

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102803583 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 28

(21) 申请号 201080026135. 5

北冈康夫 三好直哉

(22) 申请日 2010. 06. 10

(74) 专利代理机构 上海市华诚律师事务所

(30) 优先权数据

31210

2009-139957 2009. 06. 11 JP

代理人 徐申民 李晓

(85) PCT申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2011. 12. 06

C30B 29/38 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C30B 9/12 (2006. 01)

PCT/JP2010/060255 2010. 06. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02010/143748 JA 2010. 12. 16

(71) 申请人 日本碍子株式会社

地址 日本国爱知县

申请人 森勇介

北冈康夫

三好直哉

(72) 发明人 岩井真 东原周平 森勇介

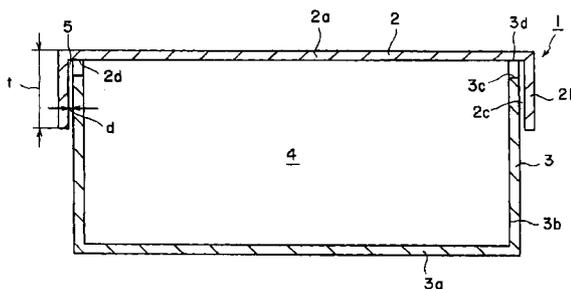
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 9 页

(54) 发明名称

III 族金属氮化物单晶的培养方法以及用于该方法的反应容器

(57) 摘要

通过将 III 族金属氮化物单晶的原料以及助熔剂原料收容于坩埚内, 再将该坩埚收容于反应容器 (1) 内, 将反应容器 (1) 收容于外侧容器内, 再将外侧容器收容于耐压容器内, 向外侧容器内供给含氮氛围的同时, 于坩埚内生成熔液来进行 III 族金属氮化物单晶的培养。反应容器 (1) 具备收容坩埚的本体 (3) 和放置于本体 (3) 上的盖 (2)。本体 (3) 具备侧壁 (3b) 和底壁 (3a), 该侧壁 (3b) 具有啮合面 (3d) 和开口于啮合面 (3d) 上的槽 (3c)。盖 (2) 具备相对本体 (3) 的啮合面有接触面 (2d) 的上板部 (2a), 以及从上板部 (2a) 延伸出来, 包围侧壁 (3b) 的外侧的凸缘部 (2b)。



1. 一种培养 III 族金属氮化物单晶的方法,包括将 III 族金属氮化物单晶的原料以及助熔剂原料收容于坩埚内,再将该坩埚收容于反应容器内,将该反应容器收容于外侧容器内,再将该外侧容器收容于耐压容器内,向所述外侧容器内供给含氮氛围的同时,使所述坩埚内生成熔液,其特征在于,

所述反应容器具备收容所述坩埚的本体和放置于该本体上的盖,所述本体具备侧壁和底壁,该侧壁具有啮合面,且具有在啮合面上有开口的槽,所述盖具备相对所述啮合面有接触面的上板部,以及从上板部延伸出来,包围所述侧壁的外侧的凸缘部。

2. 根据权利要求 1 记载的方法,其特征在于,所述侧壁上设置有多个所述槽。

3. 根据权利要求 1 或 2 记载的方法,其特征在于,所述侧壁和所述凸缘部的间隔为 0.5 ~ 2.0mm。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 的任一项所记载的方法,其特征在于,所述外侧容器具备收容所述反应容器的本体和放置于该本体上的盖,所述本体具备侧壁和底壁,该侧壁具有啮合面,且具有在啮合面上有开口的槽,所述盖具备相对所述啮合面有接触面的上板部,以及从上板部延伸出来,包围所述侧壁的外侧的凸缘部。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 的任一项所记载的方法,其特征在于,培养所述 III 族金属氮化物单晶时,所述外侧容器的所述盖和所述本体通过扎带捆绑在一起。

6. 一种反应容器,其用于通过将 III 族金属氮化物单晶的原料以及助熔剂原料收容于坩埚内,再将该坩埚收容于反应容器内,将该反应容器收容于外侧容器内,再将该外侧容器收容于耐压容器内,向所述外侧容器内供给含氮氛围的同时,使所述坩埚内生成熔液来培养所述 III 族金属氮化物单晶的过程中,其特征在于,

具备收容所述坩埚的本体和放置于该本体上的盖,所述本体具备侧壁和底壁,该侧壁具有啮合面,且具有在啮合面上有开口的槽,所述盖具备相对所述啮合面有接触面的上板部,以及从上板部延伸出来,包围所述侧壁的外侧的凸缘部。

7. 根据权利要求 6 记载的反应容器,其特征在于,所述侧壁上设置有多个所述槽。

8. 根据权利要求 6 或 7 所记载的反应容器,其特征在于,所述侧壁和所述凸缘部的间隔为 0.5 ~ 2.0mm。

III 族金属氮化物单晶的培养方法以及用于该方法的反应容器

技术领域

[0001] 本发明涉及 III 族金属氮化物单晶的培养方法,以及用于该方法的反应容器。

背景技术

[0002] 氮化镓系 III-V 族氮化物作为优秀的蓝色发光元件而备受瞩目,在发光二极管中被实用化,也被期待用作光学拾波器使用的蓝紫色半导体激光元件。

[0003] 日本专利特开 2003-313099 中公开了在压力容器中设置加热器,其内侧设置单独的反应容器,再在其内侧设置坩埚,以助熔剂法培养氮化物单晶的内容。

[0004] W02007-108338A1 中,使用 Na 助熔剂培养 GaN 单晶的时候,将助熔剂和原料熔融于坩埚内培养 GaN 单晶,同时在坩埚外设置碳等氧气吸收材料。借此来吸附从压力容器内的加热器等产生的氧气,防止氧气溶解于熔液中。

[0005] W02006/098458A1 的公开中,收容 Na 和 Ga 的坩埚上设有盖,盖上设有贯通孔,用在培养时的温度下软化的材料堵塞贯通孔。称量和搬运时,坩埚中的 Na 和 Ga 原料不会氧化,培养时,堵塞盖的贯通孔的材料软化,贯通孔打开,故氛围中的氮气可以向容器内部输送。

[0006] W02007/108498A1 的公开中,在压力容器内收容加热容器,在加热容器的内壁设置加热器。然后,在加热容器的内侧设置内侧反应容器,在内侧反应容器中收容坩埚,在坩埚里培养 III 族金属氮化物单晶。加热容器的盖和本体之间形成啮合面,通过使啮合面倾斜,使加热容器内部热的氛围不能沿着容器本体和盖之间的啮合面逸出。从而,在为了培养氮化物单晶的高温加压的条件下,也能够降低内部容器中的温度梯度。

发明内容

[0007] 但是,实际上培养 III 族金属氮化物单晶中,即使在原料称量、搬运时防止了 Na 等的氧化,有时也会发生单晶的着色。探讨其原因,最后发现是培养时氛围中的微量杂质、氧气混入了坩埚内,导致了单晶着色。如果为了防止该情况而在坩埚的外侧设置碳或钢丝棉等氧气吸收材料的话,因为氧气吸收材料会产生杂质,所以难以防止因培养时的杂质混入而引起的着色。

[0008] 另一方面,虽然也可以考虑通过提高培养时坩埚的密闭度来防止杂质混入,但这种情况下,因为熔液表面的氮气供给量减少,氮化物单晶的生长速度显著降低,同时反应容器会因压力而变形,故无法批量生产。

[0009] 本发明的课题是,防止在用溶剂法培养单晶时,因微量氧气、杂质混入而导致的单晶着色,同时,防止培养时的反应容器变形。

[0010] 本发明是将 III 族金属氮化物单晶的原料和助熔剂原料放入坩埚内,将该坩埚放入反应容器内,将该反应容器放入外侧容器内,再将该外侧容器放入耐压容器内,一边向外侧容器内供给含氮氛围,一边使坩埚内生成熔液,从而培养 III 族金属氮化物单晶的方法,其特征在于,

[0011] 反应容器具备收容坩埚的本体和放置于本体上的盖,本体具备侧壁和底壁,该侧壁具有啮合面,且具有在该啮合面处有开口的槽,盖具备与本体的啮合面有接触面的上板部,和从该上板部延伸出来,包围侧壁的外侧的凸缘部。

[0012] 根据本发明,反应容器的本体上设有啮合面,通过使该啮合面与盖的接触面接触来基本阻断氛围,同时,通过在本体的啮合面上设置开口的槽,能够向坩埚内的熔液供给适量的含氮氛围。从而既防止了加压引起的反应容器的变形,又防止了氧气导致的单晶着色。此外,该方法不依靠氧气吸收材料吸收氛围中的氧气,因此能够避免由氧气吸收材料产生的微量杂质引起的着色。

