

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5010597号
(P5010597)

(45) 発行日 平成24年8月29日 (2012.8.29)

(24) 登録日 平成24年6月8日 (2012.6.8)

(51) Int. Cl.		F I		
C 3 O B 29/38	(2006.01)	C 3 O B	29/38	D
C 3 O B 7/10	(2006.01)	C 3 O B	7/10	
H O 1 S 5/323	(2006.01)	H O 1 S	5/323	6 1 0
H O 1 L 33/32	(2010.01)	H O 1 L	33/00	1 8 6

請求項の数 14 (全 15 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)
 (65) 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)
 (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)
 審査請求日 平成20年6月13日 (2008.6.13)

(73) 特許権者 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, 5ティーエイチ フロ
 ア

(73) 特許権者 503360115
 独立行政法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町四丁目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 I I I 族窒化物結晶の成長方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

I I I 族窒化物結晶を成長する方法であって、
 (a) 種結晶と、原材料とを反応容器内に装填する工程であって、該原材料の一部または
全てが前に行った安熱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で
成長された I I I 族窒化物結晶の破片を再利用する工程で準備された原材料である工程で
あって、該再利用する工程が、該栄養素 (原材料) あるいは前記破片を 6 0 0 より高い
温度の還元雰囲気空气中で熱処理する工程を含むことを特徴とする工程と、

(b) 前記反応容器にアンモニアを装填する工程と、
 (c) 前記アンモニアが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。

【請求項 2】

前記原材料が I I I 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 I I I 族窒化物多結晶が I I I 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 I I I 族窒化物が G a N 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。

【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】

前記還元雰囲気の水素或はアンモニアを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 10】

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。

【請求項 11】

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 10 に記載の方法。

20

【請求項 12】

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 11 に記載の方法。

【請求項 13】

(1) 前記反応容器の内室をアンモニアで充填する工程と、
(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 14】

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

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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。)

40

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、その三元および四元合金 (AlGaN、InGaN、AlInGaN) 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。GaN 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】

50

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、GaN、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。

【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。

10

【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。

【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。GaN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 μ m未満の、通常は0.1~1 μ m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んでしまい、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。

20

【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、鉍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鉍化剤である。更に、底部の温度は上部よりも高温に保たれる。

30

【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。アンモニアも鉍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。

【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150psi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。

40

【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)、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

50

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) G 1.3. 10

【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. 20

【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 Wysmolek, M. Kaminska, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Res. 325 (1998). 30

【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】 40

【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)少なくとも10 μ 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 50

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。

10

【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 μ 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。

20

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 μ m以上の粒径を持つことが好適である。

30

【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 μ mより大きな粒径をもつ多結晶を容易に作ることができるので、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 μ 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 μ 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 μ 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が好適である。

40

【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

50

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。

【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。

10

【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。ここでは、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。

【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。

20

【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。

【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。

30

【0028】

これらの実施例を以下により詳しく記述する。

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。

40

【0030】

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つの鉱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1

50

8 内で起こるようになっていいる。

【 0 0 3 2 】

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 2 4 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 2 4 の輸送が制限される。具体的には、本発明は原材料 2 4 の未溶解粒子が輸送され、種結晶 2 6 , 2 8 上に堆積されることを防ぐ。

【 0 0 3 3 】

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プールを成長するのに十分な大きさを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

10

【 0 0 3 4 】

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。

【 0 0 3 5 】

小さな耐圧釜中で用いられる内室の例が P u r d y ら [非特許文献 1 0] に示されている。内室は石英できていて、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。

20

【 0 0 3 6 】

内室の他の例は O h s h i m a ら [非特許文献 1 1] に記述されているが、そこでは P t ライナー付きの室で水熱法成長によって高純度の Z n O プールが成長される。P u r d y らと同様に、圧力のバランスは P t 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。

【 0 0 3 7 】

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すことがある。

30

【 0 0 3 8 】

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。

【 0 0 3 9 】

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。

40

【 0 0 4 0 】

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。

【 0 0 4 1 】

図 3 A と 3 B は耐圧釜 1 8 の内部に配置される内室 3 8 の第 1 の実施例を示す概略断面

50

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 500 psi 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 3 A では、アンモニア注入口 44 は閉まっているが、図 3 B 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、鉱化剤と、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 と必要な鉱化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。鉱化剤を内室 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（ ~ 150 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 3 B 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 3 A 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 ~ 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。

【 0042 】

図 4 A および 4 B 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 4 A はアンモニア注入口 44 が閉じられている場合を示し、図 4 B はアンモニア注入口 44 が開いている場合を示す。図 3 A と 3 B 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（ ~ 150 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 3 A および 3 B 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、鉱化剤と、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 3 A と 3 B 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。

