

(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
2020年8月13日(13.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/161860 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/38 (2006.01) C30B 19/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/004431
- (22) 国際出願日: 2019年2月7日(07.02.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 丹羽 孝介(NIWA Kousuke); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 岩井 真(IWAI Makoto); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田

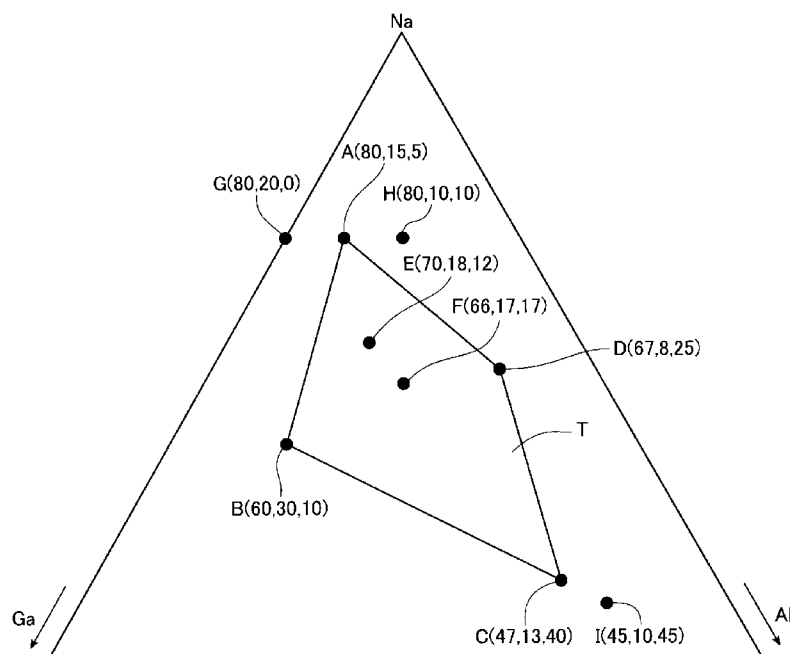
町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 菱木 達也(HISHIKI Tatsuya); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 小川 博久(OGAWA Hirohisa); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 細田 益稔, 外(HOSODA Masutoshi et al.); 〒1020093 東京都千代田区平河町2-10-10 ハイックス平河町4階 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: METHOD FOR GROWING MONOCRYSTALLINE ALUMINUM GALLIUM NITRIDE AND MELT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 窒化アルミニウムガリウム単結晶の育成方法および融液組成物



(57) Abstract: Provided is a method for growing monocrystalline aluminum gallium nitride. [Solution] In this melt composition, crystalline aluminum gallium nitride is grown on seed crystal by a sodium flux method. The melt composition contains sodium metal, gallium metal, and aluminum metal. In a three-component system diagram representing the composition of sodium metal, gallium metal, and aluminum metal in units of mol%, the molar ratio (Na:Ga:Al) of sodium metal, gallium metal, and aluminum metal is present in a region enclosed by a quadrangle having vertices at four points

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(80:15:5), (60:30:10), (47:13:40), and (67:8:25).

(57) 要約：窒化アルミニウムガリウム単結晶を育成する方法を提供することである。【解決手段】融液組成物中で種結晶上にナトリウムフラックス法によって窒化アルミニウムガリウム結晶を育成する。融液組成物が、ナトリウム金属、ガリウム金属およびアルミニウム金属を含有する。ナトリウム金属、ガリウム金属およびアルミニウム金属の組成をmol%単位で表示する三成分系図において、ナトリウム金属、ガリウム金属およびアルミニウム金属のモル比率（Na : Ga : Al）が、（80 : 15 : 5）、（60 : 30 : 10）、（47 : 13 : 40）および（67 : 8 : 25）の四点を頂角とする四辺形によって包囲された領域中に存在する。

明 細 書

発明の名称：

窒化アルミニウムガリウム単結晶の育成方法および融液組成物

技術分野

[0001] 本発明は、窒化アルミニウムガリウム単結晶の育成方法および融液組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 窒化ガリウム単結晶は、青色半導体レーザーなどに適した材料として実用化が進んでいる。特に、ナトリウムフラックス法によって、比較的低温かつ低圧で窒化ガリウム単結晶を育成する方法が開示されている（特許文献1、特許文献2）。

[0003] 一方、窒化アルミニウム単結晶のアルカリ土類フラックス法による育成に適した融液組成物が特許文献3に開示されている。また、特許文献4には、ガリウムとアルミニウムとナトリウムとを含む融液を窒素含有雰囲気中で加圧することによって、AlN単結晶を育成することを開示している。

[0004] 一方、最近、深紫外線レーザー光を発振できる窒化アルミニウムガリウム単結晶（AlGa₂N）を高生産性で育成することが望まれており、特に窒化アルミニウムガリウム単結晶を含む基板やテンプレートの提供が望まれる。この点では、非特許文献1、非特許文献2には、気相法によって窒化アルミニウムガリウム単結晶を育成することが記載されている。

[0005] 更に、非特許文献3には、アルミニウム金属、ガリウム金属およびナトリウムアジド（NaN₃）の融液からフラックス法によって窒化アルミニウムガリウム結晶を育成することが開示されている。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 非特許文献1：2012年1月 SEIテクニカルレビュー第180号 p83-88 「AlNを用いた高Al組成AlGa₂N HEMTの開発」

非特許文献2 : Journal of Crystal Growth Vol. 281, Issue 1, 2005, Pages 47-54

非特許文献3 : Phys. Stat. sol.(a) 188, No.1, 415-419 (2001) Growth of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ Single Crystals Using the Na Flux Method

特許文献

[0007] 特許文献1 : 特許第5289982号

特許文献2 : 特許第5735420号

特許文献3 : 特開2008-266067

特許文献4 : 特許第4780720号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、品質の良い窒化アルミニウムガリウム単結晶を育成することは困難であった。例えば、非特許文献1、2では、MOVPE法やHVPE法のような気相法によって窒化アルミニウムガリウム単結晶の薄膜をエピタキシャル成長させているが、高品質の単結晶を得ることが難しく、かつ育成速度も低い。

[0009] 非特許文献3記載の方法では、結晶育成時の圧力を100気圧と超高压にする必要があった。また、窒化アルミニウムガリウム結晶は確かに得られているが、しかし粒径300~500ミクロンの粉末状の結晶しか得られておらず、まとまった膜状、あるいは板状の窒化アルミニウムガリウム単結晶は得られていない。粉末状の窒化アルミニウムガリウム単結晶は、それ自体で各種デバイスの下地や素材となるものではなく、膜状や板状の窒化アルミニウムガリウム結晶を得る製法が要望される。

[0010] 本発明の課題は、膜状や板状の窒化アルミニウムガリウム単結晶を育成する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、融液組成物中で種結晶上にナトリウムフラックス法によって窒化アルミニウムガリウム結晶を育成する方法であって、

前記融液組成物が、ナトリウム金属、ガリウム金属およびアルミニウム金属を含有しており、前記ナトリウム金属、前記ガリウム金属および前記アルミニウム金属の組成をmol%単位で表示する三成分系図において、前記ナトリウム金属、前記ガリウム金属および前記アルミニウム金属のモル比率（Na : Ga : Al）が、（80 : 15 : 5）、（60 : 30 : 10）、（47 : 13 : 40）および（67 : 8 : 25）の四点を頂角とする四辺形によって包囲された領域中に存在することを特徴とする。