[0013] 并且,基本阻断反应容器内的氛围有提高温度均匀性(均热性)的效果。提高温度均匀性可以降低升降温时的温度变化带给坩埚的热冲击,防止坩埚破损。而且,由于可以基本阻断反应容器内的氛围,所以能够抑制助熔剂的蒸发。

[0014] 而且,在反应容器的外侧保持含氮氛围、在设置具有防止氧气和水分侵入功能的外侧容器的实施方式中,可以有效的降低由加热单元的耐火材料等产生的氧气和水分,或者入炉时暴露于大气中带来的原料氧化等的影响。

附图说明

[0015] 图 1 是显示根据本发明优选实施方式的盖 2 和本体 3 的截面图。

[0016] 图 2 是本体 3 的俯视图。

[0017] 图 3 是显示反应容器 1 的截面图。

[0018] 图 4 是显示外侧容器的盖 12 以及本体 13 的截面图。

[0019] 图 5(a) 是显示用于捆绑外侧容器的盖和本体的扎带 8 的前视图,图 5(b) 是扎带 8 的侧视图。

[0020] 图 6 是显示反应容器 1、外侧容器 11 及扎带 8 的截面图。

[0021] 图 7 是从箭头 VII 侧视的图 6 的截面图。

[0022] 图 8 是图 6 的俯视图。

[0023] 图 9 是显示培养装置 22 的示意图。

[0024] 图 10 是显示在反应容器内设置坩埚,正在培养单晶的状态的截面图。

[0025] 符号的说明

[0026] 1 反应容器 2、12 盖 2a、12a 上板部 2b、12b 凸缘部

[0027] 2c、12c 凸缘部的内壁面 2d、12d 上板部的接触面 3、13 本体

[0028] 3a、13a 底壁 3b、13b 侧壁 3c、13c 凹部 3d、13d 啮合面

[0029] 4、14 空间 5 间隙 8 扎带 11 外侧容器 18 坩埚

[0030] 19 熔液 20 单晶基板 21 氮化物单晶 h 凹部的深度

[0031] w 凹部的宽度 s 凹部的面积 t 间隙 5 的长度

具体实施方式

[0032] 图 1 是显示根据本发明优选实施方式的盖 2 和本体 3 的截面图,图 2 是本体 3 的俯视图,图 3 是显示反应容器 1 的截面图。

[0033] 反应容器 1 在内部空间 4 中收容了坩埚,是用于培养 III 族金属氮化物单晶的容

器。盖 2 具备上板部 2a, 和从上板部 2a 的边缘突出的凸缘部 2b。2d 是接触面, 2c 是凸缘部 2b 的内壁面。

[0034] 本体 3 具备底壁 3a 和侧壁 3b, 在侧壁 3b 的内侧形成有空间 4。侧壁 3b 的上表面成为啮合面 3d。如图 2 所示, 从啮合面 3d 通向底壁形成有槽 3c。如图 3 所示, 通过将盖 2 盖在本体 3 上, 使啮合面 3d 与接触面 2d 接触, 侧壁 3b 被凸缘部 2b 包围。

[0035] 此外, 本发明中, 收容反应容器的外侧容器也可以采用与反应容器同样的结构。图 4 是根据该实施方式的图示。

[0036] 外侧容器是在内部空间 14 中收容了反应容器, 用于培养 III 族金属氮化物单晶的容器。盖 12 具备上板部 12a, 和从上板部 12a 的边缘突出的凸缘部 12b。12d 是接触面, 12c 是凸缘部 12b 的内壁面。盖 12 的上板部 12a 上安装有含氮氛围的供给管 6 及排出管 7。

[0037] 本体 13 具备底壁 13a 和侧壁 13b, 在侧壁 13b 的内侧形成有空间 14。侧壁 13b 的上表面成为啮合面 13d。从啮合面 13d 通向底壁形成有槽 13c。如图 6 所示, 通过将盖 12 盖在本体 13 上, 使啮合面 13d 与接触面 12d 接触, 侧壁 13 被凸缘部 12b 包围, 形成外侧容器 11。

[0038] 图 5(a) 是显示用于结合外侧容器的盖和本体的扎带 8 的前视图, (b) 是扎带 8 的侧视图。扎带 8 由细长的带形成, 带的两端形成一对突起 8a。相对的突起 8a 通过连接器具 9 连接起来。

[0039] 图 6 是显示反应容器、外侧容器及扎带的截面图, 图 7 是从箭头 VII 方向观察时的截面图, 图 8 是图 6 的俯视图。但是, 为了方便观看, 未图示坩埚及熔液。

[0040] 制造时, 在手套箱内将规定的材料放入坩埚中, 将坩埚放入反应容器 1 的空间 4 中。然后, 如图 6、图 7、图 8 所示, 将反应容器 1 放入外侧容器 11 的本体 13 中, 在本体 13 上盖上盖 12。接下来, 用扎带 8 将盖捆绑于外侧容器的本体, 用连接器具 9 捆扎。

[0041] 培养时, 将反应容器、外侧容器及捆绑器具放入具有加压及加热装置的压力容器中。例如图 9 的例子中, 在 HIP(热等静压机) 装置 22 的压力容器 23 中固定护套 24, 在护套 24 中设置外侧容器 11。在压力容器 23 的外部设置未图示的混合气瓶。混合气瓶中充有规定组成的混合气体, 该混合气体由压缩机压缩到规定的压力, 可以通过供给管 6 供给外侧容器。外侧容器 11 的周围设置有加热器 25, 可以控制坩埚内的培养温度。

[0042] 培养时, 如图 10 所示, 在反应容器 1 内设置有坩埚 18, 坩埚 18 内生成熔液 19, 熔液 19 中浸泡有晶种 20。坩埚 18 上设置有盖 16。从气体供给管 6 向外侧容器 11 内供给含氮氛围。该氛围中的氮气是作为氮源, 氩气等惰性气体抑制钠等助熔剂的蒸发。该压力由未图示的压力计监测。

[0043] 供给到外侧容器内的含氮氛围是如图 2、图 3 所示的那样, 通过反应容器 1 的凸缘部 2b 和本体 3 之间的间隙 5 和槽 3c, 向坩埚内氛围 17 内供给。这时, 氛围的供给量是通过间隙 5 及槽 3c 这二者进行适量的控制, 从而同时防止了反应容器的变形、单晶的着色及生产率低下。

[0044] 而且, 如果不设置形成间隙的凸缘部, 即使设置槽 3c, 也无法防止单晶着色。并且发现即使设置槽, 如果槽不是开口在本体侧壁 3b 的啮合面 3d 上, 而是设置于侧壁的中部, 也不能防止单晶的着色。也就是说, 由于凸缘部形成间隙 5, 含氮氛围在间隙 5 内上升, 并从本体 3 的上侧边缘的槽向下方下降这种微妙的动作, 对于防止单晶着色很重要。如图 2

所示,本发明中的槽在侧壁的最上部的外侧面和内侧面之间延伸。此处,槽的个数可以是一个,但优选是有多个,这样可以向熔液整体均等地供给氮气。槽的个数没有特别的上限,但是优选为 4 个以下。

[0045] 槽的深度 h ,从本发明的作用效果的观点出发,优选为 $0.1\text{mm} \sim 2\text{mm}$,更优选为 $0.3\text{mm} \sim 1.0\text{mm}$ 。此外,槽的宽度 w ,从本发明的作用效果的观点出发,优选为 $0.1\text{mm} \sim 2\text{mm}$,更优选为 $0.3\text{mm} \sim 1.0\text{mm}$ 。

[0046] 此外,设槽的横截面方向的面积为 s 时,从本发明的作用效果的观点考虑,(槽的个数 $\times s$:槽的总面积) 优选为 $0.2\text{mm}^2 \sim 50\text{mm}^2$,更优选为 $1\text{mm}^2 \sim 10\text{mm}^2$ 。

[0047] 凸缘部和侧壁的间隙 5、15 的大小 d (参照图 3、图 6),为了促进氮气的供给,优选为 0.5mm 以上。此外,从防止熔液因氧气而着色的观点考虑,优选为 2.0mm 以下。

[0048] 凸缘部和侧壁的间隙 5、15 的长度 t (参照图 3),从促进氮气的供给的观点考虑,优选为 50mm 以下。此外,从防止熔液因氧气而着色的观点考虑,优选为 20mm 以上。

[0049] 上述反应容器和外侧容器之间,也可以多配置一个中间容器,成为三重容器。此中间容器的结构和上述反应容器相同,尺寸是可以收容反应容器即可。此外,对于外侧容器来说,上述狭缝(スリット)和凸缘部不是必须的。

