임을 특징으로 하는 질화물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명의 목적은 I족의 원소 (IUPAC, 1989)를 함유하는 광화제를 첨가하여 초임계 암모니아-함유 용매의 환경에서 단결정 갈륨-함유 질화물을 수득하는 방법이며, 여기서 오토클레이브에서, 두 개의 온도 구역, 즉 공급원료를 함유하는 보다 저온의 용해 구역, 및, 그 아래에, 하나 이상의 시드(seed)를 함유하는 보다 고온의 결정화 구역이 생성되고, 공급원료의 용해 공정 및 하나 이상의 시드 상에 갈륨-함유 질화물의 결정화 공정을 수행한다. 본 발명은 또한 이 방법에 의해 수득된 단결정 갈륨-함유 질화물을 포함한다.

배경 기술

[0002]

국제 특허 출원 번호 WO 02/101120 A2로부터, 광화제를 함유하는 초임계 암모니아 용액에서 재결정화에 의해, 별크 단결정 갈륨-함유 질화물, 특히 갈륨 질화물, GaN을 수득하는 방법이 공지되어 있다. 문서 WO 02/101120 A2는 이 공정에서 사용된 반응기 (고압 오토클레이브)의 구조뿐만 아니라, 적절한 공급원료, 시드, 광화제 및 공정의 온도-압력 과정도 포괄적으로 및 철저히 기재한다. WO 02/101120 A2에 개시된 주요 정보는 갈륨 질화물이, 이들 조건 하에, 용해도(solubility)의 음의(negative) 온도 계수를 갖는다는 점이다. 이는 그의 용해도가 온도가 증가함에 따라 감소함을 의미한다. 그 결과, 오토클레이브에서, 공급원료는 시드 상에 배치되고, 재결정화 단계에서, 시드 구역에서, 공급원료가 위치되는 상기 구역에서의 온도보다 더 높은 온도가 유지된다. 이러한 방식으로 수행된 공정의 결과는 공급원료의 용해 및 시드 상에서 단결정 GaN의 성장이다. WO 02/101120 A2는 광화제용 첨가제로서 또는 광화제 자체로서, II족의 금속 (IUPAC, 1989), 즉 알칼리 토금속, 특히 칼슘의 사용을 언급하고 있지 않다. Mg 및 Zn은 가능한 도핑 원소로서 명시되어 있다. 수득된 질화물 단결정의 전기적 특성은 기재되어 있지 않다.

[0003]

폴란드 특허 출원 번호 P-357706은 알칼리 금속에 대해 1:500 내지 1:5의 몰비로 사용되는, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 (예를 들어 칼슘 및 마그네슘이 언급된다)의 형태로 복합 광화제(complex mineraliser)를 개시한다. 이 출원은 물질의 도핑 가능성은 언급하지만, 특정의 도판트(dopant)의 양을 구체화하지는 않는다. 수득된 질화물 단결정의 전기적 특성은 기재되어 있지 않다.

[0004]

다음으로, 폴란드 특허 출원 번호 P-357700은 알칼리 금속 및 억셉터(acceptor) 도판트 (예를 들어 마그네슘, 아연 및 카드뮴이 언급된다)의 형태로 복합 광화제를 개시한다. 알칼리 금속 또는 암모니아에 대해 억셉터 도판트의 양은 일반적으로 동시에 구체화되어 있지 않다. 한 실시양태에서, 주된 광화제, 즉 칼륨에 대한 몰비로 사용되는, 마그네슘의 형태의 혼합물이 개시되어 있다. 상기 출원은 광화제로서 알칼리 금속과 조합하여 칼슘의 사용을 명백히 언급하지 않는다. 수득된 질화물 단결정의 전기적 특성은 기재되어 있지 않다.

[0005]

국제 특허 출원 번호 WO 2004/053206 A1에서는, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속, 바람직하게는 칼슘 또는 마그네슘의 형태로, 또는 알칼리 금속 및 억셉터 도판트, 예컨대 마그네슘, 아연 또는 카드뮴의 형태로, 복합 광화제의 사용 가능성이 다시 기재되어 있다. 그러나, 알칼리 금속, 칼슘 및 억셉터 도판트의 동시 사용은 개시되어 있지 않다. 수득된 질화물 단결정의 전기적 특성은 기재되어 있지 않다.

[0006]

국제 출원 번호 WO 2005/122232 A1은 금속 갈륨인 공급원료에 대한 혼합물로서 0.05 g의 Zn 또는 0.02 g의 Mg의 사용을 개시한다. 이는, 공정 조건 하에, 240 g이 사용된, 즉, 대략 14 mol인 암모니아에 대한 Mg 또는 Zn의 몰비가 약 10^{-5} 임을 의미한다. 그로 인해 - WO 2005/122232 A1에 따라서 - 약 $10^6 \Omega \text{ cm}$ 의 저항률(resistivity)을 갖는 보상형(compensated) (반-절연형(semi-insulating)) 물질을 수득한다. 상기 출원은 광화제에 대해 혼합물로서 칼슘 (또는 임의의 다른 산소 게터(getter))의 사용을 개시하고 있지 않다. 수득된 결정에서의 산소 함량의 문제는 해결되지 않는다.