【 0043 】

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 3 A および 3 B 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、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 5 2 を閉じて、耐圧釜 1 8 は高圧ガスケット 5 0 によって密閉される。耐圧釜蓋 5 2 と内室 3 8 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 4 A と 4 B 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 4 4 と耐圧釜排気口 5 6 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 3 8、および内室 3 8 と耐圧釜 1 8 の間の空間はそれぞれアンモニア注入口 4 4 と耐圧釜排気口 5 6 を通して排気される。内室 3 8 と耐圧釜 1 8 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 4 4 を通して導入する。

【 0 0 4 4 】

この構造の 1 つの利点は内室 3 8 と耐圧釜 1 8 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 1 8 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 4 4 と耐圧釜排気口 5 6 に接続された高圧バルブ（図示なし）が閉められ、耐圧釜 1 8 が加熱される。内室 3 8 の中のアンモニアが加圧されると、内室 3 8 と耐圧釜蓋 5 2 の間のフィッティングシールがアンモニアを内室 3 8 と耐圧釜 1 8 の間の空間へとリークし始め、内室 3 8 の内と外の圧力のバランスが保たれる。内室 3 8 内の種結晶上に結晶が成長する。

【 0 0 4 5 】

他の実施例では、図 4 A と 4 B のように内室 3 8 を用いるが、蓋 4 0 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 3 8 と蓋 4 0 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 1 5 7 であるので、金属シールは耐圧釜 1 8 が加熱されるとリークし始める。図 3 A と 3 B の実施例と同様に原材料を装填した後、蓋 4 0 を閉めて In 半田付けで密閉する。その後、内室 3 8 をアンモニアで充填させ、耐圧釜 1 8 の内部に設置する。耐圧釜 1 8 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 3 8 の内と外との圧力のバランスをとる。内室 3 8 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 1 g 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 5 0 0 m l であり、アンモニアの量は約 1 9 g 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 1 0 % である。触媒剤として、0.5 mol % の NaNH_2 と 0.5 mol % の NaI をアンモニアに添加した。上部は約 5 4 0 に保った。工程の時間は 6 0 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 1 0 μm 以上のサイズの塊を選んだ。1 3 0 g の多結晶 GaN を Ni-Cr 合金（Ni 含有量 8 0 %）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 5 0 0 m l であり、アンモニアの量は約 8 0 g 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。触媒剤として、1 mol % の NaNH_2 と 0.05 mol % の NaI をアンモニアに添加した。上部は約 5 3 0 に、底部は約 5 5 0 に保った。工程の時間は 1 9 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、1 2 0 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 1 0 0 0 の温度での 4 時間の熱処理である。1 3 0

10

20

30

40

50

g 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 500 ml であり、アンモニアの量は約 80 g 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。鉍化剤として、1 mol % の NaNH_2 と 0.05 mol % 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 $10 \mu\text{m}$ 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. 4 S1, (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. 1348 - 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.

10

20

30

40

50

[9] R . D w i l i n s k i , R . D o r a d z i n s k i , J . G a r c z y n s k i , L . S i e r z p u t o w s k i , Y . K a n b a r a , U . S . P a t e n t 6 , 6 5 6 , 6 1 5

[1 0] Q . S . C h e n 5 , J . C r y s t . G r o w t h , 2 5 8 (2 0 0 3) 1 8 1 .

[1 1] A . P . P u r d y 5 , C r y s t . G r o w t h D e s i g n , 2 (2 0 0 2) 1 4 1 .

[1 2] E . O h s h i m a r a , J . C r y s t . G r o w t h , 2 6 0 (2 0 0 4) 1 6 6 .

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。

【 0 0 4 8 】

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。

【 0 0 4 9 】

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。

【 0 0 5 0 】

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。

【 0 0 5 1 】

実施例では NaNH_2 が NaI と共に触媒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。

【 0 0 5 2 】

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。

【 0 0 5 3 】

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。

【 0 0 5 4 】

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。

【 0 0 5 5 】

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る上記の記述は例示と説明を目的として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 】

10

20

30

40

50

【 0 0 5 6 】

【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。

【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 3 A および図 3 B 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 4 B 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。