[0050] 本发明,还可以将反应容器、外侧容器的盖向主体推挤。此推挤手段不特别限定,可以是金属制成的螺旋弹簧、钢板弹簧等弹簧。或者可以使用弹簧锁、压重物这样的推挤手段。

[0051] 加热结构的炉材没有特别限定,例如可以是高氧化铝质耐火砖(インライト,ISO-COR(以上商品名))、石墨类耐火材料(GRAFSHIELD(商品名))、电熔氧化铝空心球(アルミナバブル)。

[0052] 发热体的材质没有特别限定,例如可以是钽、SiC、SiC 涂层的石墨、镍铬合金、カンタルスーパー(商品名)。

[0053] 进行反应的坩埚的材质没有特别限定,只要是在目标的加热及加压条件下具有耐久性的气密性材料即可。这样的材料举例有金属钽、钨、钼等高熔点的金属,氧化铝、蓝宝石、氧化钇等氧化物,氮化铝、氮化钛、氮化锆、氮化硼等氮化物陶瓷,碳化钨、碳化钼等高熔点的金属碳化物,p-BN(热解 BN)、p-Gr(热解石墨)等热分解生成物。

[0054] 反应容器的材质、中间容器、外侧容器的材质没有特别限定,但是优选为不锈钢。特别的优选为 SUS310S。

[0055] 捆绑材料的材质没有限定,但是优选为 SUS310S。

[0056] 本发明是在含氮氛围下进行单晶的培养。含氮氛围可以仅由氮气组成,也可以含有氮气以外的非氧化性气体,例如氩气等惰性气体或还原性气体。

[0057] 本发明中,在单晶培养装置中,加热原料混合物而使之生成溶液的装置没有特别限定。该装置优选为热等静压装置,但也可以是除此以外的氛围加压型加热炉。

[0058] 用于生成溶液的助熔剂没有特别限定,优选为碱金属及碱土金属的集合中选出的一种以上的金属或其合金。该金属特别优选为钠、锂、钙,最优选的是钠。

[0059] 此外,作为原料混合物中添加的助熔剂及单晶原料以外的物质,举例如以下的金属。

[0060] 钾、铷、铯、镁、锶、钡、锡

[0061] 此外可以添加少量的杂质元素作为掺杂剂。例如,可以添加硅作为 n 型掺杂剂。

[0062] 本发明的培养方法,适宜培养例如以下的单晶。

[0063] GaN、AlN、InN、以上的混晶 (AlGaInN)、BN

[0064] 单晶培养工序中的加热温度、压力,由于根据单晶的种类选择,故没有特别的限定。加热温度例如可以是 800 ~ 1500℃。压力也没有特别限定,但是压力优选为 1MPa 以上,更优选为 5MPa。压力的上限没有特别的规定,例如可以设为 200MPa 以下。

[0065] 以下举例说明更具体的单晶以及其培养步骤。

[0066] (氮化镓单晶的培养例)

[0067] 利用本发明,可以使用至少含有金属钠的助熔剂来培养氮化镓单晶。该助熔剂中混合了镓原料物质。作为镓原料物质,可适用镓金属单质、镓合金、镓化合物,但镓金属单质从操作上的观点出发也适宜。

[0068] 该助熔剂中也可以含有钠以外的金属,例如锂。镓原料物质和钠等助熔剂原料物质的使用比例,以适量为宜,但一般来说,也可以考虑使用过量的钠。当然,这是没有限定的。

[0069] 该实施方式中,在含氮混合气体构成的氛围下,在总压 300 大气压以上,2000 大气压以下的压力下培养氮化镓单晶。通过将总压设定为 300 大气压以上,在例如 900℃ 以上的高温环境,更优选为 950℃ 以上的高温环境中,可以培养出优质的氮化镓单晶。该理由虽然不是很确定,但是推测是因为伴随着温度上升,氮气的溶解度上升,氮气高效率的溶解在培养溶液中。此外,如果氛围的总压在 2000 大气压以上,因为高压气体的密度和培养溶液的密度变得非常相近,难以将培养溶液保持在发生反应的容器中,故不适宜。

[0070] 优选的实施方式中,培养时氛围中氮气的分压设定在 100 大气压以上,2000 大气压以下。通过将该氮气分压设定在 100 大气压以上,在例如 1000℃ 以上的高温环境中,可以促进助熔剂中氮气的溶解,培养出优质的氮化镓单晶。从该观点出发,更优选为将氛围中氮气的分压设定在 200 大气压以上。此外,从实用考虑,氮气分压优选设定为 1000 大气压以下。

[0071] 氛围中氮气以外的气体虽然没有限定,但是优选为惰性气体,特别优选为氩气、氦气、氖气。氮气以外的气体分压是从总压中减去氮气分压的值。

[0072] 优选的实施方式中,氮化镓单晶的培养温度是 950℃ 以上,更优选为 1000℃ 以上,在这样的高温环境中也可以培养出优质的氮化镓单晶。此外,在高温、高压中培养,可以提高生产率。

[0073] 氮化镓单晶的培养温度没有特别的上限,但是因为培养温度过高的话晶体生长会变得困难,故优选为 1500℃ 以下,从该观点出发,更优选为 1200℃ 以下。

[0074] 用于氮化镓晶体外延生长的培养用的基板材质没有限定,但举例可以是蓝宝石、AlN 模板、GaN 模板、独立式 GaN 基板、硅单晶、SiC 单晶、MgO 单晶、尖晶石 ($MgAl_2O_4$)、 $LiAlO_2$ 、 $LiGaO_2$ 、 $LaAlO_3$ 、 $LaGaO_3$ 、 $NdGaO_3$ 等钙钛矿型复合氧化物。另外还可以使用组成式为 $[A_{1-y}(Sr_{1-x}Ba_x)_y][(Al_{1-z}Ga_z)_{1-u} \cdot D_u]O_3$ (A 是稀土类元素;D 是铈和钽的集合中选出的一种以上的元素; $y = 0.3 \sim 0.98$; $x = 0 \sim 1$; $z = 0 \sim 1$; $u = 0.15 \sim 0.49$; $x+z = 0.1 \sim 2$) 的立方晶系的钙钛矿结构的复合氧化物。此外,也可以使用 SCAM ($ScAlMgO_4$)。

[0075] (AlN 单晶的培养例)

[0076] 可以确定本发明通过将至少含有铝和碱土类助熔剂的熔液在特定条件下、含氮氛围中加压,对培养 AlN 单晶也有效。

[0077] 实施例

[0078] (实施例 1)

[0079] 露点控制在 -90°C 以下,氧气浓度控制在 0.5ppm 以下的手套箱中,将 45g 金属钠、30g 金属镓、0.1g 碳、直径 2 英寸的 GaN 模板置于内径 6cm 的氧化铝坩埚 18 中。GaN 模板是在蓝宝石基板上用气相法形成 $10\mu\text{m}$ GaN 单晶薄膜的产物。准备 3 个装入 GaN 模板的氧化铝坩埚,配置于图 1 ~ 3 所示的不锈钢制反应容器 1(内径 160mm)内。反应容器上形成有 2 个狭缝 3c。狭缝 3c 的深度 h 为 0.5mm,宽度 w 为 1.0mm,狭缝的总面积 2S 是 1.0mm^2 。间隙 5 的宽度 d 是 1.0mm。

[0080] 将反应容器 1 放入外侧容器 11 内,用不锈钢制的扎带固定好盖,使之不能打开。外侧容器 11 上形成 2 个狭缝 13c。狭缝 13c 的高度 h 为 0.5mm,宽度 w 为 1.0mm,总面积 2S 是 1.0mm^2 。间隙 15 的宽度 d 是 1.0mm。

[0081] 从手套箱中拿出外侧容器 11,设置于培养装置的耐压容器中。接着,盖上耐压容器的盖,直到真空抽吸开始期间(约 6 分钟),耐压容器内暴露在大气中。而且,外侧容器上安装的供给管、排出管上,分别安装有截止阀,截止阀在手套箱中设为“关”,在即将关闭耐压容器的盖子前设为“开”。进行真空抽吸大约 30 分钟(真空度:大约 0.1Pa),然后,用氮气加压至培养压力(大约 4MPa)。加压后,用大约 2 小时升温至培养温度。放入处于培养温度的保温器中之后,氮气以 200sccm 的流量通入外侧容器中直到培养结束。

[0082] 保持培养温度 120 小时后,用 5 小时冷却至 200°C 。保持在 200°C 的状态下,在 2 小时内缓缓将炉内压力降低至 0.2MPa,然后,冷却至室温。在 200°C 下降低压力是为了防止外侧容器的狭缝被蒸发的金属钠堵塞,无法泄压而破裂。虽然在金属钠的熔点(98°C)以上应该就可以防止容器破裂,但是为了确实的从外侧容器的狭缝中放出气体,使外侧容器内、反应容器内的压力与炉内压力相同,故在 200°C 下进行放气。将炉内压力降低至大气压后,打开压力容器的盖,取出外侧容器,移至手套箱中,从反应容器中取出坩埚的时候,熔液仍维持金属光泽。