[0007]

마지막으로, 유럽 출원 번호 EP 2267197 A1은, 갈륨 질화물의 전기적 특성을 제어하기 위해, 특히 보상형 (반-절연성) 물질을 수득하기 위해, 알칼리 금속의 형태로, 광화제, 및 그와 동시에 - 억셉터 도판트, 구체적으로, 암모니아에 대해 적어도 0.0001, 가장 바람직하게는 적어도 0.001의 몰비로, 마그네슘, 아연 또는 마그네슘의 형태로 광화제의 사용을 필요로 한다. 아연 또는 마그네슘을 사용하는 경우, p-유형 물질은 공정 직후에 수득된다. 단지 추가적 열 처리 (어닐링) 후에, 이는 반-절연형 물질이 된다. 망간을 사용하는 경우에 반-절연형 물질은 공정 직후에 수득될 수 있다. 상기 출원은 광화제에 대해 혼합물로서 칼슘 (또는 임의의 다른 산소 게터)의 사용을 개시하고 있지 않다. 수득된 결정에서의 산소 함량의 문제는 해결되지 않는다.

발명의 내용

[0008] 이제까지, 암모니아에 대해 1:200 내지 1:2의 몰비로, 알칼리 금속 (I족의 금속, IUPAC, 1989)의 형태의 광화제와 동시에, 갈륨-함유 질화물을 수득하는 이러한 방법에서, 즉 상기 언급된 특허 출원들의 개시내용에 따라서, 공정 환경에 2종 이상의 추가적 구성성분, 즉,

[0009] a) 0.0001 내지 0.2의 범위에 이르는 암모니아에 대한 총 몰비로, 칼슘 또는 희토류 원소 또는 그의 조합물의 형태로 산소 게터 및

[0010] b) 0.001 이하의 암모니아에 대한 총 몰비로, 마그네슘, 아연, 카드뮴, 또는 베릴륨, 또는 그의 조합물의 형태로 억셉터 도판트

[0011] 를 도입하는 것은 개시되거나 제안된 바 없다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 상기 언급된 게터 및 억셉터 도판트의 사용 없이 이제까지 수득된, GaN 단결정은, $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 의 수준에서의 산소의 농도 (성장 환경으로 비의도적으로 도입됨)를 특징으로 한다 (F. Tuomisto, J.-M. Maki, M. Zajac, Vacancy defects in bulk ammonothermal GaN crystals, J. Crystal Growth, 312, 2620 (2010)). 결정학적 격자에 존재하는 산소는 도너(donor)의 역할을 하며, 이는 대략 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 또는 약간 낮은 유사한 농도의 자유 (free electron) 전자를 제공하며 (Tuomisto et al.), 이로써 고려된 물질을 n-유형 전도도(conductivity) 유형을 갖는, 고도의 전도성으로 만든다. 다음으로, 억셉터 도판트 단독의 도입은 산소의 농도를 변화시키지 않지만, p-유형에 대한 전도도의 유형이 변화될 수 있게 하며, 적절한 가열 처리 후에, 대략 $10^{11} \Omega \text{ cm}$ 의 저항률을 갖는 반-절연형 물질을 수득할 수 있다 (특허 출원 EP 2267197 A1). 동시에, Mg 억셉터가 약 $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 이하의 수준으로 거기에 존재한다 (출원 EP 2267197 A1에서의 도 2). p-유형 전도도를 갖는 물질의 경우, Mg의 농도를 조작함으로써, 저항률 및 자유 정공(free hole)의 농도를 제어할 수 있다: Mg:NH₃의 몰비 = 0.0001의 경우: 정공의 농도 약 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 저항률 $9 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$; Mg:NH₃의 몰비 = 0.00025의 경우: $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 및 $8 \Omega \text{ cm}$, 각각; Mg:NH₃ = 0.001의 비의 경우: $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 및 $1.7 \Omega \text{ cm}$, 각각 (출원 EP 2267197 A1에서의 실시예 1 - 4).

