

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-500284
(P2009-500284A)

(43) 公表日 平成21年1月8日(2009.1.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C30B 29/38 (2006.01)	C30B 29/38 D	4G077
C30B 7/10 (2006.01)	C30B 7/10	5F041
H01S 5/323 (2006.01)	H01S 5/323 610	5F173
H01L 33/00 (2006.01)	H01L 33/00 C	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2008-520225 (P2008-520225)
 (86) (22) 出願日 平成17年7月8日 (2005.7.8)
 (85) 翻訳文提出日 平成20年1月7日 (2008.1.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/024239
 (87) 国際公開番号 W02007/008198
 (87) 国際公開日 平成19年1月18日 (2007.1.18)

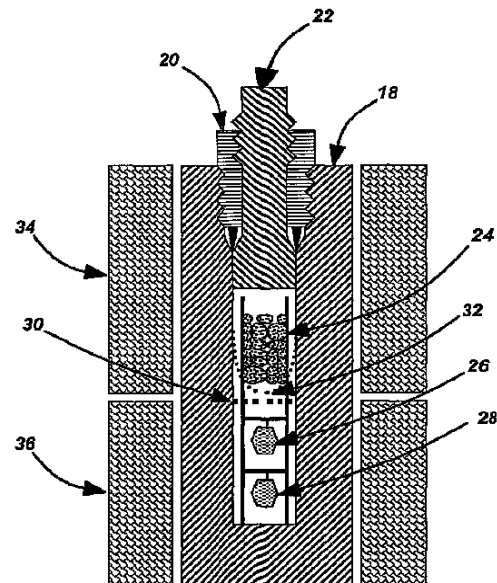
(71) 出願人 592130699
 ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシ
 ティ オブ カリフォルニア
 The Regents of The
 University of Calif
 ornia
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 946
 07, オークランド, フランクリン スト
 リート 1111, 12ティーエイチ フ
 ロア
 (71) 出願人 503360115
 独立行政法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
 (74) 代理人 100089635
 弁理士 清水 守

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐圧釜を用いた超臨界アンモニア中でのIII族窒化物結晶の成長方法

(57) 【要約】

高品質のIII族窒化物バルク単結晶を成長する方法を開示する。III族窒化物バルク結晶は、粒径が少なくとも10 μm以上のIII族窒化物多結晶あるいはIII族金属である原材料すなわち栄養素と、III族窒化物単結晶である種結晶とを用いて、超臨界アンモニア中で耐圧釜において成長される。III族窒化物多結晶は600以上の還元雰囲気中で熱処理することによって、前に行った安熱法工程で用いたものを再利用することができる。耐圧釜はアンモニアで満たされた内室を備えている。そこでは、耐圧釜が加熱されてアンモニアが超臨界状態になると、アンモニアは内室から耐圧釜の中へ放出され、超臨界アンモニアの対流が原材料を輸送して、輸送された原材料を種結晶上に堆積するが、原材料の未溶解粒子が輸送され種結晶上に堆積することを防ぐ。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

III族窒化物結晶を成長する方法であって、

(a) 種結晶と、粒径が少なくとも $10\ \mu\text{m}$ である原材料とを反応容器内に装填する工程と、

(b) 前記反応容器にアンモニアを充填する工程と、

(c) 前記アンモニアが超臨界状態となるように前記反応容器の温度を上昇させる工程とを備え、

前記超臨界アンモニアの対流が原材料を輸送して、該輸送された原材料を前記種結晶上に堆積させるが、前記原材料の未溶解粒子が輸送され前記種結晶上に堆積することを防ぐことを特徴とする方法。

10

【請求項 2】

前記原材料が III族窒化物多結晶であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記 III族窒化物多結晶が III族ハライドから合成されることを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記 III族窒化物が GaN であることを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記原材料が III族金属であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記原材料が III族金属と III族窒化物多結晶との混合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記 III族窒化物が GaN であることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記種結晶が III族窒化物結晶であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記原材料の一部または全てが前に行った安熱法工程で用いられた栄養素（原材料）、あるいは前に行った安熱法工程で成長された III族窒化物結晶の破片を再利用する工程で準備されたものであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 10】

前記再利用の工程が、前記栄養素（原材料）あるいは前記破片を 600 より高い温度の還元雰囲気中で熱処理する工程を含むことを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記還元雰囲気が水素或はアンモニアを含むことを特徴とする、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記反応容器の長手方向が垂直方向であり、前記反応容器は上部と底部に分かれていて中間に仕切り板を持ち、前記原材料と前記種結晶は前記上部と前記底部に分かれて配置され、前記上部は前記底部とは異なる温度に保たれることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 13】

前記原材料がメッシュ状の籠の中に保持されることを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記メッシュ状の籠が Ni または Ni を少なくとも 30% 含む Ni ベースの合金で作られていることを特徴とする、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

(1) 前記反応容器の内室をアンモニアで充填する工程と、

50

(2) 前記内室から前記反応容器へアンモニアを放出させる工程と、
を更に備えていることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項16】

請求項1に記載の方法に用いるためのIII族窒化物多結晶原材料。

【請求項17】

請求項1に記載の方法に用いるためのIII族窒化物種結晶。

【請求項18】

請求項1に記載の方法を用いて成長されるIII族窒化物結晶。

【請求項19】

III族窒化物結晶を成長するための装置であって、

10

(a) 耐圧釜と、

(b) 該耐圧釜内に配置された内室を備え、

該内室は原材料と種結晶およびアンモニアとで満たされ、前記耐圧釜の温度が上昇され、前記アンモニアが超臨界状態になると、該アンモニアが前記内室から前記耐圧釜の中へ放出されることで、前記超臨界アンモニアの対流が前記原材料を輸送して、該輸送された原材料を前記種結晶上に堆積させることを特徴とする装置。

