

(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
2014年12月18日(18.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/200001 A1

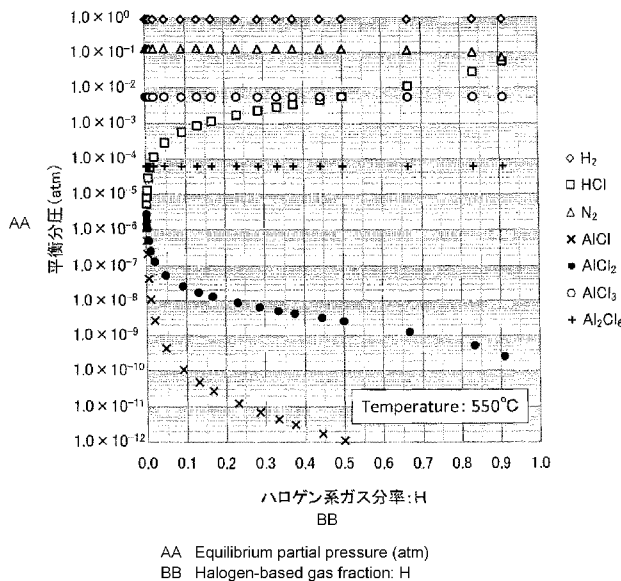
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/205 (2006.01) C30B 25/16 (2006.01)
C23C 16/34 (2006.01) C30B 29/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/065390
- (22) 国際出願日: 2014年6月10日(10.06.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-121889 2013年6月10日(10.06.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社トクヤマ(TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 纈纈 明伯(KOUKITSU, Akinori); 〒1838538 東京都府中市晴見町3-8-1 国立大学法人東京農工大学内 Tokyo (JP). 熊谷 義直(KUMAGAI, Yoshinao); 〒1838538 東京都府中市晴見町3-8-1 国立大学法人東京農工大学内 Tokyo (JP). 永島 徹(NAGASHIMA, Toru); 〒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). 岡山 玲子(OKAYAMA, Reiko); 〒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: 山本 典輝, 外(YAMAMOTO, Noriaki et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 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, KE, KG, 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, 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: ALUMINIUM-BASED GROUP III NITRIDE SINGLE CRYSTAL PRODUCTION METHOD

(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]



(57) Abstract: Provided is an aluminium-based group III nitride single crystal production method which is capable of improving the crystal quality, and reducing the effect of a monohalogenated aluminium gas in a halogenated aluminium raw material gas by a simple means. The aluminium-based group III nitride single crystal production method includes a step in which a halogenated aluminium gas, and a nitrogen source gas are reacted on a base substrate by supplying the halogenated aluminium gas, and the nitrogen source gas onto the base substrate. The reaction of the halogenated aluminium gas, and the nitrogen source gas is performed under conditions in which a halogen-based gas represented by formula (1) is present at a halogen-based gas fraction (H) of 0.1 to less than 1.0. The aluminium-based group III nitride crystal growth rate is 10 μm/h. $H = V_H / (V_H + V_{Al})$ (1) (V_H represents the supply amount of the halogen-based gas, and V_{Al} represents the supply amount of the halogenated aluminium gas.)

(57) 要約: 簡易な手段によってハロゲン化アルミニウム原料ガス中の一ハロゲン化アルミニウムガスの影響を低減し、結晶品質を高めることが可能な、アルミニウム系 III 族窒化物単結晶の製造方法を提供する。ハロゲン化アルミニウムガス及び窒素源ガスをベース基板上に供給することにより、該ベース基板上でハロゲン化アルミニウムガス及び窒素源ガスを反応さ

せる工程を含み、ハロゲン化アルミニウムガス及び窒素源ガスの反応が、式(1)で示されるハロゲン系ガス分率(H)が0.1以上1.0未満となるようにハロゲン系ガスが共存する条件下で行われ、アルミニウム系 III 族窒化物結晶の成長速度が10 μm/h以上である、アルミニウム系 III 族窒化物単結晶の製造方法。 $H = V_H / (V_H + V_{Al})$ (1) (V_H はハロゲン系ガスの供給量を表し、 V_{Al} はハロゲン化アルミニウムガスの供給量を表す。)

WO 2014/200001 A1

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
MR, NE, SN, TD, TG).

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。

背景技術

[0002] 三ハロゲン化アルミニウムガス、例えば、三塩化アルミニウム ($AlCl_3$) ガス、三臭化アルミニウム ($AlBr_3$) ガスは、アルミニウムを含むⅢ族窒化物単結晶 (アルミニウム系Ⅲ族窒化物単結晶) 製造の原料として使用されている。アルミニウム系Ⅲ族窒化物単結晶は、バンドギャップ (禁制帯幅) エネルギーが大きいため、紫外線領域の短波長発光を可能とし、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に利用することが期待されている。そのため、アルミニウム系Ⅲ族窒化物単結晶の製造に使用できる高純度の三ハロゲン化アルミニウムガスが必要とされている。

[0003] 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としては、ハイドライド気相エピタキシー (HVPE: Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法が知られている。この方法は、例えば、 $AlCl_3$ ガスと窒素源ガス (例えば、アンモニアガス) とをベース基板上で反応させて、結晶を製造する方法であり、厚膜の単結晶を成長させる方法に適している。

[0004] このHVPE法に使用される三ハロゲン化アルミニウムガスは、以下のように製造されている。具体的には、アルミニウムとハロゲン化水素ガスとを 700°C 以下の温度で反応させる方法である (特許文献1参照)。この方法によれば、石英ガラスとの反応性が高い一ハロゲン化アルミニウム (例えば、一塩化アルミニウム ($AlCl$)、一臭化アルミニウム ($AlBr$)) ガ

スの発生を抑制できる。そのため、HVP E法装置の材質である石英ガラスに悪影響を及ぼすことが少なく、優れた製造方法である。この特許文献1には、上記方法で得られた三ハロゲン化アルミニウムガスを、700℃以上1300℃以下の温度に加熱された結晶成長ゾーン（ベース基板上）へ流通させ、そこで窒素源ガスと反応させてアルミニウム系III族窒化物単結晶を製造することが記載されている。

[0005] 特許文献1に記載の方法によれば、一ハロゲン化アルミニウムの発生を抑制することができる。しかしながら、特許文献1に記載されている通り、微量ながらも平衡状態に相当する一ハロゲン化アルミニウムガスが必ず発生し、発生温度が高いほど一ハロゲン化アルミニウムの供給量が相対的に多くなる。一ハロゲン化アルミニウムガスの供給量が多くなると、アルミニウム系III族窒化物単結晶の結晶品質が低下する場合がある。

[0006] また、原料であるハロゲン化アルミニウムの成分として一ハロゲン化アルミニウムが存在する場合には、一ハロゲン化アルミニウムガスの輸送時の温度低下を駆動力として固体の析出反応が進行し、金属アルミニウムの析出が起こることが知られている（例えば、特許文献2参照）。このような原料輸送過程における固体の析出が多く発生する場合には、経時的に析出物が配管内部に蓄積し、意図しないタイミングで析出物が剥落する場合がある。さらには、剥落した析出物がアルミニウム系III族窒化物結晶の成長表面に飛来すると、該飛来した析出物が異常成長の起点となり、アルミニウム系III族窒化物結晶の結晶品質を低下させる虞がある。

[0007] 特許文献2の方法では、アルミニウムとハロゲン系ガス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ハロゲン化アルミニウムガスを製造し、次いで、前記接触温度よりも低い温度帯域（変換部）を通過させることにより、意図的に一ハロゲン化アルミニウムガスからの固体析出を促進させている。これにより、ガス中に含まれる一ハロゲン化アルミニウムの存在量を減少させ、変換部以降の原料輸送において配管内部の固体析出を抑制している。

[0008] しかしながら、特許文献2に記載の方法では、ハロゲン化アルミニウムガスの生成工程、および輸送工程において、精密な温度制御が必要であった。また、固体析出の原因となる一ハロゲン化アルミニウムをより確実に取り除くためには、充填材等を配置する必要があり、装置が煩雑になっていた。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2003-303774号公報

特許文献2：国際公開WO2012/081670号パンフレット

特許文献3：特開2012-166963号公報

特許文献4：特開2007-042854号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、簡易な手段によってハロゲン化アルミニウム原料ガス中の一ハロゲン化アルミニウムガスの影響を低減し、結晶品質を高めることが可能な、アルミニウム系III族窒化物単結晶の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者等は、ハロゲン化アルミニウムガスにハロゲン系ガスを共存させることにより、一ハロゲン化アルミニウムの平衡分圧を格段に下げることができるを見出した。そして、ハロゲン系ガスの存在下でハロゲン化アルミニウムガスと窒素源ガスを反応させることにより、結晶品質の良好なアルミニウム系III族窒化物単結晶が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] 本発明は、ハロゲン化アルミニウムガス及び窒素源ガスをベース基板上に供給することにより、該ベース基板上でハロゲン化アルミニウムガス及び窒素源ガスを反応させる工程を含む、アルミニウム系III族窒化物結晶の製造方法において、

ハロゲン化アルミニウムガス及び窒素源ガスの反応が、下記式（１）で示されるハロゲン系ガス分率（H）が0.1以上1.0未満となるようにハロゲン系ガスが共存する条件下で行われ、

アルミニウム系Ⅲ族窒化物結晶の成長速度が $10\mu\text{m}/\text{h}$ 以上であることを特徴とする、アルミニウム系Ⅲ族窒化物単結晶の製造方法である。

$$H = V_H / (V_H + V_{Al}) \quad (1)$$

（式（１）中、 V_H はハロゲン系ガスの供給量を表し； V_{Al} はハロゲン化アルミニウムガスの供給量を表し； V_H 及び V_{Al} は、単位時間あたりの同時の供給量を標準状態における体積に換算した値である。）

- [0013] 本発明において、気体について「標準状態」とは、温度 0°C 、圧力 1atm での状態を意味する。アルミニウム系Ⅲ族窒化物結晶の「成長速度」とは、単位時間当たりの結晶の膜厚増加を意味する。結晶の膜厚は、結晶の断面を走査電子顕微鏡により観察し、偏りなく選ばれた5か所以上について結晶の厚さを測定し、その算術平均を取ることにより測定できる。

発明の効果

- [0014] 本発明の方法によれば、簡易な手段によってハロゲン化アルミニウム原料ガス中の一ハロゲン化アルミニウムガスの影響を低減し、向上した結晶品質を有するアルミニウム系Ⅲ族窒化物単結晶を製造することができる。また、ハロゲン化アルミニウム原料ガス中にハロゲン系ガスを共存させて窒素源ガスとの反応に供することにより、アルミニウム系Ⅲ族窒化物結晶の成長速度を高めることができる。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]本発明の方法に使用できるアルミニウム系Ⅲ族窒化物単結晶成長装置の一例を示す模式図である。