[0012] また、本発明は、融液組成物中でナトリウムフラックス法によって窒化アルミニウムガリウム結晶を育成するための融液組成物であって、

前記融液組成物が、ナトリウム金属、ガリウム金属およびアルミニウム金属を含有しており、前記ナトリウム金属、前記ガリウム金属および前記アルミニウム金属の組成をmol%単位で表示する三成分系図において、前記ナトリウム金属、前記ガリウム金属および前記アルミニウム金属のモル比率（Na : Ga : Al）が、（80 : 15 : 5）、（60 : 30 : 10）、（47 : 13 : 40）および（67 : 8 : 25）の四点を頂角とする四辺形によって包囲された領域中に存在することを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本発明者は、ルツボ中でアルミニウム金属、ガリウム金属、ナトリウム金属を混合および熔融させて融液とし、ナトリウムフラックス法によって窒化アルミニウムガリウム単結晶を育成することを検討した。その際、当初、Naに対する原料金属（Ga+Al）の比(mol%)を一定にして育成することを検討してきたが、種結晶膜上には窒化アルミニウムガリウム結晶は形成されなかった。

[0014] このため、本発明者は、Na:Gaのモル比率を4:1近傍にすると高品質のGa₂N単結晶を育成し易いことに着目した。その上で、Alを追加する（Al/(Al+Ga)比を高める）ことによって、膜状や板状などの窒化アルミニウムガリウム単結晶が析出することを発見した。その上で各金属の組成を変化させて検討を続けた結果として、上述したような組成範囲で、窒化アルミニウムガ

リウム単結晶を育成可能なことを見だし、本発明に到達した。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]融液組成物の三成分系図を示す。

[図2]本発明の組成範囲を示す融液組成物の三成分系図である。

[図3]本発明および好適実施形態の組成範囲を示す融液組成物の三成分系図である。

[図4]実施例1で得られた窒化アルミニウムガリウム単結晶の表面を示す顕微鏡写真である。

[図5]実施例1の結晶のX線回折測定結果を示す。

[図6]実施例1の結晶の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した結果を示す写真である。

[図7]図6の写真のうち枠で包囲した部分の拡大写真である。

[図8]実施例1の結晶のSIMS分析結果を示す。

[図9]実施例2の結晶の顕微鏡写真を示す。

[図10]実施例6の結晶の顕微鏡写真を示す。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明においては、融液組成物中で種結晶上にナトリウムフラックス法によって窒化アルミニウムガリウム結晶を育成する方法を提供する。

[0017] 本発明の融液組成物は、ナトリウム金属（Na）、ガリウム金属（Ga）およびアルミニウム金属（Al）を含有している。ここで、図1～図3は、それぞれ、ナトリウム金属、ガリウム金属およびアルミニウム金属の組成をmol%単位で表示する三成分系図を示すものである。ただし、図1は、Na、Ga、Alのそれぞれについて0～100mol%の範囲の組成を示しており、図2、図3は、図1の組成図の一部を拡大して示す。また、A～Mの符号は、それぞれ各組成を示す点である。

[0018] ここで、本発明により、ナトリウム金属、ガリウム金属およびアルミニウム金属のモル比率（Na：Ga：Al）が、A（80：15：5）、B（60：30：10）、C（47：13：40）およびD（67：8：25）の

四点を頂角とする四辺形によって包囲された領域T中に存在するようにする。(80 : 15 : 5)、(60 : 30 : 10)、(47 : 13 : 40)および(67 : 8 : 25)は、図1～図3において、点A、点B、点C、点Dに対応している。また、四辺形は、点A、点B、点Cおよび点Dの四点を頂角としている。斜線で示される領域Tは、この四辺形によって包囲された領域である。このような組成範囲の融液組成物を用いることによって、ナトリウムフラックス法で、品質の良い窒化アルミニウムガリウム単結晶を育成可能である。

[0019] 好適な実施形態においては、前記三成分系図において、ナトリウム金属、ガリウム金属およびアルミニウム金属のモル比率(Na : Ga : Al)が、点J(72 : 12 : 16)、点K(55 : 12 : 33)、点L(55 : 23 : 22)および点M(72 : 20 : 7)の四点を頂角とする四辺形によって包囲された領域W中に存在する(図3参照)。これによって、窒化アルミニウムガリウム単結晶の品質が更に向上し、膜状や板状のまとまった形態を有する単結晶が一層形成され易くなる。

[0020] 融液組成物中には、アルミニウム金属、ガリウム金属、ナトリウム金属以外に添加物を添加することができる。

特に亜鉛を添加することによって、得られる窒化アルミニウムガリウム単結晶におけるアルミニウムの組成比率を向上させることができる。特に、アルミニウム金属100mol%に対し、亜鉛を1～40mol%添加することが好ましい。

[0021] 好適な実施形態においては、本発明により、窒化アルミニウムガリウム単結晶が、 $Al_xGa_{1-x}N$ ($x=0.1\sim0.9$)の組成を有する。更に好ましくは、 x を0.25以上、0.75以下とすることができる。

[0022] 単結晶の定義について述べておく。結晶の全体にわたって規則正しく原子が配列した教科書的な単結晶を含むが、そのみに限定する意味ではなく、一般工業的に流通している単結晶という意味である。すなわち、結晶がある程度の欠陥を含んでいたり、歪みを内在していたり、不純物がとりこまれていたりしていてもよく、多結晶(セラミックス)と区別して、これらを単結

晶と呼んで用いているのと同義である。

[0023] 好適な実施形態においては、種結晶が、 $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ ($z = 0.05 \sim 0.80$) の組成を有する単結晶である。これによって、種結晶上に窒化アルミニウムガリウム結晶が特に成長し易くなる。本発明の観点からは、 z は 0.3 以上であることが更に好ましく、また、 0.7 以下であることが更に好ましい。

[0024] 種結晶は、バルク状の基板であってよく、あるいは、別体の支持基板上に形成された種結晶膜であってもよい。

[0025] 支持基板の材質は、特に限定されないが、サファイア、 AlN テンプレート、 GaN テンプレート、 GaN 自立基板、シリコン単結晶、 SiC 単結晶、 MgO 単結晶、スピネル (MgAl_2O_4)、 LiAlO_2 、 LiGaO_2 、 LaAlO_3 、 LaGaO_3 、 NdGaO_3 等のペロブスカイト型複合酸化物、 SCAM (ScAlMgO_4) を例示できる。また組成式 $[\text{A}_{1-y}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_y][(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_{1-u}\cdot\text{D}_u]\text{O}_3$ (A は、希土類元素である； D は、ニオブおよびタンタルからなる群より選ばれた一種以上の元素である； $y = 0.3 \sim 0.98$ ； $x = 0 \sim 1$ ； $z = 0 \sim 1$ ； $u = 0.15 \sim 0.49$ ； $x + z = 0.1 \sim 2$) の立方晶系のペロブスカイト構造複合酸化物も使用できる。支持基板の材質は、特に好ましくは酸化アルミニウムとする。ここで、支持基板を構成する酸化アルミニウムは、単結晶（サファイア）であってよく、多結晶アルミナであってよく、結晶配向性アルミナであってよく、またアモルファスアルミナであってもよい。

[0026] 好適な実施形態においては、支持基板上に、窒化アルミニウムガリウム結晶からなる種結晶膜を設ける。種結晶膜を形成する際には、まず支持基板上にバッファ層を設け、続けて種結晶膜を育成することが好ましい。

[0027] こうしたバッファ層の形成方法は気相成長法が好ましく、有機金属化学気相成長 (MOCVD : Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法、ハイドライド気相成長 (HVPE) 法、 MBE 法、昇華法を例示できる。

[0028] 種結晶膜は、一層であってよく、あるいは支持基板側のバッファ層を含ん

でいて良い。種結晶膜の形成方法は気相成長法を好ましい一例として挙げることができ、有機金属化学気相成長（MOCVD：Metal Organic Chemical Vapor Deposition）法、ハイドライド気相成長（HVPE）法、パルス励起堆積（PXD）法、MBE法、昇華法を例示できる。有機金属化学気相成長法が特に好ましい。

[0029] 種結晶層の厚さは、結晶育成時のメルトバックや消失を防止するという観点からは、 $0.5\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $2\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。また、種結晶層の厚さは、生産性の観点からは $15\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $4\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