【請求項20】

前記内室はアンモニアで充填されるときはリークなしであり、前記内室が前記耐圧釜内部にある場合はアンモニアを放出することを特徴とする、請求項19に記載の装置。

【請求項21】

20

前記内室は、前記内室が前記耐圧釜内部にある場合は機械的に開くバルブを備えていることを特徴とする、請求項19に記載の装置。

【請求項22】

前記内室は高圧時に作動する圧力解放機構を備えていることを特徴とする、請求項19に記載の装置。

【請求項23】

前記内室は低温時に作動する圧力解放機構を備えていることを特徴とする、請求項19に記載の装置。

【請求項24】

前記内室は高圧時に破裂する破裂板を備えた前記圧力解放機構を備えていることを特徴とする、請求項19に記載の装置。

30

【請求項25】

前記内室は高圧時にリークするフィッティングシールを備えた前記圧力解放機構を備えていることを特徴とする、請求項19に記載の装置。

【請求項26】

前記内室は低温で溶ける金属シールを備えた前記圧力解放機構を備えていることを特徴とする、請求項19に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明はIII族窒化物結晶の成長に関するものであり、より具体的には耐圧釜 (autoclave) を用いた超臨界アンモニア中でのIII族窒化物結晶の成長に関する。

【背景技術】

【0002】

(注：本願は、明細書を通して例えば [x] のように1つ以上の参照番号を括弧の中に示した多くの異なる刊行物と特許文献を参照する。この参照番号順に並べたこれらの異なる刊行物と特許文献のリストは以下の「参考文献」と題されたセクションに見出すことができる。これら刊行物と特許文献のそれぞれは参照として本明細書に組み込まれているものとする。)

窒化ガリウム (GaN)、ならびにアルミニウムおよびインジウムを含んだ、その三元

50

および四元合金 (AlGa₂N、InGa₂N、AlInGa₂N) の有用性は、可視光や紫外光の光電子デバイスや高出力電子デバイスの作製について十分に確立されてきた。Ga₂N ウェーハはまだ入手可能ではないので、これらのデバイスは通常サファイヤや炭化珪素のような異種基板上にエピタキシャル成長される。III 族窒化物のヘテロエピタキシャル成長は、多量の欠陥やクラックさえ含んだ薄膜を形成し、そのためこれらのデバイスの性能と信頼性を損ねている。

【0003】

ヘテロエピタキシャル成長から生じる問題点を除去するためには、バルク結晶から切り出した III 族窒化物ウェーハを用いなければならない。しかしながら、III 族窒化物は高い融点と、高温で高い窒素蒸気圧を持つので、Ga₂N、AlN、および InN のような III 族窒化物のバルク結晶を成長することは非常に困難である。

10

【0004】

今日までに、高圧高温合成法 [非特許文献 1、2] やナトリウムフラックス法 [非特許文献 3、4] のようないくつかの方法が、バルク III 族窒化物結晶を得るために用いられてきた。しかしながら、これらの方法は III 族金属の融液を用いるものであるが、その融液への窒素の溶解度が低く、拡散係数も小さいので、これらの方法で得られる結晶の形状は薄い小板のみである。

【0005】

安熱法成長 (ammonothermal growth) と呼ばれる新しい技術は、流体として用いる超臨界アンモニアが III 族窒化物多結晶あるいは III 族金属のような原材料に対して高い溶解度を持ち、拡散された前駆体を高速輸送することができるので、大きなバルク III 族窒化物結晶を成長する可能性を有している。この安熱法 [非特許文献 5 ~ 8、特許文献 1] は大きなバルク III 族窒化物結晶を成長する可能性を持っている。

20

【0006】

しかしながら、以前に開示された技術では、原材料の粒径に対して定量的な評価はなされていなかった。Ga₂N あるいは AlN が原材料として選ばれた場合、市販で入手できる形態はサイズが 10 μm 未満の、通常は 0.1 ~ 1 μm の粒子のみである。この微小な粒子は超臨界アンモニアの対流によって容易に吹き飛ばし、種結晶上に輸送されて、その結果、多結晶成長になってしまう。

30

【0007】

安熱法成長の主要なアイデアは、水熱法成長による人工水晶の大規模生産の成功からとられたものである。人工水晶の水熱法成長においては、耐圧釜が 2 つの領域、すなわち上部と底部に分割される。多結晶 SiO₂ のような、栄養素 (nutrient) と呼ばれる原材料は底部に置かれ、単結晶 SiO₂ のような種結晶は上部に置かれる。耐圧釜は水で満たされ、鉱化剤と呼ばれる少量の化学物質が水に加えられて SiO₂ の溶解度を増加させる。水酸化ナトリウムあるいは炭酸ナトリウムが一般的な鉱化剤である。更に、底部の温度は上部よりも高温に保たれる。

【0008】

安熱法成長の場合には、アンモニアが流体として用いられる。耐圧釜を安全に、かつ汚染なく液体アンモニアで満たすことは難しい。特に、安熱法成長においては酸素が有害な不純物源である。アンモニアも鉱化剤も酸素と水分を好む。それ故に、すべての固体材料とアンモニアを気密性のある雰囲気中で充填することが非常に重要である。

40

【0009】

他の重要な問題点はアンモニアの沸点である。水熱法成長においては、水は室温で液相である。しかしながら、アンモニアは室温で気相であり、室温での蒸気圧は約 150 psi である。耐圧釜を冷却し気体のアンモニアを凝縮して液体のアンモニアを耐圧釜または内室中に充填する必要がある。

【0010】

耐圧釜のサイズが小さい時は (例えば、グローブボックスに収まるぐらいに小さければ

50

)、すべての固体原料〔すなわち、栄養素(原材料)、鉍化剤、種結晶など〕はグローブボックス中で耐圧釜内に充填でき、アンモニアは耐圧釜全体を冷却することによって耐圧釜内で凝縮させることができる。しかしながら、耐圧釜が大きいときは(例えば大き過ぎてグローブボックスに収まらないときには)、耐圧釜全体を冷却してアンモニアを凝縮させることは実際には非常に難しい。

【0011】

これらの困難さは耐圧釜内の内室を用いることで解決できる。しかし、内室を用いると別の問題が生じる。それは内室の内と外とで圧力のバランスをとることである。

【0012】

上記の状況にもかかわらず、当技術分野ではIII族窒化物構造を成長する新しい方法と、そのような方法を実行する新しい装置が求められている。本発明はその要求を満足させるものである。

【特許文献1】R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, Y. Kanbara, 米国特許第6,656,615号

【非特許文献1】S. Porowski, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor, Res. 4S1, (1999) G1.3.