[図2] 550°C における塩化アルミニウムと塩化水素との反応で生成するガス種の平衡分圧と共存する塩化水素量（ハロゲン系ガス分率）の関係のグラフである。

[図3]ハロゲン化アルミニウムガスとハロゲン系ガスとをマニホールドによって合流させることにより混合ガスを反応に供給する態様を説明する模式図である。

[図4]ハロゲン化アルミニウムガス及びハロゲン系ガスを含む第1の混合ガスと、追加的なハロゲン系ガスとをマニホールドによって合流させることにより第2の混合ガスを反応に供給する態様を説明する模式図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、図面を参照しつつ、本発明の実施の形態について説明する。図では、符号を一部省略することがある。本明細書において、数値A及びBについて「A～B」は、特に別途規定されない限り、「A以上B以下」を意味する。該表記において数値Aの単位を省略する場合には、数値Bに付された単位が数値Aの単位として適用されるものとする。なお、以下に示す形態は本発明の例示であり、本発明がこれらの形態に限定されるものではない。

[0017] (ハロゲン系ガス)

ハロゲン系ガスとしては、アルミニウムとの反応により三ハロゲン化アルミニウムガスを生成できるガスを用いることができる。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、を挙げることができる。中でも、得られる三ハロゲン化アルミニウムガスの配管に対する腐食性の低さ、汎用性及び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、ハロゲン系ガスとして塩化水素ガスを使用した場合には、アルミニウムとの反応により三塩化アルミニウムガス、二塩化アルミニウムガス、一塩化アルミニウムガス、三塩化アルミニウム二量体ガスが主に生成される。

[0018] (アルミニウム)

ハロゲン化アルミニウムガスの原料となるアルミニウムとしては、純度が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、その寸法及び形状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、アルミニウムとハロゲン系ガスとの接触効率、ハロゲン系ガスの流通のしやすさ、および装置の圧力損失等を考慮すると、例えば直径0.1 mm以上10 mm以下であって長さ0.1 mm以上10 mm以下の円柱状のアルミニウムペレット、あるいは、これに類似の柱状のアルミニウムペレットを好適に使用できる。

[0019] (ハロゲン化アルミニウムガス、およびその製造方法)

ハロゲン化アルミニウムガスは、例えば、ハロゲン化アルミニウムの粉末を加熱することにより生成することができ、その際の温度、圧力、及びキャリアガス流量は適宜選択することができる。ハロゲン化アルミニウムガスはまた、アルミニウムとハロゲン系ガスとを反応させることにより製造することもできる。以下、アルミニウムとハロゲン系ガスとの反応によりハロゲン化アルミニウムガスを生成させる形態の例を説明する。

[0020] 具体的な製造方法の一例を、図1を用いて説明する。図1は、アルミニウム系III族窒化物単結晶を製造する装置の一例を模式的に説明する図である。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の内部に配置されたベース基板8と、ベース基板8を加熱する局所加熱手段9と、反応管2の外部に配置され、ベース基板8が配置された成長部を加熱する成長部外部加熱手段10と、ベース基板8の側上方からベース基板8の上方へハロゲン化アルミニウムガスを吹き出すように配置されたハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6と、ベース基板8の側上方からベース基板8の上方へ窒素源ガスを吹き出すように配置された窒素源ガス供給ノズル7と、ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6に接続され、金属アルミニウムが配置された原料配置部4と、原料配置部4に接続されたハロゲン系ガス供給管3と、反応管2の外側に配置され、原料配置部4近傍を加熱する原料部外部加熱手段5と、を有する。

ハロゲン系ガス供給管3から供給されたハロゲン系ガスと、原料配置部4

に配置された金属アルミニウムとを反応させることにより、ハロゲン化アルミニウムガスを製造することができる。製造されたハロゲン化アルミニウムガスは、ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6を通じてベース基板8上に供給される。ハロゲン化アルミニウムガスは、三ハロゲン化アルミニウムガスを主成分として含むことが好ましく、一ハロゲン化アルミニウムガス、および二ハロゲン化アルミニウムの含有量が低減された組成を有することが好ましい。

[0021] 原料配置部4において、ハロゲン系ガスとアルミニウムの反応によりハロゲン化アルミニウムガスが生成される。ハロゲン系ガスは、単独で供給することもできるが、キャリアガスで希釈したハロゲン系ガスをハロゲン系ガス供給管3から供給することが好ましい。キャリアガスとしては、水素ガス及び／又は各種の不活性ガスを用いることができる。不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等が挙げられる。キャリアガスは、1種類のガスを単独で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、アルミニウム系III族窒化物単結晶の製造に悪影響を与えないという点で、キャリアガスには、水素ガス、及び窒素ガスから選ばれる1種以上を用いることが好ましい。キャリアガス供給量は、反応器の容積に応じて適宜決定することができるが、一般的には例えば50~10000 sccmであることが好ましく、100~5000 sccmであることがより好ましい。sccmとは1分あたりの流量を標準状態(0℃、1 atm)における体積(cc)に換算した値を意味する単位である。

[0022] アルミニウムが配置された原料配置部4に供給するハロゲン系ガスの供給量は、装置の形状、使用するアルミニウムの量等に応じて適宜決定することができる。三ハロゲン化アルミニウムガスを主成分とするハロゲン化アルミニウムガスをキャリアガスで希釈された状態で使用する場合には、金属アルミニウムが配置された原料配置部4へのハロゲン系ガスの供給濃度は、例えば0.0001体積%以上10体積%以下とすることができる。原料配置部4へのハロゲン系ガスの供給量は、例えば0.005~100 sccmとす

ることができる。

[0023] 原料配置部4にアルミニウムを配置する際には、アルミニウムを収納するためのポートを使用してもよい。ポート形状の一例としては半円筒状の容器を挙げることができ、該容器上にアルミニウムを載置することができる。ポート材質としては、石英ガラスや酸化アルミニウムなどであって、不純物の含有量が少ないものを用いることができる。

[0024] 原料配置部4に配置されたアルミニウムは、原料部外部加熱手段5により、例えば、100℃以上1200℃以下の温度に加熱される。原料部外部加熱手段5としては、抵抗加熱方式、光加熱方式、高周波誘導加熱方式等の公知の加熱手段を特に制限なく用いることができる。

[0025] 原料配置部4におけるアルミニウムの温度が100℃未満の場合には、アルミニウムの反応率が低くなり、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。一方、1200℃を超えると、ハロゲン系ガスを供給してもハロゲン系ガスによる反応制御効果が小さくなり、一ハロゲン化アルミニウムガスの生成割合が増加する傾向にある。通常、原料配置部4におけるアルミニウムの温度が700℃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が、本発明によれば、一ハロゲン化アルミニウムガスの生成割合が多い場合であっても、ハロゲン化アルミニウムガス中の一ハロゲン化アルミニウムガスの割合を低減させることができる。ただし、アルミニウムの融点は約660℃であるため、当該温度を超える温度域では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傾向にある。以上のことを考慮すると、原料配置部4におけるアルミニウムの温度は、より好ましくは150℃以上660℃以下であり、さらに好ましくは200℃以上600℃以下である。

[0026] (実質的にハロゲン化アルミニウムガスのみを製造する場合)

本発明においては、原料配置部4に供給したハロゲン系ガスをほぼ全量反応させる、すなわち、ハロゲン化アルミニウムガスの分圧が平衡分圧に到達するまで反応させることができる。その場合、下記に詳述するように、得ら

れたハロゲン化アルミニウムガスと窒素源ガスとを反応させる際に、別途、ハロゲン系ガスを結晶成長部（ベース基板8）上に供給する。かかる態様によれば、簡易な手段によってハロゲン化アルミニウム原料ガス中の一ハロゲン化アルミニウムガスの影響を低減し、向上した結晶品質を有するアルミニウム系III族窒化物単結晶を製造できること、及び、アルミニウム系III族窒化物結晶の成長速度を高めることができることに加えて、ハロゲン化アルミニウムガスを製造する際の反応の制御が容易になる。

[0027] このハロゲン化アルミニウムガスは、ハロゲン系ガスがキャリアガスと共に供給される場合には、キャリアガスと共にベース基板上へ供給される。また、ハロゲン系ガスのキャリアガスとは別に、キャリアガスを追加することもできる。キャリアガスとしては、ハロゲン系ガスのキャリアガスと同じく、水素ガス、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等の公知のガスから適宜選択される1種又は2種以上のガスを単独で又は組み合わせて使用することが可能である。ハロゲン化アルミニウムガスをキャリアガスと共にベース基板上へ供給する際には、装置の大きさ等を考慮して、ハロゲン化アルミニウムガスの供給量、及びキャリアガスの供給量を決定することができる。ただし、アルミニウム系III族窒化物単結晶の製造のし易さ等を考慮すると、キャリアガスの供給量は50～10000 sccmの範囲とすることが好ましく、さらに、100～5000 sccmの範囲とすることが好ましい。ハロゲン化アルミニウムガスの濃度は、該キャリアガスに対して、例えば0.0001体積%以上10体積%以下などとすることができる。また、ハロゲン化アルミニウムガスの供給量は0.001～100 sccmとすることが好ましい。ハロゲン化アルミニウムガスの供給量の算出方法の詳細については後述する。

[0028] なお、ハロゲン系ガスとアルミニウムとの接触によりハロゲン化アルミニウムガスが発生してから、該ハロゲン化アルミニウムガスが反応に供されるまで、該ハロゲン化アルミニウムガスのガス温度が発生時の温度を下回らないことが好ましい。

[0029] (ハロゲン化アルミニウムガスと未反応のハロゲン系ガスとを含む混合ガスを製造する場合)

一方、本発明においては、原料配置部4において、ハロゲン系ガスとアルミニウムとの反応を十分に進行させずに、意図的に未反応のハロゲン系ガスを残留させることもできる。このような混合ガスは、アルミニウムとハロゲン系ガスとの接触効率が低下するように原料配置部4の構造を変更すること、反応速度が遅くなるようにアルミニウムの温度を低くすること、あるいは、原料配置部内におけるハロゲン系ガスの滞在時間を短くするために流量や圧力を調整することにより、製造することができる。この場合、ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6によりベース基板8上に供給されるのは、ハロゲン化アルミニウムガスと未反応のハロゲン系ガスの混合ガスとなる。なおこの場合においても、ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6とは別の供給手段を通じてハロゲン系ガスをベース基板8上に追加的に供給してもよい。

例えば、図1にはハロゲン系ガスをハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6とは別にハロゲン系ガス追加供給ノズル11を介して供給する態様が示されている。ただし、ハロゲン系ガスを追加的に供給するやり方は、このような態様に限られるものではない。例えば、原料配置部4よりも下流側且つハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6の吹き出し口13よりも上流側において、ハロゲン系ガス追加供給ノズル11をハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6に合流させることにより、ハロゲン系ガスとハロゲン化アルミニウムガスの混合ガスを生成させてもよい。例えば図3に示すように、ハロゲン化アルミニウムガスとハロゲン系ガスとをマニホールドによって合流させることにより混合ガスを生成し、該混合ガスを窒素源ガスとの反応に供することができる。このような供給態様によれば、ハロゲン系ガスの流量をマスフローコントローラのような質量流量調整機器を用いて精度よく制御することが可能であり、結晶成長の再現性を高めることが可能になる。