[0030] 次いで、種結晶上に窒化アルミニウムガリウム単結晶をナトリウムフラックス法によって育成する。この際、結晶育成温度を $780\sim 950^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましく、 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ とすることが更に好ましい。

[0031] フラックス法では、窒素原子を含む気体を含む雰囲気下で窒化アルミニウムガリウム単結晶を育成する。このガスは窒素ガスが好ましいが、アンモニアでもよい。雰囲気の圧力は特に限定されないが、フラックスの蒸発を防止する観点からは、 10 気圧以上が好ましく、 30 気圧以上が更に好ましい。ただし、圧力が高いと装置が大がかりとなるので、雰囲気的全圧は、 2000 気圧以下が好ましく、 500 気圧以下が更に好ましい。雰囲気中の窒素原子を含む気体以外のガスは限定されないが、不活性ガスが好ましく、アルゴン、ヘリウム、ネオンが特に好ましい。

[0032] 窒化アルミニウムガリウム単結晶を支持基板からの剥離後に自立させるという観点からは、窒化アルミニウムガリウム単結晶の厚さは、 $300\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $500\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。

[0033] 支持基板上に窒化アルミニウムガリウム単結晶を形成した状態で、その上に更に機能素子構造を設けるテンプレート基板として用いることができる。あるいは、窒化アルミニウムガリウム単結晶を支持基板から分離し、自立基板として用いることができる。 13 族元素窒化物結晶を支持基板から加工によって分離するには、レーザーリフトオフ法（LEO）や研削加工が好ましい。

。

[0034] こうして得られた13族元素窒化物結晶上に機能素子構造を形成する。この機能素子構造は、高輝度・高演色性の白色LEDや高速高密度光メモリ用青紫レーザディスク、ハイブリッド自動車用のインバータ用のパワーデバイスなどに用いることができる。

実施例

[0035] (実施例1)

ナトリウム金属15.1g、ガリウム金属11.8g、およびアルミニウム金属3.1gをグローブボックス内で秤量した。この原料を、内径φ84mmのアルミナ製坩堝（育成容器）に充填した。充填に際して、坩堝の底部に種結晶基板を設置した。種結晶基板としては、φ2インチのテンプレート基板を用いた。ここでテンプレートとは、サファイア基板上に種結晶膜がエピタキシャル成長されたものを言う。種結晶膜は、 $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ 薄膜（ $z = 0.5$ ；厚さ2ミクロン）とした。育成容器の底に、テンプレートの種結晶膜が上向きとなるように基板を水平に配置した。

[0036] 次に、坩堝を育成装置内にセットし、真空引きした後に窒素ガスを導入し、加熱を開始すると共にすこしずつ圧力を上げ、800℃到達時に4.0MPaとなるように加圧スピードを調整した。ついで、800℃一定に保持したまま48時間育成容器を回転することで原料を攪拌し、窒化アルミニウムガリウム単結晶を育成した。室温まで自然放冷した後、育成装置から育成容器を取り出し、エタノール中で処理することにより、Na、Ga、Alおよびその合金を溶解させた。その後、蒸留水をエタノールに少しずつ加え、溶解速度が遅くなったら温水に漬け、溶け残ったGa、Alを除去して、窒化アルミニウムガリウム単結晶を分離、回収した。窒化アルミニウムガリウム単結晶がテンプレートの略全面に成長しており、厚さは約40ミクロンであった。

[0037] 窒化アルミニウムガリウム単結晶の表面を顕微鏡で観察したところ、50ミクロン程度の六角形を敷き詰めたような表面モフォロジーが観察された。この写真を図4に示す。

[0038] また、この結晶のX線回折測定(BRUKER D8 DISCOVER)を行った。図5にX線ロックングカーブを示す。回折角34.6度付近に、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 由来のピーク(図5中のピーク4)が観測されており、回折角から求めた x の値は $x=0.06$ であり、すなわちAl組成は6mol%となった。

[0039] また、結晶の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、サファイア層およびHVPE-AlGa_N薄膜上に、厚さ約40 μm のAlGa_Nが成長していた(図6、図7参照)。ただし、図7は、図6の表面付近の領域(枠内の領域)を拡大した写真である。下から見て、サファイア層(sapphire)、HVPE-AlGa_N薄膜、AlGa_Nが確認される。更に二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS)分析により、AlとGaの比を測定したところ、Alの比率は10mol%であった(図8参照)。SIMS分析の方が精度が高いため、回折角から求められるAl組成は、少し低くなることがわかった。

[0040] (実施例2)

実施例1と同様にして窒化アルミニウムガリウム単結晶を育成した。ただし、各原料の質量比率を、表1に示すように変更し、また育成温度を860℃にした。これ以外は実施例1と同様にして窒化アルミニウムガリウム単結晶を育成した。得られた窒化アルミニウムガリウム単結晶は略六角形であり、厚さは約0.03mmであった。この顕微鏡写真を図9に示す。

[0041] この結晶のX線回折測定(BRUKER D8 DISCOVER)を行った。X線ロックングカーブからは、回折角34.817度付近に、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 由来のピークが観測されており、このピークの x は $x=0.17$ であることから、Alが17%となるAlGa_N結晶が得られたことを確認した。

[0042] (実施例3)

育成温度を900℃にした以外は実施例2と同様に育成したところ、得られた単結晶の組成はAlGa_Nであることを確認した。

[0043] (実施例4)

育成温度を800℃にした以外は実施例2と同様に育成したところ、得られた単結晶の組成はAlGa_Nであることを確認した。

[0044] (実施例 5)

育成温度を895℃にした以外は実施例 2 と同様に育成したところ、得られた単結晶の組成はAlGa_Nであることを確認した。

[0045] (実施例 6)

原料に亜鉛0.15 g (Al 100mol%に対して2mol%)、2.7 g (同36mol%)を添加した以外は実施例 2 と同様に育成したところ、得られた単結晶は略六角形であり、厚さは約0.03mmであった。この写真を図 10 に示す。

[0046] また、この結晶のX線回折測定(BRUKER D8 DISCOVER)を行った。X線ロックイングカーブからは、回折角34.915度付近に、Al_xGa_{1-x}N由来のピークが観測されており、このピークのxは $x = 0.246$ であることから、Alが25%程度となるAlGa_N結晶が得られたことを確認した。

[0047] (実施例 7 ~ 14、比較例 1 ~ 3)

窒化アルミニウムガリウム単結晶を育成可能な融液組成範囲を確認するため、各原料の質量を表 1、表 2 記載の数値とし、それ以外の条件は実施例 2 と同様に育成した。

[0048]

[表1]

	融液組成 (mol%)			組成 (点)	結果
	Na	Ga	Al		
実施例 1	70	18	12	E	AlGaIn単結晶
実施例 2、3、4、5、6	66	17	17	F	AlGaIn単結晶
実施例 7	80	15	5	A	AlGaIn単結晶
実施例 8	67	8	25	D	AlGaIn単結晶
実施例 9	47	13	40	C	AlGaIn単結晶
実施例 10	60	30	10	B	AlGaIn単結晶
実施例 11	72	12	16	J	AlGaIn単結晶
実施例 12	55	12	33	K	AlGaIn単結晶
実施例 13	55	23	22	L	AlGaIn単結晶
実施例 14	72	20	7	M	AlGaIn単結晶

[0049]

[表2]

	融液組成 (mol%)			組成 (点)	結果
	Na	Ga	Al		
実施例 1	70	18	12	E	AlGa ₂ N 単結晶
比較例 1	45	10	45	I	AlN 微粉末
比較例 2	80	10	10	H	AlN 微粉末
比較例 3	80	20	0	G	GaN 単結晶

[0050] この結果、実施例 7 ～ 14 では、いずれも略六角形の単結晶が得られ、この X 線回折測定により、いずれの結晶も AlGaIn であることが確認できた。