【非特許文献2】T. Inoue, Y. Seki, O. Oda, S. Kurai, Y. Yamada, and T. Taguchi, Phys. Stat. Sol. (b), 223 (2001) p. 15.

【非特許文献3】M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, S. Sarayama, and F. J. DiSalvo, J. Cryst. Growth, 242 (2002) p. 70.

【非特許文献4】T. Iwahashi, F. Kawamura, M. Morishita, Y. Kai, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, J. Cryst. Growth, 253 (2003) p. 1.

【非特許文献5】D. Peters, J. Cryst. Growth, 104 (1990) pp. 411 - 418.

【非特許文献6】R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, J. M. Baranowski, M. Kaminska, Diamond and Related Mat. 7 (1998) pp. 1348 - 1350.

【非特許文献7】R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, M. Palczewska, Andrzej Wyszomolek, M. Kaminska, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor, Res. 325 (1998).

【非特許文献8】Douglas R. Ketchum, Joseph W. Kolis, J. Cryst. Growth, 222 (2001) pp. 431 - 434.

【非特許文献9】Q. S. Chen, J. Cryst. Growth, 258 (2003) 181.

【非特許文献10】A. P. Purdy, Cryst. Growth Design, 2 (2002) 141.

【非特許文献11】E. Ohshima, J. Cryst. Growth, 260 (2004) 166.

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明はIII族窒化物結晶を成長する方法を開示するものである。その方法は(a)

10

20

30

40

50

少なくとも $10\ \mu\text{m}$ の粒径を持つ原材料と種結晶とを反応容器の中に装填するステップと、(b)反応容器にアンモニアを充填するステップと、(c)反応容器の温度を上昇させてアンモニアの超臨界状態を実現するステップを備えていて、超臨界アンモニアの対流が原材料を輸送して、輸送された原材料を種結晶上に堆積させるが、原材料の未溶解粒子が輸送され種結晶上に堆積されることを防ぐことを特徴とした方法である。

【0014】

大きなサイズのIII族多結晶栄養素(原材料)を得るのが大変困難であるので、本発明は多結晶栄養素(原材料)を合成する方法と、栄養素(原材料)を再利用する方法の両方を提供するものである。

【0015】

反応容器は耐圧釜と耐圧釜の中に配置された内室とであり、内室にアンモニアを充填し、耐圧釜の温度を上昇し、アンモニアが超臨界状態に到達した時にアンモニアを内室から耐圧釜の中へ放出することで、超臨界アンモニアの対流が発生して原材料を輸送して、輸送された原材料を種結晶上に堆積するが、原材料の未溶解粒子が輸送され種結晶上に堆積することを防ぐことを特徴としている。

【0016】

以下、図面を参照し、対応する部分には一貫して同じ参照番号を付与する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下の好ましい実施形態の説明では、添付の図面を参照する。添付の図面は、本明細書の一部を形成し、本発明を実施することができる特定の実施例を例示するために示す。本発明の範囲を逸脱することなく、その他の実施形態を利用してもよく、構造上の変化を施しても良いことは明らかである。

概要

本発明はGaN、AlNおよびInNのような、III族元素B、Al、Ga、InおよびTlの少なくとも1つを含むバルクの主にIII族窒化物単結晶中の、高品質III族窒化物単結晶を成長する方法を提供するものである。III族窒化物バルク結晶を耐圧釜において、超臨界アンモニアの中で、粒径が少なくとも $10\ \mu\text{m}$ 以上のIII族窒化物多結晶あるいはIII族金属である原材料すなわち栄養素と、III族窒化物単結晶である種結晶を用いて成長させる。超臨界アンモニアによって原材料の大きな溶解度と、拡散された前駆体の高速輸送が可能となる。

方法の技術的な説明

図1は本発明の好ましい実施形態による工程のステップを表すフローチャートである。

【0018】

ブロック10は原材料を準備するステップを表す。原材料はIII族ハライド、あるいはIII族金属、あるいはIII族金属およびIII族窒化物多結晶の混合物から合成されるIII族窒化物多結晶であり、ここでIII族窒化物はGaNである。原材料が少なくとも $10\ \mu\text{m}$ 以上の粒径を持つことが好適である。

【0019】

III族窒化物多結晶の適当な合成方法ならばどのような方法でも用いることができる。本発明によると、 $10\ \mu\text{m}$ より大きな粒径をもつ多結晶を容易に作ることもできるので、III族ハライドから合成されるIII族窒化物多結晶原材料を用いるのが好適である。III族窒化物多結晶は小片に分割して表面積を増やすことができるが、サイズは少なくとも $10\ \mu\text{m}$ 以上でなければならない。

【0020】

反対に、III族窒化物の焼結片を用いてもよい。しかしながら、焼結片における各粒子のサイズは少なくとも $10\ \mu\text{m}$ 以上でなければならない。これは焼結片の各粒子が溶解中に焼結片から離れやすく、原材料の小さな粒子を形成するためである。形成される小さな微粒子が $10\ \mu\text{m}$ より大きなサイズを持っていれば、対流に乗って種結晶上へ輸送されることはない。本発明の目的に対しては、原材料のサイズをふるいを用いて選別すること

10

20

30

40

50

が好適である。

【0021】

栄養素（原材料）として再利用の結晶を用いることは製造経費の節減のために大変重要である。他の実施例では、前に行った安熱工程で用いられた未溶解の栄養素（原材料）、あるいは前に行った安熱工程において成長したIII族窒化物結晶を切断して研磨する過程で生じたIII族窒化物結晶の破片の再利用工程を用いることで、原材料の一部あるいは全てをブロック10で準備してもよい。ここで、再利用工程は栄養素（原材料）あるいは破片を水素やアンモニアなどの還元性雰囲気下で600より高い温度で熱処理するステップを含むものである。再利用される栄養素（原材料）を酸洗浄することも金属粒子の蓄積を防ぐために有効である。