[0030] 特許文献1、特許文献2、および特許文献3には、塩化水素ガスを使用し

た場合の各ガス成分の平衡分圧と温度との相関図が示されており、これらの文献に記載の方法は、ハロゲン系ガスとアルミニウムを平衡分圧に到達するまで反応させることを前提としている。つまり、これらの方法においては、得られるハロゲン化アルミニウムガスに痕跡量を超える未反応のハロゲン系ガスを共存させることは想定していなかった。特許文献3には、固体アルミニウムと塩化水素ガスとの反応が比較的低温で行われ、両者の平均接触時間 t と固体アルミニウムの全表面積 S との積 $S \times t$ が特許文献3に規定の下限値未満である比較例が記載されているが、これらの例においては結晶成長速度が極めて遅かったことが開示されている。本発明においては、ハロゲン系ガスのある割合以上で残留（共存）させることにより、ハロゲン化アルミニウムガス中の一ハロゲン化アルミニウムガスの含有量を抑制することができる。

[0031] ハロゲン系ガスが共存する一例として、ハロゲン化アルミニウムガスが塩化アルミニウムガス、共存させるハロゲン系ガスが塩化水素ガスである場合の例を図2に示す。図2は、550℃、大気圧（1 atm）下における、塩化水素ガスの共存割合（ハロゲン系ガス分率：H）に対する各ガス種の平衡分圧を、熱力学解析により計算した結果を示すグラフである。ハロゲン系ガス分率Hは、下記式（1）により算出される値である。

$$H = V_H / (V_H + V_{Al}) \quad (1)$$

（式（1）中、 V_H は前記ハロゲン系ガスの供給量を表し； V_{Al} は前記ハロゲン化アルミニウムガスの供給量を表し； V_H 及び V_{Al} はそれぞれ、単位時間あたりの同時の供給量を標準状態における体積に換算した値である。）

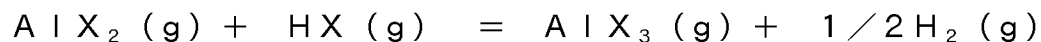
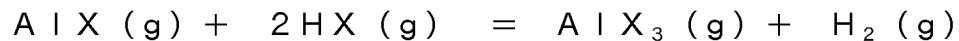
図2においては、合計1気圧のうち三塩化アルミニウムの供給分圧を0.0055 atm、水素分圧を0.867 atmで固定し、さらに、窒素の供給分圧と塩化水素の供給分圧の和を0.128 atmで維持したままで、塩化水素の供給分圧を変化させて（ハロゲン系ガス分率Hを変化させて）、各ガス種の平衡分圧を計算している。なお、550℃という温度は、ハロゲン系ガスとアルミニウムとの反応において、一ハロゲン化アルミニウムガスが比

較的多く生成する温度である。

[0032] 図2から、塩化水素ガスが共存しない場合 ($H=0$) と比較して、塩化水素ガスが共存する場合 ($H \geq 0.1$ の場合) には、一塩化アルミニウムガスと二塩化アルミニウムガスの平衡分圧が格段に少なくなることが理解される。

[0033] なお、図2における水素ガスと窒素ガスは、ハロゲン化アルミニウムを原料配置部4からベース基板8上に輸送するために使用されるキャリアガスに由来するものである。また、ハロゲン系ガスとしてハロゲンガス(例えば塩素ガス等。)を用いた場合においても、該ハロゲンガスはキャリアガス由来の水素ガスと反応してハロゲン化水素ガスとなる。

[0034] ハロゲン系ガスの共存により、一ハロゲン化アルミニウムガスおよび二ハロゲン化アルミニウムガスが低減されることは、以下の平衡反応によるものと考えられる。



ここでXはハロゲン元素である。

[0035] ハロゲン化アルミニウムガスと未反応のハロゲン系ガスとを含む混合ガスを原料配置部4において生成する場合には、残存するハロゲン系ガスとハロゲン化アルミニウムガスとの間に同様の反応が生じることにより、混合ガス自体に含まれる一ハロゲン化アルミニウムガスおよび二ハロゲン化アルミニウムガスを低減することができる。その結果、該混合ガスの輸送中における固体析出物の生成も抑制することが可能になる。

[0036] 混合ガスにおけるハロゲン化アルミニウムガスとハロゲン系ガスとの割合については、上記ハロゲン系ガス分率(H)が0.10以上1.00未満であることが好ましい。ハロゲン系ガス分率が上記範囲内であることにより、一ハロゲン化アルミニウムガスの量を抑制できる。さらに、ベース基板8上に別途ハロゲン系ガスを追加的に供給しなくとも、混合ガスと窒素源ガスとの反応により、結晶品質の良好なアルミニウム系III属窒化物単結晶を製

造することができる。一ハロゲン化アルミニウムガスの抑制、およびアルミニウム系Ⅲ族窒化物単結晶の品質、生産性等を考慮すると、混合ガスにおけるハロゲン系ガス分率（H）は、より好ましくは0.10以上0.90以下、さらに好ましくは0.15以上0.75以下、特に好ましくは0.15以上0.50以下である。

[0037] 上記混合ガスは、ハロゲン系ガスがキャリアガスと共に原料配置部4に供給される場合には、キャリアガスと共にベース基板8上へ供給される。なお、ハロゲン系ガスを原料配置部4に供給するために用いたキャリアガスに加えて、さらにキャリアガスを追加して混合ガスをベース基板8上に供給することもできる。追加するキャリアガスとしては、ハロゲン系ガスを原料配置部4に供給するために用いたキャリアガスと同様に、水素ガス、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等の公知のガスから選ばれる1種又は2種以上のガスを単独で又は組み合わせて使用することが可能である。混合ガスをキャリアガスと共にベース基板8上へ供給するにあたっては、装置の大きさ等を考慮して、ハロゲン化アルミニウムガスの供給量、及びキャリアガスの供給量を決定することができる。ただし、アルミニウム系Ⅲ族窒化物単結晶の製造のし易さ等を考慮すると、キャリアガスの供給量は50~10000 sccmとすることが好ましく、100~5000 sccmとすることがより好ましい。混合ガスの濃度は、該キャリアガスに対して、例えば0.001体積%以上10体積%以下などとすることができる。混合ガスの供給量は、ハロゲン化アルミニウムガスの供給量が0.001~100 sccmとなる量であることが好ましい。この混合ガス（混合ガス中のハロゲン化アルミニウムガス）の供給量の算出方法の詳細については後述する。

[0038] 原料配置部4においてハロゲン化アルミニウムガス及びハロゲン系ガスを含む混合ガスを生成し、ベース基板8上での窒素源ガスとの反応に供する態様によれば、簡易な手段によってハロゲン化アルミニウム原料ガス中の一ハロゲン化アルミニウムガスの影響を低減し、向上した結晶品質を有するアルミニウム系Ⅲ族窒化物単結晶を製造できること、及び、アルミニウム系

ⅠⅠⅠ族窒化物結晶の成長速度を高めることができることに加えて、輸送中の一ハロゲン化アルミニウムからの固体析出が低減されるため、アルミニウム系ⅠⅠⅠ族窒化物結晶の成長表面への析出物の飛来を低減することができる。さらに、一ハロゲン化アルミニウムの存在量が低減されるため、一ハロゲン化アルミニウムによる石英ガラス部材の腐食も大幅に緩和することができる。

[0039] なお、ハロゲン系ガスとアルミニウムとの接触によりハロゲン化アルミニウムガスが発生してから、該ハロゲン化アルミニウムガスが反応に供されるまで、該ハロゲン化アルミニウムガスのガス温度が発生時の温度を下回らないことが好ましい。

[0040] (窒素源ガス)

アルミニウム系ⅠⅠⅠ族窒化物単結晶を得るために、窒素源ガス供給ノズル7からは窒素源ガスを供給する。窒素源ガスとしては窒素を含有する反応性ガスが採用され、コストと取り扱いやすさの点でアンモニアガスを好ましく用いることができる。

[0041] 窒素源ガスは、通常、キャリアガスに適宜希釈して、ベース基板8上へ供給される。窒素源ガスがキャリアガスと共に供給される場合、キャリアガスとしては、水素ガス、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等の公知のガスから選ばれる1種又は2種以上を単独で又は組み合わせて使用することが可能である。窒素源ガスをキャリアガスと共にベース基板8上へ供給する場合には、装置の大きさ等を考慮して、窒素源ガスの供給量、及びキャリアガスの供給量を決定することができる。ただし、アルミニウム系ⅠⅠⅠ族窒化物単結晶の製造のし易さ等を考慮すると、キャリアガスの供給量は50～10000 sccmとすることが好ましく、100～5000 sccmとすることがより好ましい。窒素源ガスの濃度は、キャリアガスに対して、例えば0.0001体積%以上10体積%以下などとすることができる。また、窒素源ガスの供給量は0.01～1000 sccmとすることが好ましい。

[0042] (ベース基板)

アルミニウム系Ⅲ族窒化物単結晶をその上に成長させるベース基板 8 としては、公知のベース基板を特に制限なく使用することができる。具体的には、たとえば、サファイア、シリコン、シリコンカーバイド、酸化亜鉛、窒化ガリウム、窒化アルミニウム、窒化アルミニウムガリウム、ガリウム砒素、ホウ化ジルコニウム、ホウ化チタニウムなどを用いることができる。またベース基板の厚みも特に制限されるものではなく、例えば 50~1000 μm 等とすることができる。

[0043] (アルミニウム系Ⅲ族窒化物単結晶の製造方法)

本発明の方法は、ハロゲン系ガスの存在下、ハロゲン化アルミニウムガスと該窒素源ガスとを反応させてアルミニウム系Ⅲ族窒化物単結晶を製造する方法である。以下、図 1 を再度参照しつつ、本発明の方法について説明する。

[0044] 図 1 に示す装置 1 において、ベース基板 8 は、局所加熱手段 9 及び成長部外部加熱手段 10 のいずれか一方を単独で用いること、又は、両方を併用することにより、適当な成長温度に加熱される。ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル 6 から供給されたハロゲン化アルミニウムガスと、窒素源ガス供給ノズル 7 から供給された窒素源ガスとがベース基板 8 上で反応することにより、ベース基板 8 上にアルミニウム系Ⅲ族窒化物結晶が成長する。

