

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年6月21日(21.06.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/081670 A1

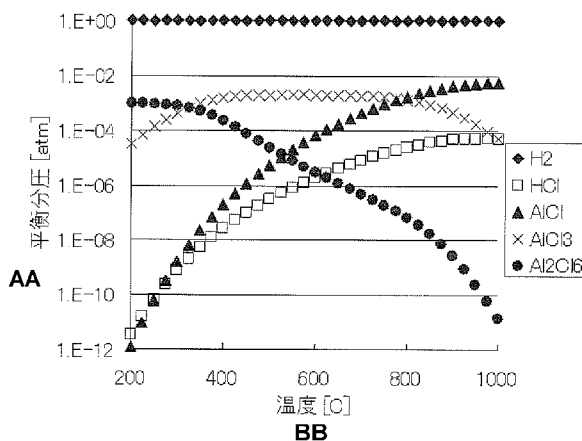
- (51) 国際特許分類:
C30B 29/38 (2006.01) C30B 25/14 (2006.01)
C01F 7/58 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)
C01F 7/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/079060
- (22) 国際出願日: 2011年12月15日(15.12.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-278825 2010年12月15日(15.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社トクヤマ(Tokuyama Corporation) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 永島 徹(NAGASHIMA, Toru) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 弘中 啓一郎(HIRONAKA, Keiichiro) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 前田 均, 外(MAEDA, Hitoshi et al.); 〒1010051 東京都千代田区神田神保町1丁目1番17号 東京堂神保町第3ビル2階 前田・鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF ALUMINUM-CONTAINING III NITRIDE SINGLE CRYSTAL

(54) 発明の名称: アルミニウム系 III 族窒化物単結晶の製造方法

[図2]
図2



AA Equilibrium partial pressure [atm]
BB Temperature [°C]

(57) Abstract: A process for producing an aluminum-containing III nitride single crystal, comprising: a reaction step of bringing a halogen gas and aluminum into contact with each other at a temperature of 300 to 700°C inclusive, thereby producing a mixed gas comprising a gas of an aluminum trihalide and a gas of an aluminum monohalide; a conversion step of setting the temperature of the mixed gas at a temperature that is equal to or higher than a temperature at which a solid of the aluminum trihalide is precipitated and that is lower by 50°C or more than a temperature at which the halogen gas and aluminum have been reacted with each other in the reaction step, thereby converting the aluminum monohalide in the mixed gas into a solid substance; a separation step of separating the solid substance from the gas, thereby removing the gas of the aluminum trihalide; and a crystal growth step of using the gas of the aluminum trihalide as an aluminum nitride single crystal raw material without lowering the temperature and while keeping the temperature at a temperature that is equal to or higher than the temperature employed in the conversion step.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/081670 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

300℃以上700℃以下の温度でハロゲン系ガスとアルミニウムとを接触させて、三ハロゲン化アルミニウムガスと一ハロゲン化アルミニウムガスとを含む混合ガスを製造する反応工程、前記混合ガスの温度を、三ハロゲン化アルミニウムの固体が析出する温度以上、前記反応工程においてハロゲン系ガスとアルミニウムとを反応させた温度よりも50℃以上低くすることにより、混合ガス中の一ハロゲン化アルミニウムを固体物質に転化する転化工程、前記固体物質とガスを分離することにより三ハロゲン化アルミニウムガスを取り出す分離工程、前記三ハロゲン化アルミニウムガスを、温度を下げずに転化工程の温度以上に保ったまま窒化アルミニウム単結晶原料として用いる結晶成長工程とを含むアルミニウム系III族窒化物単結晶の製造方法である。

明 細 書

発明の名称：アルミニウム系III族窒化物単結晶の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルミニウム系III族窒化物単結晶の新規な製造方法に関するものである。詳しくは、一ハロゲン化アルミニウムガスの含有量を低減した三八ロゲン化アルミニウムを原料として用いてアルミニウム系III族窒化物単結晶を製造する方法に関するものである。

背景技術

[0002] 窒化アルミニウムや窒化ガリウムといったIII族窒化物単結晶は大きなバンドギャップエネルギーを持つ。窒化アルミニウムのバンドギャップエネルギーは6.2 eV程度であり、窒化ガリウムのバンドギャップエネルギーは3.4 eV程度である。これらの混晶である窒化アルミニウムガリウムは、成分比に応じ窒化アルミニウムと窒化ガリウムのバンドギャップエネルギーの間のバンドギャップエネルギーをとる。

[0003] 従って、これらのアルミニウム系III族窒化物単結晶を用いることにより、他の半導体では不可能な紫外領域の短波長発光が可能となり、白色光源用の紫外発光ダイオード、殺菌用の紫外発光ダイオード、高密度光ディスクメモリの読み書きに利用できるレーザー、通信用レーザーなどの発光光源が製造可能になる。さらに、電子の飽和ドリフト速度が高いことを利用して超高速電子移動トランジスタといった電子デバイスの製造や、負の電子親和力を利用してフィールドエミッタへの応用が可能である。

[0004] 上記のような発光光源や電子デバイス等の機能を発現する素子部分については、基板上に数ミクロン以下の薄膜を積層して積層構造を形成することが一般的に試みられている。これらは公知の分子線エピタキシー（MBE：Molecular Beam Epitaxy）法、有機金属気相エピタキシー（MOVPE：Metalorganic Vapor Phase Epitaxy）法、ハイドライド気相エピタキシー（HVPE：Hydride Vapor Phase Epitaxy）法などの結晶成長方法により形成される。

[0005] 上記の積層構造、特に発光素子となる積層構造を形成するための基板としては上記のアルミニウム系III族窒化物（以下、Al系III族窒化物）、特に窒化アルミニウムからなる単結晶基板が好ましいとされる。なぜならば、窒化アルミニウムや窒化ガリウムといったIII族窒化物の単体もしくは混晶を成長層として形成する際には、界面における格子不整合の影響や、成長時の温度履歴によって発生する応力の影響を最小限に抑えることができるためである。この結果、成長層内の転位密度や欠陥、クラックが低減し、発光効率が向上すると考えられている。また、紫外線発光層を成長する場合においては、基板としてAl系III族窒化物単結晶を用いることにより、基板部分のバンドギャップエネルギーが発光層のバンドギャップエネルギーより大きくなるので、発光した紫外光が基板で吸収されず、光の取り出し効率が高くなる。

[0006] 上記Al系III族窒化物単結晶基板の製造に関して、本発明者らはHVPE法で製造する方法を既に提案した（特許文献1および特許文献2）。該HVPE法とは、三塩化アルミニウムなどのIII族ハロゲン化物ガスからなるIII族源ガスと、アンモニアなどの窒素源ガスとを高温に保持された単結晶基板に接触させてIII族窒化物を当該単結晶基板上にエピタキシャル成長させる方法であり、結晶成長速度が速いという特徴を有している。そのため、厚膜のAl系III族窒化物単結晶を実用レベルで量産することが可能となる。したがって、この方法によってサファイア等の基板上に得られる厚膜単結晶をウェハ状に加工することによって、Al系III族窒化物単結晶基板として用いることができる。さらに、このような基板上にMOVPE法やMBE法、HVPE法などの結晶成長法を用いて発光等を目的とした積層構造を形成することにより、高効率な発光光源が得られると期待される。