一方、比較例 1 ～ 3 ではテンプレート表面の AlGaIn 単結晶の育成を確認することができなかった。

[0051] なお、三成分系図における各組成に対応する点 A ～ M は図 2、図 3 に示す。これらの実施例、比較例からわかるように、モル比率 (Na : Ga : Al) が、A (80 : 15 : 5)、B (60 : 30 : 10)、C (47 : 13 : 40) および D (67 : 8 : 25) の四点を頂角とする四辺形によって包囲された領域中に存在する場合、特に好ましくは J (72 : 12 : 16)、K (55 : 12 : 33)、L (54 : 22 : 24) および M (72 : 20 : 7) の四点を頂角とする四辺形によって包囲された領域中に存在する場合には、良好な AlGaIn 膜が生成することがわかった。

請求の範囲

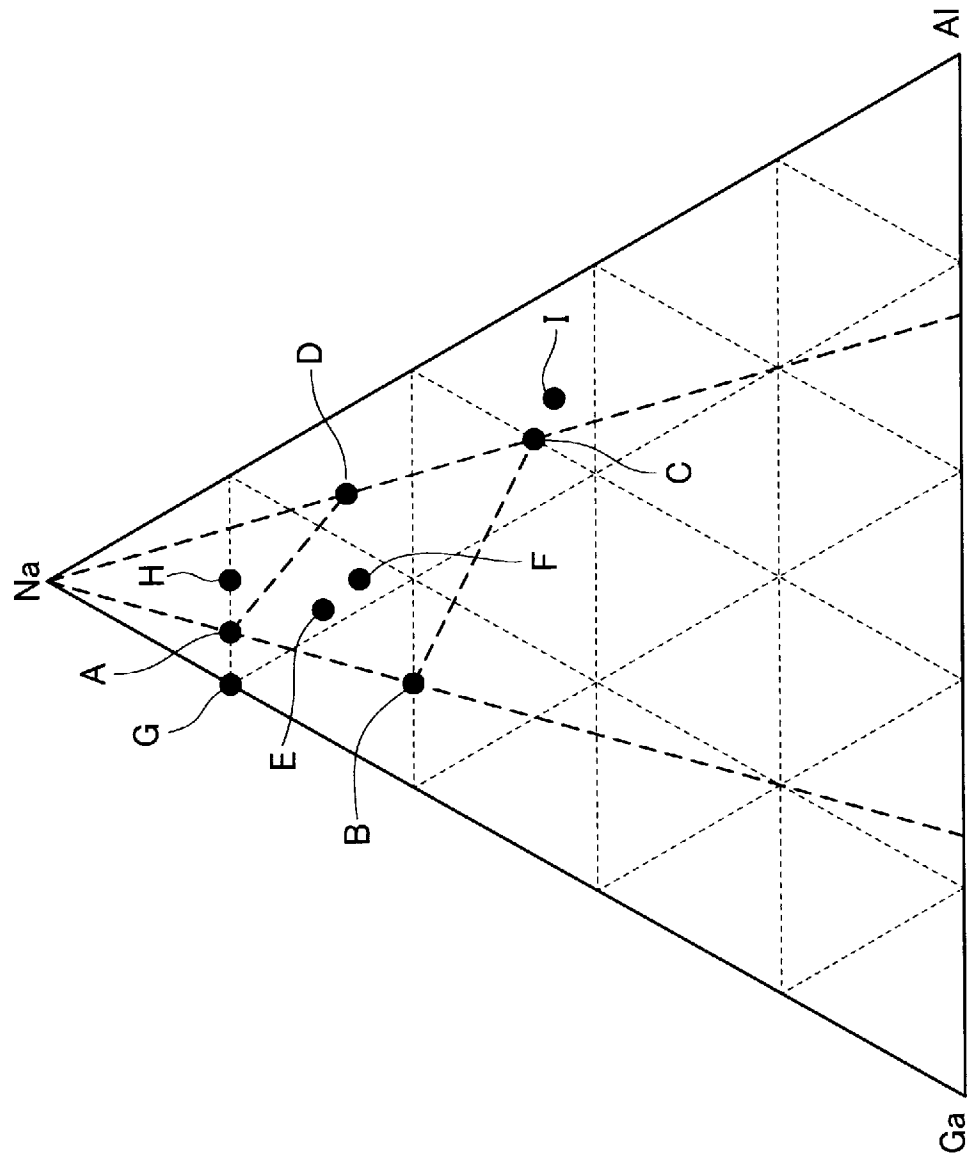
- [請求項1] 融液組成物中で種結晶上にナトリウムフラックス法によって窒化アルミニウムガリウム結晶を育成する方法であって、
前記融液組成物が、ナトリウム金属、ガリウム金属およびアルミニウム金属を含有しており、前記ナトリウム金属、前記ガリウム金属および前記アルミニウム金属の組成をmol%単位で表示する三成分系図において、前記ナトリウム金属、前記ガリウム金属および前記アルミニウム金属のモル比率（Na : Ga : Al）が、（80 : 15 : 5）、（60 : 30 : 10）、（47 : 13 : 40）および（67 : 8 : 25）の四点を頂角とする四辺形によって包囲された領域中に存在することを特徴とする、窒化アルミニウムガリウム結晶の育成方法。
- [請求項2] 前記三成分系図において、前記ナトリウム金属、前記ガリウム金属および前記アルミニウム金属のモル比率（Na : Ga : Al）が、（72 : 12 : 16）、（55 : 12 : 33）、（55 : 23 : 22）および（72 : 20 : 7）の四点を頂角とする四辺形によって包囲された領域中に存在することを特徴とする、請求項1記載の方法。
- [請求項3] 前記窒化アルミニウムガリウム結晶が、 $Al_xGa_{1-x}N$ （ $x = 0.1 \sim 0.9$ ）の組成を有することを特徴とする、請求項1または2記載の方法。
- [請求項4] 前記融液組成物が亜鉛を含有することを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つの請求項に記載の方法。
- [請求項5] 融液組成物中でナトリウムフラックス法によって窒化アルミニウムガリウム結晶を育成するための融液組成物であって、
前記融液組成物が、ナトリウム金属、ガリウム金属およびアルミニウム金属を含有しており、前記ナトリウム金属、前記ガリウム金属および前記アルミニウム金属の組成をmol%単位で表示する三成分系図において、前記ナトリウム金属、前記ガリウム金属および前記アルミニウム金属のモル比率（Na : Ga : Al）が、（80 : 15 : 5）、（60 : 30 : 10）、（47 : 13 : 40）および（67 : 8 : 25）の四点を頂角とする四辺形によって包囲された領域中に存在することを特徴とする、窒化アルミニウムガリウム結晶の育成方法。

ウム金属を含有しており、前記ナトリウム金属、前記ガリウム金属および前記アルミニウム金属の組成をmol%単位で表示する三成分系図において、前記ナトリウム金属、前記ガリウム金属および前記アルミニウム金属のモル比率（Na : Ga : Al）が、（80 : 15 : 5）、（60 : 30 : 10）、（47 : 13 : 40）および（67 : 8 : 25）の四点を頂角とする四辺形によって包囲された領域中に存在することを特徴とする、融液組成物。