10

【0022】

ブロック12は原材料と、III族窒化物種結晶と、少なくとも1つの鉱化剤とを耐圧釜のような反応容器に装填するステップを表す。装填の方法は以下により詳しく記述するように、結晶化条件と用いる耐圧釜装置のタイプに依存する。一実施例では種結晶はIII族窒化物結晶であり、NaIとともに NaNH_2 が鉱化剤として添加されている。

【0023】

原材料と種結晶を反応容器内に設置した後、ブロック14は反応容器に結晶の安熱法成長にとって適当である液体アンモニアを充填するステップを表す。

【0024】

ブロック16は、自然に加圧してアンモニアの超臨界状態を実現するために、反応容器の温度を上昇させるステップを表す。そこでは、超臨界アンモニアの対流が原材料を輸送して、輸送された原材料を種結晶上に堆積し、一方、原材料の未溶解粒子が輸送され種結晶上に堆積することを防ぐ。具体的には、少なくとも $10\mu\text{m}$ 以上の粒径を持つ原材料を用いることによって、超臨界アンモニア内に溶解しない原材料の輸送は制限される。

20

【0025】

最後に、通常の一工程の期間は1～19日であり、工程の最終結果としてはIII族窒化物結晶が得られる。

【0026】

1つの実施例では、反応容器は長手方向が垂直方向である耐圧釜であり、反応容器は上部と底部とに分割されて、真ん中に仕切り板を有している。原材料と種結晶は上部と底部に別々に配置され、上部は底部とは異なる温度に保たれる。

30

【0027】

他の実施例では、反応容器はアンモニアを充填した内室を耐圧釜の内部または外部に持つ耐圧釜である。内室が耐圧釜の内部にある場合は、内室は内室から耐圧釜へ、室の内外の圧力を均衡させるためにある圧力でアンモニアを放出する。この圧力開放型内室によってアンモニアを容易にかつ安全に耐圧釜内の空間に充填することができる。また、この圧力開放型内室は、通常の内室では圧力のバランスが取れずに起こり得る室の思わぬ破裂を防ぐことができる。

【0028】

これらの実施例を以下により詳しく記述する。

40

耐圧釜に関する技術的な説明

図2は本発明の好ましい実施形態による耐圧釜の例を示す概略断面図である。耐圧釜18は細い線状の注入口20とプラグ22とを含み、2つの領域に分割されている。その2つの領域は原材料24が配置される上部と種結晶26および28が配置される底部であり、その間に仕切り30が置かれて上部と底部との間に温度分布を形成している。

【0029】

当業者には容易に理解されるであろうが、原材料24と種結晶26、28の配置は、それらが耐圧釜18のどちらかの領域に別々に置かれる限りは、原材料24が底部に置かれ、種結晶26、28が上部に置かれるように、逆になってもよい。

【0030】

50

原材料 24 はメッシュ状の籠 32 内に保持されてもよい。本発明の目的に適うメッシュ状の籠 32 であればどのようなものでも用いることができるが、メッシュ状の籠 32 は Ni または Ni を少なくとも 30% 含む Ni ベースの合金でできているのが好適である。

【0031】

耐圧釜 18 は少なくとも 1 つの酸化剤と液体アンモニアで満たされていて、そこで上部と底部が別々のヒータ 34 と 36 を用いて加熱され、アンモニアが超臨界状態になる。好適には、底部の温度が上部の温度とは異なっていて、超臨界アンモニアの対流が耐圧釜 18 内で起こるようになっている。

【0032】

上記したように、少なくとも 10 μm 以上の粒径を有する原材料 24 を用いることによって、超臨界アンモニアに溶解しない原材料 24 の輸送が制限される。具体的には、本発明は原材料 24 の未溶解粒子が輸送され、種結晶 26, 28 上に堆積されることを防ぐ。

10

【0033】

従来技術の耐圧釜 [非特許文献 9] は、例えば直径が約 1.5 インチで高さが約 6 インチの卓上耐圧釜で、一般には小さすぎると考えられるが、本発明に用いてもよい。しかしながら、結晶を作製するためには、耐圧釜の内容積は一度に多くの結晶ブルを成長するのに十分な大きさでなければならない。例えば直径が約 1 フィートで高さが約 2 フィートのような、少なくとも中程度のサイズの耐圧釜であることが必要である。

【0034】

代替法として、取り外しの可能な、あるいは取り外しはできなくてもよいが、内室をもつ耐圧釜を用いることが好適である。そのような装置では、内室は (1) アンモニアを容易に、安全に充填させるために、(2) 酸素に感受性を持ち、水分にも感受性を持つ酸化剤を装填するために、および (3) 耐圧釜の壁面からの不純物を低減するために用いられる。

20

【0035】

小さな耐圧釜中で用いられる内室の例が Purdy ら [非特許文献 10] に示されている。内室は石英でできていて、圧力のバランスは耐圧釜と石英の内室の間の空間に水を充填することによって保たれた。

【0036】

内室の他の例は Ohshima ら [非特許文献 11] に記述されているが、そこでは Pt ライナー付きの室で水熱法成長によって高純度の ZnO ブルが成長される。Purdy らと同様に、圧力のバランスは Pt ライナー付きの室と耐圧釜との間の空間に水を充填して保たれる。

30

【0037】

しかしながら、高温での超臨界アンモニアの圧力はよく知られてはいないし、内室と耐圧釜の間の体積は正確には決まらないので、これらの耐圧釜はどちらも圧力均衡を保つことが非常に困難である。更に、内室は内室の内と外との大きな圧力差によって思わぬ破裂を起こすことがある。

【0038】

以下に耐圧釜の中に配置された内室を持つ別の実施例について説明する。そこでは内室にアンモニアを充填し、耐圧釜の温度を上昇し、アンモニアが超臨界状態に達するとアンモニアを内室から耐圧釜へ放出することで、超臨界アンモニアの対流が原材料を輸送して、輸送された原材料を種結晶上に堆積するが、原材料の未溶解粒子が輸送され種結晶上に堆積することを防ぐ。