[0007] 以上のように、Al系III族窒化物単結晶基板の利用は、発光や電子移動等の機能性を持つ積層構造を製造する際、成長層の特性をより高性能・高品質に仕上げることを可能にする。

[0008] 厚膜のAl系III族窒化物単結晶を製造するためのHVPE装置として、従来では、次に示す二つのタイプの装置が知られている。第1のタイプの装置は、特

許文献 1 に記載されているような装置であり、石英製の反応器本体中に、Al 系III族ハロゲン化物ガスを発生させるIII族源ガス発生部と、III族源ガス(I II族ハロゲン化物) と窒素源ガスとを反応させて目的とするAl系III族窒化物単結晶を単結晶基板上に成長させる反応ゾーンが配設されてなる一体型装置である。

[0009] 第2のタイプの装置は、III族源ガス発生部がAl系III族窒化物単結晶を単結晶基板上に成長させる反応ゾーンを有する反応器本体の外部に配設され、I II族源ガス発生部で発生させたIII族源ガスを配管を介して反応器本体内に導入する分離型装置である。特許文献2に開示されている分離型装置では、反応ゾーンに導入させる前にIII族源ガスを金属アルミニウムに接触させ、酸素不純物を除去している。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2003-303774号公報

特許文献2：特開2007-42854号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 前記一体型装置では、III族源ガス発生部を石英製の反応器本体内部に収容させるために、反応器本体となる大型の石英反応管を必要とすると共に、反応器本体内部のメンテナンスが難しく、装置構成も煩雑になるという問題がある。

[0012] また、本発明者等の検討によれば、単に、特許文献1に記載の三ハロゲン化アルミニウムガスの製造方法を用い、製造装置と単結晶成長装置とを輸送部で結合すると、輸送部に粉状の付着物が発生することが分かった。この付着物が、三ハロゲン化アルミニウムガスと共に単結晶成長装置に輸送されると、例えば、アルミニウム系III族窒化物単結晶の製造に悪影響を及ぼす可能性がある。該単結晶の成長は、繊細な反応であるため、不純物の混入はなる

べく避けなければならない。そのため、輸送部に付着する粉状の付着物を低減する必要があった。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討を行った。そして、輸送部の付着物を分析したところ、固体のアルミニウムが含まれることが分かった。次に、この固体のアルミニウムが発生した原因を調査したところ、製造した三ハロゲン化アルミニウムガスが輸送部で製造時の温度よりも低い温度に曝されることが原因であると考えられた。つまり、700℃以下の温度でアルミニウムとハロゲン系ガスとを接触させると、三ハロゲン化アルミニウムガスの生成割合が高くなるが、必ず、一ハロゲン化アルミニウムガスを含む混合ガスとなる。

[0014] そして、該混合ガスを製造装置から輸送する場合には該混合ガスの温度が一旦下がってしまうため、混合ガス中に含まれる一ハロゲン化アルミニウムガスが、それ自身が固体となるか、または固体のアルミニウムに転化されて付着物になるものと推定された。なお、特許文献1に示される一体型装置では、上記混合ガスの温度が低下することがないので、粉体は発生しないと考えられる。

[0015] 本発明者等は、このような付着物を除去する方法について鋭意検討を行った。その結果、製造した三ハロゲン化アルミニウムガスの温度を意図的に一旦下げ、含まれる一ハロゲン化アルミニウムガスを積極的に固体物質に転化させて分離した場合には、固体原料となる一ハロゲン化物の含有量が低減され、その後さらに温度を下げなければ固体（付着物）の生成を避けることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0016] すなわち、本発明は、アルミニウム系III族窒化物単結晶を製造する方法において、

300℃以上700℃以下の温度でハロゲン系ガスとアルミニウムとを接触させて、三ハロゲン化アルミニウムガスと一ハロゲン化アルミニウムガスとを含む混合ガスを製造する反応工程、

前記混合ガスの温度を、三ハロゲン化アルミニウムの固体が析出する温度以上、前記反応工程においてハロゲン系ガスとアルミニウムとを接触させた温度よりも50℃以上低くすることにより、混合ガス中の一ハロゲン化アルミニウムガスを固体物質に転化させる転化工程、

前記固体物質とガスとを分離することにより三ハロゲン化アルミニウムガスを取り出す分離工程、

前記三ハロゲン化アルミニウムガスを、温度を下げずに転化工程の温度以上に保ったままアルミニウム系III族窒化物単結晶原料として用いる結晶成長工程

とを含むことを特徴とするアルミニウム系III族窒化物単結晶の製造方法である。

[0017] 本発明においては、一ハロゲン化アルミニウムガスを十分に低減するためには、前記製造工程において、混合ガスの温度を150℃以上400℃以下とすることが好ましい。また、操作性をよくするためには、前記反応工程、前記転化工程、前記分離工程を水素ガス、または不活性ガスを流通させながら行うことが好ましく、さらに、前記ハロゲン系ガスとして塩化水素ガスを使用することが好ましい。

[0018] 本発明において固体のアルミニウムを確実に分離するためには、前記分離工程において、固体のアルミニウムを充填材に捕捉させて分離することが好ましい。このような方法により分離を行った場合には、アルミニウムに転化されなかった一ハロゲン化アルミニウムガスの残存量を少なくすることもできる。

[0019] さらに、本発明においては、固体のアルミニウムを析出させないために、前記分離工程において、三ハロゲン化アルミニウムガスを前記転化工程の温度以上で分離することが好ましい。

[0020] また、転化工程を固体のアルミニウム存在下で行うことにより、反応工程から未反応のハロゲン系ガスが排出されたとしても、該ハロゲン系ガスとアルミニウムとが反応し、三ハロゲン化アルミニウムガスを効率よく製造する

ことができる。

発明の効果

[0021] 本発明の方法によれば、一ハロゲン化アルミニウムガスの含有量が低減された三ハロゲン化アルミニウムガスを用いてアルミニウム系III族窒化物単結晶を製造することができる。そのため、三ハロゲン化アルミニウムガスを製造した際の反応温度以上に連続して加熱しなくても、一ハロゲン化アルミニウムガスがアルミニウム等の固体物質に転化されることが殆んどなく、反応温度以下に冷却したとしても、固体物質の析出量が少ない。そのため、三ハロゲン化アルミニウムガスの製造装置と、三ハロゲン化アルミニウムガスを消費する反応装置とを一体化しなくとも、三ハロゲン化アルミニウムガスを有効に使用できる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明を用いて三ハロゲン化アルミニウムガスを製造する装置の概略図である。

