

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02008/029827

発行日 平成22年1月21日 (2010.1.21)

(43) 国際公開日 平成20年3月13日 (2008.3.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C30B 29/38 (2006.01)	C30B 29/38 C	4G077
C30B 15/02 (2006.01)	C30B 15/02	4G169
B01J 27/24 (2006.01)	B01J 27/24 M	
B01J 27/20 (2006.01)	B01J 27/20 M	
B01J 21/02 (2006.01)	B01J 21/02 M	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 10 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2008-533177 (P2008-533177)
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2007/067265
 (22) 国際出願日 平成19年9月5日 (2007.9.5)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-242973 (P2006-242973)
 (32) 優先日 平成18年9月7日 (2006.9.7)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

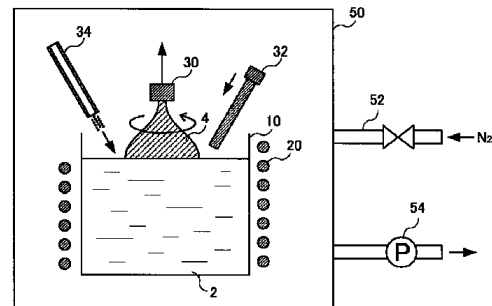
(71) 出願人 800000080
 タマティールオー株式会社
 東京都八王子市旭町9番1号 八王子スク
 エアビル11階
 (74) 代理人 100110858
 弁理士 柳瀬 睦肇
 (74) 代理人 100100413
 弁理士 渡部 温
 (72) 発明者 大塚 寛治
 東京都東大和市湖畔2-1074-38
 (72) 発明者 清宮 義博
 東京都日野市程久保2-1-1 明星大学
 理工学部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 A1N結晶の製造方法

(57) 【要約】

新規なA1N結晶の製造方法を提供する。本発明に係るA1N結晶の製造方法は、窒素雰囲気下に位置している溶融A12に種結晶4を接触させ、種結晶4と溶融A12の界面に、窒化物の生成自由エネルギーがA1より小さい元素(例えばB、Ca、又はSi)を供給し、この元素を触媒として溶融A12に溶解した窒素と溶融A12を反応させることにより、種結晶4にA1N結晶を成長させるものである。窒素雰囲気を4気圧以上にするのが好ましい。また溶融A12と種結晶4の界面の温度を800以上にするのが好ましい。窒素雰囲気に、触媒となる元素を含む化合物の気体を混入させ、この気体を溶融A12に溶かし込むことにより、触媒となる元素を種結晶4と溶融A12の界面に供給してもよい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒素雰囲気下に位置している溶融 Al に種結晶を接触させ、
前記種結晶と前記溶融 Al の界面に、窒化物の生成自由エネルギーが Al より小さい元素を供給し、

前記元素を触媒として前記溶融 Al に溶解した窒素と前記溶融 Al を反応させることにより、前記種結晶に AlN 結晶を成長させる、AlN 結晶の製造方法。

【請求項 2】

前記元素はボロン、カルシウム、シリコン、鉄、モリブデン、クロム、バナジウム、マグネシウム、マンガン、インジウム、ガリウム、タンタル、ハフニウム、及びトリウムからなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項 1 に記載の AlN 結晶の製造方法。

10

【請求項 3】

前記窒素雰囲気を 4 気圧以上にする請求項 1 又は 2 に記載の AlN 結晶の製造方法。

【請求項 4】

前記溶融 Al と前記種結晶の界面の温度を 800 以上にする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の AlN 結晶の製造方法。

【請求項 5】

前記窒素雰囲気に、前記元素を含む化合物の気体を混入させ、前記溶融 Al に前記気体を溶かし込むことにより、前記種結晶と前記溶融 Al の界面に前記元素を供給する請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の AlN 結晶の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な AlN 結晶の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

パワーデバイスや高輝度発光デバイスには化合物半導体装置が使用される。パワーデバイスや高輝度発光デバイスの基板に求められる特性として、化合物半導体と格子定数が整合していること、バンドギャップが大きいこと、放熱性が良いことなどが挙げられる。従来は、Si 単結晶基板又はサファイア基板上に、構造を工夫したバッファ層を形成し、このバッファ層上に化合物半導体層を形成することにより、化合物半導体装置を形成していた。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

上記したように、従来方法では基板と半導体層の間に、構造を工夫したバッファ層を形成する必要があった。このため製造コストが高くなっていた。

一方、AlN は、バンドギャップが紫外域にあり大きく、熱伝導率も高く、かつ AlGaN 等との格子定数の整合性も良いため、AlN を化合物半導体装置の基板として使用した場合、バッファ層を形成する必要がない。しかし、結晶性の良い AlN 結晶を十分な大きさに成長させることはできなかった。