40

【0039】

内室はアンモニアで満たされているときは気密に保たれ、内室が耐圧釜内にある時に内室からアンモニアを放出することが好適である。内室が耐圧釜の中に配置される時に、内室の外壁と耐圧釜の内壁との間にいくらかの空間があり、その空間がアンモニアで充填されるのが好適である。

【0040】

50

内室が耐圧釜の内部にある場合、内室に機械的に開く弁が備えられていてもよい。あるいは、内室は圧力あるいは温度で作動する圧力開放機構を備えていてもよい。圧力開放機構は高い圧力で破裂する破裂板アセンブリ、高い圧力でリークするフィッティングシール、あるいは低温で溶ける金属シールを備えていてもよい。これらの異なる実施例のそれぞれを以下により詳しく説明する。

【0041】

図3Aと3Bは耐圧釜18の内部に配置される内室38の第1の実施例を示す概略断面図である。ここで、内室38は蓋40と、注入口ねじ42と、アンモニア注入口44、および高圧時に、例えば内室38の内と外との圧力差が500psiを超えると破裂する破裂板アセンブリ46とを備えている。図3Aでは、アンモニア注入口44は閉まっているが、図3Bではアンモニア注入口44は開いている。内室38のサイズが小さい時、例えばグローブボックス内に収めるのに十分な程度に小さい場合には、グローブボックス内で蓋40をあけて内室38内に栄養素（原材料）と、触媒剤と、および種結晶とを装填する。内室38のサイズが大き過ぎる時、例えば大き過ぎてグローブボックス内に収まらない場合には、栄養素（原材料）と種結晶は大気圧下で内室38内に装填される。その後、内室38の上部はグローブバッグ（図示なし）で覆われる。グローブバッグの中には蓋40と必要な触媒剤が配置されている。グローブバッグと内室38は酸素と水分を取り除くために窒素で浄化される。触媒剤を内室38内に装填した後、蓋40が閉められる。真空から少なくとも室温でのアンモニアの蒸気圧（ $\sim 150\text{psi}$ ）までは蓋40は気密性を有する。内室38の上部を液体窒素に浸すか、あるいは内室38の上部を液体窒素が流れている金属配管に接触させて、内室38を冷却する。内室38がアンモニアで充填されるときは、図3Bに示すように、底部の注入口ねじ42が開けられる。内室38はアンモニア注入口44を通して真空まで排気され、気体のアンモニアがアンモニア注入口44を通して導入される。アンモニアで充填された後、図3Aに示したように注入口ねじ42が閉められる。そこで内室38は耐圧釜18の中に設置され、耐圧釜18は気密シールされる。耐圧釜18は外部の炉で所望の温度（通常は $300\sim 600$ ）に加熱される。加熱されると内室38の中のアンモニアは自然に加圧され、破裂板46に割れ目が入り、耐圧釜18の中へアンモニアを放出する。耐圧釜18は高温で高圧のアンモニアを保持し、内室38内で結晶が成長する。内室38の内と外との間での液体の流れは制限されているので、耐圧釜18の壁からの不純物は成長される結晶中へは取り込まれない。内室38として腐食に強い適当な材料を選択することによって、成長している結晶への不純物の取り込みを大幅に低減することができる。

10

20

30

【0042】

図4Aおよび4Bは耐圧釜18の中に配置される内室38の第2の実施例を示す概略断面図である。ここでは、内室38は破裂板アセンブリ46を備えておらず、その代わりに高圧時にリークするフィッティングシールを持つ蓋40と、注入口ねじ42と、アンモニア注入口44と、およびガスケット48を備えている。この実施例では、アンモニア注入口44は注入口ねじ42を閉めるとガスケット48でシールされる。図4Aはアンモニア注入口44が閉じられている場合を示し、図4Bはアンモニア注入口44が開いている場合を示す。図3Aと3Bの実施例との違いは蓋40の気密性にある。この実施例では、圧力差がある点を越えると蓋40のフィッティングシールがリークし始める。リーク点は室温でのアンモニアの蒸気圧（ $\sim 150\text{psi}$ ）よりも高く、かつ内室38の破壊圧よりも低い値に設定される。図3Aおよび3Bの実施例に対して記載した工程と同様に、内室38には栄養素（原材料）と、触媒剤と、および種結晶が装填され、アンモニアで充填される。そこで内室38は耐圧釜18の中に置かれ、耐圧釜18は気密シールされる。耐圧釜18の温度が上昇すると、蓋40のフィッティングシールがアンモニアをリークし始め、内室38の内と外の圧力のバランスをとる。内室38の内部で結晶が成長する。内室38の内と外との間でのアンモニアの流れと溶質の輸送が図3Aと3Bに示した実施例の内室に比べてより制限されるので、不純物のより少ない結晶を成長することができる。

40

【0043】

50

図5は大きな耐圧釜18内に配置された内室38の第3の実施例を示す概略断面図である。ここでは、内室38はアンモニア注入口44と、主ガスケット50と、耐圧釜蓋52と、耐圧釜のねじ54と、および耐圧釜排気口56を備えている。内室38の中にアンモニアを充填する工程も示している。内室38が非常に大きいときは、内室38を耐圧釜18の中に配置した後にアンモニアを充填させるのがより安全で容易である。図3Aおよび3Bの実施例において記載したのと同様に、内室38内にすべての固体原料を装填した後に、内室38を耐圧釜18内に設置する。耐圧釜のねじ54を閉めることによって耐圧釜蓋52を閉じて、耐圧釜18は高圧ガスケット50によって密閉される。耐圧釜蓋52と内室38との間のフィッティングシールは真空を保つには十分に堅く締まっているが、図4Aと4Bの実施例と同様に高い圧力ではリークし始める。アンモニア注入口44と耐圧釜排気口56は、図示されてはいないが、高圧配管とバルブに接続している。内室38、および内室38と耐圧釜18の間の空間はそれぞれアンモニア注入口44と耐圧釜排気口56を通して排気される。内室38と耐圧釜18の間の空間を真空に保つことによって、液体アンモニアをアンモニア注入口44を通して導入する。