[図2]アルミニウムと塩化水素との反応で生成する平衡分圧と温度の関係のグラフである。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明は、ハロゲン系ガスとアルミニウムとを接触させて得られる三ハロゲン化アルミニウムガスを使用して、アルミニウム系III族窒化物単結晶を製造する方法である。そして、300℃以上700℃以下の温度でハロゲン系ガスとアルミニウムとを接触させて、三ハロゲン化アルミニウムガスと一ハロゲン化アルミニウムガスとを含む混合ガスを製造する反応工程、前記混合ガスの温度を、三ハロゲン化アルミニウムの固体が析出する温度以上、前記反応工程においてハロゲン系ガスとアルミニウムとを接触させた温度よりも50℃以上低くすることにより、混合ガス中の一ハロゲン化アルミニウムを固体物質に転化する転化工程、前記固体物質とガスとを分離することにより三ハロゲン化アルミニウムガスを取り出す分離工程、前記三ハロゲン化アルミニウムガスを、温度を下げずに転化工程の温度以上に保ったままアルミニ

ウム系III族窒化物単結晶原料として用いる結晶成長工程とを含むことを特徴とする。

[0024] 本発明の方法において、三ハロゲン化アルミニウムガスを製造するための装置は、上記条件を満足する反応を実施できるような装置であれば、特に制限されるものではない。以下に、その装置の一例を、図1を用いて説明する。

[0025] (装置)

図1に示す装置1は、例えば、石英ガラス製の反応管2と、反応管2の上流側にハロゲン系ガスを供給するためのガス供給ノズル3と、反応管2内に原料となるアルミニウムを配置する原料配置部4（この原料配置部4のアルミニウムとハロゲン系ガスが接触する部分が反応部12となる）と、該原料配置部4を300℃以上700℃以下の温度に加熱するための外部加熱手段5と、ハロゲン系ガスとアルミニウムとを接触させて得られる一ハロゲン化アルミニウムガスと三ハロゲン化アルミニウムガスとを含む混合ガスの温度を下げて、一ハロゲン化アルミニウムガスを固体のアルミニウムに転化する転化部6と、該転化部6で転化した固体のアルミニウムとガスとを分離する分離部7、および分離部7から得られた三ハロゲン化アルミニウムガスを取り出す排出ノズル8とを有する。

[0026] また、転化部6の温度を、三ハロゲン化アルミニウムの固体が析出する温度以上、ハロゲン系ガスとアルミニウムとを接触させた際の温度未満に制御できるように、該転化部6の反応管2の外周部に外部温度調整手段9を設けることもできる。さらに、分離部7の温度を、転化部6の温度以上に制御できるように、該分離部7の反応管2の外周部に外部加熱手段10を設けることができる。この分離部7には、固体のアルミニウムと三ハロゲン化アルミニウムガスとの分離を確実にを行うため、充填材11を配置することもできる。

[0027] 本発明の方法は、以上のような装置1を用いて実施することができる。次に、図1を参照して、本発明を詳細に説明する。

[0028] (反応工程：反応部 1 2 での反応)

先ず、本発明においては、300℃以上700℃以下の温度でハロゲン系ガスとアルミニウムとを接触させて、三ハロゲン化アルミニウムガスと一ハロゲン化アルミニウムガスとを含む混合ガスを製造する反応工程を実施する。

[0029] 供給されるハロゲン系ガスは、反応管 2 の上流側のガス供給ノズル 3 から供給する。このハロゲン系ガスは、アルミニウムと反応させて三ハロゲン化アルミニウムガスを製造するものが使用される。具体的には、塩素ガス、臭素ガス、塩化水素ガス、臭化水素ガス、が挙げられる。中でも、得られる三ハロゲン化アルミニウムガスの使用範囲の拡大、配管の腐食のし難さ、汎用性と経済性を考慮すると、塩化水素ガスを使用することが好ましい。なお、塩化水素ガスを使用した場合には、三塩化アルミニウムガス、一塩化アルミニウムガスが生成される。

[0030] ハロゲン系ガスは、それ単独でも供給することができる。ただし、アルミニウムとハロゲン系ガスとの反応で生成したハロゲン化アルミニウムガスを速やかに反応部 1 2 の外部に輸送（反応工程から転化工程、転化工程から分離工程へガスを輸送）するためには、水素ガス、または不活性ガスをキャリアガスに使用することが好ましい。特に、本発明においては、これらキャリアガスに希釈したハロゲン系ガスをガス供給ノズル 3 から供給することが好ましい。不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガスが挙げられる。これらキャリアガスは、1 種類のガスを使用することもできるし、2 種類以上のガスを混合して使用することもできる。中でも、製造した三ハロゲン化アルミニウムガスをアルミニウム系III族窒化物単結晶の原料として使用する場合には、該単結晶の製造に悪影響を与えないという点で、水素ガス、窒素ガスを使用することが好ましい。反応部 1 2 に供給するキャリアガス流量は反応器の容積に応じて決定すればよいが、キャリアガスの流量は50～10000 s c c mの範囲、より好ましくは100～5000 s c c mで供給する。

[0031] ハロゲン系ガスの供給量は、装置の概要、使用するアルミニウムの量等に

応じて適宜決定すればよい。具体的には供給するガス濃度として0.0000001体積%以上100体積%以下の範囲から実用的な濃度を選択すればよい。ハロゲン化アルミニウムガスのみの製造を目的とするのであれば、キャリアガスでハロゲン系ガスを希釈しなくともよい。ただし、アルミニウム系III族窒化物単結晶の原料として得られた三ハロゲン化アルミニウムガスを使用する場合には、キャリアガスに希釈して使用することが好ましい。この場合、ハロゲン系ガスの供給量は、0.0001体積%以上0.01体積%以下の範囲とすることが特に好ましい。この場合、ハロゲン系ガスの供給量としては、0.005～100sccmに相当する。

[0032] 前記ハロゲン系ガスと接触させるアルミニウムは、反応管2の原料配置部4に配置される。この原料配置部4に配置されたアルミニウムが、上流から供給されるハロゲン系ガスと接触することにより、三ハロゲン化アルミニウムガスを含む混合ガスを製造することができる。

[0033] 本発明において、原料となるアルミニウムは、純度が99.9%以上の固体を使用することが好ましい。得られる三ハロゲン化アルミニウムガスをアルミニウム系III族窒化物単結晶の原料に使用する場合には、より純度の高い99.99%以上の固体を使用することが好ましい。当然のことながら、最も好ましいアルミニウムの純度は100%である。なお、アルミニウムとハロゲン系ガスとの接触温度によっては、液状のアルミニウムを使用することもできるが、ハロゲン系ガスとの接触効率を考えると、固体のアルミニウムを使用することが好ましい。固体のアルミニウムを使用する場合、その大きさは、特に制限されるものではないが、実際に使用する装置において、ハロゲン系ガスとの接触効率、該ハロゲン系ガスの流通、および装置の圧力損失等を考慮すると、直径0.1mm以上10mm以下であって長さ0.1mm以上10mm以下の円柱状のもの、あるいは、これに類似の柱状のものが好適に使用できる。