40

【0004】

本発明は上記のような事情を考慮してなされたものであり、その目的は、結晶性の良い AlN 結晶を成長させることが可能な新規な AlN 結晶の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者等は、Al と窒化物の生成自由エネルギーが Al より小さい元素のいずれかを同一容器内に挿入し、窒素雰囲気下で加熱して Al を溶融させると、この元素を触媒として Al と雰囲気中の窒素が反応し、AlN が生成することを見出した。例えば BN を用い

50

る場合、まず A 1 と B の化合物である $A_1 B_{12}$ が生成すると考えられる。そして N が $A_1 B_{12}$ に含まれる B と結合し、その後 A 1 に受け渡されることにより、 $A_1 N$ が生成する。

【0006】

本発明は、この知見に基づいてなされたものである。すなわち本発明に係る $A_1 N$ 結晶の製造方法は、窒素雰囲気下に位置している溶融 A 1 に種結晶を接触させ、

前記種結晶と前記溶融 A 1 の界面に、窒化物の生成自由エネルギーが A 1 より小さい元素を供給し、

前記元素を触媒として前記溶融 A 1 に溶解した窒素と前記溶融 A 1 を反応させることにより、前記種結晶に $A_1 N$ 結晶を成長させるものである。

10

【0007】

前記元素は、例えばボロン、カルシウム、シリコン、鉄、モリブデン、クロム、バナジウム、マグネシウム、マンガン、インジウム、ガリウム、タンタル、ハフニウム、及びトリウムからなる群から選ばれた少なくとも一種である。前記窒素雰囲気を 4 気圧以上にするのが好ましい。また前記溶融 A 1 と前記種結晶の界面の温度を 800 以上にするのが好ましい。前記窒素雰囲気に、前記元素を含む化合物の気体を混入させ、前記溶融 A 1 に前記気体を溶かし込むことにより、前記種結晶と前記溶融 A 1 の界面に前記元素を供給してもよい。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、新規な方法で $A_1 N$ 結晶を製造することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】第 1 の実施形態に係る $A_1 N$ の製造方法で用いられる $A_1 N$ 製造装置の構成を説明する為の縦断面概略図。

【図 2】第 2 の実施形態に係る $A_1 N$ の製造方法で用いられる $A_1 N$ 製造装置の構成を説明する為の縦断面概略図。

【符号の説明】

【0010】

2 ... 溶融 A 1

30

4 ... 種結晶

10 ... 容器

20 ... ヒータ

30 ... 種結晶保持部

32 ... A 1 供給部

34 ... 触媒元素供給部

50 ... チャンバー

52 ... 窒素ガス供給部

54 ... ポンプ

56 ... 触媒元素含有ガス供給部

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、図面を参照して本発明の実施形態について説明する。図 1 は、本発明の第 1 の実施形態に係る $A_1 N$ の製造方法に用いられる $A_1 N$ 製造装置の構成を説明する為の縦断面概略図である。この $A_1 N$ 製造装置は、溶融 A 1 2 を保持する容器 10、容器 10 内の溶融 A 1 を加熱するヒータ 20、種結晶 4 を保持する種結晶保持部 30、溶融 A 1 2 に A 1 6 を供給する A 1 供給部 32、及び触媒として機能する元素（以下、触媒元素と記載）を含有する物質（以下、触媒元素含有物と記載）を溶融 A 1 に供給する触媒元素供給部 34 を有している。これらの各構成要素はチャンバー 50 内に配置されている。チャンバー 50 の内部は、窒素ガス供給部 52 によって加圧された窒素雰囲気にする事ができる。ま

50

たチャンパー 50 の内部はポンプ 54 によって排気可能である。

【0012】

触媒元素とは、窒化物の生成自由エネルギーが Al より小さい元素であり、例えばボロン、カルシウム、シリコン、鉄、モリブデン、クロム、バナジウム、マグネシウム、マンガン、インジウム、ガリウム、タンタル、ハフニウム、及びトリウムからなる群から選ばれた少なくとも一種である。触媒元素含有物は、その元素単体であってもよいし、窒化物（例えば BN、 Si_3N_4 、又は Ca_3N_2 ）であってもよいし、炭化物（例えば B_4C ）であってもよい。