10

20

30

40

50

【0044】

この構造の1つの利点は内室38と耐圧釜18の間の真空の空間が断熱材として作用することである。耐圧釜18全体を冷却することを避けることができるので、アンモニアの充填はより効率的になる。アンモニアを充填した後、アンモニア注入口44と耐圧釜排気口56に接続された高圧バルブ(図示なし)が閉められ、耐圧釜18が加熱される。内室38の中のアンモニアが加圧されると、内室38と耐圧釜蓋52の間のフィッティングシールがアンモニアを内室38と耐圧釜18の間の空間へとリークし始め、内室38の内と外の圧力のバランスが保たれる。内室38内の種結晶上に結晶が成長する。

【0045】

他の実施例では、図4Aと4Bのように内室38を用いるが、蓋40は低い温度で溶ける金属シールで密閉されている。具体的には、内室38と蓋40の間の金属シールはインジウム(In)で半田付けされている。Inの融点は約157であるので、金属シールは耐圧釜18が加熱されるとリークし始める。図3Aと3Bの実施例と同様に原材料を装填した後、蓋40を閉めてIn半田付けで密閉する。その後、内室38をアンモニアで充填させ、耐圧釜18の内部に設置する。耐圧釜18が加熱されると金属シールがアンモニアをリークし始め、内室38の内と外との圧力のバランスをとる。内室38の内部で結晶が成長するが、このようにして不純物は少なくなる。

実験結果

本発明の実験結果を以下に記載する。

例1

図6は原材料として用いた市販のGaN粉末(99.99%)の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。GaN粉末1gを耐圧釜の底部に配置し、単一の種結晶を上部に吊るした。内容積は約500mlであり、アンモニアの量は約19gである。耐圧釜の内部を上部と底部に分割する仕切りの開口面積は約10%である。鉱化剤として、0.5mol%のNaNH₂と0.5mol%のNaIをアンモニアに添加した。上部は約540に保った。工程の時間は60時間であった。図7は工程が終了した後の種結晶のSEM写真であり、SEM観察によって原材料の粒子が種結晶上に見られた。

例2

図8はハイドライド気相成長(HVPE)法によって合成した原材料用の多結晶GaNのSEM写真である。得られた多結晶GaNの塊を小片に割った。割られた多結晶GaNの塊をふるいにかけて10μm以上のサイズの塊を選んだ。130gの多結晶GaNをNi-Cr合金(Ni含有量80%)でできたメッシュ状の籠内に入れて耐圧釜の上部に配置した。2個のGaN種結晶を耐圧釜内に吊るした。内容積は約500mlであり、アンモニアの量は約80gであった。耐圧釜の内部を上部と底部に分割する仕切りの開口面積は約4.1%であった。鉱化剤として、1mol%のNaNH₂と0.05mol%のNaIをアンモニアに添加した。上部は約530に、底部は約550に保った。工程の

時間は19日であった。図9は成長した後の種結晶のSEM写真である。種結晶の重量が増加し、SEM観察では原材料からの粒子は種結晶上に見られなかった。

例3

この例では、多結晶GaNの栄養素(原材料)の全てが前に行った安熱法成長における栄養素(原材料)と成長した結晶の破片から再利用したものである。再利用のステップは水洗いと、120の雰囲気中での1日間の乾燥と、および窒素中2%の水素を含む混合ガス中(全流速1リットル/分)で1000の温度での4時間の熱処理である。130gの多結晶GaNをNi-Cr合金(Ni含有量80%)でできたメッシュ状の籠の中に入れて耐圧釜の上部に配置した。2個のGaN種結晶を耐圧釜内に吊るした。内容積は約500mlであり、アンモニアの量は約80gであった。耐圧釜の内部を上部と底部に分割する仕切りの開口面積は約4.1%であった。鋳化剤として、1mol%のNaNH₂と0.05mol%のNaIをアンモニアに添加した。上部は約530に、底部は約550に保った。工程の時間は19日であった。例2と同様のGaN結晶が例2よりもずっと少ないコストで成長できた。

利点と改良点

既存の方法では、微小な粒子が原材料から発生して種結晶上に付着する。本発明は粒径が少なくとも10μm以上の原材料を用いている。更に、本発明は原材料からの粒子の発生を抑え、原材料からの粒子が種結晶上へ付着することを回避している。このように、本発明によると高品質III族窒化物結晶を得ることができる。

【0046】

GaとGaNはともに非常に高価な材料であるので、栄養素(原材料)の再利用は製造コストを削減するために非常に有効である。本発明は安熱法成長のためのGaN結晶の再利用方法を提供する。

【0047】

既存の方法では、内室は意図的にアンモニアを放出する構造ではない。それゆえに、圧力のバランスは内室と耐圧釜の間の空間に別の流体を充填することによって保たねばならない。しかしながら、別の流体で圧力のバランスを保つことはデリケートな作業であり、内室は時として破裂する。しかしながら、本発明では、内室が圧力開放装置を備えているため、アンモニアを安全に充填することを可能とし、内室の内と外との圧力のバランスを正確に保つことを可能とする。更に本発明の内室はまた、耐圧釜の壁からの不純物が成長される結晶中に取り込まれるのを防いでいる。

参考文献

以下の参考文献は参照として本明細書に組み込まれているものとする。

[1] S. Porowski, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Res. 4S1, (1999) G1.3.

[2] T. Inoue, Y. Seki, O. Oda, S. Kurai, Y. Yamada, and T. Taguchi, Phys. Stat. Sol. (b), 223 (2001) p. 15.

[3] M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, S. Sarayama, and F. J. DiSalvo, J. Cryst. Growth, 242 (2002) p. 70.

[4] T. Iwahashi, F. Kawamura, M. Morishita, Y. Kai, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, J. Cryst. Growth, 253 (2003) p. 1.

[5] D. Peters, J. Cryst. Growth, 104 (1990) pp. 411-418.

[6] R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, J. M. Baranowski, M. Kaminska, Diamond and Related Mat. 7 (1998) pp. 1

10

20

30

40

50

348-1350.