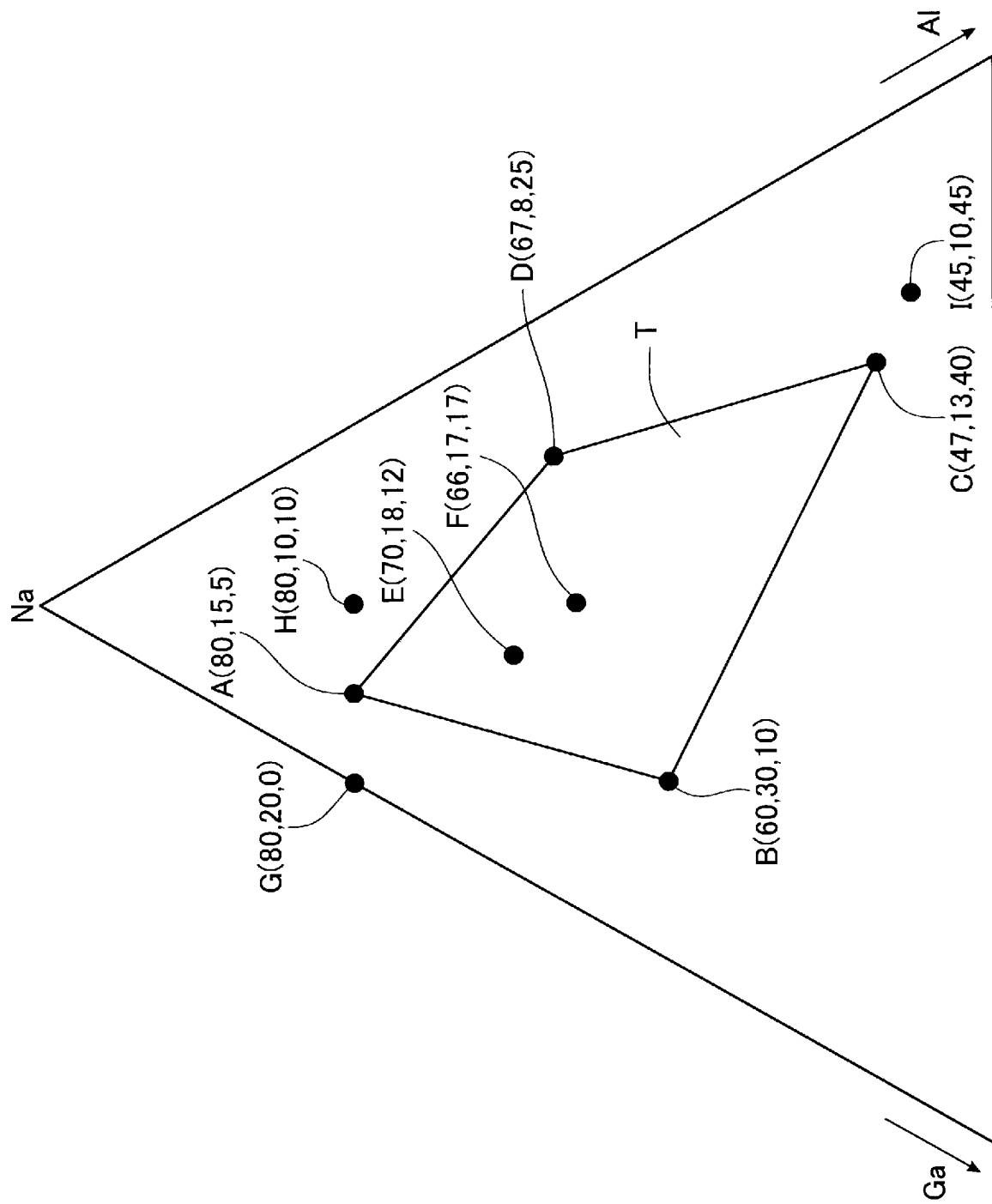
[請求項6] 前記三成分系図において、前記ナトリウム金属、前記ガリウム金属および前記アルミニウム金属のモル比率（Na : Ga : Al）が、（72 : 12 : 16）、（55 : 12 : 33）、（55 : 23 : 22）および（72 : 20 : 7）の四点を頂角とする四辺形によって包囲された領域中に存在することを特徴とする、請求項5記載の融液組成物。

[請求項7] 前記融液組成物が亜鉛を含有することを特徴とする、請求項5または6記載の融液組成物。

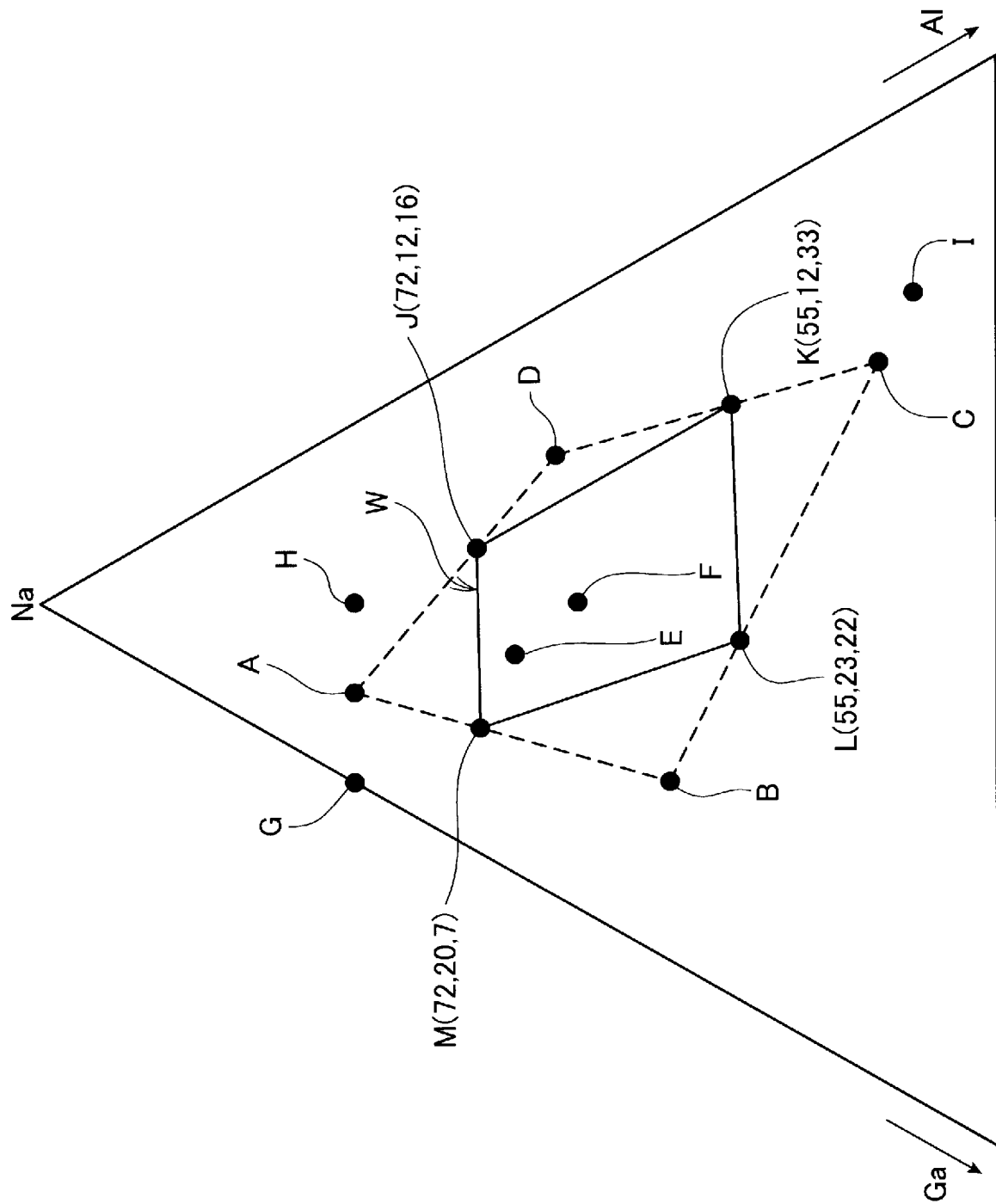
[図1]



