

(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
2015年9月17日(17.09.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/137266 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 19/04 (2006.01) C30B 29/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056775
- (22) 国際出願日: 2015年3月9日(09.03.2015)
- (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 2014-046407 2014年3月10日(10.03.2014) JP
- (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: 今井 克宏(IMAI Katsuhiko); 〒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). 坂井 正宏

(SAKAI Masahiro); 〒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). 下平 孝直(SHIMODAIRA Takanao); 〒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). 東原 周平(HIGASHIHARA Shuhei); 〒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). 平尾 崇行(HIRAO Takayuki); 〒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).

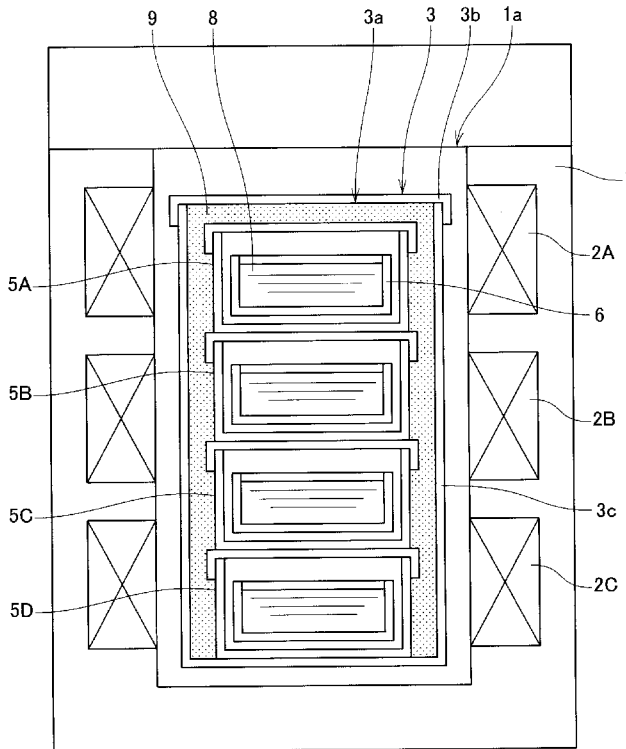
(74) 代理人: 細田 益稔, 外(HOSODA Masutoshi et al.); 〒1080074 東京都港区高輪一丁目5番4号常和高輪ビル7階 Tokyo (JP).

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING NITRIDE CRYSTAL

(54) 発明の名称: 窒化物結晶の製造方法



(57) Abstract: Crucibles (6) in each of which a flux and a raw material are contained, reaction vessels (5A to 5D) in which the crucibles (6) are respectively housed, an intermediate vessel (3) in which the reaction vessels are housed, and a pressure vessel (1) in which the intermediate vessel is housed and into which an atmosphere that contains at least a gas containing nitrogen atoms is filled are used. When the flux and the raw material are melted while heating to grow a nitride crystal, steam (9) of an organic compound is diffused in a space (3a) that exists outside the reaction vessels and inside the intermediate vessel.

(57) 要約: フラックスおよび原料を収容するためのルツボ6、ルツボ6を収容する反応容器5A~5D、反応容器を収容する中間容器3、および中間容器を収容し、少なくとも窒素原子含有ガスを含む雰囲気を充填するための圧力容器1を使用する。フラックスおよび原料を加熱下に熔融させて窒化物結晶を成長させる際に、反応容器外および中間容器内の空間3aに有機化合物の蒸気9を拡散させる。

WO 2015/137266 A1

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.

ロツパ (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).

(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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：窒化物結晶の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、窒化物結晶の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 易酸化性かつ易吸湿性物質の代表例である金属ナトリウムは、大気中にて酸素及び水分と反応して酸化ナトリウムや水酸化ナトリウムを生成する。生成された酸化ナトリウムや水酸化ナトリウムは、窒化を阻害する要因となるため、金属ナトリウムをフラックス材として用いて窒化物結晶を育成する上で、雰囲気中への酸素及び水分の混入を防止する必要があった。

[0003] 特許文献1では、グローブボックス中でGaなどの原料粉末や金属Naをルツボ内に投入した後、ルツボを反応容器内に収容する。このとき、反応容器内の雰囲気からは不純物は除外されており、反応容器は密閉されている。次いで、反応容器をグローブボックスから取り出し、育成炉中に収容する。育成炉中に窒素ガスを導入して加圧したときに、反応容器の密閉が破れ、反応容器中の雰囲気が加圧されるようにしている。この方法によって、グローブボックスから育成炉へとルツボを移動させるときの原料や金属Naの酸化を防止することに成功している。

[0004] 一方、フラックス法による窒化ガリウム結晶の育成方法において、核発生の防止や雑晶の発生を抑制するために、出発原料に、炭素や炭化水素を添加する方法が開示されている（特許文献2、3）。また、核発生の防止方法については、育成温度を850℃よりも高温にすることで解決できることが開示されている（非特許文献1）