[0034] 原料配置部4に前記アルミニウムを設置する場合には、アルミニウムを収納するためのボートを使用してもよい。ボート形状の一例としては半円筒状

の容器であって、該容器上にアルミニウムを載置すればよい。ボート材質としては、不純物が少ない石英ガラスや酸化アルミニウムなどであればよく、本発明で実施する 700℃以下の温度において耐熱性を有しているものであればよい。当然のことながら、前記のボートにアルミニウムを配置しなくとも、反応管 2 の内部に直接アルミニウムを充填しても本発明は実施することができる。

[0035] 原料配置部 4 に配置されたアルミニウムは、外部加熱手段 5 により 300℃以上 700℃以下の温度に加熱される。そのため、この原料配置部 4 に配置され、300℃以上 700℃以下の温度に加熱されたアルミニウムとハロゲン系ガスとが接触する場所が反応部 12 となる。外部加熱手段 5 は、特に制限されるものではなく、抵抗加熱方式や光加熱方式、高周波誘導加熱方式のものが使用できる。

[0036] 反応部 12 において、アルミニウムは 300℃以上 700℃以下の温度（以下、単に、この温度を反応温度とする場合もある）に加熱される。特許文献 1 には、この温度でアルミニウムとハロゲン系ガスを接触させることにより、三ハロゲン化アルミニウムガスが一ハロゲン化アルミニウムガスよりも多く製造できることが示されている。しかしながら、特許文献 1 には、温度を低くしても、一ハロゲン化アルミニウムガスが全く発生しないのではなく、少しは発生することが示されている。塩化水素ガスを使用した場合の具体的な例を図 2（平衡分圧と温度の関係図）に示した。なお、図 2 には、一塩化アルミニウム（ $AlCl$ ）ガス、三塩化アルミニウム（ $AlCl_3$ ）に加え、三塩化アルミニウムガスの二量体（ Al_2Cl_6 ）ガスが生成することを示している。この Al_2Cl_6 ガスは、 $AlCl_3$ ガスの二量体であるため、その性質、例えば、反応性、および固体に転化される温度等は、 $AlCl_3$ ガスと同じである。そのため、本発明においては、三ハロゲン化アルミニウムガスの二量体ガスは、三ハロゲン化アルミニウムガスと同じものと見なすこととする。

[0037] 特許文献 1 に記載の方法では、得られた混合ガスの温度を連続して高くす

るため、系内に固体のアルミニウムが付着することなど考えようがなかった。本発明においては、三ハロゲン化アルミニウムガスが選択的に多く生成する条件において、その三ハロゲン化アルミニウムガス中に含まれる一ハロゲン化アルミニウムガスを極力低減することを目的とするものである。

[0038] 反応部 1 2 におけるアルミニウムの温度が 3 0 0 °C 未満の場合には、一ハロゲン化アルミニウムガスの生成量は少なくできるが、ハロゲン系ガスの反応率が低くなり、三ハロゲン化アルミニウムガス自体の生成量が低下する傾向にあるため好ましくない。一方、7 0 0 °C を超える場合には、一ハロゲン化アルミニウムガスの生成割合が増加するため好ましくない。また、アルミニウムの融点は、約 6 6 0 °C であるため、7 0 0 °C を超える温度とすると、アルミニウムが液状物になり易く、ハロゲン系ガスとの接触効率が低下するため好ましくない。以上のことを考慮すると、反応部 1 2 におけるアルミニウムの温度は、より好ましくは 3 5 0 °C 以上 6 6 0 °C 以下であり、さらに好ましくは 3 5 0 °C 以上 6 0 0 °C 未満である。

[0039] ガス供給ノズル 3 から供給されるハロゲン系ガスを前記温度範囲のアルミニウムと接触させることにより、効率よく、三ハロゲン化アルミニウムガスを主成分とする混合ガスを生成することができる。混合ガスに含まれる三ハロゲン化アルミニウムガスと一ハロゲン化アルミニウムガスの量は、アルミニウムとハロゲン系ガスとの接触効率、反応温度によって決まるため、一概に限定できるものではない。

[0040] 次に、上記方法で得られた混合ガスを冷却し、該混合ガス中の一ハロゲン化アルミニウムガスを固体物質へ転化する転化工程について説明する。

[0041] (転化工程)

三ハロゲン化アルミニウムガスと一ハロゲン化アルミニウムガスとを含む混合ガスは、次いで、図 1 の装置の転化部 6 へ移送される。この移送は、上流からキャリアガスを流通させることにより、自然に反応部 1 2 から転化部 6 へ移送することができる。本発明の方法は、この転化部 6 において、一ハロゲン化アルミニウムガスを固体物質にすることを特徴とする。

[0042] 混合ガス中の一ハロゲン化アルミニウムガスを固体物質とするためには、該混合ガスの温度を、三ハロゲン化アルミニウムの固体が析出する温度以上、前記反応工程においてハロゲン系ガスとアルミニウムとを反応させた温度（反応温度）よりも50℃以上低くすればよい。反応部12における混合ガスの温度は、前記の反応温度と同じ温度である。本発明においては、この反応温度の混合ガスを、転化部6へ移送し、この転化部6で三ハロゲン化アルミニウムの固体が析出する温度以上、反応温度よりも50℃以上低くする（以下、この転化部6における温度を転化温度とする場合もある）。

[0043] 混合ガスの温度を転化温度とすることにより、一ハロゲン化アルミニウムガスが固体物質となる。この固体物質は、一ハロゲン化アルミニウムが固体のアルミニウムに転化されて生じるものと考えられる。この反応は、一塩化アルミニウムガスを例にすると、



上述のような固体析出が起こっているものと考えられる。また、該固体物質は、上記反応により生成する固体のアルミニウムが主成分と考えられるが、転化温度、その他の条件によっては、一ハロゲン化アルミニウムの固体が含まれる場合もあると考えられる。ただし、一ハロゲン化アルミニウムの分析は難しく、本発明の実施例、比較例においては、この固体物質は全てアルミニウム（固体）として分析した。

[0044] この転化部6における温度調整は、外部温度調整手段9により調整できる。この調整手段9としては、公知の加熱手段を使用することができる。例えば、抵抗加熱方式や光加熱方式、高周波誘導加熱方式のものを使用することができる。

[0045] 転化部6における混合ガスの温度（転化温度）は、一ハロゲン化アルミニウムガスを固体のアルミニウムに転化するため、三ハロゲン化アルミニウムの固体が析出する温度以上であり、反応温度よりも50℃以上低くしなければならないが、一ハロゲン化アルミニウムガスから固体物質（固体のアルミニウム）への転化効率を高めるためには、転化温度は、150℃以上400

℃以下とすることが好ましく、特に、三ハロゲン化アルミニウムの昇華温度である 183℃以上 350℃以下とすることが好ましい。転化温度は、上記範囲を満足することが好ましい。その中でも、特に、転化温度と反応温度との差が 100℃以上 400℃以下とすることにより、効率よく、一ハロゲン化アルミニウムガスを低減できるため好ましい。