[0083] 由此可以确定防止了原料的氧化。此外,坩埚没有破裂。取出反应容器中的坩埚之前,测量整体的重量,只增加了原料氮化那部分的重量。从该重量增加部分和生长的晶体的重量的差来计算助熔剂的蒸发量,助熔剂的蒸发量只有不到 0.5 重量%那么少。另一方面,观察到助熔剂从坩埚盖和坩埚的间隙蒸发,反应容器的内侧附着有少量液滴。回收该液滴并测量重量,得知助熔剂的蒸发量大约是装料量的 1 重量%。

[0084] 除去助熔剂,回收生长的 GaN 单晶,得知生长了约 2mm,成为直径 5cm 的近似六角形。该晶体的 (0002)、(10-12) 反射 X 射线衍射摇摆曲线的半峰宽分别为约 50 秒、60 秒。测量经研磨的晶体的从可见区域到紫外区域的透射率,直到带宽 (364nm) 基本都看不到吸收。晶体为无色透明。根据 SIMS 分析测量杂质量,得知氧的浓度为 $5 \times 10^{16}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 。

[0085] (实施例 2)

[0086] 在上述反应容器和外侧容器之间,多配置一个中间容器,形成三重容器。在最内侧的反应容器中放入上述坩埚以及 GaN 单晶、助熔剂原料。除此之外,同实施例 1 一样培养 GaN 单晶。培养结束后,将容器移至手套箱内,放置至室温后,将坩埚取出,坩埚中的原料表

面仍维持金属光泽。由此可以确认防止了原料的氧化。且坩埚没有破裂。

[0087] 除去助熔剂,回收生长好的 GaN 单晶,得知生长了约 2mm,成为直径 5cm 的近似六角形。晶体为无色透明。该晶体的 (0002)、(10-12) 反射 X 射线衍射摇摆曲线的半峰宽分别为约 50 秒、60 秒。测量经研磨的晶体从可见区域到紫外区域的透射率,为 75 ~ 80%,考虑菲涅尔损失,直到带宽 (364nm) 基本都看不到吸收。根据 SIMS 分析测量杂质量,得知氧的浓度为 5×10^{16} atoms/cm³。由以上可知,即使在反应容器和外侧容器之间加入中间容器,形成三重容器,品质和杂质浓度也没有变化。

[0088] (实施例 3)

[0089] 同实施例 1 一样培养 GaN 单晶。但是,外侧容器上不形成上述狭缝 13c。培养结束后,将容器移至手套箱内,将坩埚取出,坩埚仍维持金属光泽。

[0090] 除去助熔剂,回收生长好的 GaN 单晶,得知生长了约 2mm,成为直径 5cm 的近似六角形。该晶体的 (0002)、(10-12) 反射 X 射线衍射摇摆曲线的半峰宽分别为约 50 秒、60 秒。测量经研磨的晶体的从可见区域到紫外区域的透射率,直到带宽 (364nm) 基本都看不到吸收。晶体为无色透明。根据 SIMS 分析测量杂质量,得知氧的浓度为 5×10^{16} atoms/cm³。

[0091] (比较例 1)

[0092] 不使用上述反应容器,在上述外侧容器中收容上述坩埚。其他和实施例 1 同样的进行实验。结果,在手套箱内取出坩埚,表面氧化呈现白浊。坩埚内壁上由于自然核的形成产生多个数 mm 大的复合结晶(雜结晶)。由此可知,温度分布不均匀,且培养氛围被氧气或水分污染了。

[0093] 除去助熔剂,回收生长好的 GaN 晶体,得知生长了约 1mm,成为直径 5cm 的近似六角形。该晶体的 (0002)、(10-12) 反射 X 射线衍射摇摆曲线的半峰宽分别为约 150 秒、200 秒,但不是单一的峰,分别是几个峰的集合。测量经研磨的晶体的从可见区域到紫外区域的透射率,直到带宽 (364nm) 的透射率在 50% 以下。晶体是如太阳镜一样的黑色透明。根据 SIMS 分析测量杂质量,得知氧的浓度为 5×10^{18} atoms/cm³,比实施例 1 高。此外还检出了金属钠。

[0094] 并且常发生坩埚上出现裂缝的情况。

[0095] (比较例 2)

[0096] 除了反应容器、外侧容器上不设置狭缝以外,和实施例 1 同样的培养 GaN 单晶。从培养炉取出外侧容器时,容器本体向内侧凹陷。而且反应容器的盖和本体一起严重凹陷,盖无法打开。反应容器内的坩埚粉碎。

[0097] (比较例 3)

[0098] 同实施例 1 一样培养 GaN 单晶。但是,反应容器的狭缝、外侧容器的狭缝不开口在各本体的各啮合面上,而在各啮合面下侧 20mm 处形成 $\phi 1$ 的圆孔。培养结束后,将容器移至手套箱内,将坩埚取出,坩埚仍维持金属光泽。

[0099] 除去助熔剂,回收生长好的 GaN 晶体,发得知生长了约 1.5mm。晶体在生长初期的大约 0.3mm 厚的区域内着色为黑色,但是那以后的生长区域为无色透明。测量经研磨的透明部分的晶体的从可见区域到紫外区域的透射率,直到带宽 (364nm) 的透射率为 75 ~ 80%,考虑到菲涅尔损失,认为基本没有吸收。根据 SIMS 分析测量该透明部分的杂质量,得知氧的浓度为 2×10^{17} atoms/cm³。对黑色部分进行 EPMA 分析,检验出数百 ppm 量级的氧、

钠。经研磨的该晶体透明部分的(0002)、(10-12)反射X射线衍射摇摆曲线的半峰宽分别为约120秒、150秒。经研磨的该晶体黑色部分的(0002)、(10-12)反射X射线衍射摇摆曲线的半峰宽分别为约300秒、500秒。

[0100] (比较例4)

[0101] 同实施例1一样培养GaN单晶。但是,反应容器的盖上没有设置凸缘部。培养结束后,将容器移至手套箱内,将坩埚取出,坩埚仍维持金属光泽。

[0102] 除去助熔剂,回收生长好的GaN晶体,得知生长了约1.5mm。晶体在生长初期的大约0.3mm厚的区域内着色为黑色,但是那以后的生长区域为无色透明。测量经研磨的透明部分的晶体从可见区域到紫外区域的透射率,直到带宽(364nm)的透射率为75~80%,考虑到菲涅尔损失,认为存在百分之几的吸收。此外,晶体内部多处可以看见助熔剂进入的区域(掺杂物)。该晶体的(0002)、(10-12)反射X射线衍射摇摆曲线的半峰宽分别为约150秒、200秒,但不是单一的峰,是几个峰的集合。根据SIMS分析测量该透明部分的杂质量,得知氧的浓度为 2×10^{17} atoms/cm³。对黑色部分进行EPMA分析,检验出数百ppm量级的氧、钠。经研磨的该晶体透明部分的(0002)、(10-12)反射X射线衍射摇摆曲线的半峰宽分别为约120秒、150秒。经研磨的该晶体黑色部分的(0002)、(10-12)反射X射线衍射摇摆曲线的半峰宽分别为约300秒、500秒。