[0005] しかし、ルツボ内の融液に炭素を添加すると、特許文献2に記載されているように、非極性面の成長が促進され、有極性面であるc面の成長には阻害要因となる。

[0006] 出発原料の金属ナトリウムは、酸化しやすい材料である。この原料を酸化

させることなく、炉内にあるつぼを配置するには、つぼを内部に保持する、内容器と呼ぶ酸化防止容器を用いることが好ましい。その材質は、耐久性の観点から、ステンレスが適することがわかっている。ただし、その耐熱温度はおよそ870°Cが上限であり、この温度では、準安定領域はあまり広くないために、余計な核発生を抑制するためには、精密温度制御が必要である。このため、三重容器を用い、ルツボ内の融液に炭素や炭化水素は添加せずに、雑結晶の発生を防止しつつ、適度な成長速度で育成するための過飽和度の制御を、3ゾーンヒーターによる炉内温度の精密制御によって実施していた（特許文献4）。

[0007] また、本出願人は、フラックス法によって窒化ガリウム結晶を育成するのに際して、圧力容器内でルツボ外に、ゼオライト、モレキュラーシーブ、アルカリ金属粉末などを設置し、圧力容器内に存在する微量の酸素を捕集することによって、ルツボ内の融液の酸化を防止することを開示した（特許文献5）。

[0008] また、本出願人は、フラックス法によって窒化ガリウム結晶を育成するのに際して、ルツボを収容する反応容器の蓋の開口に封止材として固形パラフィン、ポリエチレン、ブチルゴムなどを詰めて気密に封止し、加熱時に封止材を溶融させ、蓋の開口を開かせて窒素を供給することを開示した（特許文献6の0059）。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：WO 2006/098458
特許文献2：特許 4538596
特許文献3：特許 4821007
特許文献4：WO 2010/143748 A1
特許文献5：特許 5 1 8 7 8 4 6
特許文献6：特許 5 2 9 1 6 4 8

非特許文献

[0010] 非特許文献1：第36回日本結晶成長学会予稿集01aA07

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかし、ルツボを反応容器中に收容し、反応容器を中間容器の所定箇所に收容し、中間容器を圧力容器内に設置する前記構造では、たとえルツボ周辺における酸素を捕捉して融液の酸化を防止した場合にも、反応容器の場所によって、成長する窒化物膜の膜厚や育成速度にバラツキが発生し、所望の均一性で育成することが難しいことが判明してきた。

[0012] 本発明の課題は、ルツボを反応容器中に收容し、反応容器を中間容器の所定箇所に收容し、中間容器を圧力容器内に設置し、窒化物結晶を育成するのに際して、ルツボ内の溶液の酸化を抑制しつつ、窒化物結晶の育成状態のバラツキを抑制することである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、フラックスおよび原料を含む溶液を使用して窒化物結晶を製造する方法であって、

フラックスおよび原料を收容するためのルツボ、

ルツボを收容する反応容器、

この反応容器を收容する中間容器、および

中間容器を收容し、少なくとも窒素原子含有ガスを充填するための圧力容器を使用し、

フラックスおよび原料を加熱下に溶融させて窒化物結晶を成長させる際に、反応容器外および中間容器内の空間に有機化合物の蒸気を存在させることを特徴とする。

発明の効果

[0014] 本発明者は、上述した三重容器のうち、ルツボを收容する反応容器の外側に、有機化合物の蒸気を存在させることで、ルツボ内の溶液の酸化防止効果をより一層高めることができることを見いだした。

- [0015] また、ルツボを収容した反応容器を例えば上下に多段に配置した際、ルツボ間で窒化物結晶の成長速度にバラツキが見られることがわかった。理由は定かではないが、以下のように考察した。
- [0016] すなわち、高圧下では、熱いガスは上に移動しやすく、中間容器内の上部ほど高温になるために、上段に配置したるつぼの過飽和度が小さくなり、成長速度が低くなる傾向があったものと考えられる。これは、中間容器内で場所によって成長速度に偏差が生じやすく、製造条件を一定に設定することが困難であることを示しており、量産上、大きな問題となる。
- [0017] この問題に対し、本発明では、分子量が窒素よりも大きい有機化合物の蒸気を、ルツボを収容する反応容器と外側の中間容器との間に配置すると、窒化物結晶の成長速度のバラツキが小さくなることを見いだした。この理由について以下のように考察した。すなわち、比重の比較的重たい有機化合物の蒸気成分が、反応容器と中間容器との間の空間の下部に滞留することによって、上下での熱対流が抑制され、上下方向の温度分布が均一になり、窒化物結晶の成長速度のバラツキが小さくなったものと考えられる。
- [0018] また、ルツボを収容する反応容器と外側の中間容器との間に前記有機化合物の蒸気を配置することで、ルツボ中に、炭素成分が混入する恐れがなくなる。実際に、c面のGaN結晶成長を行った場合には、c面のGaN結晶成長の阻害は発生していないことが確認できた。
- [0019] なお、一般的に、灯油中で金属ナトリウムを保存することによってナトリウムの発火を防止することは良く知られている。しかし、本発明は、フラックス法によって窒化物結晶を育成するのに際して、ルツボを収容する反応容器の外側に炭化水素などのガスを拡散させ、これによって成長中の窒化物結晶の酸化を抑制するというものである。
- [0020] また、特許文献6には、ルツボを収容する反応容器の蓋の開口に固形パラフィン、ポリエチレン、ブチルゴムなどの封止材を詰めて気密にし、加熱時に封止材を溶融変形させ、蓋の開口を開かせて窒素を供給することが記載されている。しかし、こうした封止材は揮発性ではなく、蓋を封止すると共に