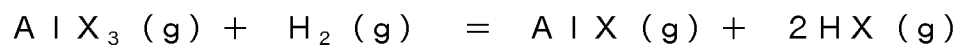
[0045] また、図 1 には示されていないが、ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル 6 の外周の少なくとも一部を覆うように設けられたノズルからバリアガスを供給してもよい。バリアガスは、ハロゲン化アルミニウムガスと窒素源ガスとの混合が起きる箇所を制御するために用いられるガスである。バリアガスとしては、水素ガスや窒素ガス、アルゴンガス等のガスを用いることが好ましい。

[0046] 本発明の方法においては、上記ハロゲン系ガス分率 (H) が 0.1 以上 1.0 未満となるようにハロゲン系ガスが共存する条件下で、ハロゲン化アルミニウムガスと窒素源ガスとをベース基板 8 上で反応させて、アルミニウム系Ⅲ族窒化物単結晶を成長させる。ハロゲン系ガスが共存する条件下で

の反応を実現する方法としては、例えば、ハロゲン系ガス追加供給ノズル 11 を介してハロゲン系ガスをベース基板 8 上に追加的に供給する方法、及び、ハロゲン化アルミニウムガスと未反応のハロゲン系ガスとを含む混合ガスをベース基板 8 上に供給する方法のいずれか一方又は両方を採用することができる。

さらに、例えば、原料配置部 4 よりも下流側かつハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル 6 の吹き出し口 13 よりも上流側において、ハロゲン系ガス追加供給ノズル 11 をハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル 6 に合流させることにより、ハロゲン系ガスとハロゲン化アルミニウムガスの混合ガスを生成させてもよい。例えば図 3 に示すようなマニホールドによってハロゲン化アルミニウムガスとハロゲン系ガスとを合流させることにより混合ガスを生成し、該混合ガスを窒素源ガスとの反応に供することができる。また、図 4 に示すように、ハロゲン化アルミニウムガス及び未反応のハロゲン系ガスを含む第 1 の混合ガスと、追加的なハロゲン系ガスとをマニホールドによって合流させることにより第 2 の混合ガスを生成し、該第 2 の混合ガスを窒素源ガスとの反応に供することも可能である。

[0047] ハロゲン系ガス存在下で反応を行うことには、次の利点があると考えられる。ハロゲン化アルミニウムガス種のうち固体析出に関与すると考えられる一ハロゲン化アルミニウムガス及び二ハロゲン化アルミニウムガスは、次の 2 つの反応式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及び二ハロゲン化アルミニウムガスに変化することにより発生すると考えられる。



ここで X はハロゲン元素である。

[0048] 上記の式から理解されるように、ハロゲン化アルミニウムガスにハロゲン系ガスを共存させることにより、反応式の右辺から左辺に平衡状態を移動させることができ、その結果としてハロゲン化アルミニウムガス中の一ハロゲ

ン化アルミニウムガスと二ハロゲン化アルミニウムガスの含有量を大幅に低減できる。つまり、平衡移動の駆動力を与えることにより、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の量を低減する（一ハロゲン化アルミニウムガスを三ハロゲン化アルミニウムガスに変換する）ことができる。

[0049] 本発明の製造方法において、ハロゲン系ガスの存在割合（ハロゲン系ガス分率（H））：

$$H = V_H / (V_H + V_{Al}) \quad (1)$$

（式（1）中、 V_H はハロゲン系ガスの供給量を表し； V_{Al} はハロゲン化アルミニウムガスの供給量を表し； V_H 及び V_{Al} はそれぞれ、同時の供給量を標準状態における体積に換算した値である。）

は、0.10以上1.00未満であることが好ましい。ハロゲン系ガス分率（H）が小さすぎる場合には、一ハロゲン化アルミニウム及び二ハロゲン化アルミニウムを低減する効果が小さくなる。ハロゲン系ガス分率（H）はより好ましくは0.10以上0.90以下、さらに好ましくは0.15以上0.75以下、特に好ましくは0.15以上0.50以下である。

[0050] ハロゲン系ガス分率を算出するにあたり、ハロゲン化アルミニウムガス供給量 V_{Al} 及びハロゲン系ガス供給量 V_H は、両者が一定の場合、例えば以下の方法で求めることができる。

[0051] 原料配置部4においてハロゲン系ガス供給管3を介して供給したハロゲン系ガスとアルミニウムとを反応させることによりハロゲン化アルミニウムを発生させる場合、ハロゲン系アルミニウムガスの供給量 V_{Al} は、ハロゲン系ガス供給管3から供給したハロゲン系ガスとアルミニウムとの反応率（特にアルミニウム反応率）に依存する。ここで言うアルミニウム反応率とは、供給したハロゲン系ガス供給量から理論的に計算されるアルミニウムの消費量に対する、実際のアルミニウムの消費量の百分率を意味する。例えば、本発明における原料配置部4の温度領域においては三ハロゲン化アルミニウムガスが優先的に生成するので、ハロゲン系ガス供給管3から供給したハロゲン

系ガスに含まれるハロゲン元素の物質量の $1/3$ が理論的に計算されるアルミニウムの消費量（物質量）である。実際には、アルミニウム反応率は、ハロゲン系ガスとアルミニウムとの反応の前後におけるアルミニウムの質量減少（ ΔW_{Al} ）を求め、質量減少からアルミニウム消費量（物質量）を求めることで算出することができる。

[0052] ハロゲン化アルミニウムガス供給量 V_{Al} は、原料配置部 4 に設置したアルミニウムの質量減少（ ΔW_{Al} ）から求められる。本発明の原料配置部 4 の温度領域においては三ハロゲン化アルミニウムガスが優先的に生成するので、アルミニウムの原子量 26.9815 g/mol を所与として、反応時間 T と V_{Al} との積は、

$$T \times V_{Al} = \Delta W_{Al} / 26.9815 \times 22400 \quad (\text{cc})$$

の式によりキュービックセンチメートル（cc）単位で算出される。

[0053] 原料配置部 4 の温度領域においては三ハロゲン化アルミニウムガスが優先的に生成するので、ハロゲン化アルミニウムガスと窒素源ガスとの反応において共存するハロゲン系ガス供給量と反応時間との積 $T \times V_H$ （cc）、ハロゲン化アルミニウムガス供給量と反応時間との積 $T \times V_{Al}$ （cc）、ハロゲン系ガス供給ノズル 3 を介して原料配置部 4 に供給した総ハロゲン系ガス供給量と反応時間との積 $T \times V_{Htotal}$ （cc）の間には、

$$T \times V_H = T \times V_{Htotal} - 3 \times T \times V_{Al} \quad (\text{cc})$$

の式で示される相関がある。

[0054] 原料配置部 4 に供給した総ハロゲン系ガス供給量と反応時間との積 $T \times V_{Htotal}$ （cc）は、原料配置部 4 への単位時間当たりのハロゲン系ガス流量 V_{Htotal} （sccm）と反応時間 T （min）との積である。

[0055] 例えば、ハロゲン化アルミニウムガスを製造する際、アルミニウムの反応率が 100% の場合には、原料配置部 4 に供給されたハロゲン系ガスの全てが三塩化アルミニウムの生成に使用されるため $V_{Htotal} \doteq 3 \times V_{Al}$ となり、共存するハロゲン系ガス供給量 V_H はほぼゼロになる。一方、アルミニウム反応率を意図的に 100% とはせず、未反応のハロゲン系ガスを残留させる

(ハロゲン化アルミニウムガスとハロゲン系ガスとを含む混合ガスを生成する) 場合においては、共存するハロゲン系ガスの供給量 V_H が存在することになる。

[0056] また、ハロゲン系ガス追加供給ノズル 11 を介してハロゲン系ガスを追加的に供給することもできる。その場合には、ハロゲン系ガス追加供給ノズル 11 から供給されるハロゲン系ガスの供給量を、ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル 6 から供給されたハロゲン系ガスの供給量に加算して、ハロゲン系ガス分率を計算する。

[0057] 以上のようにしてハロゲン化アルミニウムガス供給量 V_{Al} (s c c m) 及び共存するハロゲン系ガス供給量 V_H (s c c m) を求め、前述の式に従ってハロゲン系ガス分率 H を求めることができる。

[0058] なお、当然のことながら、ハロゲン系ガス供給量 V_H を求めるにあたっては、ハロゲン系ガスとしてハロゲン化水素ガス (例えば、 HCl ガス) を使用する場合は 1 当量として、ハロゲンガス (例えば、 Cl_2 ガス) を使用する場合には 2 当量として (例えば Cl_2 ガス供給量の 1 s c c m がハロゲン系ガス供給量の 2 s c c m に相当するものとして) 計算を行う。

[0059] また、ハロゲン系ガス供給量 V_H 及びハロゲン化アルミニウムガス供給量 V_{Al} の少なくとも一方が結晶成長中に変動する場合に、ハロゲン系ガス分率 H が上記範囲内であるか否かは、(i) 最もハロゲン系ガス分率 H が低い条件で反応が行われた可能性のある時間帯、及び、(ii) 最もハロゲン系ガス分率 H が高い条件で反応が行われた可能性のある時間帯について、同一の反応条件を別途再現して当該時間帯でのアルミニウムの質量減少 ΔW_{Al} を決定し、当該時間帯でのハロゲン系ガス分率 H を上記同様に算出することにより、知ることができる。

反応中にハロゲン系ガス分率 H を変動させる要因は、(1) 原料配置部 4 における反応温度、(2) 原料配置部 4 におけるハロゲン系ガス流量、(3) 原料配置部 4 におけるキャリアガス流量、及び (4) ハロゲン系ガス追加供給ノズル 11 から供給されるハロゲン系ガスの供給量である。

(1) 原料配置部4における反応温度については、

(1 a) 原料配置部4において未反応のハロゲン系ガスが残留する場合、反応温度が高いほどハロゲン系ガスからハロゲン化アルミニウムガスが生じる反応が加速するので、 V_H は低下、 V_{Al} は増大する。したがって原料配置部4における反応温度が高くなるほどハロゲン系ガス分率Hは低下する。

(1 b) 原料配置部4において平衡分圧が達成されるまで反応が進行する場合、反応温度が高いほどハロゲン系ガスの残留分圧は増加するが、ハロゲン系ガスの残留分圧はハロゲン化アルミニウムガス分圧に対してせいぜい $1/100$ である。したがって、ハロゲン系ガス追加供給ノズル11から供給されるハロゲン系ガスの量を考慮すればその変動は無視できる範囲であるから、原料配置部4における反応温度がハロゲン系ガス分率Hに及ぼす影響は中立的である。

(2) 原料配置部4におけるハロゲン系ガス流量については、

(2 a) 原料配置部4において未反応のハロゲン系ガスが残留する場合、ハロゲン系ガスの流量が多いほど、未反応で残留するハロゲン系ガスは増加する。一方、原料配置部4へのハロゲン系ガス流量が増加するほど V_{Al} は増大する傾向にあるが、ハロゲン系ガス流量の増加割合ほどには V_{Al} は増大しない。したがって原料配置部4におけるハロゲン系ガス流量の増加は、ハロゲン系ガス分率Hに対して中立的ないし微増させるように作用する。