[0046] この転化部 6 で一ハロゲン化アルミニウムを固体物質（固体のアルミニウム）とすることにより、混合ガス中に含まれる一ハロゲン化アルミニウムの量を低減することができる。その結果、転化部 6 から得られるガスは、一ハロゲン化アルミニウムガスの量がより低減されているため、移送時に析出するアルミニウムを少なくすることができる。さらに、転化部 6 において、混合ガスの温度を前記転化温度とすることにより、一ハロゲン化アルミニウムは、上記の固体析出反応で示した通り、固体のアルミニウムと三ハロゲン化アルミニウムガスになると考えられ、三ハロゲン化アルミニウムガスの量も効率よく増やすことができる。

[0047] また、この転化部 6 には、特に制限されるものではないが、充填材を配置することもできる。充填材を設置することにより、反応管内部のガスの流れを上流から下流に整流することができる。充填材としては、石英ガラスや酸化アルミニウム、アルミニウムなどの、不純物が少なくハロゲン系ガスとの反応性が低いものが好ましい。特に、充填材として固体のアルミニウムを使用する場合には、反応部 12 において、ハロゲン系ガスと固体のアルミニウムとの反応が不十分であった場合に、転化部 6 において、未反応のハロゲン系ガスをさらにアルミニウムと反応させることができる。この場合、転化温度は反応温度よりも低いため、ハロゲン系ガスと固体のアルミニウムが反応しても、圧倒的に三ハロゲン化アルミニウムガスが多く製造され、一ハロゲン化アルミニウムガスの生成量を少なくできる。そのため、この転化部 6 で生成された一ハロゲン化アルミニウムガスが悪影響を与えることは殆んどないと考えられる。なお、当然のことながら、転化工程は、固体のアルミニウムの存在下でなくとも、実施することができる。

[0048] この転化部 6 で冷却したガスは、分離部 7 において三ハロゲン化アルミニウムガスを分離する。次に、この分離工程について説明する。

[0049] (分離工程)

転化部 6 で冷却されたガスは、上流側から原料ガスのハロゲン系ガス、キャリアガスを流通させることにより、分離部 7 へ移送できる。この分離部 7 へ移送されたガスは、反応部 1 2 で得られた混合ガスよりも、一段と一ハロゲン化アルミニウムガスの量が低減されている。

[0050] 分離部 7 においては、転化部 6 において析出した固体物質（固体のアルミニウム）が上流側から下流へ流されるのを防止するような構造とすればよい。中でも、固体物質を細くできるように、充填材 1 1 を分離部 7 に配置することが好ましい。この充填材は、三ハロゲン化アルミニウムガスと反応しないものであれば、特に制限されるものではなく、固体のアルミニウム、石英ガラス、酸化アルミニウムなどが挙げられる。これら充填材の中でも、純度の観点から固体のアルミニウム、または石英ガラスを使用することが好ましい。転化部 6 から移送されたガス中には、若干の一ハロゲン化アルミニウムガスが含まれる場合もあることから、石英ガラスを使用することにより、該一ハロゲン化アルミニウムガスが石英ガラスと反応し、移送中のガスからより一層、一ハロゲン化アルミニウムガスを低減することもできる。また、純度の高い固体のアルミニウムを配置することにより、反応に何ら悪影響を及ぼすことなく、固体物質を捕捉することができる。

[0051] この充填材は、使用する装置の概要、ハロゲン系ガスの供給量等に応じて適宜決定すればよいが、大き過ぎたり、小さ過ぎたりすると、転化部 7 で析出した固体のアルミニウムを捕捉する効果が低減するため、円柱形状の充填材で例を挙げるならば、直径 0.1 mm ~ 10 mm で長さ 0.1 mm ~ 10 mm の大きさのものが好適に使用される。当然のことながら、柱状のものや、その他の形状のものも制限なく使用することができる。

[0052] この分離部 7 において、一ハロゲン化アルミニウムガスから転化させた固体物質（固体のアルミニウム）が下流側へ移送されるのを防ぐことにより、

精製された三ハロゲン化アルミニウムガスを得ることができる。この三ハロゲン化アルミニウムガスは、キャリアガスにより排出ノズル 7 へ移送されて取り出すことができる。

[0053] なお、本実施形態においては、転化部 6 と分離部 7 を個別の構造としているが、双方を一体化し、転化工程と分離工程とを一体的に行うことも可能である。

[0054] 本発明によれば、一ハロゲン化アルミニウムガスが極力低減された、三ハロゲン化アルミニウムガスを得ることができるため、分離部 7 以降のガス温度は、三ハロゲン化アルミニウムが析出しない温度以上に維持すればよい。中でも、アルミニウム系 III 族窒化物単結晶の製造原料として使用する場合には、少なくとも、転化部 6 の温度（転化温度）以上に維持しておくことが好ましい。転化部 6 の温度以上に維持することにより、僅かに一ハロゲン化アルミニウムガスが含まれたとしても、固体のアルミニウムとして析出することがない。そのため、繊細な反応であるアルミニウム系 III 族窒化物単結晶の成長用原料として好適に使用できる。この分離部 7 以降のガスの温度は、具体的には、150℃以上とすることが好ましく、特に200℃以上とすることが好ましい。そして、特に好ましくは転化温度以上とすることである。このガス温度の上限値は、特に制限されるものではないが、通常の生産を考慮すると、1100℃である。このような温度にするためには、外部の加熱手段を設けてやればよい。

[0055] （結晶成長工程）

上記方法によれば、一ハロゲン化アルミニウムガスの含有量が非常に低減された三ハロゲン化アルミニウムガスを得ることができる。そのため、得られた三ハロゲン化アルミニウムガスは、様々な用途に使用できる。特に、一ハロゲン化アルミニウムガスの含有量が少ないため、石英ガラスとの反応を抑制することができ、アルミニウムの析出も殆んどないため、本発明においては、繊細な反応であるHVPE法の原料、つまり、アルミニウム系III族窒化物単結晶の成長用原料に使用する。

[0056] 具体的には、得られた上記三ハロゲン化アルミニウムガスは、図1の装置のトラップ15へ移送される。ここで、三ハロゲン化アルミニウムガスと、アンモニアなどの窒素源ガスとを高温に保持された単結晶基板に接触させ、I II族窒化物を当該単結晶基板上にエピタキシャル成長させる。この結晶成長工程に用いる装置等については、特に限定されず、例えば、特許文献1あるいは2に示されるような装置を用いてもよい。

[0057] 本発明の方法によりサファイア等の基板上に得られる厚膜単結晶をウェハ状に加工することによって、A I系III族窒化物単結晶基板として用いることができる。さらに、このような基板上にMOVPE法やMBE法、HVPE法などの結晶成長法を用いて発光等を目的とした積層構造を形成することにより、高効率な発光光源が得られる。

