

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5883552号  
(P5883552)

(45) 発行日 平成28年3月15日(2016.3.15)

(24) 登録日 平成28年2月12日(2016.2.12)

(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

請求項の数 14 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-534647 (P2009-534647)	(73) 特許権者	506115514
(86) (22) 出願日	平成19年10月25日(2007.10.25)		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
(65) 公表番号	特表2010-507562 (P2010-507562A)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94 607 オークランド フランクリン ス トリート 1111 トゥエルフス フロ ア
(43) 公表日	平成22年3月11日(2010.3.11)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/022607	(73) 特許権者	503360115
(87) 国際公開番号	W02008/051589		国立研究開発法人科学技術振興機構
(87) 国際公開日	平成20年5月2日(2008.5.2)		埼玉県川口市本町四丁目1番8号
審査請求日	平成22年9月6日(2010.9.6)	(74) 代理人	100089635
審査番号	不服2014-20525 (P2014-20525/J1)		弁理士 清水 守
審査請求日	平成26年10月10日(2014.10.10)		
(31) 優先権主張番号	60/854,567		
(32) 優先日	平成18年10月25日(2006.10.25)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 III族窒化物結晶を安熱法成長させる方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) III族含有の原材料、III族窒化物種結晶、および触媒剤を反応容器内に装填するステップと、

(b) 前記反応容器にアンモニアをチャージするステップと、

(c) アンモニアがN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>に分解するのを避けるために前記反応容器にアンモニアをチャージした後に更なる窒素(N<sub>2</sub>)の圧力を添加するステップと、

(d) 前記アンモニアを超臨界状態にするために前記反応容器の温度を上昇させるステップと、

(e) 前記超臨界アンモニアの対流が前記原材料を移送し、前記移送された原材料を前記種結晶上に析出させることを特徴とする前記III族窒化物結晶を安熱法成長させるステップと

を備えることを特徴とするIII族窒化物結晶を安熱法成長させる方法。

【請求項2】

前記添加するステップ(c)における前記更なる窒素(N<sub>2</sub>)の圧力は100気圧より大きい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族含有の原材料は金属Ga、多結晶GaN、非晶質GaN、またはそれらの混合物であり、前記III族窒化物種結晶はGaNであることを特徴とする請求項2に記載の方法。

10

20

## 【請求項 4】

前記反応容器は、対流を制限する装置によって分解領域と結晶化領域に分割されていて、前記 I I I 族含有の原材料は分解領域に、前記 I I I 族窒化物種結晶は前記結晶化領域に置かれ、前記結晶化領域の温度は 550 以上に保持されることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記鉍化剤は、 $\text{LiNH}_2$ 、 $\text{NaNH}_2$ 、および  $\text{KNH}_2$  から選択された少なくとも一つの物質を含有し、前記分解領域の温度は前記結晶化領域の温度よりも低く保持されることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記反応容器の内表面はバナジウム含有の内装材料で保護されていることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記鉍化剤は、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Br}$ 、および  $\text{NH}_4\text{I}$  から選択された少なくとも一つの物質を含有し、前記分解領域の温度は前記結晶化領域の温度よりも高温に保持されることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記反応容器の内表面は、白金またはパラジウム含有の内装材料で保護されていることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記 I I I 族含有の原材料は金属 Ga を含有し、前記方法は前記金属 Ga を Ga と N とを含む物質に変換するステップを更に含むことを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記変換するステップは、結晶成長のために前記反応容器の温度を上昇させる前に、前記反応容器の温度を 1 時間より長く 300 より低い温度に保持するステップを更に備えることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記鉍化剤は  $\text{LiNH}_2$ 、 $\text{NaNH}_2$ 、および  $\text{KNH}_2$  から選択された少なくとも一つの物質を含有し、前記分解領域の温度は、前記結晶化領域の温度よりも低く保持されることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記反応容器の内表面はバナジウム含有の内装材料で保護さ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】

前記鉍化剤は  $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Br}$ 、および  $\text{NH}_4\text{I}$  から選択された少なくとも一つの物質を含有し、前記分解領域の温度は、前記結晶化領域の温度よりも高く保持されることを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

## 【請求項 14】

前記反応容器の内表面は、白金またはパラジウム含有の内装材料で保護されていることを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

## 関連出願との相互参照関係

本出願は米国特許法第 119 条 (e) に基づいて、本発明の譲受人に譲渡された以下の同時係属の米国特許出願の優先権を主張するものである。

## 【0002】

橋本忠朗 (Tadao Hashimoto) による、米国特許仮出願第 60/854,567 号、2006 年 10 月 25 日出願、発明の名称「超臨界アンモニアと窒素の混合物中での I I I 族窒化物結晶の成長方法と I I I 族窒化物結晶 (METHOD FOR