(2 b) 原料配置部4において平衡分圧が達成されるまで反応が進行する場合、原料配置部4に流入したハロゲン系ガスはほぼ全量がハロゲン化アルミニウムガスに変換される。したがって、ハロゲン系ガス追加供給ノズル11から供給されるハロゲン系ガスの量を増やさない限り、原料配置部4におけるハロゲン系ガス流量の増加はハロゲン系ガス分率Hを低下させるように作用する。

(3) 原料配置部4におけるキャリアガス流量については、

(3 a) 原料配置部4において未反応のハロゲン系ガスが残留する場合、原料配置部4におけるキャリアガス流量が多いほど、原料配置部4内の雰

囲気中のハロゲン系ガス濃度は低下し、したがってハロゲン系ガスがハロゲン化アルミニウムガスに変換される反応の反応効率も低下する。よって原料配置部4におけるキャリアガス流量の増加は、ハロゲン系ガス分率Hを増大させるように作用する。

(3b) 原料配置部4において平衡分圧が達成されるまで反応が進行する場合、原料配置部4におけるキャリアガス流量の増加は V_{A1} 及び V_H の両方に対して中立的であるから、ハロゲン系ガス分率Hに対しても中立的である。

(4) ハロゲン系ガス追加供給ノズル11から供給されるハロゲン系ガスの供給量が増加すると、ハロゲン系ガス分率Hは増大する。

以上の事情を考慮して、(i) 最もハロゲン系ガス分率Hが低い条件で反応が行われた可能性のある時間帯、及び、(ii) 最もハロゲン系ガス分率Hが高い条件で反応が行われた可能性のある時間帯を知ることができる。

[0060] ハロゲン系ガスを存在させる以外の条件については、公知の方法を採用することができる。例えば、アルミニウム系III族窒化物結晶の成長前には、水素を含むキャリアガスを流通しながらベース基板8を加熱し、ベース基板に付着した有機物を除去するサーマルクリーニングを行うことが好ましい。例えばベース基板8がサファイア基板の場合、一般的には、1000℃以上で10分間程度保持することが好ましい。このサーマルクリーニングの後、ハロゲン系ガス、ハロゲン化アルミニウムガス、及び窒素源ガスの供給を開始して、好ましくは1000~1700℃、より好ましくは1200~1600℃に加熱されたベース基板8上にアルミニウム系III族窒化物結晶を成長させることが好ましい。アルミニウム系III族窒化物結晶を成長させる際のハロゲン化アルミニウムガスの供給濃度としては、上記の濃度範囲を好ましく採用できる。ハロゲン化アルミニウムガスは、アルミニウム系III族窒化物結晶の成長速度が10 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上、より好ましくは15 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上となるよう、十分な量を供給することが好ましい。なお結晶性を高める観点から、結晶成長速度は100 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以下であることが好ましい。

窒素源ガス供給量 (sccm) は、一般的に、ハロゲン化アルミニウムガス供給量 V_{Al} (sccm) の 0.5 ~ 200 倍とすることが好ましい。

[0061] ハロゲン化アルミニウムガスおよび窒素源ガスは、上記の通り、適宜キャリアガスにより希釈されて供給されることが好ましい。アルミニウム系 III 族窒化物単結晶の成長時間は、意図する膜厚になるように適宜調節される。アルミニウム系 III 族窒化物単結晶を成長した後、ハロゲン化アルミニウムガスの供給を停止して成長を終了し、ベース基板を室温まで降温する。

[0062] 以上のようにして、ハロゲン系ガス存在下でハロゲン化アルミニウムガスと窒素源ガスとを反応させて、アルミニウム系 III 族窒化物結晶を成長させることができる。そして、ハロゲン化アルミニウムガスと窒素源ガスとの反応時にハロゲン系ガスを共存させるという簡易な手段によってハロゲン化アルミニウム原料ガス中の一ハロゲン化アルミニウムガスの影響を低減し、向上した結晶品質を有するアルミニウム系 III 族窒化物単結晶を製造することができる。

[0063] なお、さらに高品質なアルミニウム系 III 族窒化物単結晶を得るために、例えば、成長初期にベース基板上に 100 nm 以下の膜厚のバッファ層を成長してその上に HVPE 法で厚膜を形成する方法、ベース基板上に HVPE 法以外の方法によって結晶品質の良好なテンプレート膜を形成して該テンプレート膜の上に HVPE 法で厚膜を形成する方法、ベース基板をストライプ状もしくはドット状に加工して該加工されたベース基板表面上に HVPE 法で横方向に結晶を成長させながら厚膜を形成する方法等、様々な成長手法を適用することも可能である。

[0064] また、Al に加えて、Al 以外の III 族元素、例えば Ga や In、B を含むアルミニウム系 III 族窒化物単結晶を製造する場合でも、本発明の方法に従いハロゲン系ガスの存在下で結晶成長させることにより、良好な結晶品質を有するアルミニウム系 III 族窒化物結晶を得ることができる。本発明の製造方法は、三ハロゲン化アルミニウムガスを含む III 族ハロゲン化物ガスと窒素源ガスとを反応させてアルミニウム系 III 族窒化物単結晶を

製造するにあたり、好ましく採用することができる。

[0065] なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々の改変が可能である。たとえば、原料配置部4および／または成長部が設置される姿勢は、水平設置に限定されるものではなく、垂直設置、あるいは、斜め設置でもよい。また、図1に示した装置1においては、単一の反応管2の内部に原料部（ハロゲン化アルミニウムガスの発生箇所）と成長部（アルミニウム系III族窒化物結晶の製造箇所）の両方が配置されているが、原料部と成長部とが分離された形態の装置を用いて本発明の製造方法を実施することも可能である。その場合、原料部と成長部を連結する配管を通じて、原料部から成長部にハロゲン化アルミニウムガスが輸送される。

実施例

[0066] 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。

[0067] （実施例1）

図1に示すような装置1を用いて、ハロゲン化アルミニウムガス及び未反応のハロゲン系ガスを含む混合ガスを生成し、該混合ガスと窒素源ガスとを反応させることにより窒化アルミニウム単結晶を成長させた実施例である。

[0068] 石英ガラス製の反応管2を用意し、上流側の原料配置部4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ペレット（総量200g）を半円筒状の石英ガラスポート上に設置した。反応管2の外部には外部加熱手段5として抵抗加熱方式の電気炉を設置し、原料配置部4を400℃に加熱した。次いで、塩化水素ガス30sccmをキャリアガス（水素ガス1560sccm及び窒素ガス210sccmからなる）に混合して原料配置部4に供給して、塩化水素ガスとアルミニウムとの反応により、三塩化アルミニウムガスを主成分とする塩化アルミニウムガスを発生させた。

[0069] 原料配置部4において生成させた塩化アルミニウムガスを、ハロゲン化ア

ルミニウムガス供給ノズル6を介して、局所加熱手段9上に設置したベース基板8上に供給した。ベース基板8としては、商業的に入手可能な、物理的気相輸送法により成長された単結晶窒化アルミニウム基板を使用した。また、水素キャリアガス160 s c c mで希釈したアンモニアガス40 s c c mを、窒素源ガス供給ノズル7を介して供給した。また、ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6及び窒素源ガス供給ノズル7の外周からは、反応管2内部雰囲気全体を押し流すためのガスとして、水素ガス5600 s c c m及び窒素ガス2400 s c c mを供給した。ベース基板8の局所加熱手段にはグラファイト製サセプタを高周波により誘導加熱する方式を用いて、ベース基板8を1450℃に加熱した。本実施例ではハロゲン系ガス追加供給ノズル11からのハロゲン系ガスの供給は行わずに、温度一定、ガス流量一定で窒化アルミニウムの成長を60分間行った（反応時間 $T = 60 \text{ min}$ ）。

[0070] 成長終了後、塩化水素ガスとアンモニアガスの供給を停止して室温まで冷却した後に、原料配置部4に設置したアルミニウムの質量減少を確認したところ、0.694 gの消費が確認され、塩化アルミニウムガス供給量と反応時間の積 $T \times V_{Al}$ は576 c cと算出された（生成した塩化アルミニウムガスが全て三塩化アルミニウムガスであるとする近似を採用している）。塩化水素ガス供給量の総量と反応時間の積 $T \times V_{H_{total}}$ は1800 c cであったので、共存する塩化水素ガス供給量と反応時間の積 $T \times V_H$ は72 c cと算出され、ハロゲン系ガス分率（本実施例においてはHCl分率） H は0.11と算出された。

[0071] ベース基板8上に成長した窒化アルミニウム結晶膜の厚さは18 μm であり、成長した窒化アルミニウム結晶膜の(002)回折面についてのX線ロックンギングカーブ半値幅(FWHM)は30秒であった。ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6の内壁には、若干の固体物質が付着していた。ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6を取外して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ところ、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。さらに、ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6の内壁を濃度1 mol / リットルの水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、付着していた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ところ、ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6の内壁に析出した金属アルミニウム量は0.1 mgであった。条件と結果を表1にまとめた。

[0072] (実施例2)

実施例1とは異なるハロゲン系ガス分率Hで結晶成長を行った実施例である。石英ガラスポート上のアルミニウム充填量を150gに変更した以外は、実施例1と同様にして窒化アルミニウム結晶膜を成長した。

[0073] 成長終了後、塩化水素ガスとアンモニアガスの供給を停止して室温まで冷却した後に、原料配置部4に設置したアルミニウムの質量減少を確認したところ、0.664gの消費が確認され、塩化アルミニウムガス供給量と反応時間の積 $T \times V_{Al}$ は551ccと算出された（生成した塩化アルミニウムガスが全て三塩化アルミニウムガスであるとする近似を採用している）。塩化水素ガス供給量の総量と反応時間の積 $T \times V_{H_{total}}$ は1800ccであったので、共存する塩化水素ガス供給量と反応時間の積 $T \times V_H$ は147ccと算出され、ハロゲン系ガス分率Hは0.21と算出された。

[0074] ベース基板8上に成長した窒化アルミニウム結晶膜の厚さは35 μ mであり、(002)回折面についてのX線ロックングカーブ半値幅(FWHM)は25秒であった。ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6の内壁に析出した金属アルミニウム量は0.0mg、すなわち検出下限値以下であった。条件と結果を表1にまとめた。

[0075] (実施例3)

実施例1、2とは異なるハロゲン系ガス分率Hで結晶成長を行った実施例である。石英ガラスポート上のアルミニウム充填量を100gに変更した以外は、実施例1と同様にして窒化アルミニウム結晶膜を成長した。