[0013] 놀랍게도, 칼슘 또는 희토류 원소 (또는 그의 조합물) 및 억셉터 도판트 (또는 억셉터 도판트)의 동시 사용은 두 현상의 유리한 조합을 제공한다. 한편으로는, 이는 수득된 결정으로부터 산소를 효과적으로 제거할 수 있게 하며, 즉, 칼슘의 양을 조절함으로써, 결정 중의 산소 농도를 약 10^{19} cm^{-3} 내지 약 10^{18} cm^{-3} 의 범위로 계속 변화시킬 수 있다. 다음으로, 희토류 원소의 경우에 - 반응 환경 중 그의 함량의 넓은 범위로 - 약 10^{18} cm^{-3} 이하의 저 산소 농도를 갖는 단결정이 수득된다. 다른 한편으로는, 수득된 단결정에 매우 효과적으로 혼입된 억셉터 도판트는, 비의도적 도너 (산소)를 보상하고, 이로써 결정의 전기적 특성을 제어할 수 있게 한다. 산소 거터 및 억셉터 도판트를 공정 환경에 동시에 도입하고 그의 조성 (상대 비율) 및 그의 유형을 조작함으로써, EP 2267197 A1에서 주어진 것들보다 더 고순도의, 즉 더 저 농도의 산소 및 억셉터의 목적하는 전기적 파라미터 (p-유형, n-유형, 반-절연성 물질 (보상형))의 GaN 단결정을 수득할 수 있는 것으로 보인다. 특히, 인용된 특허 출원에서와 같이 유사한 전기적 특성을 갖는 GaN 단결정을 수득하기 위해, 억셉터 도판트는 EP 2267197 A1에서보다 낮은 한 또는 두 자리의 (암모니아에 대한) 몰비로 사용된다. 특정한 경우에, $10^6 \Omega \text{ cm}$ 초과의 매우 높은 전기 저항률을 갖는, 억셉터로 이상적으로 보상된 물질이 수득된다.

[0014] 본 발명에 따라, 개개 상기 언급된 구성성분을, 원소 (금속) 형태로뿐만 아니라, 예컨대 예를 들어 아지드, 아미드, 이미드, 아미도이미드, 수화물 등의 다양한 화합물의 형태로도, 공정 환경으로 도입할 수 있다.

[0015] 이를 구성성분을 환경에 별개로 또는 조합하여 도입할 수 있고, 여기서 후자의 경우에 원소 또는 화합물뿐만 아니라, 금속간 화합물 및 합금의 혼합물도 사용할 수 있다. 바람직하게는, 그러나 반드시는 아니지만, 구성성분을 광화제와 함께 공정 환경에 도입하거나, 환언하면 알칼리 금속 이외에도 상기 언급된 산소 게터 및 억셉터 도판트를 또한 함유하는 복합 광화제를 사용한다.

[0016] 따라서, 본 발명의 목적은 산소 게터의 사용 및 비의도적 도너 (주로 산소)의 억셉터로의 동시 보상의 결과로서 감소된 산소 함량 및 목적하는 전기적 특성을 갖는 단결정 갈륨-함유 질화물을 수득하는 방법을 제시한다.