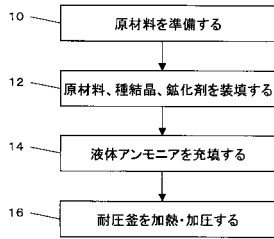
10

【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。

【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 】

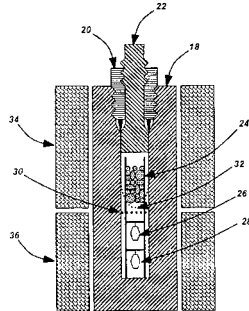


FIG. 2

【 図 3 】

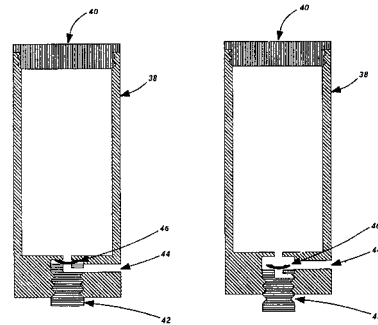


FIG. 3A

FIG. 3B

【 図 4 】

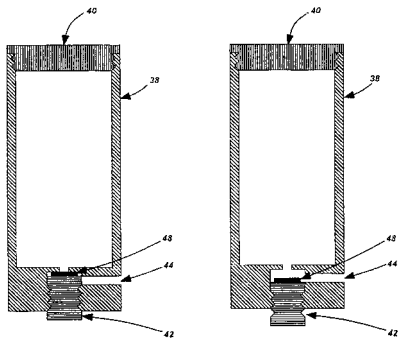


FIG. 4A

FIG. 4B

【 図 5 】

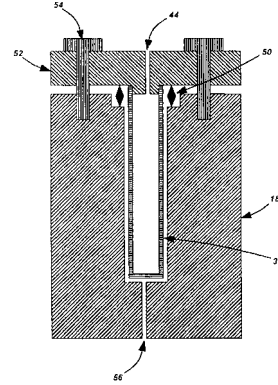


FIG. 5

【 図 7 】



FIG. 7

【 図 9 】

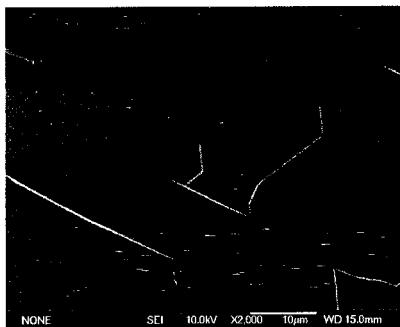


FIG. 9

【 図 6 】

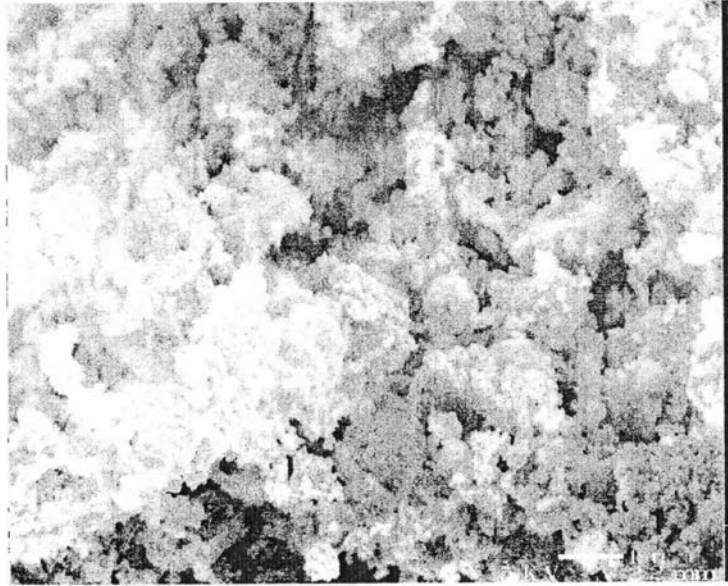


FIG. 6

【 図 8 】

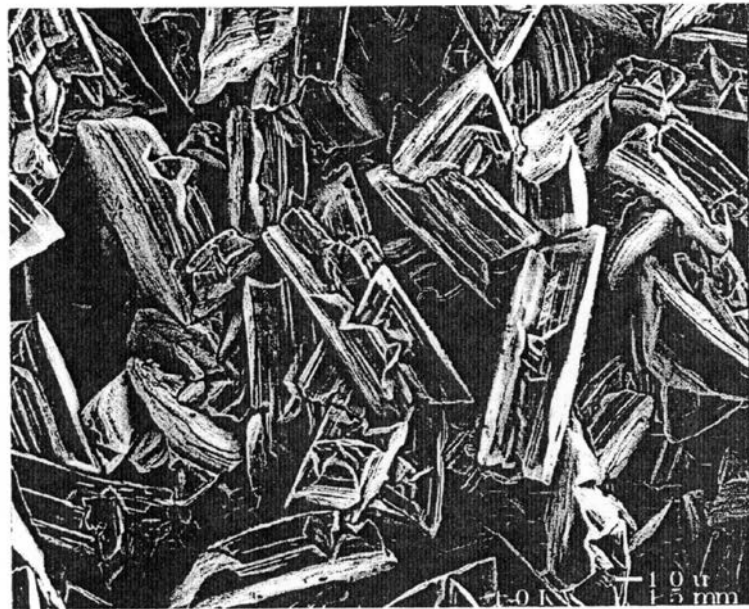


FIG. 8

フロントページの続き

(72)発明者 藤戸 健史

日本国茨城県牛久市南2 - 30 A - 206

(72)発明者 橋本 忠朗

米国 カリフォルニア州 93117、ゴレタ、バーチ ウォーク 762、D

(72)発明者 中村 修二

米国 カリフォルニア州 93110、サンタ バーバラ、ピー オー ボックス 61656

審査官 菊地 則義

(56)参考文献 特開2003 - 040699 (JP, A)

特表2004 - 533391 (JP, A)

国際公開第2004 / 061923 (WO, A1)

特開2005 - 008444 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00-35/00