[0103] 虽然上面说明了本发明的特定实施方式,但并非将本发明限定为这些特定的实施方式,只要不脱离权利要求的范围,就可以对其进行这种变更或改变而实施。

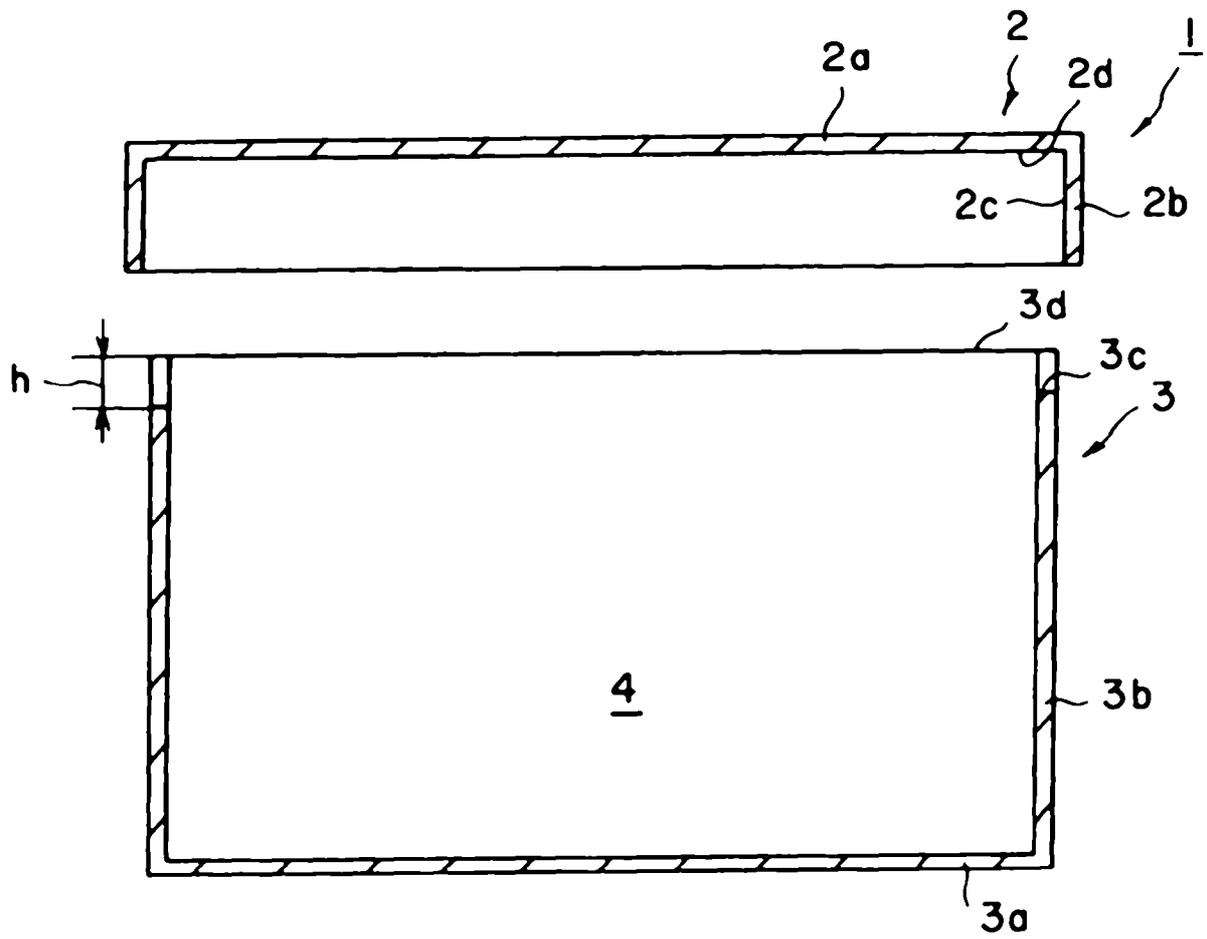


图 1

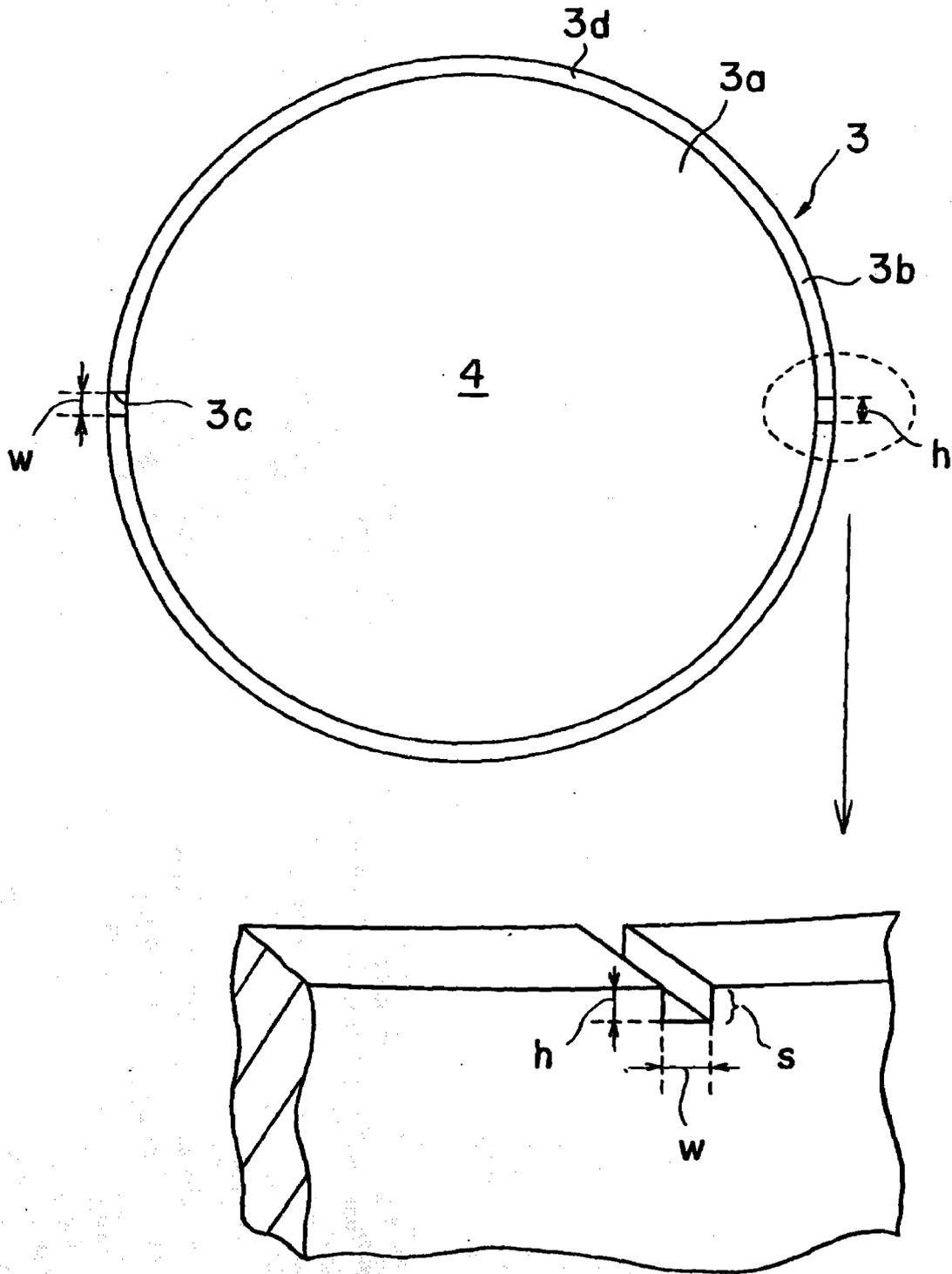


图 2