- [0017] 본 발명의 또 다른 목적은 이러한 질화물을 제공하는 것이다.
- [0018] 본 발명에 따라, I족의 원소 (IUPAC, 1989)를 함유하는 광화제를 첨가하여 초임계 암모니아-함유 용매의 환경에서 갈륨-함유 공급원료로부터 단결정 갈륨-함유 질화물을 수득하는 방법이며, 여기서 오토클레이브에서, 두 개의 온도 구역, 즉 공급원료를 함유하는 보다 저온의 용해 구역, 및, 그 아래에, 하나 이상의 시드를 함유하는 보다 고온의 결정화 구역이 생성되고, 공급원료의 용해 공정 및 하나 이상의 시드 상에 갈륨-함유 질화물의 결정화 공정을 수행하는 방법은, 공정 환경에 2종 이상의 추가적 구성성분, 즉,
- a) 0.0001 내지 0.2의 범위에 이르는 암모니아에 대한 몰비로 산소 계터,
 - b) 0.001 이하의 암모니아에 대한 몰비로 억셉터 도판트를 도입함을 특징으로 한다.
- [0021] 바람직하게는, 산소 계터는 0.0005 내지 0.05의 범위에 이르는 암모니아에 대한 몰비로 도입한다.
- [0022] 바람직하게는, 산소 계터는 칼슘 또는 희토류 원소, 바람직하게는 가돌리늄 또는 이트륨, 또는 그의 조합물 (혼합물)로 구성된다.
- [0023] 바람직하게는, 억셉터 도판트는 마그네슘, 아연, 카드뮴 또는 베릴륨, 또는 그의 조합물 (혼합물)로 구성된다.
- [0024] 바람직하게는, 산소 계터 및 억셉터 도판트를 원소 형태로, 즉 금속의 형태로, 또는 화합물의 형태로 (바람직하게는 아지도, 아미드, 이미드, 아미도이미드 및 수화물을 포함하는 군으로부터) 도입하고, 여기서 이들 구성성분을 별개로 또는 조합하여 도입하고, 후자의 경우에 원소 또는 화합물, 금속간 화합물 또는 합금의 혼합물을 사용한다.
- [0025] 바람직하게는, 광화제는 나트륨 또는 칼륨을 0.005 내지 0.5의 범위에 이르는 암모니아에 대한 몰비로 함유한다.
- [0026] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 화학량론적 갈륨 질화물, GaN을 수득한다.
- [0027] 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법은 600 cm^3 초과, 보다 바람직하게는 9000 cm^3 초과의 부피를 갖는 오토클레이브에서 수행한다.
- [0028] 본 발명은 또한 0.1 ppm 이상의 양으로 1종 이상의 I족 원소 (IUPAC, 1989)를 함유하는, 상기 방법에 의해 수득된 단결정 갈륨-함유 질화물을 포함하며, 이는 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 이하, 바람직하게는 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이하, 가장 바람직하게는 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이하의 농도로 산소를 포함함을 특징으로 한다.
- [0029] 제1의 바람직한 실시양태에서, 발명의 질화물은 n-유형 전도성 물질이다.
- [0030] 이 경우에, 이는 총 농도 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이하, 보다 바람직하게는 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이하, 가장 바람직하게는 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이하로, 마그네슘, 아연, 카드뮴 또는 베릴륨으로부터 선택된 억셉터를 함유하며, 여기서 억셉터의 총 농도에 대한 산소농도의 비는 1.2 이상이다.
- [0031] 바람직하게는, n-유형 물질 물질로서, 본 발명의 질화물은 $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이하, 보다 바람직하게는 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이하, 가장 바람직하게는 $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이하의 캐리어 (자유 전자)의 농도를 나타낸다.
- [0032] 제2의 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 질화물은 p-유형 전도성 물질이다.
- [0033] 이 경우에, 이는 총 농도 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 이하, 보다 바람직하게는 $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이하, 가장 바람직하게는 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이하로, 마그네슘, 아연, 카드뮴 또는 베릴륨으로부터 선택된 억셉터를 함유하며, 억셉터의 총 농도에 대한 산소 농도의 비는 0.5 이하이다.
- [0034] 바람직하게는, p-유형 물질로서, 본 발명의 질화물은 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 미만의 캐리어 (자유 정공)의 농도를 나타낸다.
- [0035] 제3의 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 질화물은 고도의 저항성 (반-절연형) 물질이다.
- [0036] 이 경우에, 이는 총 농도 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 이하, 보다 바람직하게는 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이하, 가장 바람직하게는 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이하로, 마그네슘, 아연, 카드뮴 또는 베릴륨으로부터 선택된 억셉터를 함유하며, 억셉터의 총 농도에 대한 산소 농도의 비는 0.5 이하이다.

10^{18} cm^{-3} 이하로, 마그네슘, 아연, 카드뮴 또는 베릴륨으로부터 선택된 억셉터를 함유하며, 여기서 억셉터의 총 농도에 대한 산소 농도의 비는 0.5 내지 1.2의 범위에 이른다.

[0037] 바람직하게는, 고도의 저항성 (반-절연형) 물질로서, 본 발명의 질화물은 $1 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ 초과, 보다 바람직하게는 $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ 초과, 가장 바람직하게는 $1 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$ 초과의 저항률을 갖는다.

[0038] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 질화물은 화학량론적 갈륨 질화물, GaN이다.

[0039] **갈륨-함유 질화물**은 그 구조에 적어도 하나의 갈륨 원자와 하나의 질소 원자를 갖는 화합물이다. 따라서, 바람직하게는 상당한 양의 갈륨을 도전트 수준보다 높은 수준으로 함유하는 2-구성성분 화합물인 GaN, 3-구성성분 화합물인 AlGaN, InGaN, 및 4-구성성분 화합물인 AlInGaN이다. 이 화합물의 구조에서 갈륨에 대한 다른 원소의 조성은 결정화 기술의 암모니아의 알칼리성 성질에 지장을 주지 않는 정도로 변화시킬 수 있다.

[0040] **갈륨-함유 공급원료**는 갈륨-함유 질화물 또는 그의 전구체이다. 공급원료로서, 금속 갈륨, 플럭스(flux) 방법, HNP 방법, HVPE 방법에 의해 수득된 GaN, 또는 초임계 암모니아-함유 용매에서 반응의 결과로서 금속 갈륨으로부터 수득된 다결정질 GaN가 사용될 수 있다.

[0041] **광화제**는 초임계 암모니아-함유 용매 중에 하나 이상의 유형의 알칼리 금속 이온을 제공하고, 공급 원료 (및 갈륨-함유 질화물)의 용해를 지지하는 물질이다.

[0042] **초임계 암모니아-함유 용매**는 하나 이상의 유형의 알칼리 금속 이온이 함유되며, 상기 이온이 갈륨-함유 질화물의 용해를 지지하는 것인 적어도 암모니아로 이루어진, 초임계 용매이다. 상기 초임계 암모니아-함유 용매는 또한 암모니아의 유도체 및/또는 그의 혼합물, 특히, 히드라진을 함유할 수 있다.