[7] R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, M. Palczewska, Andrzej Wyszomolek, M. Kaminska, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor, Res. 325 (1998).

[8] Douglas R. Ketchum, Joseph W. Kolis, J. Cryst. Growth, 222 (2001) pp. 431-434.

[9] R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, Y. Kanbara, U.S. Patent 6,656,615

10

[10] Q. S. Chen, J. Cryst. Growth, 258 (2003) 181.

[11] A. P. Purdy, Cryst. Growth Design, 2 (2002) 141.

[12] E. Ohshimara, J. Cryst. Growth, 260 (2004) 166.

結論

これで本発明の好ましい実施形態の説明を終了する。以下は本発明を達成するためのいくつかの代替の実施例を記載するものである。

【0048】

20

好ましい実施形態では、実施例として GaN の成長を記述しているが、本発明では他の III 族窒化物結晶を用いてもよい。III 族窒化物材料は III 族元素 B、Al、Ga、In および Tl を少なくとも 1 つ含むものであってよい。

【0049】

III 族窒化物多結晶の適当な合成技術ならどのようなものでも用いることができる。III 族ハライドから合成された III 族窒化物多結晶は本発明の目的に用いるのに好適である。

【0050】

メッシュ状の籠の材料は Ni、あるいは Ni を少なくとも 30% 含む Ni 合金に限定されるものではない。更に、メッシュが原材料を支えることができれば、メッシュの形状とサイズはとくには限定されるものではない。

30

【0051】

実施例では NaNH_2 が NaI と共に 鉍化剤として添加された。 NaNH_2 は LiNH_2 および KNH_2 のような他のアルカリアミドに置き換えることもできる。更に、NaI は原材料の溶解工程を促進するものであるが、本発明の結果はたとえ NaI を添加しなくても同じである。更に、NaBr、NaCl、KI、KBr、KCl、LiI、LiBr、あるいは LiCl のような他のアルカリハライドも用いることができる。

【0052】

耐圧釜を例示した実施例では、特定の内室構造が示された。しかしながら、本明細書に記載した条件を満たす他の構成、または設計もこれらの実施例と同じ利益をもたらす。

40

【0053】

本発明は耐圧釜のサイズに関しては、同じ利益を得ることができる限り、なんらの制限を加えるものではない。

【0054】

内室は Ni ベースの超合金、W ベースの合金、Mo ベースの合金、Co ベースの合金、Cu ベースの合金、Al ベースの合金、および Mg ベースの合金など、アンモニアに対する腐食耐性を有するいかなる金属でもできていてもよい。酸性のアンモニアの場合、Pt、Pd、Ag、Au のような貴金属を用いることもできる。

【0055】

これで本発明の好ましい実施形態の説明を終える。本発明の一つ以上の実施形態に関す

50

る上記の記述は例示と説明を目的となされたものである。開示の形態そのものによって本発明を包括または限定することを意図するものではない。本明細書に記載した工程に付加的な調整部分を加えるなど、本発明の本質部分から基本的に逸脱することなしに、上記の教示に照らして多くの変更と変形が可能である。本発明の範囲は、この詳細な説明によって限定されるものではなく、本明細書に添付の請求項によってのみ限定されるものである。

【図面の簡単な説明】

【0056】

【図1】本発明の好ましい実施形態による、工程のステップを表すフローチャートである。

10

【図2】本発明の好ましい実施形態による、耐圧釜の例を示す概略断面図である。

【図3】図3Aおよび図3Bは耐圧釜と一緒に用いられる内室の第1の実施例を表す概略断面図である。

【図4】図4および図4Bは耐圧釜と一緒に用いられる内室の第2の実施例を表す概略断面図である。

【図5】耐圧釜と一緒に用いられる内室の第3の実施例を表す概略断面図である。

【図6】原材料として用いられた市販のGaN粉末の走査電子顕微鏡(SEM)写真である。

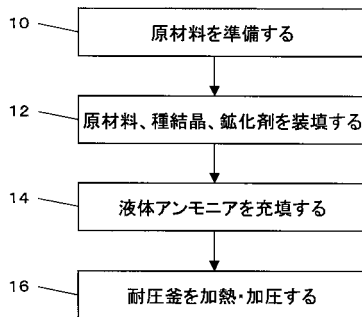
【図7】工程後の種結晶のSEM写真であり、SEM観察により原材料の粒子が種結晶上に見られる。