高温で熔融変形し、炭化するものである。従って、本発明のように、有機化合物の蒸気によって反応容器と中間容器との間の空間を満たすという思想は存在しない。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の一実施形態に係る装置を示す模式図であり、成膜前の状態を示す。

[図2]本発明の一実施形態に係る装置を示す模式図であり、成膜時の状態を示す。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、適宜図面を参照しつつ、本発明を更に詳細に説明する。

本発明は、フラックスおよび原料を含む溶液を使用して窒化物結晶を製造するものである。

すなわち、フラックスおよび原料を収容したルツボを反応容器内に収容し、反応容器を圧力容器内に収容し、高圧下で加熱する。この際には、少なくとも窒素原子含有ガスを含む雰囲気をも所定圧力に圧縮し、圧力容器内に供給し、圧力容器内の全圧および窒素原子含有ガスの分圧を制御する。

[0023] 図1、図2は、本発明の一実施形態に係るものである。

本例では、複数のルツボで同時に結晶育成を行う例を示す。

各ルツボ6に、非酸化性雰囲気のグローブボックス内で、フラックスおよび結晶原料を封入する。ルツボ6内には、種結晶基板を設置することが更に好ましい。次いで、グローブボックス内でルツボ6を反応容器5A、5B、5C、5Dの各内部空間5a内に収容して運ぶ。各反応容器は、好ましくは本体と蓋とを備えている。なお、各反応容器内にルツボ6を複数個収容することもできる。

[0024] 本実施形態では、例えばHIP（熱間等方圧プレス）装置の圧力容器1の内部空間1aに所定の台座を固定し、台座上に中間容器を設置する。圧力容器1は本体と蓋とを組み合わせて作られている。圧力容器1の外部には、図示しない混合ガスポンペを設ける。混合ガスポンペ内には、所定組成の混合

ガスが充填されており、この混合ガスを圧縮機によって圧縮して所定圧力とし、図示しない供給管を通して圧力容器 1 の内側空間 1 a に供給する。この雰囲気中の窒素原子含有ガスは窒素源となり、アルゴンガス等の不活性ガスはフラックスの蒸発を抑制する。この圧力は、図示しない圧力計によって監視する。

[0025] 本実施形態では、圧力容器内に上下方向に複数のヒーターを設置し、ゾーンヒーターとして制御する。すなわち、中間容器 3 の外周を取り囲むように、ヒーター 2 A、2 B、2 C が設置されており、ルツボ内の育成温度を制御可能となっている。

[0026] ルツボ 6 を収容した反応容器 5 A ~ 5 D をグローブボックスから取り出し、圧力容器 1 の方へと移送する。このとき、各反応容器は密閉されており、ルツボ内の原料の酸化が防止されている。次いで、中間容器 3 の蓋 3 b を開き、本体 3 c 内に所定個数の反応容器 5 A ~ 5 D を収容する。本例では反応容器を 4 個積層しているが、その個数は特に限定されない。次いで、中間容器 3 の蓋 3 b を本体 3 c に被せ、結晶育成を開始する。

[0027] ここで、本実施形態においては、図 1 に示すように、反応容器の外側かつ中間容器 3 の内側の空間 3 a に有機化合物 4 を配置する。本例では、中間容器 3 の本体 3 c の底面上に有機化合物 4 を設置している。

[0028] この状態で圧力容器 1 内に窒素原子含有ガス含有雰囲気を導入して加圧し、かつ加熱することで、ルツボ内のフラックスおよび原料 7 を溶融させ、図 2 に示すような融液 8 を生成させる。この融液 8 へと窒素原子含有ガス含有雰囲気を供給し、窒化物結晶を生成させる。

[0029] なお、圧力容器 1 内へと窒素原子含有ガス含有雰囲気を導入するためには、図示しないガス供給管を圧力容器 1 に取り付けることができる。また、圧力容器 1 内の窒素原子含有ガス含有雰囲気は、中間容器の蓋 3 b と本体 3 c との間から中間容器の内側空間 3 a に導入する。また、中間容器 3 の内側空間 3 a 内に導入された窒化ガス含有雰囲気は、更に各反応容器 5 A ~ 5 D の蓋と本体との隙間から反応容器内に導入し、ルツボ内の融液へと供給する。

これらの詳細は知られているので、図示を省略する。

[0030] 圧力容器内を加圧および加熱することによって、有機化合物は蒸発し、図2に示すように、中間容器の内側空間3aに、有機化合物の蒸気9が拡散される。この状態で窒化物結晶の育成を実施する。

[0031] フラックスは易酸化性または易吸湿性物質を含有しており、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムが上げられ、更に例えば、ガリウム、アルミニウム、インジウム、ホウ素、亜鉛、ケイ素、錫、アンチモン、ビスマスを添加することができる。