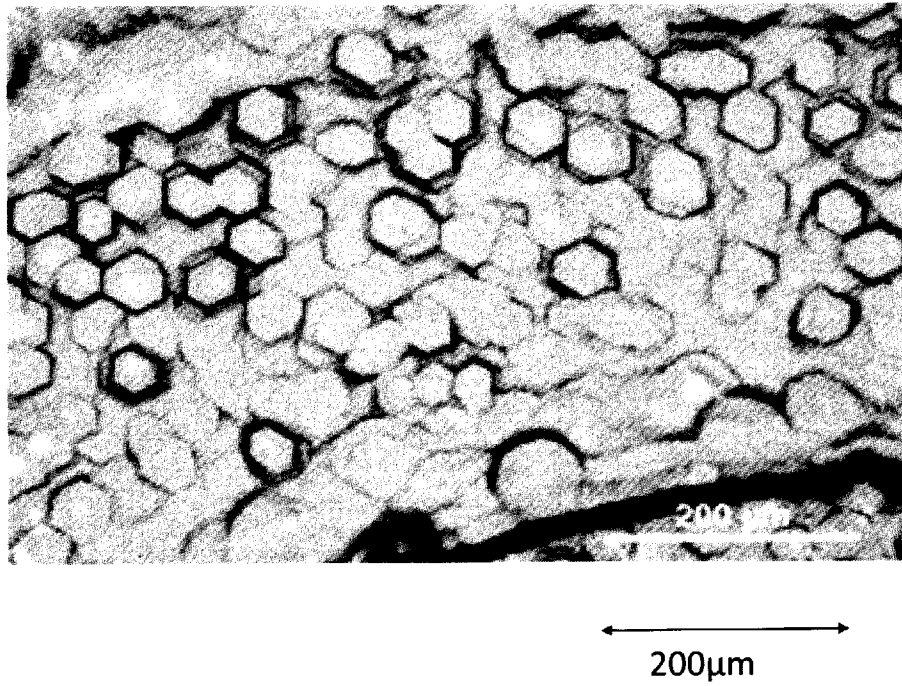
[図2]



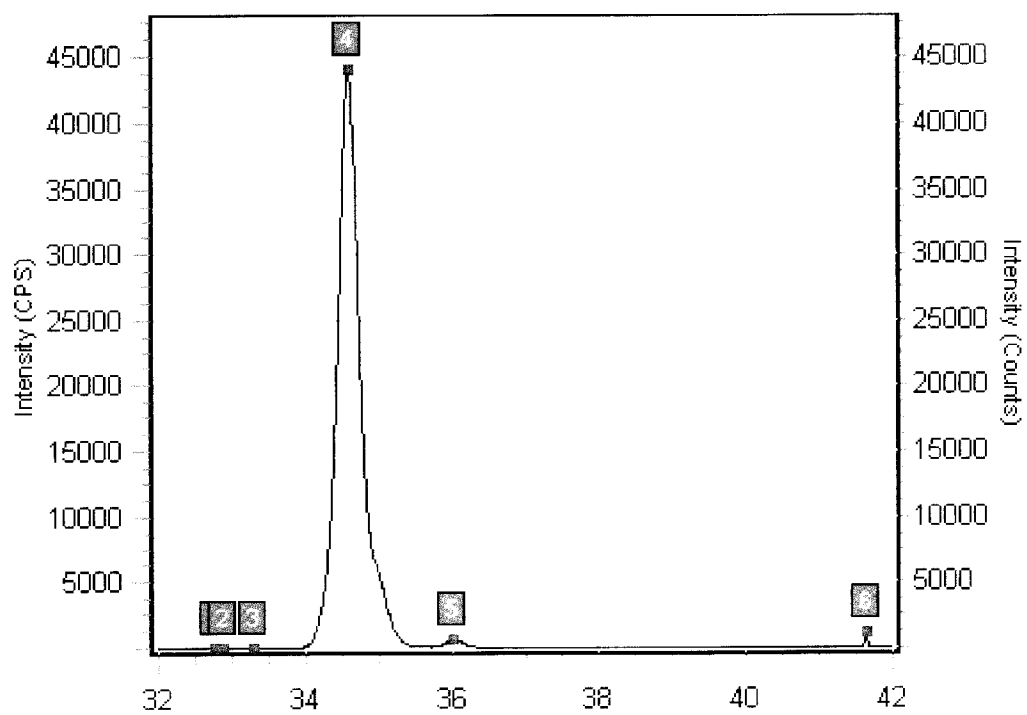
[図3]



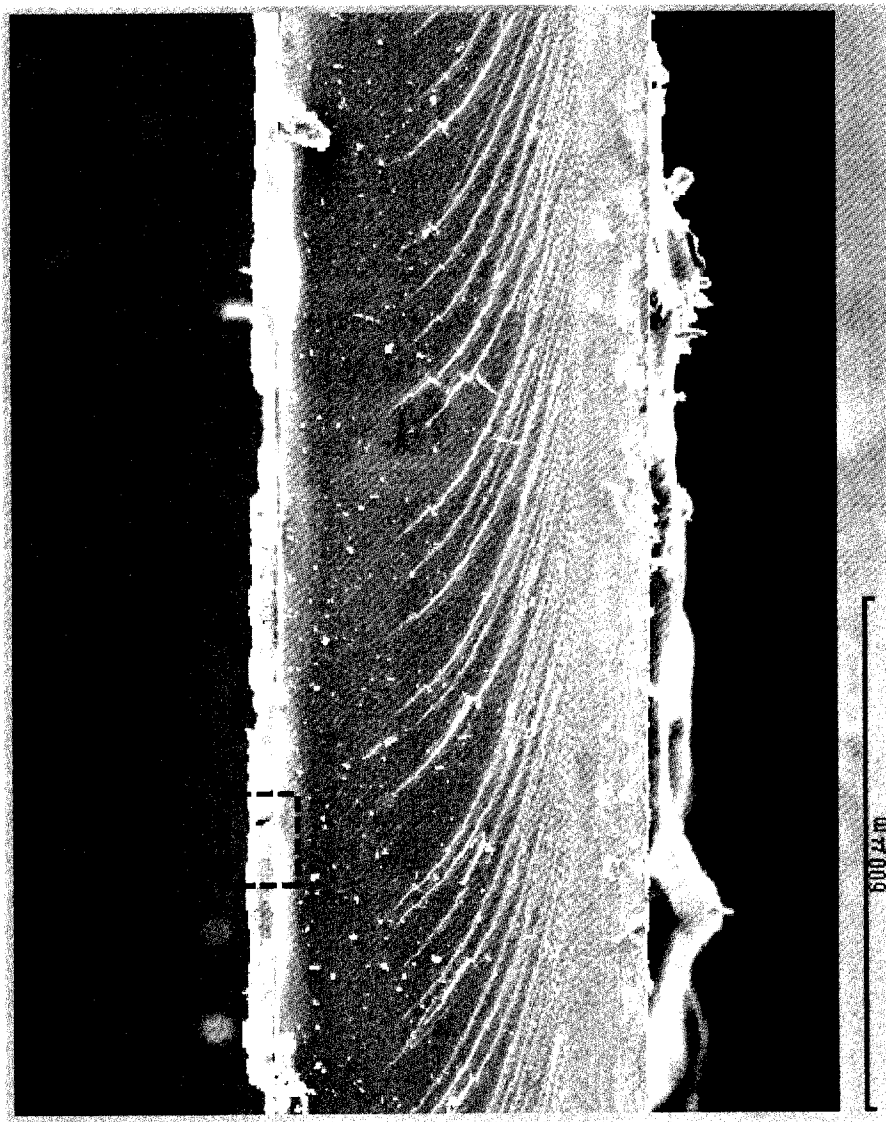
[図4]