20

【図8】ハイドライド気相成長法(HVPE)によって合成された原材料用の多結晶GaNのSEM写真である。

【図9】成長後の種結晶のSEM写真であり、種結晶の重さが増加して、SEM観察では原材料からの粒子は種結晶上に観察されない。

【図1】



【図2】

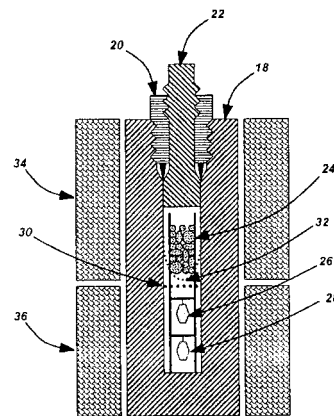


FIG. 2

【 図 3 】

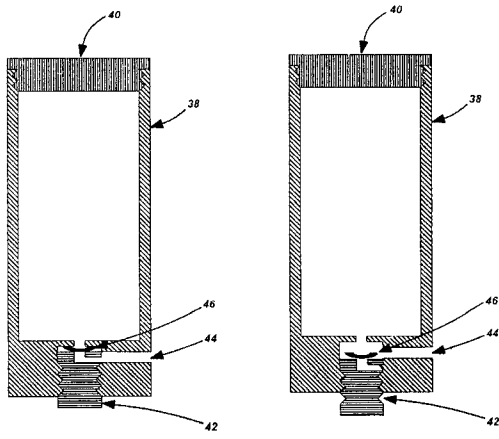


FIG. 3A

FIG. 3B

【 図 4 】

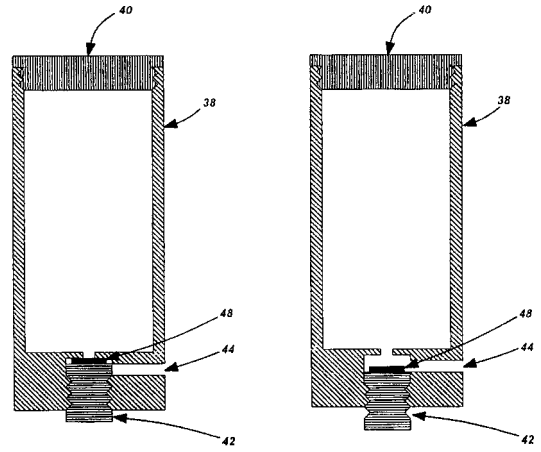


FIG. 4A

FIG. 4B

【 図 5 】

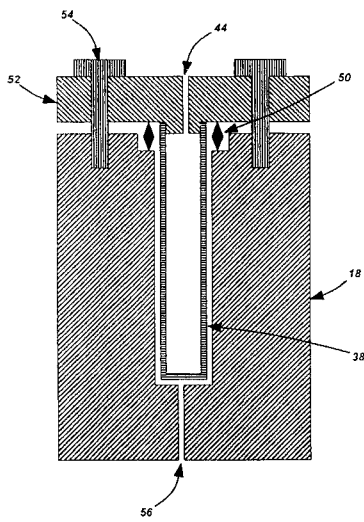


FIG. 5

【 図 7 】

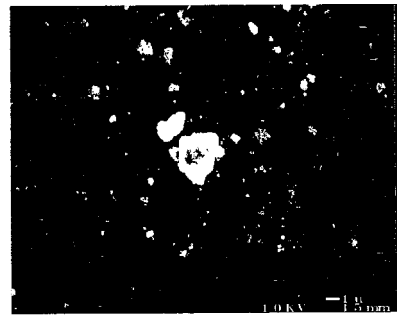


FIG. 7

【 図 9 】

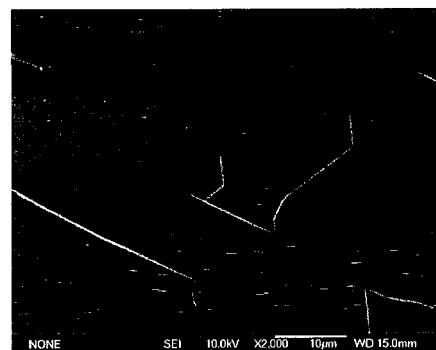


FIG. 9

【 図 6 】

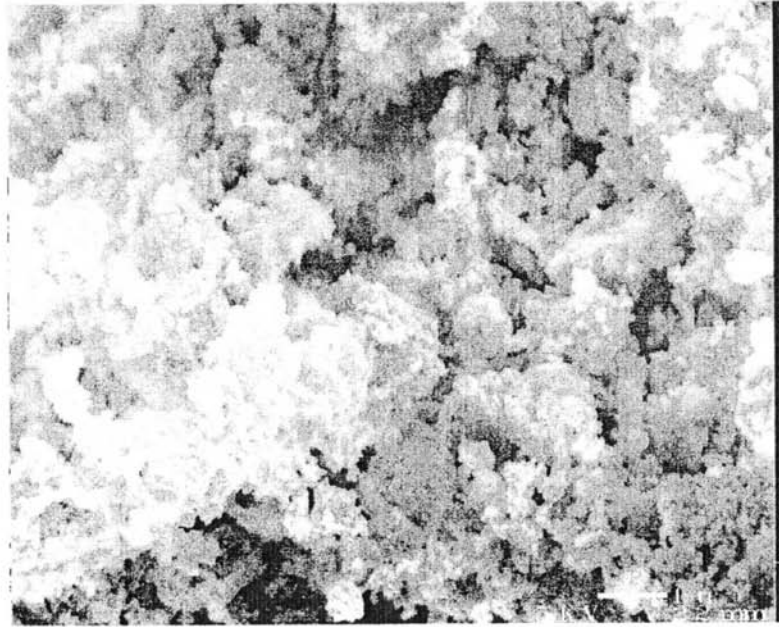


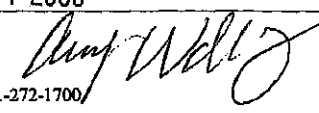
FIG. 6

【 図 8 】



FIG. 8

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US05/24239
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: C30B 7/10(2006.01) USPC: 117/68,71,73,77,200,206,952 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) U.S. : 117/68, 71, 73, 77, 200, 206, 952 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EAST		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X --- Y	US 6,656,615 B2 (DWILINSKI et al) 02 December 2003 (02.12.2003), column 5, line 30 to column 12, line 45.	1, 4-5, 8, 12, 17 and 18 ----- 2, 3, 6, 7, 13 and 16
Y --- A	US 2004/0124434 A1 (DEVEYLYN et al) 01 July 2004 (01.07.2004), paragraphs [0025]-[0058].	2, 3, 6, 7, 13 and 16 ----- 9-11, 14, 15, 19-26
A	US 5,942,148 A (PRESTON) 24 August 1999 (24.08.1999), column 4, lines 15-35.	1
<input 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 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 26 September 2006 (26.09.2006)		Date of mailing of the international search report 19 OCT 2006
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCY, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1430 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (571) 273-3201		Authorized officer Yogendra Gupta  Telephone No. 571-272-1700

フロントページの続き

(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, 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 藤戸 健史

日本国茨城県牛久市南 2 - 3 0 A - 2 0 6

(72)発明者 橋本 忠朗

米国 カリフォルニア州 9 3 1 1 7、ゴレタ、バーチ ウォーク 7 6 2、D

(72)発明者 中村 修二

米国 カリフォルニア州 9 3 1 1 0、サンタ バーバラ、ピー オー ボックス 6 1 6 5 6

Fターム(参考) 4G077 AA02 BE15 EC02 ED01 EG25 EH06 HA02 HA06 HA12 KA01

KA03 KA05 KA11

5F041 AA40 CA40

5F173 AH22 AH49 AR82