[0032] また、融液中には、目的とする窒化物結晶の原料が含有されている。フラックス法によって、好ましくは13族元素窒化物を好適に育成できる。特に、GaN、AlN、InN、これらの混晶(AIGalnN)、BNを好適に育成できる。

[0033] 例えば、少なくともナトリウム金属を含むフラックスを使用して窒化ガリウム単結晶を育成できる。このフラックスには、ガリウム原料物質を溶解させる。ガリウム原料物質としては、ガリウム単体金属、ガリウム合金、ガリウム化合物を適用できるが、ガリウム単体金属が取扱いの上からも好適である。

[0034] このフラックスには、ナトリウム以外の金属、例えばリチウムを含有させることができる。ガリウム原料物質とナトリウムなどのフラックス原料物質との使用割合は、適宜であってよいが、一般的には、ナトリウム過剰量を用いることが考慮される。もちろん、このことは限定的ではない。

[0035] また、アルミニウム原料物質としては、アルミニウム単体金属、アルミニウム合金、アルミニウム化合物を適用できるが、アルミニウム単体金属が取扱いの上からも好適である。

[0036] 好適な実施形態においては、溶液中に育成用基板を浸漬し、育成用基板上に窒化物結晶を成長させる。こうした育成用基板の材質は限定されないが、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を例示できる。また組成式 $[A_{1-y}(Sr_{1-x}Ba_x)_y][(Al_{1-z}Ga_z)_{1-u} \cdot D_u] O_3$ (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。また、SCAM ($ScAlMgO_4$) も使用できる。

- [0037] フラックスおよび原料を収容するためのルツボの材質は特に限定されず、アルミナ、イットリアなどの耐蝕性材料を使用する。
- [0038] ルツボを収容する反応容器、反応容器を収容する中間容器の材質は特に限定されず、結晶育成時の雰囲気および温度に耐える材質であれば良い。また、反応容器や中間容器の形態は、ルツボ内の溶液へと適切な量の窒素原子含有ガス含有雰囲気を供給できるような形態であればよく、好ましくは特許文献6記載のものを使用できる。
- [0039] 中間容器を収容し、少なくとも窒素原子含有ガスを含む雰囲気を充填するための圧力容器は、特に限定されない。この装置は熱間等方圧プレス装置が好ましいが、それ以外の雰囲気加圧型加熱炉であってもよい。
- [0040] 中間容器内に反応容器が一つ収容されている状態でも、本発明によって、反応容器の場所による窒化物結晶の育成速度のバラツキを低減できる。また、好適な実施形態においては、中間容器内に反応容器を複数個収容することができる。これによって、更に各反応容器内の各ルツボごとの窒化物結晶の育成速度のバラツキが低減される。
- [0041] 結晶育成工程における加熱温度、圧力は、結晶の種類によって選択するので特に限定されない。加熱温度は例えば800~1500℃とすることができる。好ましくは800~1200℃であり、更に好ましくは800~1100℃である。圧力も特に限定されないが、圧力は1MPa以上であることが好ましく、2MPa以上であることが更に好ましい。圧力の上限は特に規

定しないが、例えば200MPa以下とすることができ、100MPa以下が好ましい。

[0042] 好適な実施形態においては、窒素含有ガスを含む雰囲気下で、全圧1MPa以上、200MPa以下の圧力下で窒化ガリウム単結晶を育成する。全圧を1MPa以上とすることによって、例えば800℃以上の高温領域において、更に好ましくは850℃以上の高温領域において、良質の窒化ガリウム単結晶を育成可能であった。

[0043] 好適な実施形態においては、育成時雰囲気中の窒素原子含有ガス分圧を1MPa以上、200MPa以下とする。この窒素原子含有ガス分圧を1MPa以上とすることによって、例えば800℃以上の高温領域において、フラックス中への窒素の溶解を促進し、良質の窒化ガリウム結晶を育成可能であった。この観点からは、雰囲気中の窒素原子含有ガス分圧を2MPa以上とすることが更に好ましい。また、窒素原子含有ガス分圧は実用的には100MPa以下とすることが好ましい。

[0044] 窒素原子含有ガスは窒素が好ましいが、アンモニアなどでも良い。また、雰囲気中の窒素原子含有ガス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。窒素原子含有ガス以外のガスの分圧は、全圧から窒素原子含有ガス分圧を除いた値である。

[0045] 本発明においては、結晶育成工程において、反応容器5A~5D外および中間容器3内の空間3aに、有機化合物の蒸気9を存在させる。これによって、ルツボ内の溶液表面の酸化を抑制すると共に、結晶の成長速度の場所によるバラツキを小さくする。

[0046] ここで、圧力容器内かつ中間容器外の空間1aに、有機化合物の蒸気を存在させることが可能であり、また反応容器内の空間5aに有機化合物の蒸気を存在させることも可能である。

[0047] 好適な実施形態においては、反応容器外および中間容器内の空間に有機化合物を配置し、加熱時に有機化合物を蒸発させ、蒸気を生成させる。しかし、圧力容器外に有機化合物蒸気の供給源を設置し、この供給源から、窒素原