발명의 바람직한 실시양태

[0044] **실시예 1. 도핑된 GaN의 수득 (Ca:NH₃ = 0.0005, Mg:NH₃ = 0.000005, Na:NH₃ = 0.04)**

[0045] 600 cm³의 부피를 갖는 고압 오토클레이브에서, 용해 구역에, 공급 원료로서, 107.8 g (약 1.3 mol)의 다결정질 GaN을 0.22 g의 Ca (5.6 mmol) 및 1.3 mg의 Mg (0.05 mmol)을 첨가하여 배치하였다. 오토클레이브에 4N의 순도를 갖는 금속 나트륨 10.34 g (약 449 mmol)을 또한 도입하였다.

[0046] 시드로서, HVPE 방법에 의해 또는 초임계 암모니아-함유 용액으로부터의 결정화에 의해 수득되며, 단결정의 c축에 수직으로 배향된, 각각 약 25 mm (1 인치)의 직경 및 약 500 μm의 두께를 갖는, 18개의 플레이트의 단결정 갈륨 질화물을 수득하였다. 시드를 오토클레이브의 결정화 구역에 배치하였다.

[0047] 그 다음에, 오토클레이브를 191 g (약 11.2 mol) 양의 암모니아 (5N)로 채우고, 밀폐하고 일련의 퍼니스에 도입하였다.

[0048] 용해 구역을 (약 0.5°C/min의 속도로) 450°C까지 가열하였다. 이 때, 결정화 구역은 가열되지 않았다. 용해 구역에서 미리 결정된 온도 450°C에 도달한 후에, 즉 이 공정의 시작에서 약 15시간 후에, 결정화 구역의 온도는 약 170°C이었다. 이러한 온도 분포를 오토클레이브에서 4일 동안 유지하였다. 이 때, 일부 갈륨은 용액으로 이동되었고 용해되지 않은 갈륨은 다결정질 GaN으로 완전히 전환되었다. 그 다음에, 결정화 구역의 온도를 (약 0.1°C/min의 속도) 550°C까지 상승시켰고, 용해 구역의 온도는 불변인 채로 있었다. 오토클레이브의 내부 압력은 약 410 MPa이었다. 이러한 온도 분포의 결과, 오토클레이브에서는 구역간 대류가 발생하였고, 그 결과 갈륨 질화물이 (상부) 용해 구역에서 (하부) 결정화 구역으로 화학적으로 수송되었고, 여기서 그것이 시드에 증착되었다. 수득된 온도 분포 (즉, 용해 구역에서 450°C 및 결정화 영역에서 550°C)를 이후 56일 동안 (공정이 끝날 때까지) 그대로 유지하였다.

[0049] 공정의 결과로서, 공급원료 (즉, 다결정질 GaN)의 일부는 용해 구역에서 용해되었고 시드 상에 (각각의 시드 상에) 약 1.75 mm (단결정의 c축의 방향으로 측정됨)의 단결정 갈륨 질화물이 성장되었다. 이 공정의 결과로서, $4.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 의 자유 전자의 농도 및 $2 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 의 저항률을 갖는 n-유형 전도성 물질을 수득하였다. 2 차 이온 질량 분석 (SIMS)에 의해 측정된 산소의 농도는 $9.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이고, Mg의 농도는 $9.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

[0050] **실시예 2. 도핑된 GaN의 수득 (Ca:NH₃ = 0.005, Mg:NH₃ = 0.000005, K:NH₃ = 0.08)**

[0051] 9300 cm³의 부피를 갖는 고압 오토클레이브에서, 용해 구역에, 공급 원료로서, 1.3 kg (약 16.3 mol)의 다결정 질 GaN을 37.6 g의 Ca (940 mmol) 및 23 mg의 Mg (0.9 mmol)을 첨가하여 배치하였다. 오토클레이브에 4N의 순도를 갖는 금속 칼륨 588 g (약 15 mol)을 또한 도입하였다.

[0052] 시드로서, HVPE 방법에 의해 또는 초임계 암모니아-합유 용액으로부터의 결정화에 의해 수득되며, 단결정의 c축에 수직으로 배향된, 각각 약 50 mm (2 인치)의 직경 및 약 1500 μm의 두께를 갖는, 60개의 플레이트의 단결정 갈륨 질화물을 수득하였다. 시드를 오토클레이브의 결정화 구역에 배치하였다.

[0053] 그 다음에, 오토클레이브를 3.2 kg (약 188 mol) 양의 암모니아 (5N)로 채우고, 밀폐하고 일련의 퍼니스에 도입하였다.