10

20

30

40

50

GROWING GROUP III-NITRIDE CRYSTALS IN MIXTURE OF SUPERCRITICAL AMMONIA AND NITROGEN AND GROUP III-NITRIDE CRYSTALS)」、代理人整理番号30794.253-US-P1(2007-774-1)

この出願は参照として本明細書中に組み込まれているものとする。

【0003】

本出願は、本発明の譲受人に譲渡された以下の同時係属の特許出願と関係するものである。

【0004】

藤戸健史(Kenji Fujito)、橋本忠朗、およびシュウジ・ナカムラ(Shuji Nakamura)による、PCT国際特許出願第US2005/024239号、2005年7月8日出願、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(METHOD FOR GROWING GROUP III-NITRIDE CRYSTALS IN SUPERCRITICAL AMMONIA USING AN AUTOCLAVE)」、代理人整理番号30794.129-WO-01(2005-339-1)

10

橋本忠朗、斉藤真(Makoto Saito)およびシュウジ・ナカムラによる、米国実用特許出願第11/784,339号、2007年4月6日出願、発明の名称「超臨界アンモニア中での大表面積窒化ガリウム結晶の成長方法および大表面積窒化ガリウム結晶(METHOD FOR GROWING LARGE SURFACE AREA GALLIUM NITRIDE CRYSTALS IN SUPERCRITICAL AMMONIA AND LARGE SURFACE AREA GALLIUM NITRIDE CRYSTALS)」、代理人整理番号30794.179-US-U1(2006-204)

20

この出願は米国特許法第119条(e)に基づいて、下記米国特許出願の優先権を主張するものである。

【0005】

橋本忠朗、斉藤真およびシュウジ・ナカムラによる、米国特許仮出願第60/790,310号、2006年4月7日出願、発明の名称「超臨界アンモニア中での大表面積窒化ガリウム結晶の成長方法と大表面積窒化ガリウム結晶(A METHOD FOR GROWING LARGE SURFACE AREA GALLIUM NITRIDE CRYSTALS IN SUPERCRITICAL AMMONIA AND LARGE SURFACE AREA GALLIUM NITRIDE CRYSTALS)」、代理人整理番号30794.179-US-P1(2006-204)。

30

【0006】

橋本忠朗、佐藤均(Hitoshi Sato)およびシュウジ・ナカムラによる、米国実用特許出願第11/765,629号、2007年6月20日出願、発明の名称「安熱成長法を用いて成長したN面GaN基板を用いた光電子デバイスおよび電子デバイス(OPTO-ELECTRONIC AND ELECTRONIC DEVICES USING N-FACE GaN SUBSTRATE PREPARED WITH AMMONOTHERMAL GROWTH)」、代理人整理番号30794.184-US-U1(2006-266)

40

この出願は米国特許法第119条(e)に基づいて、下記米国特許出願の優先権を主張するものである。

【0007】

橋本忠朗、佐藤均およびシュウジ・ナカムラによる、米国特許仮出願第60/815,507号、2006年6月21日出願、発明の名称「安熱成長法を用いて成長したN面GaN基板を用いた光電子デバイスおよび電子デバイス(OPTO-ELECTRONIC AND ELECTRONIC DEVICES USING N-FACE GaN SUBSTRATE PREPARED WITH AMMONOTHERMAL G

50

ROWTH)」、代理人整理番号30794.184-US-P1(2006-266)および、橋本忠朗、およびシュウジ・ナカムラによる、米国特許仮出願第60/973,662号、2007年9月19日出願、発明の名称「窒化ガリウムのバルク結晶とその成長方法(GALLIUM NITRIDE BULK CRYSTALS AND THEIR GROWTH METHOD)」、代理人整理番号30794.244-US-P1(2007-809-1)

これらの出願は参照として本明細書中に組み込まれているものとする。

#### 【背景技術】

#### 【0008】

##### 1. 本発明の技術分野

本発明は、超臨界アンモニアと窒素との混合ガス中でIII族窒化物結晶を成長する方法と、その方法を用いて成長したIII族窒化物結晶に関する。

##### 2. 関連技術の説明

(注：この出願は、本明細書を通して括弧で囲まれる一つ以上の参照番号、例えば[x]で示された、多くの異なる刊行物を参照する。参照番号順に並べたこれらの異なる刊行物のリストは以下の「参考文献」と記したセクションに見出すことができる。これらの刊行物はそれぞれ参照として本明細書中に組み込まれているものとする。)

窒化ガリウム(GaN)と、アルミニウムおよびインジウムを含むその三元および四元合金(AlGaN, InGaN, AlInGaN)は、発光ダイオード(LED)、レーザー・ダイオード(LD)、マイクロ波電力トランジスタ、及びソーラーブラインド光検出器のような広範囲の発光デバイス及び電子デバイスに用いられている。これらのデバイスの中にはすでに市販されているものもあり、携帯電話、指示器、ディスプレイなどに広く用いられている。