子含有ガス含有雰囲気と共に有機化合物の蒸気を圧力容器内に送り込むことによって、中間容器内の空間に有機化合物の蒸気を拡散させることも可能である。

[0048] 好適な実施形態においては、有機化合物が常温（25℃）において液体である。液体の有機化合物は、加熱時に蒸発して蒸気を生成させ易い。

[0049] 有機化合物は、結晶育成工程における加熱および加圧条件下で炭化せずに蒸発するような性質を持つ有機化合物である。この点で、好ましくは、有機化合物の沸点が0～400℃であり、更に好ましくは100～300℃である。

[0050] 好適な実施形態においては、有機化合物が窒素や硫黄を含有しない。また、好適な実施形態においては、有機化合物が、炭素、水素および必要に応じてハロゲン原子からなっている。更に好ましくは、有機化合物が、炭化水素またはハロゲン含有炭化水素である。

[0051] こうした炭化水素としては、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素が挙げられる。脂肪族炭化水素としては、アルカン、アルケン、アルキン等の飽和または不飽和炭化水素が挙げられ、脂肪族炭化水素の炭素数は5～20が好ましい。また、脂環式炭化水素としては、炭素数5～8のものが挙げられ、特に脂肪族炭化水素によって置換されたシクロペンタン、シクロヘキサンが好ましい。また、芳香族炭化水素としては、炭素数6～10のものが挙げられ、特に脂肪族炭化水素によって置換されたベンゼンが好ましい。

[0052] ハロゲン原子を有する炭化水素としては、ハロゲン原子を有する脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素が挙げられる。ハロゲン原子を有する脂肪族炭化水素としては、アルカン、アルケン、アルキン等の飽和または不飽和のハロゲン原子含有炭化水素が挙げられ、この脂肪族炭化水素の炭素数は5～20が好ましい。また、ハロゲン原子含有脂環式炭化水素としては、炭素数5～8のものが挙げられ。特にクロロシクロヘキサンが好ましい。また、ハロゲン原子含有芳香族炭化水素としては、炭素数6～10のもの

が挙げられ、特にモノクロロベンゼンが好ましい。ハロゲン原子の置換数は、一個でも良いが、二個以上でも良い。ハロゲン原子としては、塩素、フッ素が特に好ましい。ハロゲン原子を含有する炭化水素を用いても、育成された結晶にハロゲンが不純物として取り込まれることはない。

実施例

[0053] (実施例 1)

(種結晶基板の作製)

図 1、図 2 に示すような装置を使用し、窒化ガリウム結晶を育成した。

具体的には、MOCVD法を用いて、直径 2 インチ、厚さ 500 μm の c 面サファイア基板の上に、530°C にて、低温 GaN バッファ層を 20 nm 堆積させた。次いで、このバッファ層上に、1050°C にて、厚さ 2 μm の GaN からなる種結晶膜を積層させた。TEM 観察による欠陥密度は、 $1 \times 10^9 / \text{cm}^2$ であった。有機溶剤、超純水でそれぞれ 10 分間超音波洗浄した後乾燥させて、これを種結晶基板とした。

[0054] (液相法 GaN 結晶成長)

不活性ガスを充填したグローブボックス中で、金属 Ga (原料) と金属 Na (フラックス) とをモル比 20 : 80 で秤量し、種結晶基板とともに、アルミナ製のルツボ 6 の底に配置した。このルツボを 3 段積み重ねて、ステンレス製の反応容器 5 A ~ 5 D に収納した。このルツボが複数段収納された反応容器 5 A ~ 5 D を 4 段積み重ねて、ステンレス製の間容器 3 に収納した。

[0055] この際、中間容器 3 の底面に、1 ml の流動パラフィン 4 を配置した。この設置した流動パラフィンの炭素数は 15 ~ 20 程度であり、沸点は 300°C 以上、400°C 以下である (関東化学株式会社の MSDS より)。

[0056] この中間容器 3 を、予め真空ベークしてある耐圧容器 1 内に備えられた回転台の上に設置した後、耐圧容器 1 の蓋をして密閉した。次いで、耐圧容器 1 内を真空ポンプにて 0.1 Pa 以下まで真空引きした。なお、本実験で用いた反応容器、中間容器は、特許文献 6 に記載のものである。中間容器の空

間体積はおよそ 120 cm^3 であり、 4 MPa の圧力下において、配置したすべての流動パラフィンが蒸気となって滞留する体積を有している。

[0057] 続いて、耐圧容器1内部に設置したヒーター2A~2Cを発熱させることで、ルツボ内の原料を融解させ、Ga-Na混合溶液8を生じさせた。ルツボ温度が 880°C になるように加熱しながら、 4.0 MPa になるまで窒素ガスボンベから窒素ガスを導入して結晶成長を開始した。5時間後に、坩堝温度を 850°C に変化させ、圧力を 4.0 MPa に変化させると同時に、回転台の連続的な反転による攪拌を開始して、結晶成長モードを変化させた。回転条件は、中心軸周りに 20 rpm の速度で一定周期の時計回りと反時計回りで回転させた。加速時間=12秒、保持時間=600秒、減速時間=12秒、停止時間=0.5秒とした。この状態で10時間保持した後、室温まで自然冷却し、成長した窒化ガリウム結晶板を回収した。