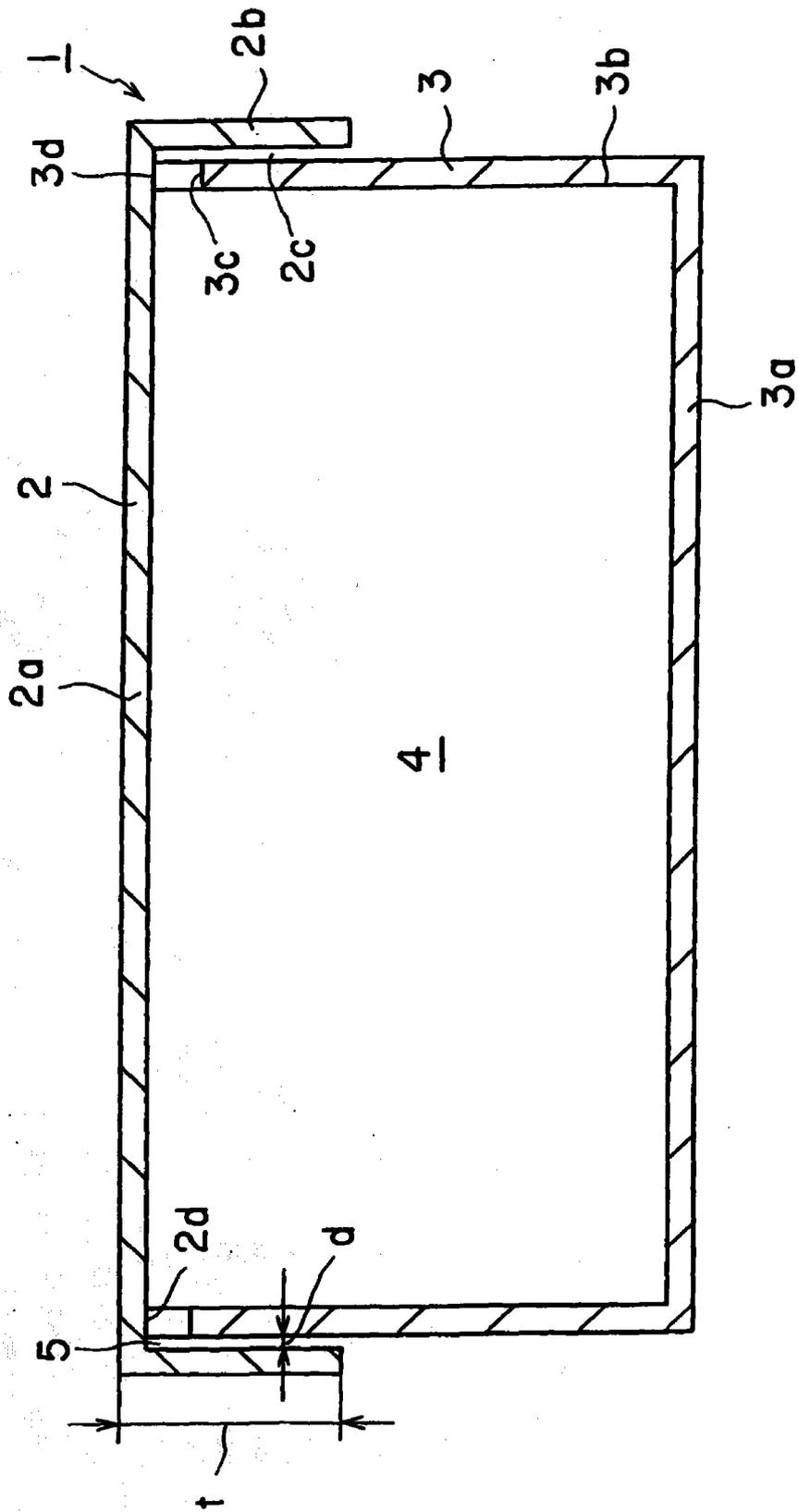


图 3

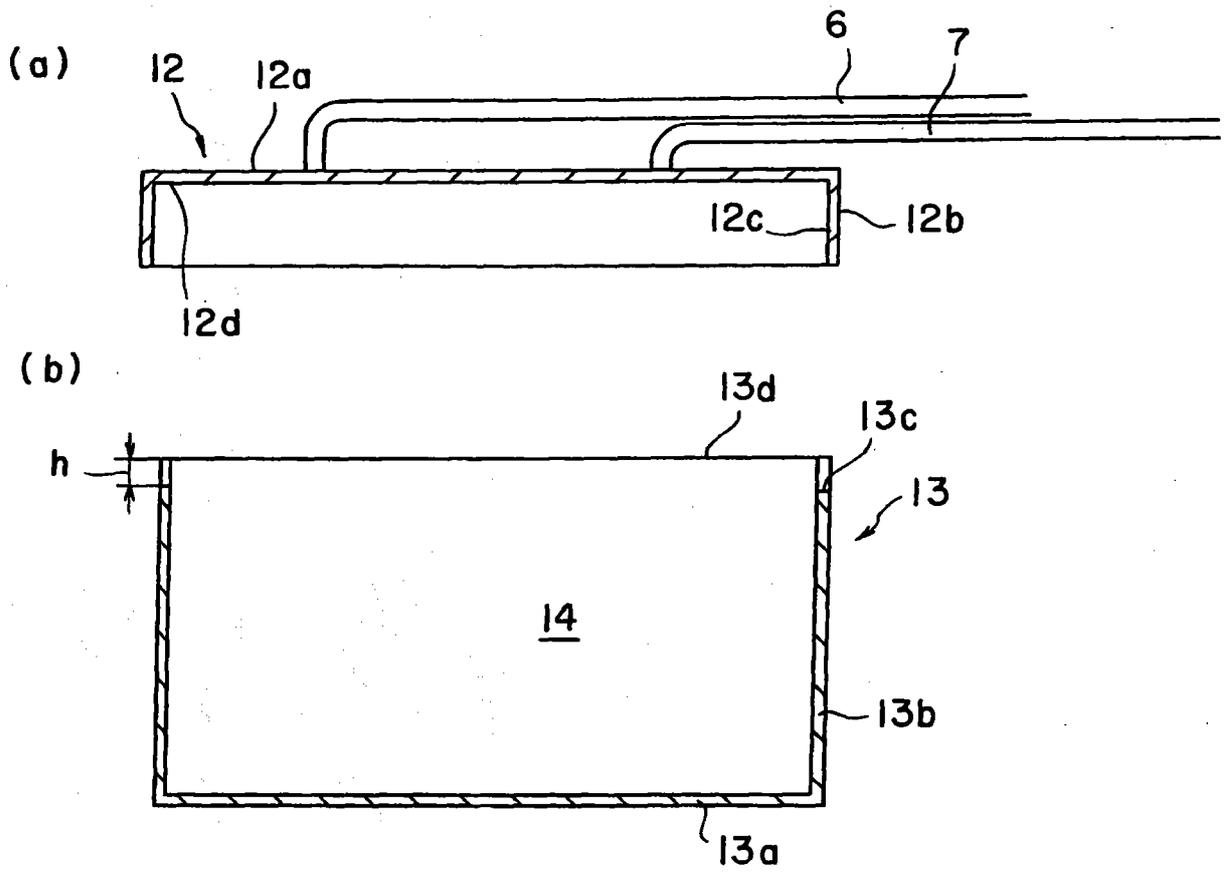


图 4

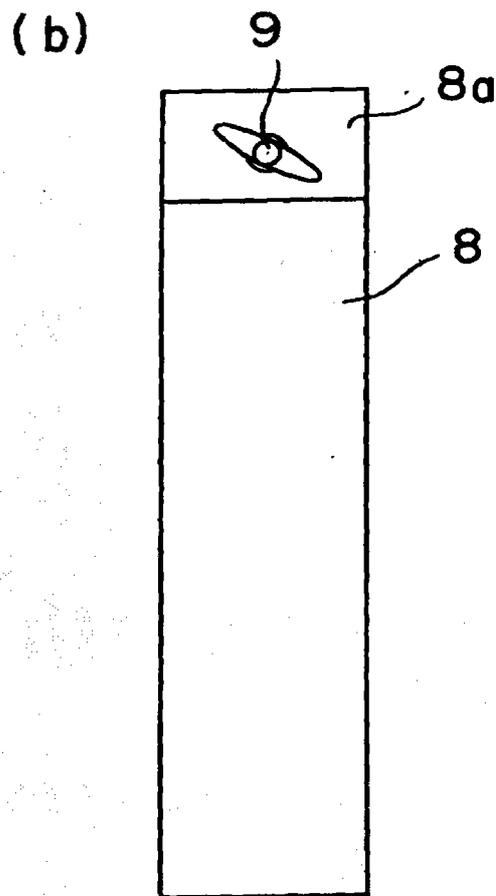
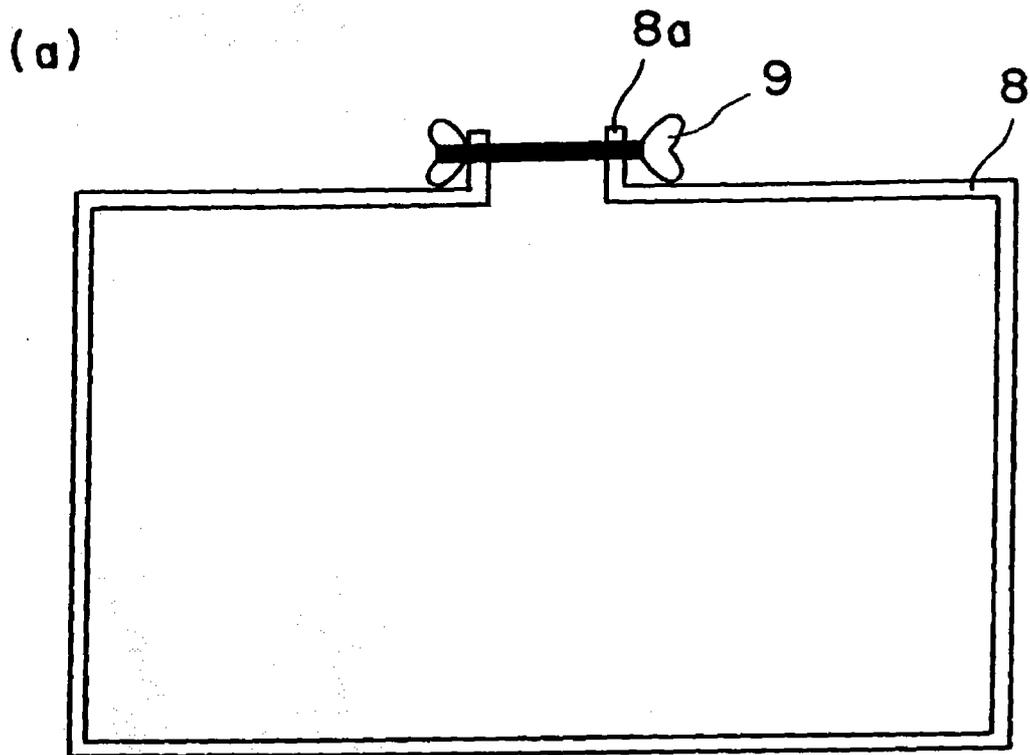