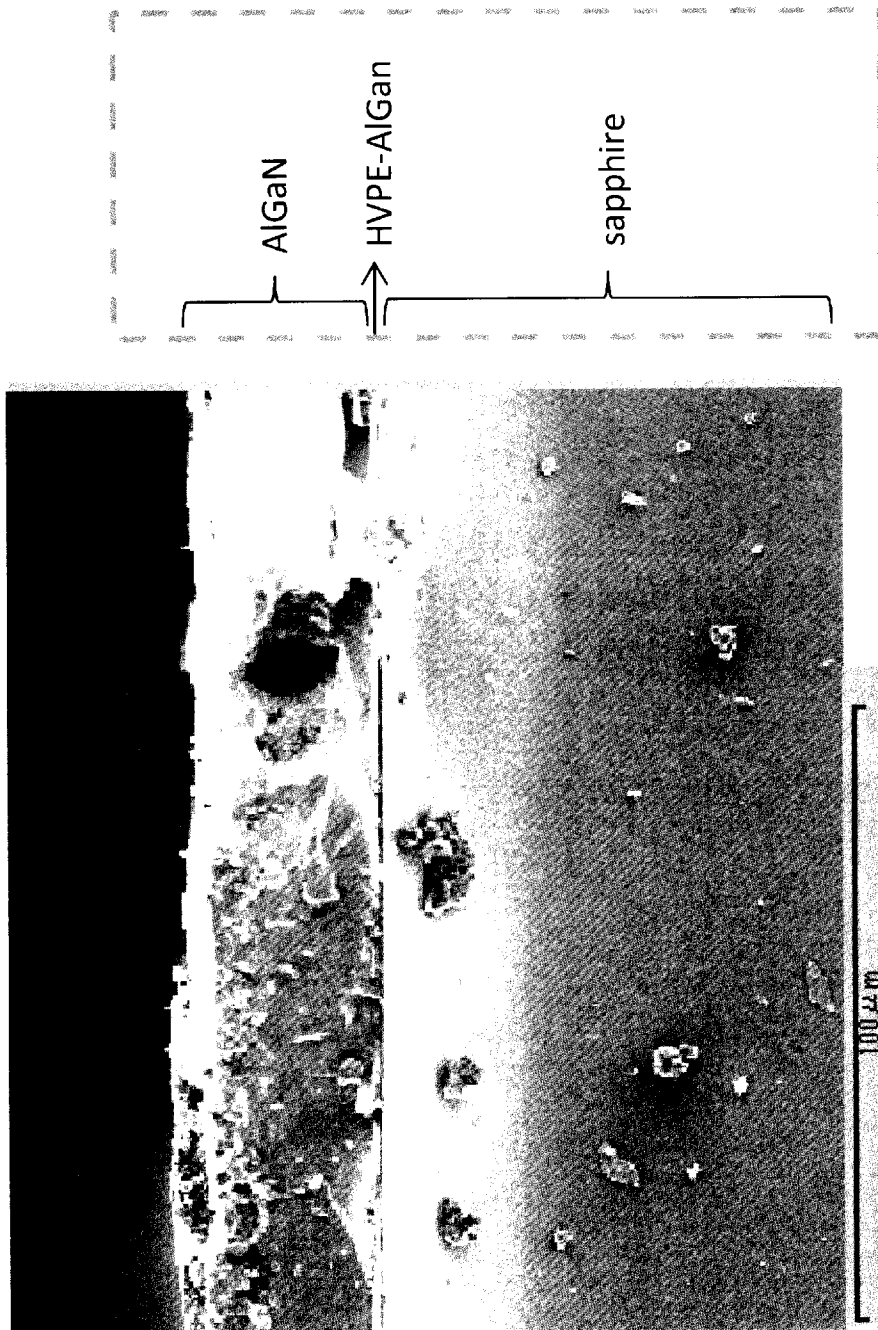
[図5]



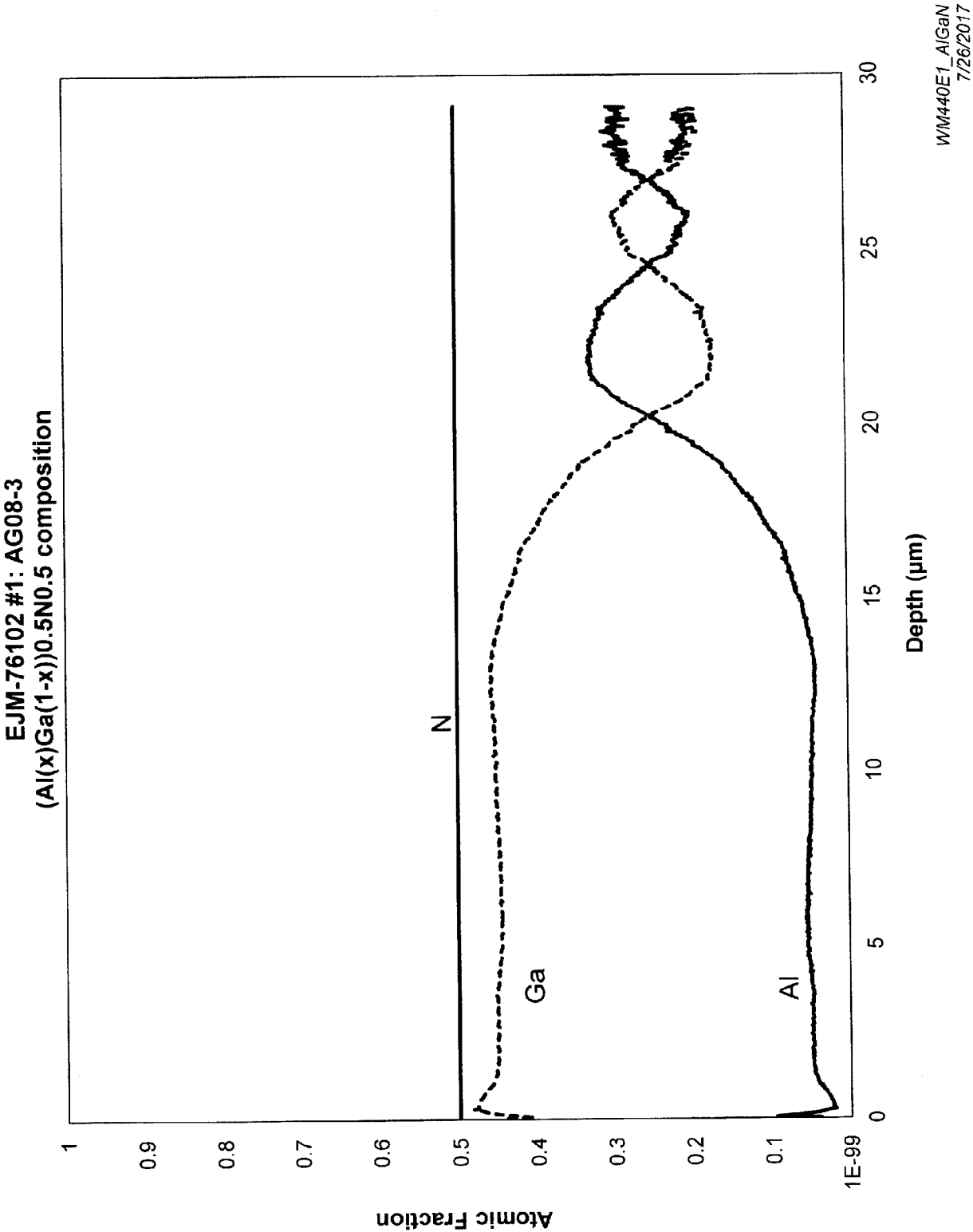
[図6]