[0054] 용해 구역을 (약 0.5°C/min의 속도) 550°C까지 가열하였다. 이 때, 결정화 구역은 가열되지 않았다. 용해 구역에서 미리 결정된 온도 450°C에 도달한 후에, 즉 이 공정의 시작에서 약 15시간 후에, 결정화 구역의 온도는 약 170°C이었다. 이러한 온도 분포를 오토클레이브에서 4일 동안 유지하였다. 이 때, 일부 갈륨은 용액으로 운반되었고 용해되지 않은 갈륨은 다결정질 GaN으로 완전히 전환되었다. 그 다음에, 결정화 구역의 온도를 (약 0.1°C/min의 속도) 550°C까지 상승시켰고, 용해 구역의 온도는 불변인 채로 있었다. 오토클레이브의 내부 압력은 약 410 MPa이었다. 이러한 온도 분포의 결과, 오토클레이브에서는 구역간 대류가 발생하였고, 그 결과 갈륨 질화물이 (상부) 용해 구역에서 (하부) 결정화 구역으로 화학적으로 수송되었고, 여기서 그것이 시드에 증착되었다. 수득된 온도 분포 (즉, 용해 구역에서 450°C 및 결정화 영역에서 550°C)를 이후 56일 동안 (공정이 끝날 때까지) 그대로 유지하였다.

[0055] 공정의 결과로서, 약 1.8 mm (단결정의 c축의 방향으로 측정됨)의 두께를 갖는 GaN의 층 (각각의 시드 상에)을 수득하였다. $5 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 의 저항률 및 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 의 자유 전자의 농도를 갖는 n-유형 전도도의 전도성 물질을 수득하였다. 2차 이온 질량 분석 (SIMS)에 의해 측정된 산소의 농도는, $9.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이고, Mg의 농도는 $9.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

실시예 3. 도핑된 GaN의 수득 (Ca:NH₃ = 0.05, Mg:NH₃ = 0.000005, Na:NH₃ = 0.08)

[0056] 고체 기재(substrate)로서, 1.1 kg의 금속 Ga (16.3 mol), 376 g의 Ca (약 9.4 mol), 23 mg의 Mg (0.9 mmol), 345 g의 Na (15 mol)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 2에서와 동일한 절차를 사용하였다.

[0058] 공정의 결과로서, 약 1.6 mm (단결정의 c축의 방향으로 측정됨)의 두께를 갖는 GaN의 층 (각각의 시드 상에)을 수득하였다. $8 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 의 저항률 및 $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 의 전자의 농도를 갖는 전도성 n-유형 물질을 수득하였다. 2차 이온 질량 분석 (SIMS)에 의해 측정된 산소의 농도는 $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (Ca의 증가 농도와 함께 산소 수준의 포화)이고, Mg의 농도는 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

실시예 4. 도핑된 GaN의 수득 (Ca:NH₃ = 0.005, Mg:NH₃ = 0.00002, Na:NH₃ = 0.04)

[0060] 고체 기재로서, 89.8 g의 금속 Ga (1.29 mol), 2.25 g의 Ca (56.2 mmol), 5.4 mg의 Mg (약 0.22 mmol), 10.4 g의 Na (0.45 mol)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 절차를 사용하였다.

[0061] 공정의 결과로서, 약 1.73 mm (단결정의 c축의 방향으로 측정됨)의 두께를 갖는 GaN의 층 (각각의 시드 상에)을 수득하였다. $> 10^6 \Omega \text{ cm}$ 의 저항률을 갖는 고도의 저항성 물질을 수득하였다. 2차 이온 질량 분석 (SIMS)에 의해 측정된 산소의 농도는 $8.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이고, Mg의 농도는 $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

실시예 5. 도핑된 GaN의 수득 (Ca:NH₃ = 0.005, Mg:NH₃ = 0.00005, Na:NH₃ = 0.04)

[0063] 고체 기재로서, 89.8 g의 금속 Ga (1.29 mol), 2.25 g의 Ca (56.2 mmol), 1.3 mg의 Mg (약 0.56 mmol), 10.4 g의 Na (0.45 mol)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 절차를 사용하였다.

[0064] 공정의 결과로서, 약 1.79 mm (단결정의 c축의 방향으로 측정됨)의 두께를 갖는 GaN의 층 (각각의 시드 상에)을 수득하였다. $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 의 캐리어 (자유 정공)의 농도 및 $2 \times 10^1 \Omega \text{ cm}$ 의 저항률을 갖는 p-유형 전도도의 물질을 수득하였다. 2차 이온 질량 분석 (SIMS)에 의해 측정된 산소의 농도는 $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이고, Mg의 농도

는 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

[0065] **실시예 6. 도핑된 GaN의 수득 (Ca:NH₃ = 0.005; Mg:NH₃ = 0.0002, K:NH₃ = 0.12)**

고체 기재로서, 107.8 g의 다결정질 GaN (1.3 mol), 2.25 g의 Ca (56.2 mmol), 0.05 g의 Mg (약 2.25 mmol), 52.7 g의 K (1.3 mol)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 절차를 사용하였다.