[0058] 12段のルツボ6を用いて種結晶基板上に成長した窒化ガリウムの厚さをそれぞれ測定したところ、最小厚さは約45ミクロン、最大厚さは約67ミクロンであり、厚さの平均は51ミクロン、標準偏差は5ミクロンであり、厚さのバラツキが小さかった。また、窒化ガリウム結晶板の表面を研磨加工することで、厚さを15ミクロンとし、カソードルミネッセンス法によりダークスポット密度を測定したところ、 $2 \times 10^7 / \text{cm}^2$ であった。

[0059] このサファイア基板上の窒化ガリウム基板を用いて、寸法 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ の矩形の横型構造の青色LEDを作成した。電流 350 mA で駆動した時における内部量子効率を測定したところ、約80%と高い値が得られた。

[0060] (実施例2)

流動パラフィンに代えて、モノクロロベンゼン(1 ml)を用いた以外は、実施例1と同様に実験を行った。モノクロロベンゼンの沸点は 131.7°C 、融点は -45.6°C であり、室温で液体である(関東化学株式会社のMSDSより)。

[0061] 12段のルツボを用いて種結晶基板上に成長した窒化ガリウムの厚さをそれぞれ測定したところ、最小厚さは約40ミクロン、最大厚さは約65ミク

ロンであり、平均厚さは50ミクロンであり（標準偏差は6ミクロン）、実施例1とほぼ同等のバラツキで窒化ガリウム結晶の育成が可能であった。また、得られた結晶のSIMS分析を行ったところ、塩素は検出下限（ $2 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ ）以下であり、ハロゲン原子を含有する炭化水素を用いても、育成された結晶に不純物としてハロゲンが取り込まれることはないことが確認された。

[0062]（比較例1）

流動パラフィンを用いなかったこと以外は、実施例1と同様に実験を行った。12段のルツボを用いて種結晶基板上に成長した窒化ガリウムの厚さをそれぞれ測定したところ、最小厚さは約35ミクロン、最大厚さは約57ミクロンであり、平均厚さは45ミクロンであり、わずかではあるが成長厚さが実施例1よりも低かった。すなわち、原料の金属ナトリウムがわずかながらも酸化していたことが示唆された。また、厚さの標準偏差は9ミクロンであり、成長厚さバラツキは、実施例1よりも大きかった。すなわち、各段のルツボの実温バラツキが実施例1よりも大きかったことが示唆された。

[0063]（比較例2）

実施例1に記載の流動パラフィンをルツボ内に0.5モル%添加した以外は、実施例1と同様に実験を行った。12段の坩堝を用いて種結晶基板上に成長した窒化ガリウムの厚さをそれぞれ測定したところ、最小厚さは約60ミクロン、最大厚さは約95ミクロン、平均は78ミクロンであり、成長厚さは実施例1よりも速かったが、表面は大きな凹凸が見られ、平滑に成長していなかった。

[0064] また、種基板の外周部が異常成長していた。異常成長とは、突起状のファセットのことを意味し、すなわち、m面が発達した形状の集合体が付着していた。この異常成長部は黒く着色しており、研磨除去しても平滑な表面を得ることができなかった。厚さの標準偏差は12ミクロンであり、成長厚さバラツキは実施例1よりも大きかった。すなわち、各段のルツボの実温バラツキが実施例1よりも大きかったことが示唆された。