[0076] 成長終了後、塩化水素ガスとアンモニアガスの供給を停止して室温まで冷

却した後に、原料配置部4に設置したアルミニウムの質量減少を確認したところ、0.617gの消費が確認され、塩化アルミニウムガス供給量と反応時間の積 $T \times V_{Al}$ は512ccと算出された（生成した塩化アルミニウムガスが全て三塩化アルミニウムガスであるとする近似を採用している）。塩化水素ガス供給量の総量と反応時間の積 $T \times V_{Total}$ は1800ccであったので、共存する塩化水素ガス供給量と反応時間の積 $T \times V_H$ は264ccと算出され、ハロゲン系ガス分率Hは0.34と算出された。

[0077] ベース基板8上に成長した窒化アルミニウム結晶膜の厚さは24 μ mであり、(002)回折面についてのX線ロックアップカーブ半値幅(FWHM)は21秒であった。ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6の内壁に析出した金属アルミニウム量は0.0mg、すなわち検出下限値以下であった。条件と結果を表1にまとめた。

[0078] (実施例4)

原料配置部4の温度を変更することによりハロゲン系ガス分率を変更した実施例である。原料配置部4の温度を550 $^{\circ}$ Cに変更した以外は実施例3と同様にして、窒化アルミニウム結晶膜を成長した。

[0079] 成長終了後、塩化水素ガスとアンモニアガスの供給を停止して室温まで冷却した後に、原料配置部4に設置したアルミニウムの質量減少を確認したところ、0.664gの消費が確認され、塩化アルミニウムガス供給量と反応時間の積 $T \times V_{Al}$ は551ccと算出された（生成した塩化アルミニウムガスが全て三塩化アルミニウムガスであるとする近似を採用している）。塩化水素ガス供給量の総量と反応時間の積 $T \times V_{Total}$ は1800ccであったので、共存する塩化水素ガス供給量と反応時間の積 $T \times V_H$ は147ccと算出され、ハロゲン系ガス分率Hは0.21と算出された。

[0080] ベース基板8上に成長した窒化アルミニウム結晶膜の厚さは22 μ mであり、(002)回折面についてのX線ロックアップカーブ半値幅(FWHM)は27秒であった。ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6の内壁に析出した金属アルミニウム量は0.1mgであった。条件と結果を表1にまとめ

た。

[0081] (実施例5)

原料配置部4の温度を変更することによりハロゲン系ガス分率を変更した実施例である。原料配置部4の温度を300℃に変更した以外は実施例1と同様にして、窒化アルミニウム結晶膜を成長した。

[0082] 成長終了後、塩化水素ガスとアンモニアガスの供給を停止して室温まで冷却した後に、原料配置部4に設置したアルミニウムの質量減少を確認したところ、0.677gの消費が確認され、塩化アルミニウムガス供給量と反応時間の積 $T \times V_{Al}$ は562ccと算出された（生成した塩化アルミニウムガスが全て三塩化アルミニウムガスであるとする近似を採用している）。塩化水素ガス供給量の総量と反応時間の積 $T \times V_{H_{total}}$ は1800ccであったので、共存する塩化水素ガス供給量と反応時間の積 $T \times V_H$ は114ccと算出され、ハロゲン系ガス分率Hは0.17と算出された。

[0083] ベース基板8上に成長した窒化アルミニウム結晶膜の厚さは34 μ mであり、(002)回折面についてのX線ロックングカーブ半値幅(FWHM)は23秒であった。ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6の内壁に析出した金属アルミニウム量は0.0mg、すなわちすなわち検出下限値以下であった。条件と結果を表1にまとめた。

[0084] (実施例6)

原料配置部4の温度を変更することによりハロゲン系ガス分率を変更した実施例である。原料配置部4の温度を200℃に変更した以外は実施例1と同様にして、窒化アルミニウム結晶膜を成長した。

[0085] 成長終了後、塩化水素ガスとアンモニアガスの供給を停止して室温まで冷却した後に、原料配置部4に設置したアルミニウムの質量減少を確認したところ、0.680gの消費が確認され、塩化アルミニウムガス供給量と反応時間の積 $T \times V_{Al}$ は565ccと算出された（生成した塩化アルミニウムガスが全て三塩化アルミニウムガスであるとする近似を採用している）。塩化水素ガス供給量の総量と反応時間の積 $T \times V_{H_{total}}$ は1800ccであった

ので、共存する塩化水素ガス供給量と反応時間の積 $T \times V_H$ は 105 cc と算出され、ハロゲン系ガス分率 H は 0.16 と算出された。

[0086] ベース基板 8 上に成長した窒化アルミニウム結晶膜の厚さは $37 \mu\text{m}$ であり、(002) 回折面についての X 線ロックアップカーブ半値幅 (FWHM) は 21 秒であった。ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル 6 の内壁に析出した金属アルミニウム量は 0.0 mg 、すなわちすなわち検出下限値以下であった。条件と結果を表 1 にまとめた。

[0087] (比較例 1)

ハロゲン系ガス分率が 0 となる条件で結晶成長を行った比較例である。石英ガラスポート上のアルミニウム充填量を 400 g に変更した以外は実施例 1 と同様にして、窒化アルミニウム結晶膜を成長した。

[0088] 成長終了後、塩化水素ガスとアンモニアガスの供給を停止して室温まで冷却した後に、原料配置部 4 に設置したアルミニウムの質量減少を確認したところ、 0.723 g の消費が確認され、塩化アルミニウムガス供給量と反応時間の積 $T \times V_{Al}$ は 600 cc と算出された (生成した塩化アルミニウムガスが全て三塩化アルミニウムガスであるとする近似を採用している)。塩化水素ガス供給量の総量と反応時間の積 $T \times V_{H_{total}}$ は 1800 cc であったので、アルミニウム反応率が 100% であった。したがって、共存する塩化水素ガス供給量と反応時間の積 $T \times V_H$ は 0 cc 、ハロゲン系ガス分率 H は 0.00 と算出された。

[0089] ベース基板 8 上に成長した窒化アルミニウム結晶膜の厚さは $5.7 \mu\text{m}$ であり、(002) 回折面についての X 線ロックアップカーブ半値幅は 68 秒であった。ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル 6 の内壁に析出した金属アルミニウム量は 0.9 mg であった。条件と結果を表 1 にまとめた。

[0090] (比較例 2)

ハロゲン系ガス分率が 0 となる条件で結晶成長を行った比較例である。石英ガラスポート上のアルミニウム充填量を 250 g とし、原料配置部 4 の温度を 550°C とした以外は実施例 1 と同様にして、窒化アルミニウム結晶膜

を成長した。

[0091] 成長終了後、塩化水素ガスとアンモニアガスの供給を停止して室温まで冷却した後に、原料配置部4に設置したアルミニウムの質量減少を確認したところ、0.723gの消費が確認され、塩化アルミニウムガス供給量と反応時間の積 $T \times V_{Al}$ は600ccと算出された（生成した塩化アルミニウムガスが全て三塩化アルミニウムガスであるとする近似を採用している）。塩化水素ガス供給量の総量と反応時間の積 $T \times V_{H_{total}}$ は1800ccであったので、アルミニウム反応率が100%であった。したがって、共存する塩化水素ガス供給量と反応時間の積 $T \times V_H$ は0cc、ハロゲン系ガス分率Hは0.00と算出された。

[0092] ベース基板8上に成長した窒化アルミニウム結晶膜の厚さは6.0 μ mであり、(002)回折面についてのX線ロックアップカーブ半値幅(FWHM)は95秒であった。ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6の内壁に析出した金属アルミニウム量は7.5mgであった。条件と結果を表1にまとめた。

[0093] (比較例3)

原料配置部4に配置するアルミニウムの量を増やすことにより、ハロゲン系ガス分率が本発明の範囲を下回る条件で結晶成長を行った比較例である。石英ガラスポート上のアルミニウム充填量を250gとした以外は実施例1と同様にして、窒化アルミニウム結晶膜を成長した。

[0094] 成長終了後、塩化水素ガスとアンモニアガスの供給を停止して室温まで冷却した後に、原料配置部4に設置したアルミニウムの重量減少を確認したところ、0.720gの消費が確認され、塩化アルミニウムガス供給量と反応時間との積 $T \times V_{Al}$ は598ccと算出された（生成した塩化アルミニウムガスが全て三塩化アルミニウムガスであるとする近似を採用している）。塩化水素ガス供給量の総量と反応時間との積 $T \times V_{H_{total}}$ は1800ccであったので、共存する塩化水素ガス供給量と反応時間との積 $T \times V_H$ は6ccと算出され、ハロゲン系ガス分率Hは0.01と算出された。

[0095] ベース基板 8 上に成長した窒化アルミニウム結晶膜の厚さは $8.2 \mu\text{m}$ であり、(002) 回折面についての X 線ロックアップカーブ半値幅 (FWHM) は 37 秒であった。ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル 6 の内壁に析出した金属アルミニウム量は 0.2mg であった。条件と結果を表 1 にまとめた。

[0096] (実施例 7)

図 1 に示すような装置 1 とは、ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル 6 の吹き出し口 13 の上流部にハロゲン系ガス追加供給ノズル 11 を合流させ、1 つのノズルとしてベース基板 8 上に導入される構造である点が異なる装置 (図 3 を参照。) を用いて、原料配置部 4 において生成した、未反応のハロゲン系ガスをほぼ含まないハロゲン化アルミニウムガスに、別途ハロゲン系ガスを追加的に供給することにより、ハロゲン系ガス分率を 0.1 以上とした混合ガスをベース基板 8 上に供給し、該混合ガスを窒素源ガスと反応させて単結晶窒化アルミニウムを成長させた実施例である。

[0097] 実施例 1 で用いた装置 1 (図 1 参照) において、ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル 6 の吹き出し口 13 の上流側に、ハロゲン系ガス追加供給ノズル 11 を合流させることにより、ハロゲン化アルミニウムガスとハロゲン系ガスとが合流して混合ガスとなる (図 3 参照) ように装置の構成を変更した。

石英ガラスポート上のアルミニウム充填量を 600g に変更し、原料配置部 4 を 400°C に加熱した。塩化水素ガス 9.9sccm をキャリアガス (水素ガス 1560sccm 及び窒素ガス 230.1sccm からなる) と混合してから原料配置部 4 に供給して、塩化水素ガスとアルミニウムとの反応により、三塩化アルミニウムガスを主成分とする塩化アルミニウムガスを発生させた。また、水素キャリアガス 180sccm で希釈したアンモニアガス 20sccm を、窒素源ガス供給ノズル 7 を介して供給した。さらに、ハロゲン系ガス追加供給ノズル 11 より、塩化水素ガスを 3.3sccm 供給した。ハロゲン系ガス追加供給ノズル 11 から供給された塩化水素ガスは、原

料配置部 4 から導かれた塩化アルミニウムガスとマニホールドによって合流して混合ガスとなり、該混合ガスがアンモニアガスとの反応に供された。上記のガス供給量は全てマスフローコントローラにより±1%以内の精度に流量が制御された状態で反応を行った。上記以外は実施例 1 と同様にして窒化アルミニウム結晶膜を成長させた。