공정의 결과로서, 약 1.7 mm (단결정의 c축의 방향으로 측정됨)의 두께를 갖는 GaN의 층 (각각의 시드 상에)을 수득하였다. $1.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 의 캐리어 (자유 정공)의 농도 및 $7 \times 10^1 \Omega \text{ cm}$ 의 저항률을 갖는 p-유형 전도도의 물질을 수득하였다. 2차 이온 질량 분석 (SIMS)에 의해 측정된 산소의 농도는 $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이고, Mg의 농도는 $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

[0068] **실시예 7. 도핑된 GaN의 수득 (Gd:NH₃ = 0.001, Mg:NH₃ = 0.000005, Na:NH₃ = 0.04)**

고체 기재로서, 89.8 g의 금속 Ga (1.3 mol), 1.8 g의 Gd (11.2 mmol), 1.3 mg의 Mg (약 0.056 mmol), 10.3 g의 Na (0.45 mol)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 절차를 사용하였다.

공정의 결과로서, 약 1.9 mm (단결정의 c축의 방향으로 측정됨)의 두께를 갖는 GaN의 층 (각각의 시드 상에)을 수득하였다. $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 의 자유 정공의 농도 및 $6 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 의 저항률을 갖는 n-유형 전도도의 물질을 수득하였다. 2차 이온 질량 분석 (SIMS)에 의해 측정된 산소의 농도는 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이고, Mg의 농도는 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

[0071] **실시예 8. 도핑된 GaN의 수득 (Gd:NH₃ = 0.001, Mg:NH₃ = 0.00002, K:NH₃ = 0.08)**

고체 기재로서, 107.8 g의 다결정질 GaN (1.3 mol), 1.8 g의 Gd (11.2 mmol), 5 mg의 Mg (약 0.22 mmol) 및 35.2 g의 K (0.9 mol)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 절차를 사용하였다.

공정의 결과로서, 약 1.6 mm (단결정의 c축의 방향으로 측정됨)의 두께를 갖는 GaN의 층 (각각의 시드 상에)을 수득하였다. $> 1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ 의 저항률을 갖는 고도의 저항성 물질을 수득하였다. 2차 이온 질량 분석 (SIMS)에 의해 측정된 산소의 농도는 $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이고, Mg의 농도는 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

[0074] **실시예 9. 도핑된 GaN의 수득 (Gd:NH₃ = 0.0075; Ca:NH₃ = 0.0025; Mg:NH₃ = 0.00015; Zn:NH₃ = 0.00005; K:NH₃ = 0.12)**

고체 기재로서, 107.8 g의 다결정질 GaN (1.3 mol), 13.2 g의 Gd (84.3 mmol), 1.1 g의 Ca (28.1 mmol), 41 mg의 Mg (약 1.7 mmol), 36 mg의 Zn (0.56 mmol) 및 52.7 g의 K (1.35 mol)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 절차를 사용하였다.

공정의 결과로서, 약 1.65 mm (단결정의 c축의 방향으로 측정됨)의 두께를 갖는 GaN의 층 (각각의 시드 상에)을 수득하였다. $1.5 \times 10^1 \Omega \text{ cm}$ 의 저항률 및 $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 의 캐리어 (자유 정공)의 농도를 갖는 p-유형 물질을 수득하였다. 2차 이온 질량 분석 (SIMS)에 의해 측정된 산소의 농도는 $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이고, Mg의 농도는 $4.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이고, Zn의 농도는 $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

[0077] **실시예 10. 도핑된 GaN의 수득 (Gd:NH₃ = 0.001; Zn:NH₃ = 0.000005; Na:NH₃ = 0.04)**

고체 기재로서, 1.1 kg의 금속 Ga (16.3 mol), 29.5 g의 Gd (188 mmol) 및 61 mg의 Zn (약 0.9 mmol), 및 173 g의 Na (7.5 mol)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 2에서와 동일한 절차를 사용하였다.

공정의 결과로서, 약 1.72 mm (단결정의 c축의 방향으로 측정됨)의 두께를 갖는 GaN의 층 (각각의 시드 상에)을 수득하였다. $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 의 자유 전자의 농도 및 $3 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 의 저항률을 갖는 n-유형 물질을 수득하였다. 2차 이온 질량 분석 (SIMS)에 의해 측정된 산소의 농도는 $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이고, Zn의 농도는 $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

[0080] 실시예 11. 도평된 GaN의 수득 (Gd:NH₃ = 0.0075; Y:NH₃ = 0.0025; Zn:NH₃ = 0.00002; K:NH₃= 0.04)

고체 기재로서, 107.8 g의 다결정질 GaN (1.3 mol), 13.2 g의 Gd (약 84.3 mmol), 2.5 g의 Y (약 28.1 mmol), 14 mg의 Zn (0.22 mmol) 및 17.6 g의 K (0.45 mmol)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 절차를 사용하였다.