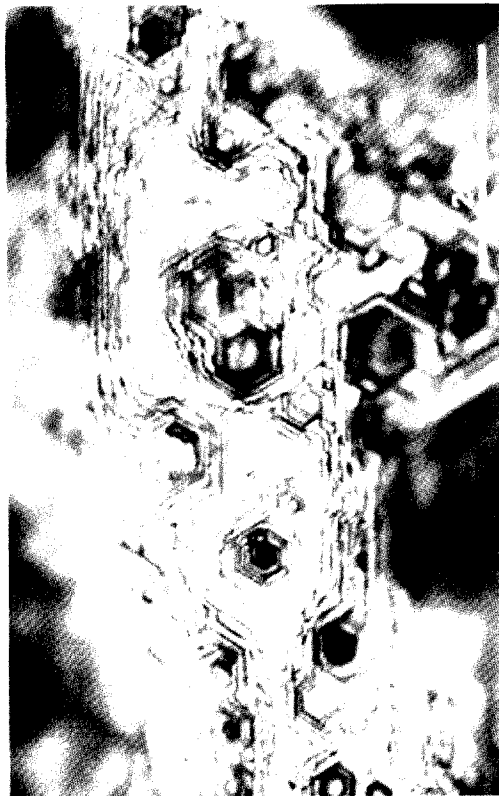
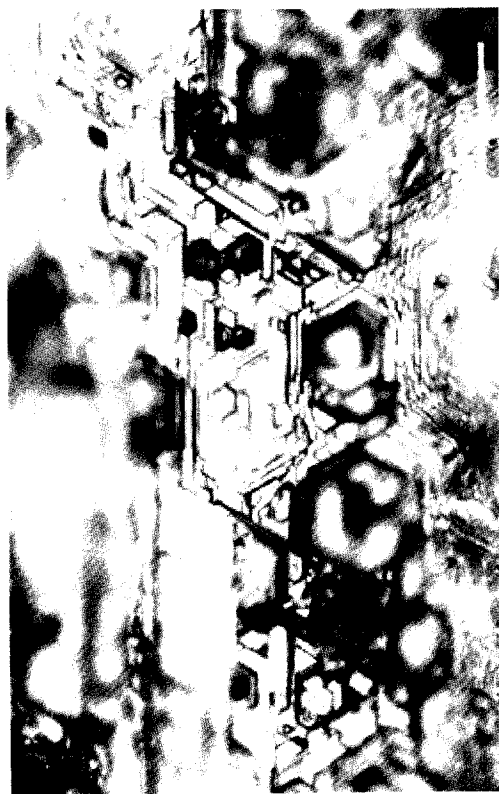
[図7]



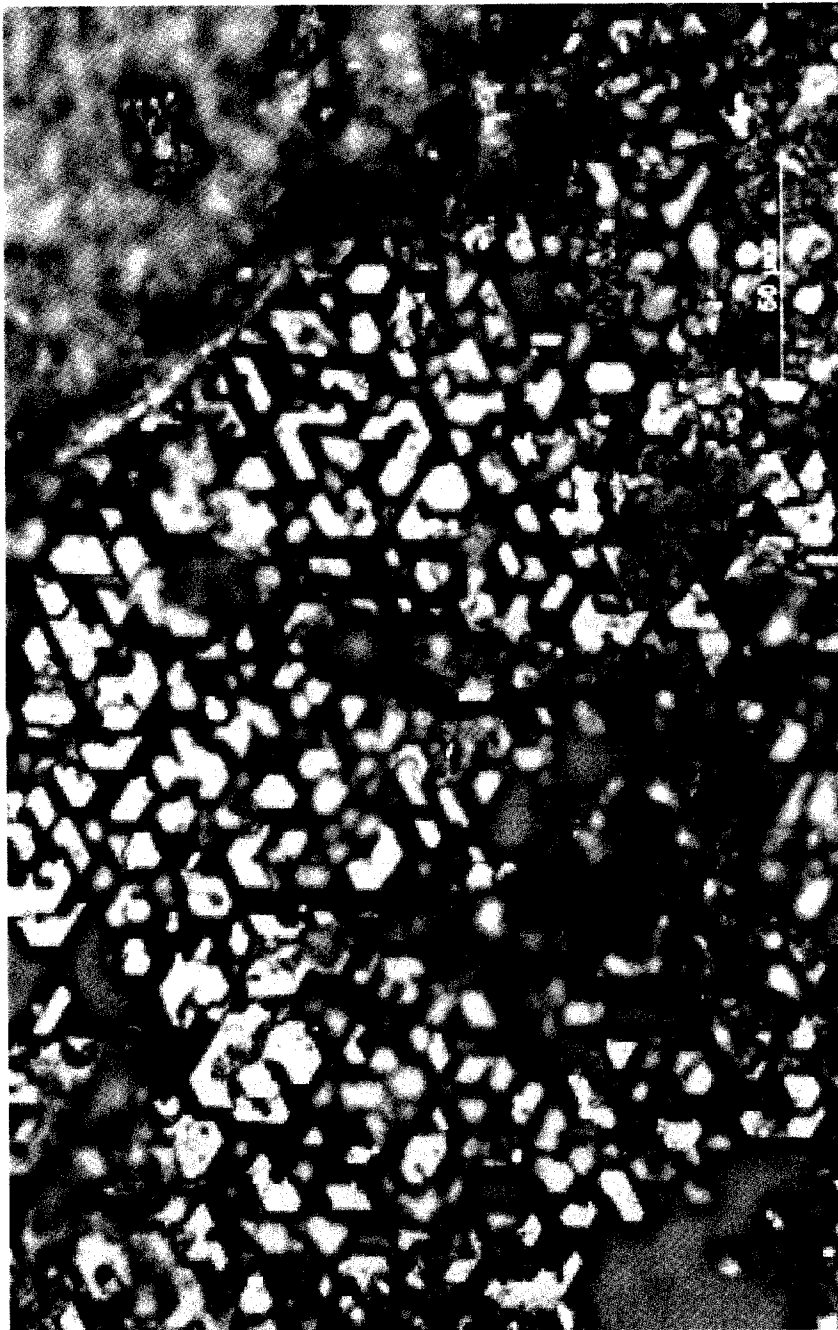
[図8]



[図9]



[図10]



50μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/004431

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C30B29/38 (2006.01) i, C30B19/02 (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)

Int. Cl. C30B29/38, C30B19/02

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-187317 A (NGK INSULATORS, LTD.) 14 July 2005, paragraphs [0016], [0021], [0031] (Family: none)	1-7
A	JP 2005-060216 A (NGK INSULATORS, LTD.) 10 March 2005, paragraphs [0020], [0066]-[0068] (Family: none)	1-7
A	JP 2014-111541 A (RICOH CO., LTD.) 19 June 2014, paragraphs [0036], [0071] & US 2010/0213576 A1, paragraphs [0045], [0080] & WO 2009/047894 A1	1-7



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
12.04.2019

Date of mailing of the international search report
23.04.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/004431

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	YASUI, K. et al., Growth of AlxGal-xN and InyGal-yN Single Crystals Using the Na Flux Method, Physica Status Solidi (a), 2001, vol. 188, no. 1, pp. 415-419	1-7
A	WO 2006/030718 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 23 March 2006, page 4, lines 14-21, example 3 & US 2007/0144427 A1, paragraphs [0019], [0023] & EP 1806439 A1 & KR 10-2007-0052268 A & CN 101006207 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C30B29/38(2006.01)i, C30B19/02(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（IPC））

Int.Cl. C30B29/38, C30B19/02

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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）

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

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 2005-187317 A（日本碍子株式会社）2005.07.14, [0016],[0021],[0031]（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2005-060216 A（日本碍子株式会社）2005.03.10, [0020],[0066]-[0068]（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2014-111541 A（株式会社リコー）2014.06.19, [0036],[0071] & US 2010/0213576 A1, [0045],[0080] & WO 2009/047894 A1	1-7

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

12.04.2019

国際調査報告の発送日

23.04.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

壺内 信吾

4G

1146

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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	YASUI, K. et al., Growth of Al _x Ga _{1-x} N and In _y Ga _{1-y} N Single Crystals Using the Na Flux Method, Physica Status Solidi (a), 2001, Vol. 188, No. 1, p. 415-419	1-7
A	WO 2006/030718 A1 (日本碍子株式会社) 2006.03.23, 第4頁第14-21行, 実施例3 & US 2007/0144427 A1, [0019], [0023] & EP 1806439 A1 & KR 10-2007-0052268 A & CN 101006207 A	1-7