图 5

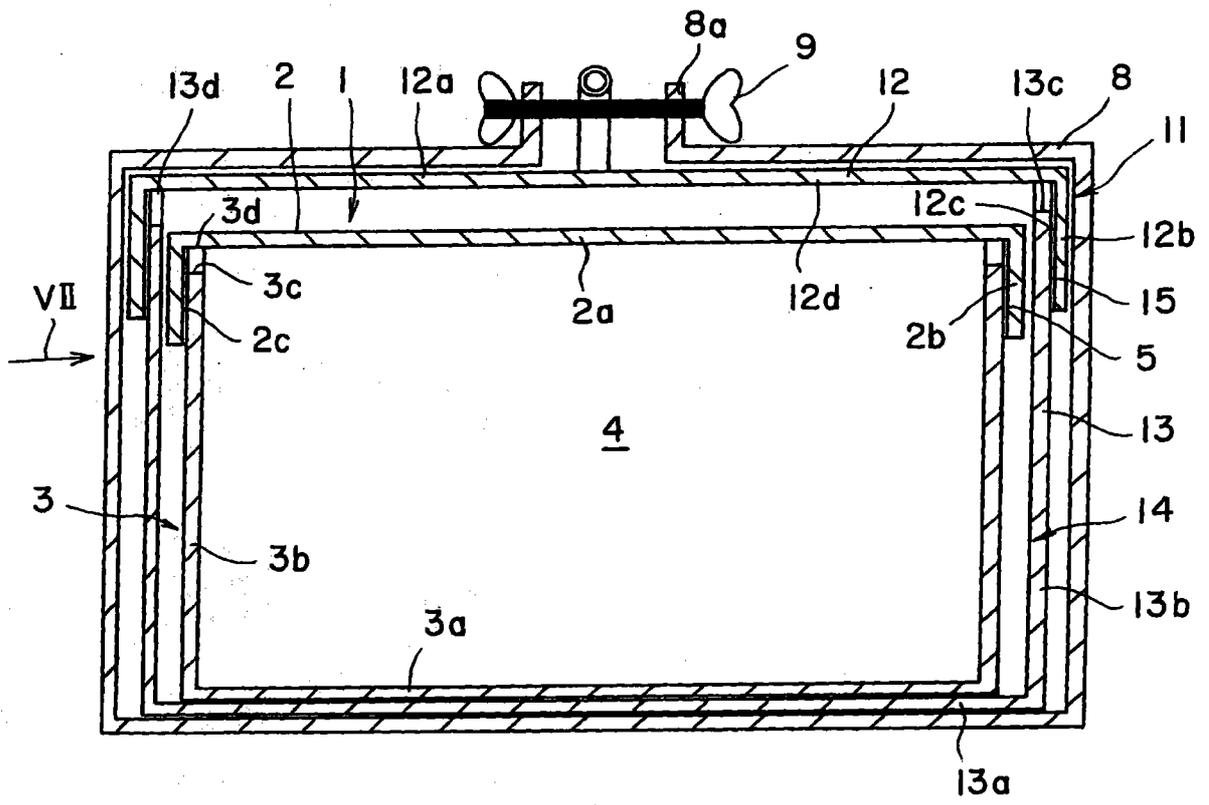


图 6

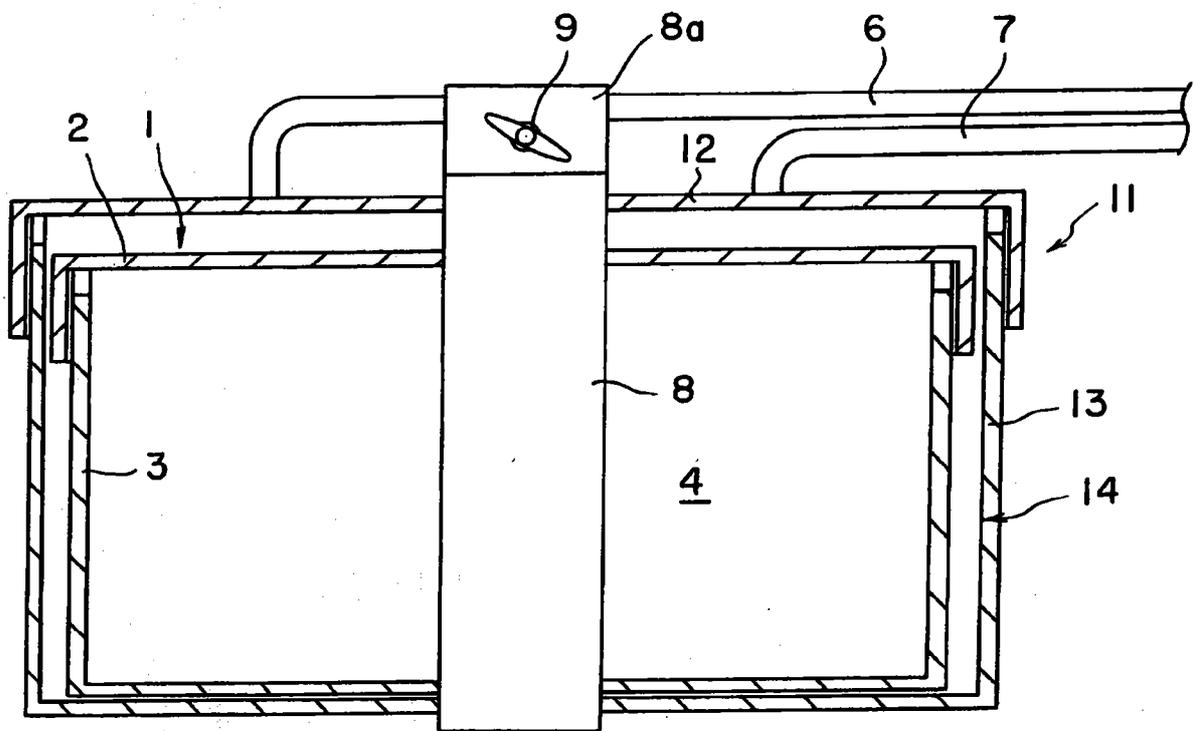


图 7

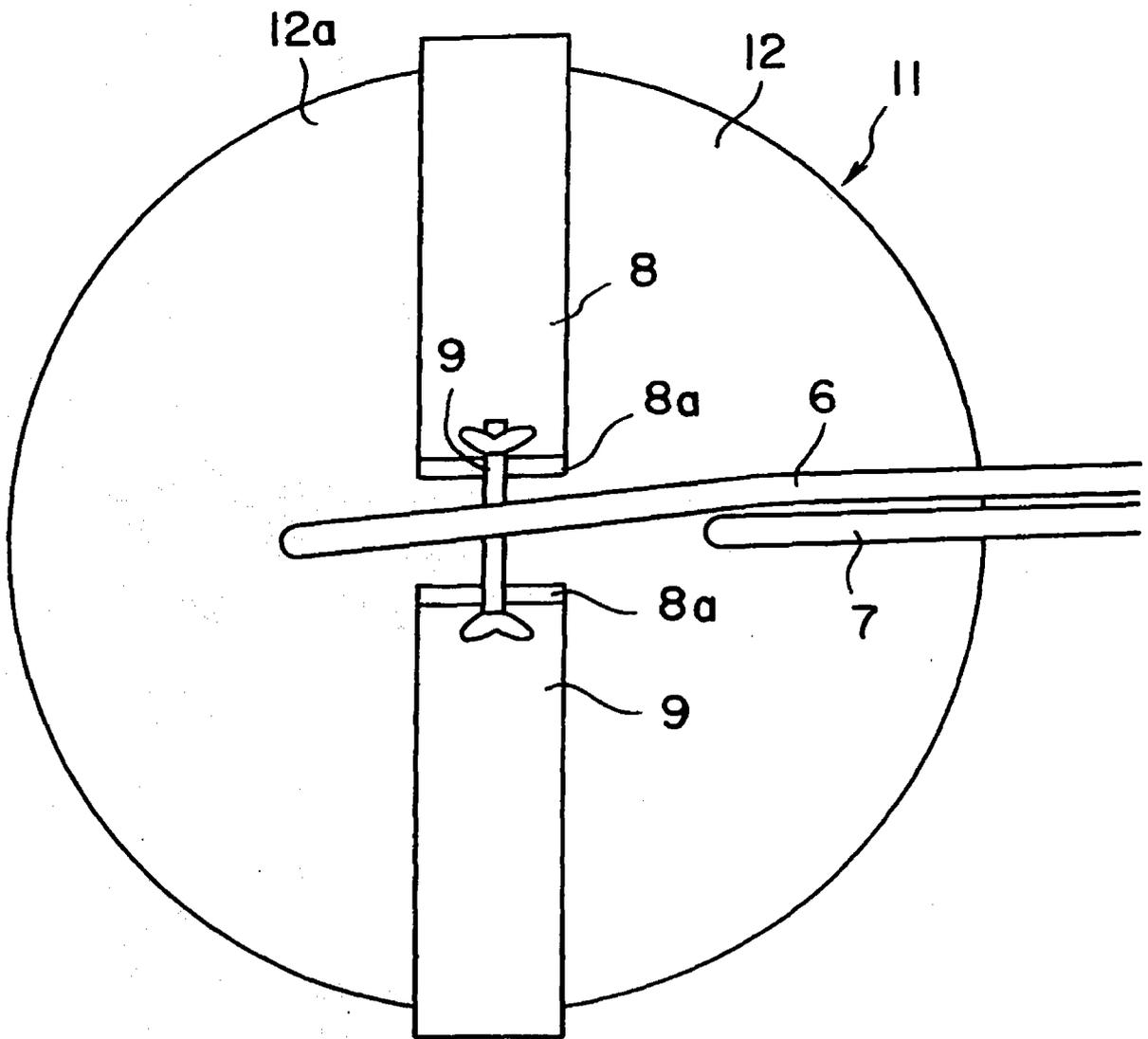