実施例

[0058] 以下に、本発明の具体的な実施例、比較例について図を参照しながら説明するが、本発明はそれらの実施例に限定されるものではない。

[0059] 実施例1

図1に示すような反応管2と外部加熱手段を使用してハロゲン化アルミニウムを発生させた例について説明する。

[0060] 内径は40mm、長さ500mmの石英ガラス製反応管2を用意し、上流側から長さ200mmの第一ゾーン（反応部12）、100mmの第二ゾーン（転化部6）、200mmの第三ゾーン（分離部7）に分割した。この第一ゾーン、および第三ゾーンに純度が99.9999%であり、直径5mmで長さ6mmの固体のアルミニウムを充填した（第一ゾーンに充填した固体のアルミニウムは原料であり、第三ゾーンに充填した固体のアルミニウムは充填材である。）。このとき、反応管2内部の容積に対する固体のアルミニウムの充填率は56%であった（第一ゾーンにおける固体のアルミニウムの充填率、および第三ゾーンにおける固体のアルミニウムの充填率（体積%）が56%であった。）。

[0061] 反応管2の外部には前記3ゾーンの加熱帯の長さに対応した抵抗加熱方式

の加熱器（外部加熱手段５、外部温度調整手段９、および外部加熱手段１０）が設置されており、反応管２の内部、固体のアルミニウム４を加熱した。第一ゾーンは５００℃（反応温度を５００℃）、第二ゾーンは３５０℃（転化温度を３５０℃）、第三ゾーンは３５０℃（分離部７の温度を３５０℃）となるように加熱した。

[0062] 三塩化アルミニウムガスと一塩化アルミニウムガスを含む混合ガスの組成は温度によって変動すると考えられることから、上記分離部から排出されるガス中に含まれる三塩化アルミニウムおよび一塩化アルミニウムの量を正確に定量することは困難である。そこで、本実施例では、反応管２の下流側に排出ノズル８を設け、転化温度および分離温度より低い２００℃に維持した配管１３に反応管２内部で発生した塩化アルミニウムガスを排出し、一塩化アルミニウムの低減効果を確認することとした。

[0063] 具体的には、配管１３の外部に配管加熱器１４（ジャケットヒーター）を設置して配管１３の内部温度が２００℃となるように維持すると共に、安全対策として当該配管１３の下流に２０℃に保持した塩化アルミニウムトラップ１５を設置して所定時間上記ガスを流通させた。分離工程後に一塩化アルミニウムガスが残存する場合には、配管１３内で付着物（固体物質）の生成が起る。このとき、２００℃では三塩化アルミニウムの析出は起らないので、上記付着物は全て一塩化アルミニウム由来の固体物質であると判断でき、その量は残存一塩化アルミニウムガス濃度に依存する（正の相関を有する）と考えられる。このような理由から、配管１３内部に残留する付着物（固体物質）の量を測定して、それを残存一塩化アルミニウムガス量の指標として評価した。また、配管１３の温度を転化温度と同じ３５０℃に保つ以外は同様にしてガスの流通を行ったところ、３５０℃に保たれた部分の配管１３内に付着物はみられなかった。

[0064] （塩化アルミニウムガスの製造）

反応管２の上流部に接続したガス供給ノズル３から、水素ガスを４８８ｓｃｃｍ、塩化水素ガスを１２ｓｃｃｍ混合して供給した（塩化水素ガスの濃

度は2.4体積%であった)。5時間供給した後、塩化水素ガスの供給を停止して、水素ガスのみを供給したまま、室温まで冷却して反応管2内部の様子を観察した。第一ゾーン(反応部12)では、アルミニウム粒の表面が塩化水素ガスとの反応により侵食されていた。第二ゾーン(転化部6)では、内壁に銀色の付着物(固体物質)が確認された。第三ゾーン(分離部7)においては、アルミニウム粒の表面に付着物が見られ、元の金属アルミニウム粒の表面光沢が失われていた。以上の観察結果から、反応管2内部の第一ゾーン(反応部12)においては、塩化水素ガスとアルミニウムが反応して塩化アルミニウムガス(混合ガス)が発生し、第二ゾーン(転化部7)に輸送されてガス温度が下がることで固体物質(アルミニウム)の析出が起こったものと考えられた。第三ゾーン(分離部7)においても、充填材に固体のアルミニウムの付着し、金属アルミニウムの表面光沢が失われたのと同時に、三塩化アルミニウムガスが分離されたことが分かった。

[0065] 配管13の内部には、固体物質が付着していた。配管13の内部温度を室温まで冷却した後、この固体物質をエネルギー分散型X線スペクトルにより元素分析した。その結果、アルミニウム100原子%で観測され、塩素成分は観測されず、金属アルミニウムであることが分かった。上記の通り、塩化水素ガスを供給していた間、配管13の内部温度は200℃に維持していたため、この固体物質は、分離部7から排出されたガスに含まれる一塩化アルミニウムガス由来のものであった。配管13内部を濃度10mol/Lの塩酸で洗浄し、付着していた固体物質(固体のアルミニウム)を回収し、誘導結合プラズマ発光分析装置で溶液に含まれるアルミニウム成分を定量した。その結果、配管13内に析出した金属アルミニウム量は0.22mgであった。

[0066] なお、転化部7における固体物質は、配管13の固体物質と同じ色であり、また、反応条件等から考えて、同じ固体のアルミニウムであると考えられた。転化部7における固体物質をエネルギー分散型X線スペクトルにより元素分析したところ、金属アルミニウム100%であった。

[0067] 実施例 2

第一ゾーン（反応部 1 2）の温度を 5 0 0℃、第二ゾーン（転化部 6）の温度を 2 0 0℃、第三ゾーン（分離部 7）の温度を 3 5 0℃とした以外は、実施例 1 と同様の条件で塩化アルミニウムガスの製造を行った。実施例 1 と同様に配管 1 3 の固体物質（固体のアルミニウム）の付着量を定量したところ 0. 1 5 m g であった。

[0068] 実施例 3

第一ゾーン（反応部 1 2）の温度を 5 0 0℃、第二ゾーン（転化部 6）の温度を 1 5 0℃、第三ゾーン（分離部 7）の温度を 2 5 0℃とした以外は、実施例 1 と同様の条件で塩化アルミニウムガスの製造を行った。実施例 1 と同様に配管 1 3 の固体物質（固体のアルミニウム）の付着量を定量したところ 0. 0 9 m g であった。

[0069] 実施例 4

第一ゾーン（反応部 1 2）の温度を 6 0 0℃、第二ゾーン（転化部 6）の温度を 1 5 0℃、第三ゾーン（分離部 7）の温度を 2 5 0℃とした以外は、実施例 1 と同様の条件で塩化アルミニウムガスの製造を行った。第一ゾーン（反応部 1 2）の石英ガラス内壁が一塩化アルミニウムの発生が多かったために黄色く変色していた。第二ゾーン（転化部 6）の内壁には固体物質の付着がみられた。さらに、第三ゾーンにおいては、充填材に付着物が観察され、元の金属アルミニウム粒の表面光沢が失われていた。実施例 1 と同様に配管 1 3 の固体物質（固体のアルミニウム）の付着量を定量したところ 0. 6 4 m g であった。