공정의 결과로서, 약 1.8 mm (단결정의 c축의 방향으로 측정됨)의 두께를 갖는 GaN의 총 (각각의 시드 상에)을 수득하였다. $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 의 자유 전자의 농도 및 $8 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 의 저항률을 갖는 n-유형 물질을 수득하였다. 2차 이온 질량 분석 (SIMS)에 의해 측정된 산소의 농도는 $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이고, Zn의 농도는 $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

[0083] 실시예 12. 도평된 GaN의 수득 (Gd:NH = 0.001; Zn:NH₃ = 0.00005; Na:NH₃ = 0.08)

고체 기재로서, 89.8 g의 금속 Ga (1.3 mol), 1.8 g의 Gd (11.2 mmol), 36 mg의 Zn (약 0.5 mmol), 및 20.6 g의 Na (0.9 mol)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 절차를 사용하였다.

공정의 결과로서, 약 1.76 mm (단결정의 c축의 방향으로 측정됨)의 두께를 갖는 GaN의 총 (각각의 시드 상에)을 수득하였다. $> 10^6 \Omega \text{ cm}$ 의 저항률을 갖는 고도의 저항성 물질을 수득하였다. 2차 이온 질량 분석 (SIMS)에 의해 측정된 산소의 농도는 $9.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이고, Zn의 농도는 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

[0086] 실시예 13. 도평된 GaN의 수득 (Gd:NH₃ = 0.001; Zn:NH₃ = 0.0002; Na:NH₃ = 0.08)

고체 기재로서, 107.8 g의 다결정질 GaN (1.3 mol), 1.8 g의 Gd (11.2 mmol), 0.14 g의 Zn (약 2.2 mmol) 및 20.6 g의 Na (0.9 mol)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 절차를 사용하였다.

공정의 결과로서, 약 1.68 mm (단결정의 c축의 방향으로 측정됨)의 두께를 갖는 GaN의 총 (각각의 시드 상에)을 수득하였다. $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 의 자유 캐리어(free carrier) (정공)의 농도 및 $2 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ 의 저항률을 갖는 p-유형 물질을 수득하였다. 2차 이온 질량 분석 (SIMS)에 의해 측정된 산소의 농도는 $8.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이고, Zn의 농도는 $4.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

[0089] 실시예 14. 도평된 GaN의 수득 (Y:NH₃ = 0.01; Zn:NH₃ = 0.000005, K:NH₃ = 0.04)

고체 기재로서, 1.1 kg의 금속 Ga (16.3 mol), 167 g의 이트륨 (Y) (1.9 mol), 60 mg의 Zn (0.9 mmol) 및 294 g (7.5 mol)의 K를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 2에서와 동일한 절차를 사용하였다.

공정의 결과로서, 약 1.8 mm (단결정의 c축의 방향으로 측정됨)의 두께를 갖는 GaN의 총 (각각의 시드 상에)을 수득하였다. $2.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 의 자유 캐리어 (전자)의 농도 및 $8 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 의 저항률을 갖는 n-유형 물질을 수득하였다. 2차 이온 질량 분석 (SIMS)에 의해 측정된 산소의 농도는 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이고, Zn의 농도는 $2.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

[0092] 실시예 15. 도평된 GaN의 수득 (Y:NH₃ = 0.01; Zn:NH₃ = 0.00005, Na:NH₃ = 0.08)

고체 기재로서, 89.8 g의 금속 Ga (1.3 mol), 10 g의 이트륨 (Y) (112 mmol), 36 mg의 Zn (0.56 mmol), 20.7 g의 Na (0.9 mol)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 절차를 사용하였다.

공정의 결과로서, 약 1.7 mm (단결정의 c축의 방향으로 측정됨)의 두께를 갖는 GaN의 총 (각각의 시드 상에)을 수득하였다. $> 10^6 \Omega \text{ cm}$ 의 저항률을 갖는 고도의 저항성 물질을 수득하였다. 2차 이온 질량 분석 (SIMS)에 의해 측정된 산소의 농도는 $3.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이고, Zn의 농도는 $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

[0095] 실시예 16. 도평된 GaN의 수득 (Y:NH₃= 0.01; Zn:NH₃ = 0.00015; Mg:NH₃= 0.00005; K:NH₃= 0.12)

고체 기재로서, 89.8 g의 금속 Ga (1.3 mol), 10 g의 이트륨 (Y) (112 mmol), 0.11 g의 Zn (1.7 mmol), 14 mg의 Mg (0.56 mmol), 52.7 g의 K를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 절차를 사용하였다.

[0097]

공정의 결과로서, 약 1.75 mm (단결정의 c축의 방향으로 측정됨)의 두께를 갖는 GaN의 층 (각각의 시드 상에)을 수득하였다. $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 의 자유 캐리어 (정공)의 농도 및 $3 \times 10^1 \Omega \text{ cm}$ 의 저항률을 갖는 p-유형 물질을 수득하였다. 2차 이온 질량 분석 (SIMS)에 의해 측정된 산소의 농도는 $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이고, Zn의 농도는 $5.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이고, Mg의 농도는 $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.