【0013】

種結晶は、例えば AlN 結晶であるが、AlN と同じ六方晶系の結晶構造を有しており、AlN の格子定数を基準とした場合の格子定数が 65% 以上 135% 以下又は 150% 以上 250% 以下の物質であって、生成自由エネルギーが AlN より近い物質からなる結晶（例えば Si_3N_4 、BN、又は GaN）であってもよい。種結晶の格子定数が AlN の格子定数の 65% 以上 135% 以下の場合には、種結晶と AlN の結晶は格子が一对一で整合し、種結晶の格子定数が AlN の格子定数の 150% 以上 250% 以下の場合には、種結晶と AlN の結晶は格子が一对二で整合する。

10

【0014】

次に、図 1 の AlN 製造装置を用いて AlN を製造する方法を説明する。まず、容器 10 の内部に Al 片を挿入する。次いで、ポンプ 54 でチャンパー 50 の内部を排気した後、窒素ガス供給部 52 によってチャンパー 50 の内部に窒素ガスを供給する。これにより、チャンパー 50 の内部は窒素雰囲気になる。窒素雰囲気の圧力は 4 気圧以上 30 気圧以下であるのが好ましいが、常圧であってもよい。次いで、所定量の触媒元素含有物を容器 10 の内部に供給し、ヒータ 20 を用いて Al 片を溶融する。これにより、容器 10 内に、触媒元素が溶け込んだ溶融 Al 2 が生成する。このときの溶融 Al 2 の温度は、800 以上 1300 以下であるのが好ましい。

20

【0015】

次いで、種結晶保持部 30 に保持された種結晶 4 を回転させながら、種結晶 4 の下面を溶融 Al 2 に浸す。種結晶 4 と溶融 Al 2 の界面には触媒元素が位置している。この状態において、触媒元素は溶融 Al 2 に溶解した窒素と反応して窒化する。上記したように触媒元素は、窒化物の生成自由エネルギーがアルミニウムより小さい。このため、触媒元素と結合した窒素がアルミニウムに受け渡され、アルミニウムが窒化する。このようにして、触媒元素を触媒としたアルミニウムの窒化反応が進行し、これにより、種結晶 4 に AlN 結晶が成長する。AlN 結晶が成長する間、Al 供給部 32 及び触媒元素供給部 34 によって、適宜 Al 6 及び触媒元素含有物を追加することにより、溶融 Al 2 に含まれる触媒元素の濃度を最適値に制御する。これにより、種結晶 4 における AlN 結晶の成長が持続し、AlN の結晶棒が生成する。また、条件を調整することにより、AlN の単結晶棒を生成することができる。

30

【0016】

なお、溶融 Al の温度及び窒素雰囲気の圧力を、AlN の生成反応が起こる寸前の条件に設定しておき、種結晶 4 と溶融 Al 2 の界面の温度を加熱する加熱手段（図示せず）を用いて界面の温度のみを上昇させてもよい。

40

【0017】

以上、本実施形態によれば、引き上げ法（CZ 法）により AlN の結晶棒を生成することができる。また、条件を調整することにより、AlN の単結晶棒を生成することができる。

【0018】

図 2 は、本発明の第 2 の実施形態に係る AlN の製造方法で用いられる AlN 製造装置の構成を説明する為の縦断面概略図である。本図に示す AlN 製造装置は、触媒元素供給部 34 の代わりに触媒元素含有ガス供給部 56 を有する点を除いて、第 1 の実施形態に係る AlN 製造装置と同様の構成である。以下、第 1 の実施形態と同様の構成については同

50

一の符号を付して説明を省略する。

【 0 0 1 9 】

触媒元素含有ガス供給部 5 6 は、窒素雰囲気中に、触媒元素を含む化合物の気体（例えば B_2H_6 又は SiH_4 ）を混入させ。これら気体を溶融 A 1 に溶かし込ませることにより、溶融 A 1 に触媒元素を溶かし込ませる。

【 0 0 2 0 】

本実施形態に係る A 1 N の製造方法は、触媒元素供給部 3 4 の代わりに触媒元素含有ガス供給部 5 6 を用いて溶融 A 1 に触媒元素を溶かし込ませる点を除いて、第 1 の実施形態に係る A 1 N の製造方法と同様である。