[0070] 実施例 5

第一ゾーン（反応部 1 2）の温度を 4 0 0℃、第二ゾーン（転化部 6）の温度を 2 0 0℃、第三ゾーン（分離部 7）の温度を 3 5 0℃とした以外は、実施例 1 と同様の条件で塩化アルミニウムガスの製造を行った。反応管 2 の石英ガラス内壁は、第一ゾーンから第三ゾーン全てのゾーンにおいて変色はみられなかった。実施例 1 と同様に配管 1 3 の固体物質（固体のアルミニウ

ム)の付着量を定量したところ0.08mgであった。

[0071] 実施例6

第二ゾーン(転化部6)に固体のアルミニウムを配置した以外は、実施例1と同様の条件で塩化アルミニウムガスの製造を行った。第二ゾーン(転化部6)に配置した固体のアルミニウムは第一ゾーン(反応部12)に充填したアルミニウムと同様のものを使用し、充填率も同じにした。実施例1と同様に配管13の固体物質(固体のアルミニウム)の付着量を定量したところ0.21mgであった。

[0072] 実施例7

キャリアガスである水素ガスの流量を4988sccmとした以外は実施例6と同様の条件で塩化アルミニウムガスの製造を行った。塩化水素ガスの供給量は12sccmとして総流量を5000sccmとした。実施例1と同様に配管13の固体物質(固体のアルミニウム)の付着量を定量したところ0.12mgであった。製造後の反応管2の内部を観察したところ、第一ゾーン(反応部12)では、実施例1と同様にアルミニウム粒の表面が塩化水素ガスとの反応により侵食されていたほか、第二ゾーン(転化部6)においてもアルミニウム粒の表面が塩化水素ガスとの反応により侵食されていた。一方で、第三ゾーン(分離部7)においては、内壁に銀色の付着物(固体物質)が確認されたほか、アルミニウム粒の表面にも付着物が見られ、元の金属アルミニウム粒の表面光沢が失われていた。ガスの総流量を10倍に増加したことにより、反応部12において塩化水素ガスとアルミニウム粒との反応が不十分だったために、未反応の塩化水素ガスが、転化部6に輸送され、アルミニウム粒と反応し、さらに、分離部7において一塩化アルミニウムからの固体物質が析出したものと考えられた。

[0073] 比較例1

第一ゾーン(反応部12)、第二ゾーン(転化部6)、第三ゾーン(分離部7)の温度を全て500℃とした以外は、実施例1と同様の条件で塩化アルミニウムガスの製造を行った。反応管2内部の石英ガラス内壁に変色は見ら

れず、また、分離部 7 の第三ゾーン内部に充填した充填材 11 は、表面の光沢を維持した金属アルミニウムであり、塩化アルミニウムガスの製造前後で変化が見られず、さらに、第二ゾーンおよび第三ゾーンにおける石英ガラス内壁へ固体物質の付着は見られなかった。実施例 1 と同様に配管 13 の固体物質（固体のアルミニウム）の付着量を定量したところ 0.95 mg であった。

[0074] 比較例 2

第一ゾーン（反応部 12）、第二ゾーン（転化部 6）、第三ゾーン（分離部 7）の温度を全て 600℃とした以外は、実施例 1 と同様の条件で塩化アルミニウムガスの製造を行った。第一ゾーン、第二ゾーン、第三ゾーンの石英ガラス内壁が一塩化アルミニウムガスの発生が多かったために黄色く変色していた。また、転化部 6 である第二ゾーンの内壁、および第三ゾーンの内部に充填した充填材 11 は、塩化アルミニウムガスの製造前後で変化が見られず、固体物質が析出した様子は見られなかった。実施例 1 と同様に配管 13 の固体物質（固体のアルミニウム）の付着量を定量したところ 9.9 mg であった。

[0075] [表1]

表 1

	流量 sccm	反応温度 / °C	変換温度 / °C	分離部温度 / °C	配管13内の固体 物質の付着量 /mg
実施例1	500	500	350	350	0.22
実施例2	500	500	200	350	0.15
実施例3	500	500	150	250	0.09
実施例4	500	600	150	250	0.64
実施例5	500	400	200	350	0.08
実施例6	500	500	350 Al充填	350	0.21
実施例7	5000	500	350 Al充填	350	0.12
比較例1	500	500	500	500	0.95
比較例2	500	600	600	600	9.9

符号の説明

[0076] 1 装置

- 2 反応管
- 3 ガス供給ノズル
- 4 原料配置部
- 5 外部加熱手段
- 6 転化部
- 7 分離部
- 8 排出ノズル
- 9 外部温度調整手段
- 10 外部加熱手段
- 11 充填材
- 12 反応部
- 13 配管
- 14 配管加熱器
- 15 トラップ