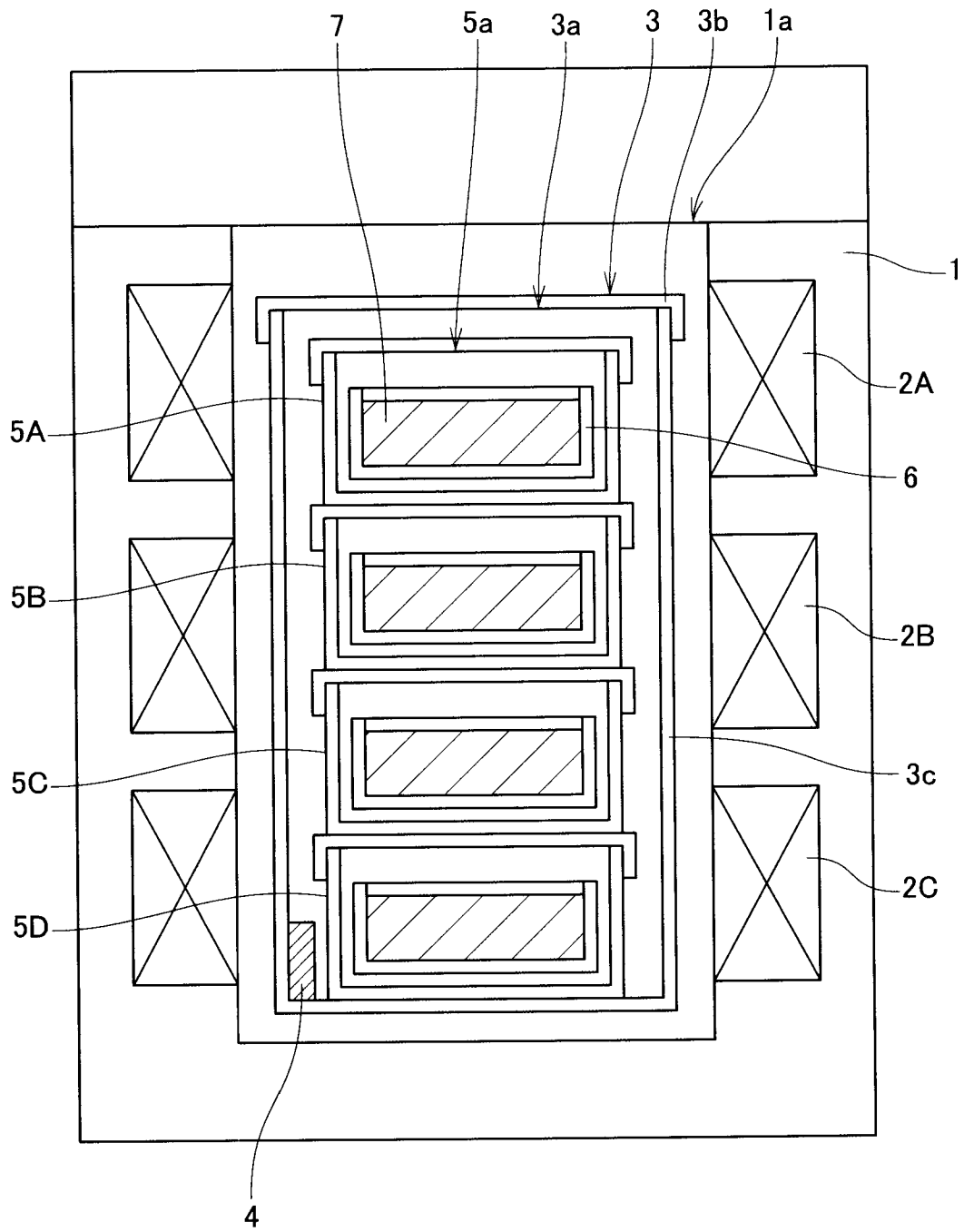
[0065]（比較例3）

流動パラフィンの代わりに固形パラフィンを用いたこと以外は、実施例 1 と同様に実験を行った。固形パラフィンは、高温への温度上昇時に溶融し、炭化するものである。育成終了後に回収した中間容器 3 の底面には、固形パラフィンが炭化したと思われる焦げ付いた物質が確認された。1 2 段のルツボを用いて種結晶基板上に成長した窒化ガリウムの厚さをそれぞれ測定したところ、最小厚さは約 40 ミクロン、最大厚さは約 60 ミクロンであり、平均厚さは約 47 ミクロンであり、わずかではあるが成長厚さが実施例 1 よりも低かった。すなわち、原料の金属ナトリウムがわずかながらも酸化していたことが示唆された。また、厚さの標準偏差は 9 ミクロンであり、成長厚さバラツキは、実施例 1 よりも大きかった。すなわち、各段のルツボの実温バラツキが実施例 1 よりも大きかったことが示唆された。