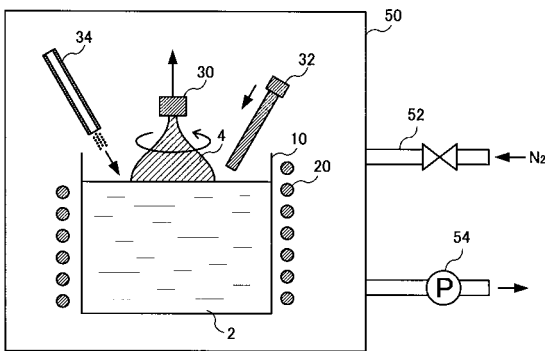
本実施形態によっても第 1 の実施形態と同様の効果を得ることができる。

10

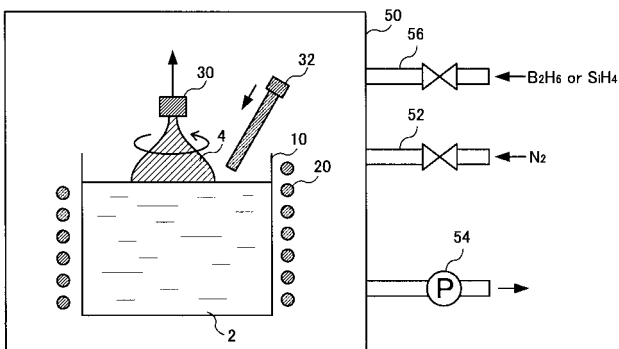
【 0 0 2 1 】

尚、本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することが可能である。

【 図 1 】



【 図 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2007/067265
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C30B29/38(2006.01)i, C01B21/072(2006.01)i, C30B15/02(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) C30B29/38, C01B21/072, C30B15/02		
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 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDream2)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	Yoshihiro SEIMIYA, Kenji ONODERA, Toshihisa YAMAGUCHI, "Al to BN no Koeki Hanno ni yoru ALN Seisei Joken no Kaimei", Abstracts of the Meeting of Japan Institute of Light Metals, Vol.109th, 20 October, 2005 (20.10.05), pages 351 to 352	1-4 5
Y A	Yoshihiro SEIMIYA, Tetsumori SHINODA, "Al to BN no Koeki Hanno ni yoru ALN Seisei Joken no Kaimei", The Japan Institute of Metals Koen Gaiyo, Vol.136th, 29 March, 2005 (29.03.05), page 327	1-4 5
Y A	JP 07-277897 A (Katsutoshi YONEYA), 24 October, 1995 (24.10.95), Par. Nos. [0007] to [0008] (Family: none)	1-4 5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"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 November, 2007 (08.11.07)	Date of mailing of the international search report 27 November, 2007 (27.11.07)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/067265

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2003-505331 A (Kuri Inc.), 12 February, 2003 (12.02.03), Claims & EP 1226291 A & WO 2001/007590 A1	1-4 5
Y A	JP 2004-189549 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 08 July, 2004 (08.07.04), Claims (Family: none)	1-4 5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 7 / 0 6 7 2 6 5									
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, C01B21/072(2006.01)i, C30B15/02(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, C01B21/072, C30B15/02											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2007年										
日本国実用新案登録公報	1996-2007年										
日本国登録実用新案公報	1994-2007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(JDream2)											
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 請求の範囲の番号									
Y A	清宮義博, 小野寺健二, 山口俊久, A1 と BN の固液反応による AlN 生成条件の解明, 軽金属学会大会講演概要, Vol. 109th, 2005. 10. 20, Page. 351-352	1-4 5									
Y A	清宮義博, 篠田哲守, A1 と BN の固液反応による AlN 生成条件の解明, 日本金属学会講演概要, Vol. 136th, 2005. 03. 29, Page. 327	1-4 5									
Y A	JP 07-277897 A (米屋勝利) 1995. 10. 24, [0007]-[0008]段落 (ファミリーなし)	1-4 5									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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. 11. 2007		国際調査報告の発送日 27. 11. 2007									
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) 吉田 直裕	4G 3028								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3416								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2007/067265
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 請求の範囲の番号
Y A	JP 2003-505331 A (クリー インコーポレイテッド) 2003.02.12, 特許請求の範囲 & EP 1226291 A, & WO 2001/007590 A1	1-4 5
Y A	JP 2004-189549 A (住友金属鉱山株式会社) 2004.07.08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4 5

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
B 0 1 J 21/06 (2006.01) B 0 1 J 21/06 M

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 高木 健児
 埼玉県入間市狭山ヶ原碑の前 3 8 4 日新技研株式会社内

(72) 発明者 杉田 薫
 埼玉県入間市狭山ヶ原碑の前 3 8 4 日新技研株式会社内

F ターム (参考) 4G077 AA02 BE13 CF10 EA01 EA04 EA06 EJ09 HA02 HA06 HA12
 PA03 PB01 PB04 PB07 PB13 PF16
 4G169 AA02 BB11B BB15B BB20B BC09A BC09B BC10A BC17A BC18A BC19A
 BC46A BC52A BC54A BC58A BC59A BC62A BC66A BD01B BD03A BD03B
 BD05A BD05B CD10

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。