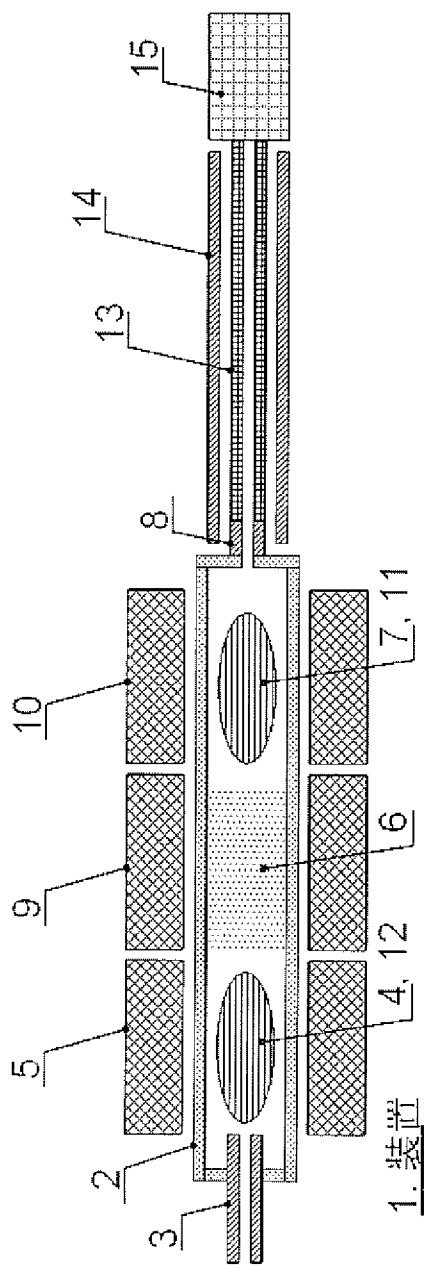
請求の範囲

- [請求項1] アルミニウム系III族窒化物単結晶を製造する方法において、
- 300℃以上700℃以下の温度でハロゲン系ガスとアルミニウムとを接触させて、三ハロゲン化アルミニウムガスと一ハロゲン化アルミニウムガスとを含む混合ガスを製造する反応工程、
- 前記混合ガスの温度を、三ハロゲン化アルミニウムの固体が析出する温度以上、前記反応工程においてハロゲン系ガスとアルミニウムとを接触させた温度よりも50℃以上低くすることにより、混合ガス中の一ハロゲン化アルミニウムガスを固体物質に転化する転化工程、
- 前記固体物質とガスとを分離することにより三ハロゲン化アルミニウムガスを取り出す分離工程、
- 前記三ハロゲン化アルミニウムガスを、温度を下げずに転化工程の温度以上に保ったまま窒化アルミニウム単結晶原料として用いる結晶成長工程を含むことを特徴とするアルミニウム系III族窒化物単結晶の製造方法。
- [請求項2] 前記析出工程において、混合ガスの温度を150℃以上400℃以下とすることを特徴とする請求項1に記載のアルミニウム系III族窒化物単結晶の製造方法。
- [請求項3] 前記反応工程、前記転化工程、および前記分離工程を水素ガス、または不活性ガスを流通させながら行うことを特徴とする請求項1に記載のアルミニウム系III族窒化物単結晶の製造方法。
- [請求項4] 前記ハロゲン系ガスとして塩化水素ガスを使用することを特徴とする請求項1に記載の三ハロゲン化アルミニウムガスの製造方法。
- [請求項5] 前記分離工程において、固体物質を充填材に捕捉させて分離することを特徴とする請求項1に記載のアルミニウム系III族窒化物単結晶の製造方法。
- [請求項6] 前記充填材が、固体のアルミニウムであることを特徴とする請求項5に記載の三ハロゲン化アルミニウムガスの製造方法。

[請求項7] 前記分離工程において、三ハロゲン化アルミニウムガスを前記転化工程における温度以上で分離することを特徴とする請求項1に記載のアルミニウム系III族窒化物単結晶の製造方法。

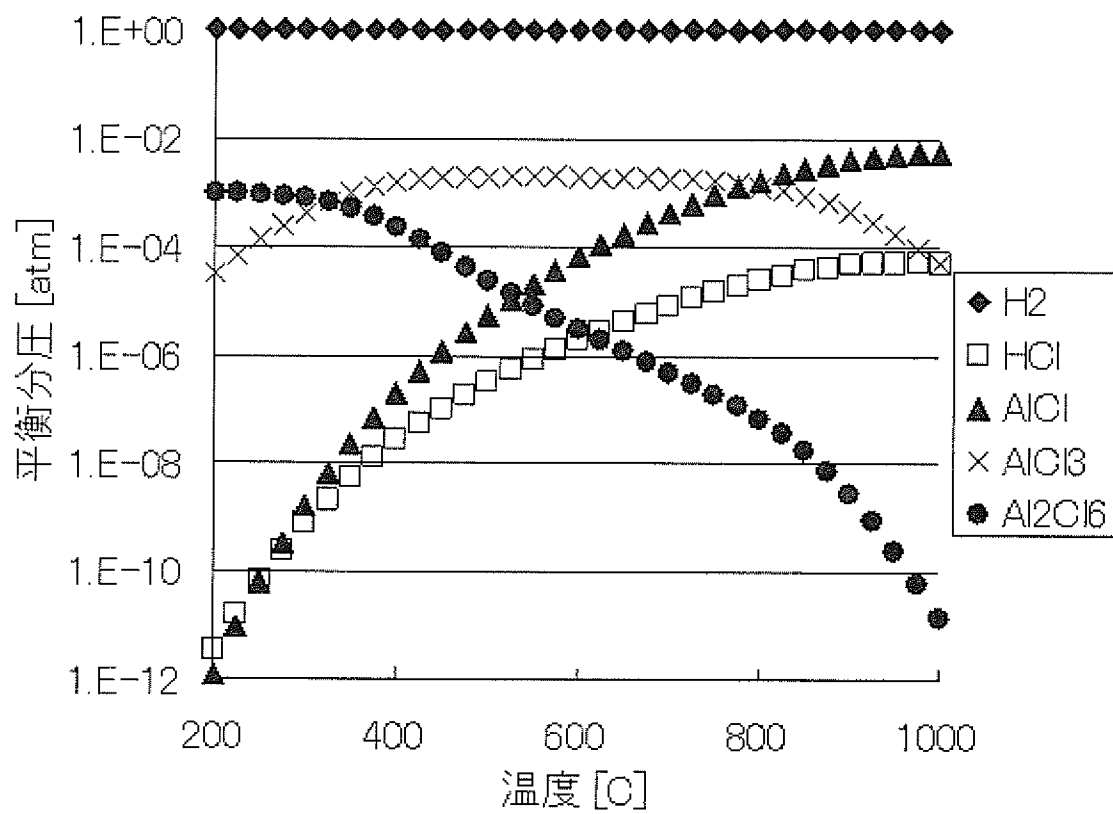
[請求項8] 前記転化工程を固体のアルミニウム存在下で行うことを特徴とする請求項1に記載のアルミニウム系III族窒化物単結晶の製造方法。

[図1]



[図2]

図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/38(2006.01)i, C01F7/58(2006.01)i, C01F7/62(2006.01)i, C30B25/14
(2006.01)i, H01L21/205(2006.01)i

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)

C30B1/00-35/00, C01F7/56-7/62, H01L21/205

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-303774 A (Tokyo University of Agriculture and Technology TLO Co., Ltd.), 24 October 2003 (24.10.2003), paragraphs [0018] to [0037]; fig. 1 & US 2005/0166835 A1 & EP 1494269 A1 & WO 2003/085711 A1 & CN 1647251 A & AU 2003236306 A	1-8
A	US 2008/0083970 A1 (KAMBER et al.), 10 April 2008 (10.04.2008), paragraphs [0034] to [0036], [0040] to [0041]; fig. 1 & JP 2009-536605 A & WO 2007/133512 A2	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
10 February, 2012 (10.02.12)

Date of mailing of the international search report
21 February, 2012 (21.02.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079060

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 49-042599 B1 (Toyama Chemical Co., Ltd.), 15 November 1974 (15.11.1974), examples; claims (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C30B29/38 (2006.01)i, C01F7/58 (2006.01)i, C01F7/62 (2006.01)i, C30B25/14 (2006.01)i,
H01L21/205 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C30B1/00-35/00, C01F7/56-7/62, H01L21/205

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-303774 A (農工大ティー・エル・オー株式会社) 2003.10.24, [0018]-[0037], 図 1 & US 2005/0166835 A1 & EP 1494269 A1 & WO 2003/085711 A1 & CN 1647251 A & AU 2003236306 A	1 - 8
A	US 2008/0083970 A1 (KAMBER et al.) 2008.04.10, [0034]-[0036], [0040]-[0041], Fig. 1 & JP 2009-536605 A & WO 2007/133512 A2	1 - 8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉田 直裕

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

3 0 2 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 49-042599 B1 (富山化学工業株式会社) 1974. 11. 15, 実施例、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 8