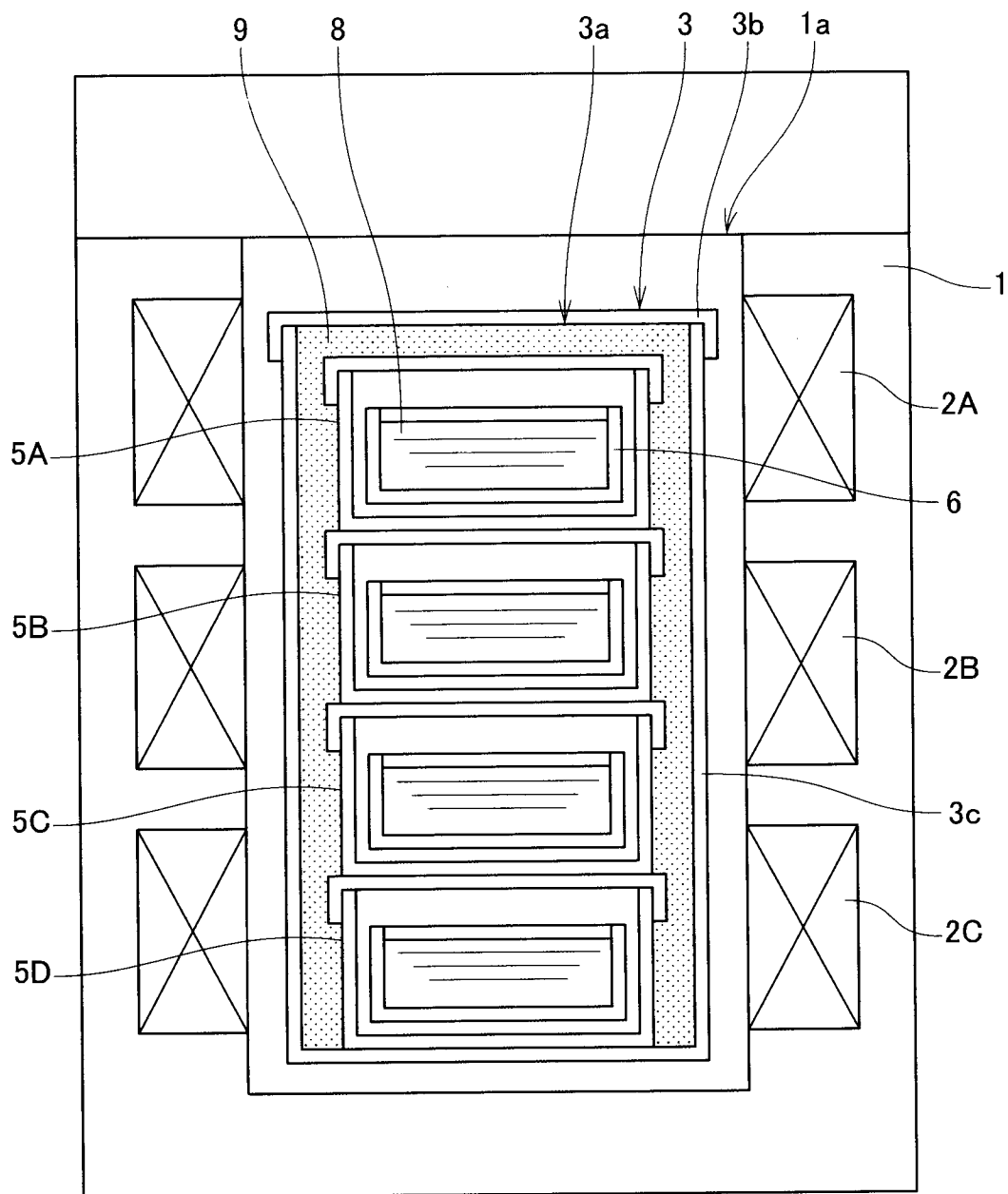
請求の範囲

- [請求項1] フラックスおよび原料を含む溶液を使用して窒化物結晶を製造する方法であって、
- 前記フラックスおよび前記原料を収容するためのルツボ、
- 前記ルツボを収容する反応容器、
- この反応容器を収容する中間容器、および
- 前記中間容器を収容し、少なくとも窒素原子含有ガスを充填するための圧力容器を使用し、
- 前記フラックスおよび前記原料を加熱下に熔融させて前記窒化物結晶を成長させる際に、前記反応容器外および前記中間容器内の空間に有機化合物の蒸気を存在させることを特徴とする、窒化物結晶の製造方法。
- [請求項2] 前記反応容器外および前記中間容器内の前記空間に前記有機化合物を配置し、前記加熱時に前記有機化合物を蒸発させることを特徴とする、請求項1記載の方法。
- [請求項3] 前記有機化合物が常温において液体であ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] 前記中間容器内に前記反応容器を複数個収容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] 前記有機化合物が、炭化水素またはハロゲン含有炭化水素であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一つの請求項に記載の方法。
- [請求項6] 前記窒化物結晶が13族元素窒化物からなることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一つの請求項に記載の方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/056775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C30B19/04(2006.01) i, C30B29/38(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)
C30B19/04, C30B29/38

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2006/098458 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 21 September 2006 (21.09.2006), page 3, line 22 to page 13, line 5; claims; fig. 1 to 3 & JP 4963108 B2 & CN 101137774 A & KR 10-2007-0094652 A & KR 10-0914941 B1	1-6 1-6
Y	JP 2011-195345 A (NGK Insulators, Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), paragraph [0004] (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 23 March 2015 (23.03.15)	Date of mailing of the international search report 19 May 2015 (19.05.15)
---	--

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/JP2015/056775

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 2008-222519 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), entire text; all drawings & US 2010/0078606 A1 & US 2011/0012070 A2 & US 2012/0168695 A2 & US 2014/0030549 A1 & WO 2008/111289 A1 & EP 2071062 A1 & KR 10-2009-0074234 A & CN 101558188 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C30B19/04(2006.01)i, C30B29/38(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. C30B19/04, C30B29/38

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	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015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)

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
X	WO 2006/098458 A1 (日本碍子株式会社) 2006.09.21, 第3頁第22	1-6
Y	行-第13頁第5行, 請求の範囲, 第1-3図 & JP 4963108 B2 & CN 101137774 A & KR 10-2007-0094652 A & KR 10-0914941 B1	1-6
Y	JP 2011-195345 A (日本碍子株式会社) 2011.10.06, 段落【000 4】 (ファミリーなし)	1-6

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

23.03.2015

国際調査報告の発送日

19.05.2015

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)

宮崎 園子

4G

9277

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	JP 2008-222519 A (松下電器産業株式会社) 2008.09.25, 全文, 全 図 & US 2010/0078606 A1 & US 2011/0012070 A2 & US 2012/0168695 A2 & US 2014/0030549 A1 & WO 2008/111289 A1 & EP 2071062 A1 & KR 10-2009-0074234 A & CN 101558188 A	1-6