图 8

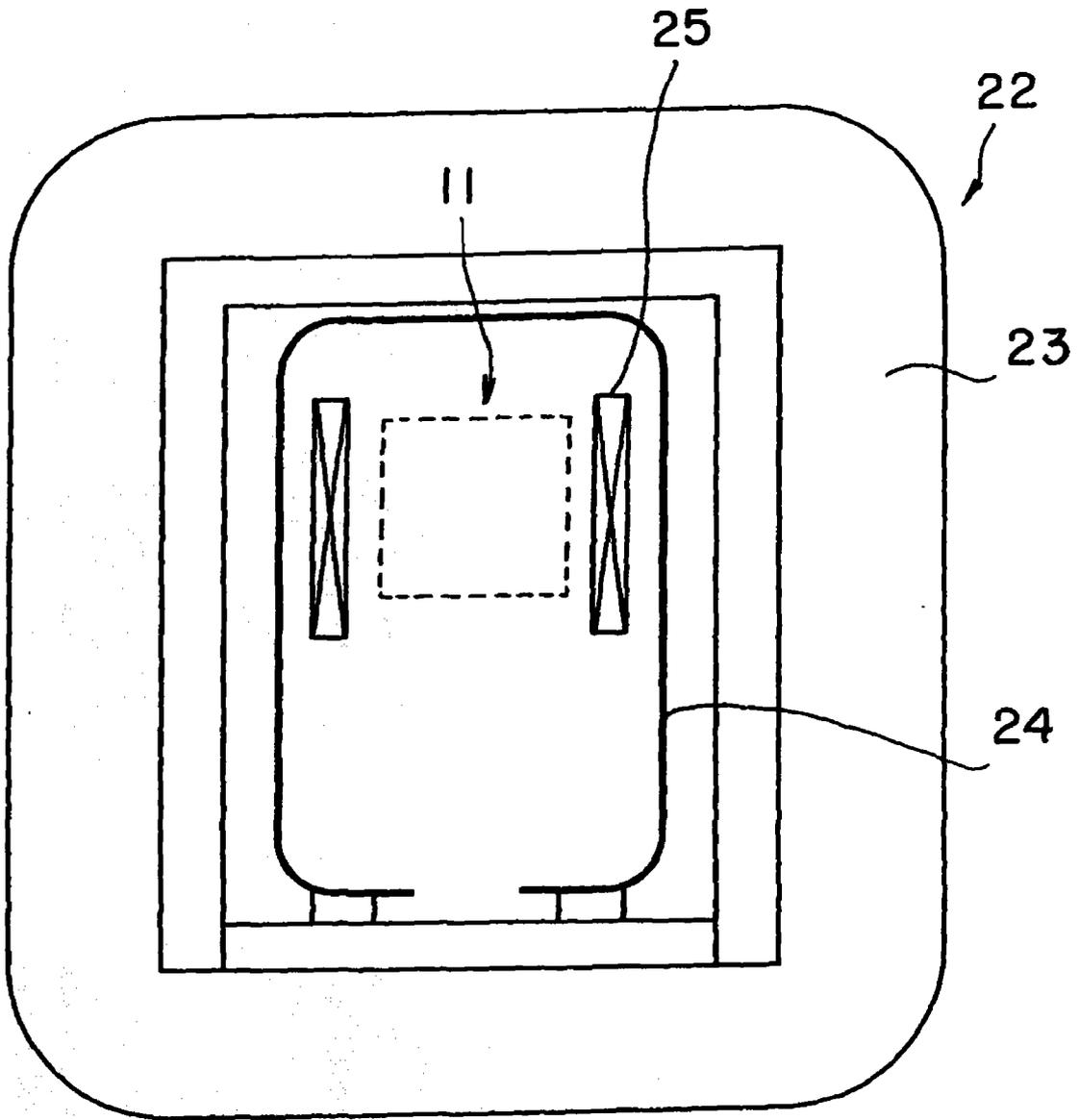


图 9

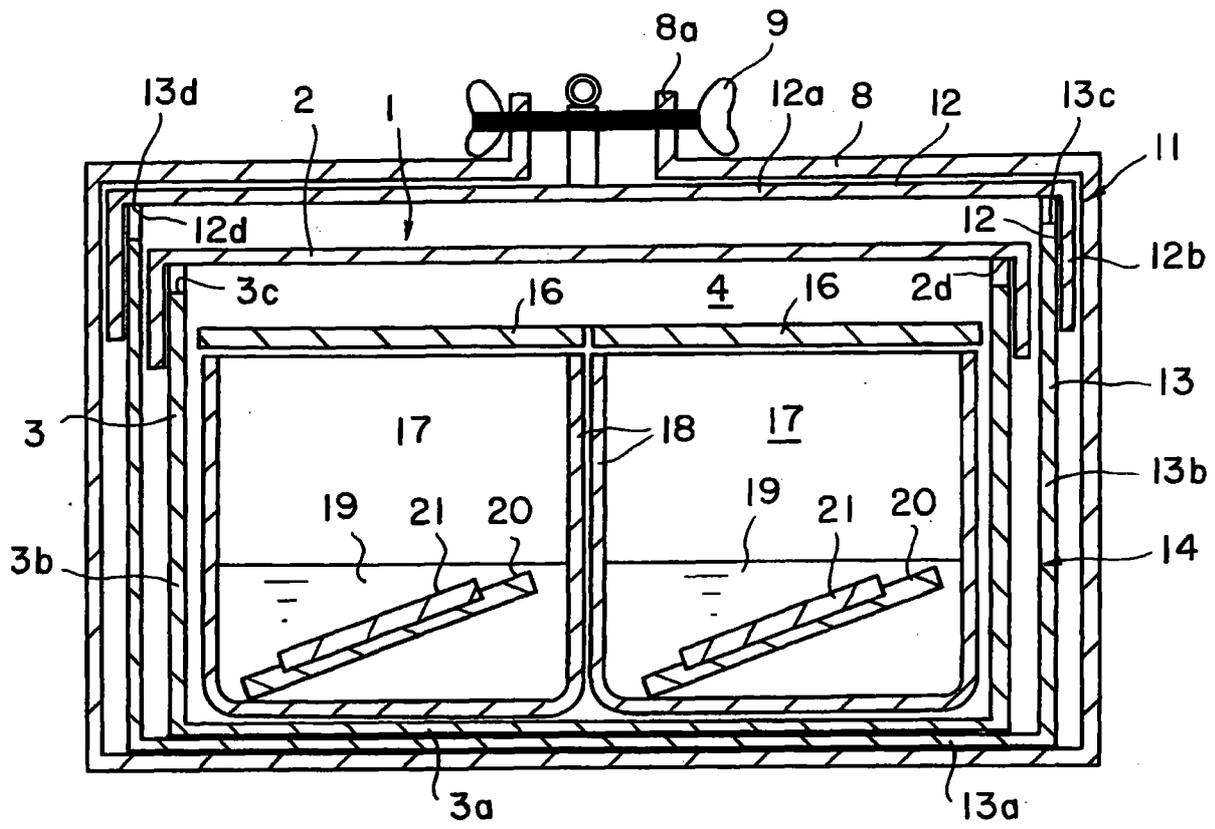


图 10