[0098] 成長終了後、塩化水素ガスとアンモニアガスの供給を停止して室温まで冷却した後に、原料配置部 4 に設置したアルミニウムの質量減少を確認したところ、0.238g の消費が確認され、アルミニウムと反応した塩化水素の総量は $3 \times 198 \text{ cc}$ と算出された（生成した塩化アルミニウムガスが全て三塩化アルミニウムガスであるとする近似を採用している）。したがって、アルミニウム反応率が 100%であることを確認した。

[0099] 原料配置部 4 に供給した塩化水素ガスから発生した三塩化アルミニウム相当の総量 $T \times V_{Al}$ は 198 cc であり、共存する塩化水素ガス供給量 $T \times V_H$ は 198 cc であった。したがって、ハロゲン系ガス分率 H は 0.50 と算出された。

[0100] ベース基板 8 上に成長した窒化アルミニウム結晶膜の厚さは $19 \mu\text{m}$ であり、(002) 回折面についての X 線ロッキングカーブ半値幅 (FWHM) は 30 秒であった。ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル 6 の内壁に析出した金属アルミニウム量は 0.0mg であった。条件と結果を表 1 にまとめた。

[0101] (実施例 8)

ハロゲン系ガス追加供給ノズル 11 から塩化水素ガスを 9.9 sccm 供給した以外は実施例 7 と同様にして、窒化アルミニウム結晶膜を成長した。

[0102] 成長終了後、塩化水素ガスとアンモニアガスの供給を停止して室温まで冷却した後に、原料配置部 4 に設置したアルミニウムの質量減少を確認したところ、0.238g の消費が確認され、アルミニウムと反応した塩化水素の総量は $3 \times 198 \text{ cc}$ と算出された（生成した塩化アルミニウムガスが全て三塩化アルミニウムガスであるとする近似を採用している）。したがって、

アルミニウム反応率が100%であることを確認した。

[0103] 原料配置部4に供給した塩化水素ガスから発生した三塩化アルミニウム相当の総量 $T \times V_{A1}$ は198ccであり、共存する塩化水素ガス供給量 $T \times V_H$ は594ccであった。したがって、ハロゲン系ガス分率Hは0.75と算出された。

[0104] ベース基板8上に成長した窒化アルミニウム結晶膜の厚さは20 μ mであり、(002)回折面についてのX線ロックングカーブ半値幅(FWHM)は28秒であった。ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6の内壁に析出した金属アルミニウム量は0.0mgであった。条件と結果を表1にまとめた。

[0105] (実施例9)

ハロゲン系ガス追加供給ノズル11より塩化水素ガスを24.2sccm供給した以外は実施例7と同様にして窒化アルミニウム結晶膜を成長した。

[0106] 成長終了後、塩化水素ガスとアンモニアガスの供給を停止して室温まで冷却した後に、原料配置部4に設置したアルミニウムの質量減少を確認したところ、0.238gの消費が確認され、アルミニウムと反応した塩化水素の総量は 3×198 ccと算出された(生成した塩化アルミニウムガスが全て三塩化アルミニウムガスであるとする近似を採用している)。したがって、アルミニウム反応率が100%であることを確認した。

[0107] 原料配置部4に供給した塩化水素ガスから発生した三塩化アルミニウム相当の総量 $T \times V_{A1}$ は198ccであり、共存する塩化水素ガス供給量 $T \times V_H$ は1452ccであった。したがって、ハロゲン系ガス分率Hは0.88と算出された。

[0108] ベース基板8上に成長した窒化アルミニウム結晶膜の厚さは18 μ mであり、(002)回折面についてのX線ロックングカーブ半値幅(FWHM)は27秒であった。ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6の内壁に析出した金属アルミニウム量は0.0mgであった。条件と結果を表1にまとめた。

[0109] (実施例 10)

原料配置部の温度を 500℃とした以外は実施例 8 と同様にして窒化アルミニウム結晶膜を成長した。

[0110] 成長終了後、塩化水素ガスとアンモニアガスの供給を停止して室温まで冷却した後に、原料配置部 4 に設置したアルミニウムの質量減少を確認したところ、0.238g の消費が確認され、アルミニウムと反応した塩化水素の総量は $3 \times 198 \text{ cc}$ と算出された（生成した塩化アルミニウムガスが全て三塩化アルミニウムガスであるとする近似を採用している）。したがって、アルミニウム反応率が 100%であることを確認した。

[0111] 原料配置部 4 に供給した塩化水素ガスから発生した三塩化アルミニウム相当の総量 $T \times V_{A1}$ は 198 cc であり、共存する塩化水素ガス供給量 $T \times V_H$ は 594 cc であった。したがって、ハロゲン系ガス分率 H は 0.75 と算出された。

[0112] ベース基板 8 上に成長した窒化アルミニウム結晶膜の厚さは $19 \mu\text{m}$ であり、(002) 回折面についての X 線ロッキングカーブ半値幅 (FWHM) は 26 秒であった。ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル 6 の内壁に析出した金属アルミニウム量は 0.0 mg であった。条件と結果を表 1 にまとめた。

[0113] (実施例 11)

図 1 に示すような装置 1 を用いて、原料配置部 4 において未反応のハロゲン系ガスをほぼ含まないハロゲン化アルミニウム原料ガスを生成してベース基板 8 上に供給し、別途ハロゲン系ガス追加供給ノズル 11 からハロゲン系ガスを追加的に供給した実施例である。

[0114] 石英ガラスポート上のアルミニウム充填量を 600g に変更し、原料配置部 4 を 400℃に加熱した。塩化水素ガス 9.9 sccm をキャリアガス（水素ガス 1560 sccm 及び窒素ガス 230.1 sccm からなる）に混合して原料配置部 4 に供給して、塩化水素ガスとアルミニウムとの反応により、三塩化アルミニウムガスを主成分とする塩化アルミニウムガスを発生させ

た。また、水素キャリアガス180 s c c mで希釈したアンモニアガス20 s c c mを、窒素源ガス供給ノズル7を介して供給した。さらに、ハロゲン系ガス追加供給ノズル11より、塩化水素ガスを5.0 s c c m供給した。上記以外は実施例1と同様にして窒化アルミニウム結晶膜を成長した。上記のガス供給量は全てマスフローコントローラにより±1%以内の精度に流量が制御されている状態で反応を行った。

[0115] 成長終了後、塩化水素ガスとアンモニアガスの供給を停止して室温まで冷却した後に、原料配置部4に設置したアルミニウムの質量減少を確認したところ、0.238 gの消費が確認され、アルミニウムと反応した塩化水素の総量は $3 \times 198 \text{ c c}$ と算出された（生成した塩化アルミニウムガスが全て三塩化アルミニウムガスであるとする近似を採用している）。したがって、アルミニウム反応率が100%であることを確認した。

[0116] 原料配置部4に供給した塩化水素ガスから発生した三塩化アルミニウム相当の総量 $T \times V_{Al}$ は198 c cであり、共存する塩化水素ガス供給量 $T \times V_H$ は300 c cであった。したがって、ハロゲン系ガス分率Hは0.60と算出された。

[0117] ベース基板8上に成長した窒化アルミニウム結晶膜の厚さは18 μm であり、(002)回折面についてのX線ロッキングカーブ半値幅(FWHM)は29秒であった。ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル6の内壁に析出した金属アルミニウム量は0.2 mgであった。条件と結果を表1にまとめた。

[0118]

[表1]

	原料配置部温度 °C	V _H HCl分率	ノズル内壁Al析出量 mg	(002)半値幅 arcsec	成長速度 μm/h
実施例 1	400	0.11	0.1	30	18
実施例 2	400	0.21	0.0	25	35
実施例 3	400	0.34	0.0	21	24
実施例 4	550	0.21	0.1	27	22
実施例 5	300	0.17	0.0	23	34
実施例 6	200	0.16	0.0	21	37
実施例 7	400	0.50	0.0	30	19
実施例 8	400	0.75	0.0	28	20
実施例 9	400	0.88	0.0	27	18
実施例 10	500	0.75	0.0	26	19
実施例 11	400	0.60	0.2	29	18
比較例 1	400	0.00	0.9	68	5.7
比較例 2	550	0.00	7.5	95	6.0
比較例 3	400	0.01	0.2	37	8.2

[0119] ハロゲン化アルミニウムガス及び未反応のハロゲン系ガスを含む混合ガスを使用し、ハロゲン系ガス分率が0.1以上であった実施例1～6においては、ノズル内壁のAl析出物を抑制することができ、かつ、結晶性のよい単結晶を高い成長速度で得ることができた。

原料配置部4において未反応のハロゲン系ガスをほぼ含まないハロゲン化アルミニウムガスを生成し、ハロゲン系ガス分率が0.1以上となるように該ハロゲン化アルミニウムガスとハロゲン系ガスとをマニホールドで合流させてから窒素源ガスとの反応に供した実施例7～10においても、ノズル内壁のAl析出物を抑制することができ、かつ、結晶性のよい単結晶を高い成長速度で得ることができた。

原料配置部4において未反応のハロゲン系ガスをほぼ含まないハロゲン化アルミニウム原料ガスを生成してベース基板8上に供給し、別途ハロゲン系ガス追加供給ノズル11からハロゲン系ガスを追加的に供給してハロゲン系ガス分率を0.1以上とした実施例11においても、結晶性のよい単結晶を高い成長速度で得ることができた。

符号の説明

- [0120] 1 装置
- 2 反応管
- 3 ハロゲン系ガス供給管
- 4 原料配置部
- 5 原料部外部加熱手段
- 6 ハロゲン化アルミニウムガス供給ノズル
- 7 窒素源ガス供給ノズル
- 8 ベース基板
- 9 局所加熱手段
- 10 成長部外部加熱手段
- 11 ハロゲン系ガス追加供給ノズル

請求の範囲

[請求項1]

ハロゲン化アルミニウムガス及び窒素源ガスをベース基板上に供給することにより、該ベース基板上で前記ハロゲン化アルミニウムガス及び窒素源ガスを反応させる工程を含む、アルミニウム系Ⅲ族窒化物結晶の製造方法において、

前記ハロゲン化アルミニウムガス及び窒素源ガスの反応が、下記式(1)で示されるハロゲン系ガス分率(H)が0.1以上1.0未満となるようにハロゲン系ガスが共存する条件下で行われ、

前記アルミニウム系Ⅲ族窒化物結晶の成長速度が $10\mu\text{m}/\text{h}$ 以上であることを特徴とする、アルミニウム系Ⅲ族窒化物単結晶の製造方法。

$$H = V_H / (V_H + V_{Al}) \quad (1)$$

(式(1)中、 V_H は前記ハロゲン系ガスの供給量を表し； V_{Al} は前記ハロゲン化アルミニウムガスの供給量を表す； V_H 及び V_{Al} は、単位時間あたりの同時の供給量を標準状態における体積に換算した値である。)

[請求項2]

前記ハロゲン系ガスの共存下での前記ハロゲン化アルミニウムガス及び窒素源ガスの反応が、

未反応のハロゲン系ガスが残存するようにアルミニウムとハロゲン系ガスとを反応させることにより、ハロゲン化アルミニウムガスと未反応のハロゲン系ガスとを含む混合ガスを製造する工程、及び、

該混合ガスと前記窒素源ガスとを接触させる工程を含むことを特徴とする、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]

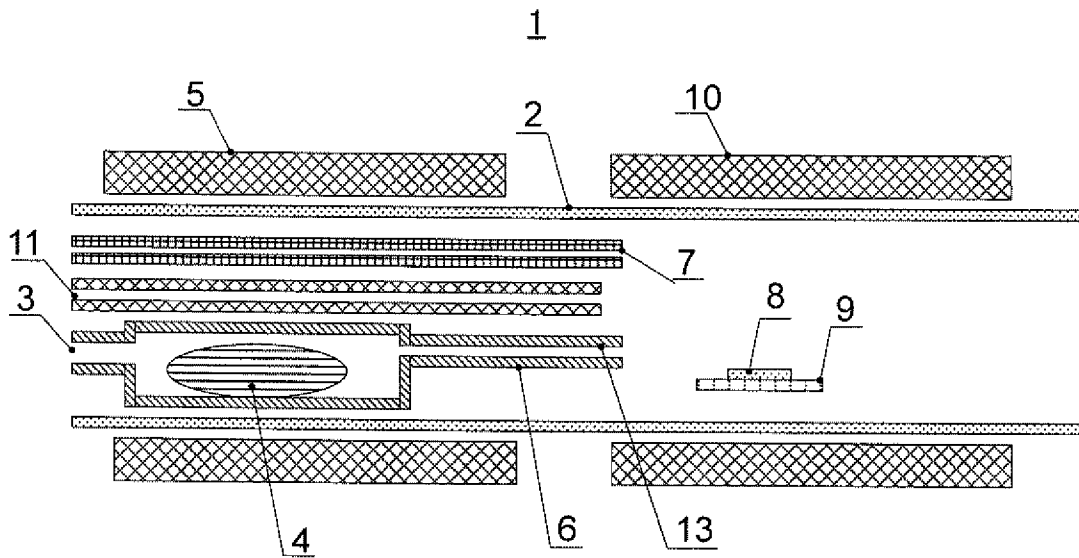
前記ハロゲン系ガスの共存下での前記ハロゲン化アルミニウムガス及び窒素源ガスの反応が、

前記ハロゲン化アルミニウムガスの供給手段とは別の供給手段により前記ハロゲン系ガスを前記ベース基板上に供給することにより、前

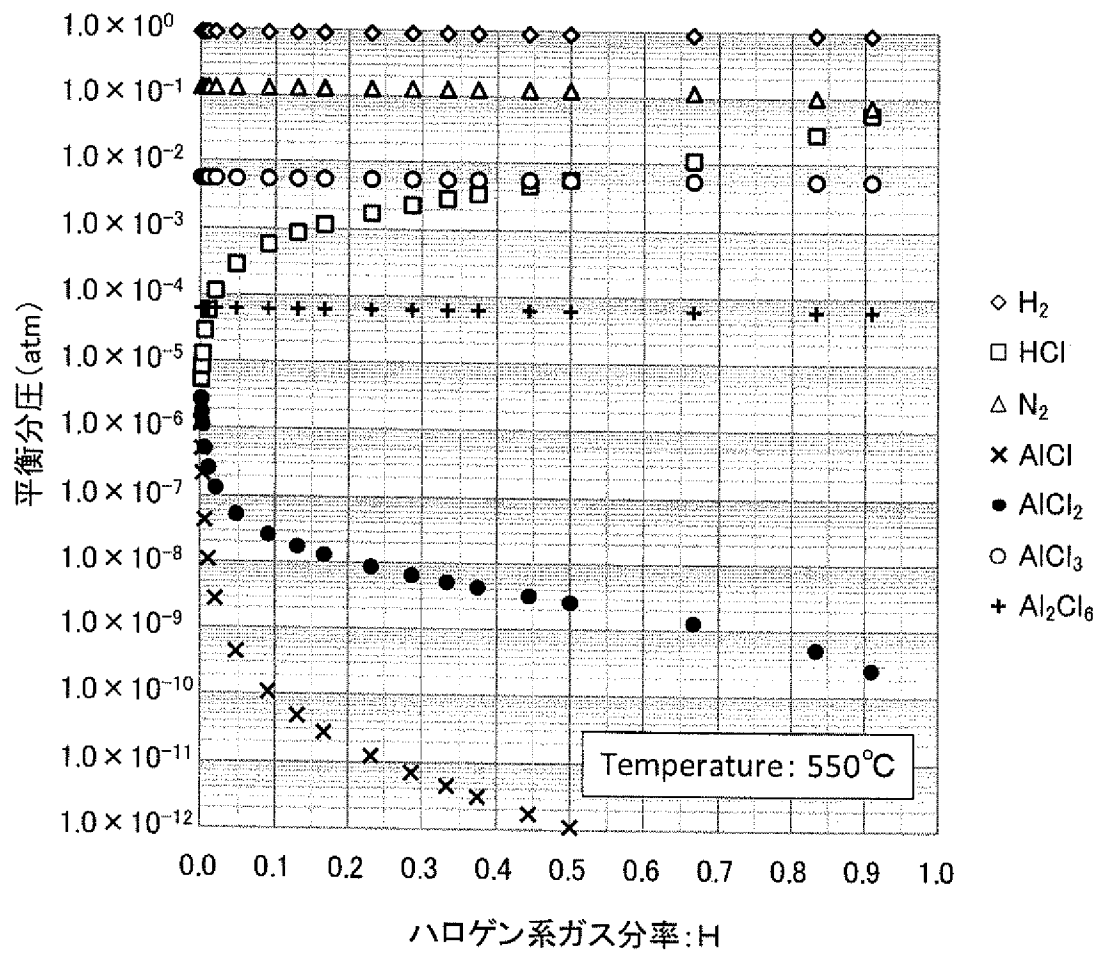
記ハロゲン系ガスを共存させる工程
を含むことを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のアルミニウム系 I
II 族窒化物単結晶の製造方法。

[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 ～ 3 の何れかに記載のアルミニウム系 III 族窒化物単結晶の製造方法。

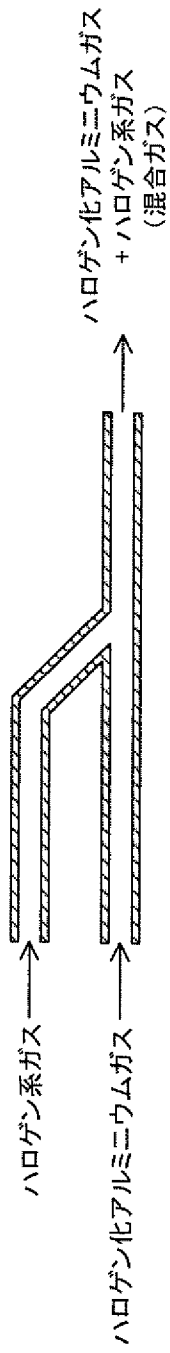
[図1]



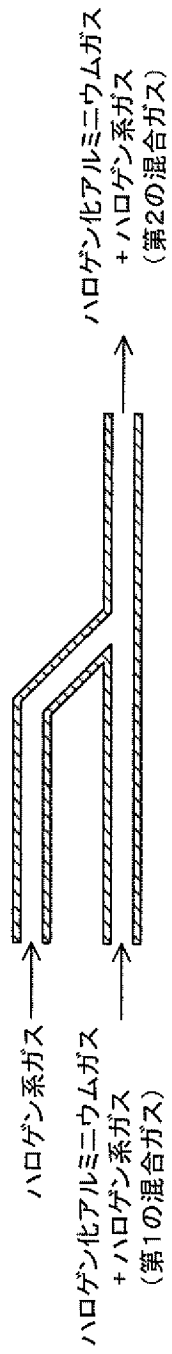
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/065390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/205(2006.01)i, C23C16/34(2006.01)i, C30B25/16(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)
H01L21/205, C23C16/34, C30B25/16, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	WO 2012/081670 A1 (Tokuyama Corp.), 21 June 2012 (21.06.2012), entire text; all drawings & US 2013/0319320 A1 & EP 2607527 A1	1-4
A	JP 2012-166963 A (Tokuyama Corp.), 06 September 2012 (06.09.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-4
A	JP 2003-303774 A (Tokyo University of Agriculture and Technology TLO Co., Ltd.), 24 October 2003 (24.10.2003), entire text; all drawings & US 2005/0166835 A1 & EP 1494269 A1 & WO 2003/085711 A1 & CN 1647251 A & KR 10-2004-0101432 A	1-4

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 08 September, 2014 (08.09.14)	Date of mailing of the international search report 16 September, 2014 (16.09.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065390

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 2007-42854 A (Tokyo University of Agriculture and Technology), 15 February 2007 (15.02.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-4
A	JP 2010-222254 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 November 2010 (07.11.2010), entire text; all drawings & JP 2008-308401 A & JP 2009-46377 A & JP 2010-222253 A & JP 2013-230972 A & US 2010/0148212 A1 & US 2012/0305983 A1 & US 2013/0320394 A1 & EP 2154272 A1 & WO 2008/143166 A1 & KR 10-2010-0017798 A	1-4
A	JP 2005-223126 A (NGK Insulators, Ltd.), 18 August 2005 (18.08.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L21/205(2006.01)i, C23C16/34(2006.01)i, C30B25/16(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. H01L21/205, C23C16/34, C30B25/16, 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	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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
A	WO 2012/081670 A1（株式会社トクヤマ）2012.06.21, 全文、全図 & US 2013/0319320 A1 & EP 2607527 A1	1-4
A	JP 2012-166963 A（株式会社トクヤマ）2012.09.06, 全文、全図（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2003-303774 A（農工大ティー・エル・オー株式会社）2003.10.24, 全文、全図 & US 2005/0166835 A1 & EP 1494269 A1 & WO 2003/085711 A1 & CN 1647251 A & KR 10-2004-0101432 A	1-4

 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

08.09.2014

国際調査報告の発送日

16.09.2014

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）

正山 旭

50

9276

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

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 2007-42854 A (国立大学法人東京農工大学) 2007. 02. 15, 全文、 全図 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2010-222254 A (三菱化学株式会社) 2010. 11. 07, 全文、全図 & JP 2008-308401 A & JP 2009-46377 A & JP 2010-222253 A & JP 2013-230972 A & US 2010/0148212 A1 & US 2012/0305983 A1 & US 2013/0320394 A1 & EP 2154272 A1 & WO 2008/143166 A1 & KR 10-2010-0017798 A	1-4
A	JP 2005-223126 A (日本碍子株式会社) 2005. 08. 18, 全文、全図 (フ ァミリーなし)	1-4