#### 【0009】

しかしながら、今のところGaNウェーハがまだ入手できないため、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により得られる薄膜は欠陥が多く、割れ目が入ることさえあり、一般照明用の高輝度LEDやDVD記録用の青色LDのような先端の光デバイス及び電子デバイスの実現の妨げになる。

#### 【0010】

III族窒化物のヘテロエピタキシャル成長に関するすべての問題は、バルクIII族窒化物結晶塊から切り出されるIII族窒化物単結晶ウェーハを用いることによって究極的に解決できる。しかしながら、III族窒化物は、融点が高く高温での窒素蒸気圧が高いので、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。

#### 【0011】

現在までに、バルクIII族窒化物結晶を得るために、高圧高温合成[非特許文献1, 2]およびナトリウム・フラックス[非特許文献3, 4]のような熔融Gaを用いるいくつかの成長方法が用いられてきた。しかしながら、熔融Gaは窒素の溶解度が低く窒素の拡散係数が低いため、熔融Ga内に成長する結晶形状は薄片になる。

#### 【0012】

一方、超臨界アンモニア中でのIII族窒化物結晶の成長は、いくつかのグループによって提案され研究されてきた[特許文献1および非特許文献5~9]。安熱法成長と呼ばれるこの新しい技術は、流体媒質として用いられる超臨界アンモニアのIII族窒化物多結晶またはIII族金属のような原材料に対する溶解度が高く、かつ、溶解した前駆体の輸送速度が速いため、バルクの大きいIII族窒化物結晶を成長できる可能性がある。

#### 【0013】

しかしながら、現状技術の安熱法はIII族窒化物結晶の成長速度によって制限されているため、この方法の工業的な大量生産への応用の妨げとなっている。本発明は、安熱法の反応におけるNH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、およびH<sub>2</sub>の平衡モル分率の理論的な計算によって導かれた

10

20

30

40

50

新発見を開示するものである。この計算からの新発見により現行の安熱法の弱点が明らかになる。この新発見に基づいて、安熱法の成長速度の問題を解決する新しい方法を開示する。

【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.

10

【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.

20

【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. 3 25 (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】T. Hashimoto, K. Fujito, M. Saito, J. S. Speck, and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005), L1570.

30

【非特許文献10】Derived from equation 29, page 716 of Hougen Watson, "Chemical Process Principles", John Wiley, New York, (1945).

【非特許文献11】FIG. 156, page 712 of Hougen Watson, "Chemical Process Principles", John Wiley, New York, (1945).

【非特許文献12】FIG. 156a, page 718 of Hougen Watson, "Chemical Process Principles", John Wiley, New York, (1945).

40

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

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、通常の安熱法成長工程において、理論的に計算されたNH<sub>3</sub>の平衡モル分率を開示する。計算によれば、溶質を分解して輸送する超臨界NH<sub>3</sub>のモル分率は、もともとチャージされたNH<sub>3</sub>の量の20%未満であった。これは、高温ではNH<sub>3</sub>がN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>に自然分解することが原因である。この分解によって、結晶成長に利用可能な流体は成長工

50

程中で非常に制限されるようになり、その結果、III族窒化物の成長速度が遅くなる。

【0015】

本発明は、安熱法成長におけるNH<sub>3</sub>の分解を回避するための有効な成長条件と手順を開示する。本発明の主たる点は、NH<sub>3</sub>をチャージした後の反応装置の空いた体積を高圧力のN<sub>2</sub>ガスで充填することである。この手順により、結晶成長工程中のNH<sub>3</sub>の分解を防ぐ成長条件が作り出され、これによって種結晶上のIII族窒化物結晶の高速成長が実現される。

【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形態】

10

【0017】

以下の好ましい実施形態の説明においては、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有の実施形態を例示するために示す。本発明の範囲を逸脱することなしに、他の実施形態を用いてもよく、構造上の変化を施してもよいことは明らかである。

概要

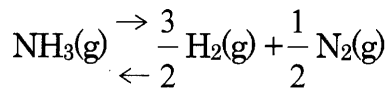
本発明は、III族窒化物単結晶塊、特にGaN、AlNおよびInNのような、III族元素B、Al、Ga、およびInの少なくとも一つを含むIII族窒化物単結晶を成長するための方法を提供する。III族窒化物バルク結晶は、III族窒化物またはIII族金属である原材料または栄養剤と、III族窒化物の単結晶である種結晶とを用いて、超臨界NH<sub>3</sub>中で成長される。超臨界NH<sub>3</sub>により原材料の溶解度を高く、分解された前駆体の輸送速度を速くすることができる。高品質III族窒化物結晶を成長するために、結晶化領域の温度は550以上に保持される。高圧のN<sub>2</sub>を添加することにより、成長温度でのNH<sub>3</sub>の自然分解を防ぐことが出来る。

20

理論的な計算と本発明の技術的な説明

NH<sub>3</sub>が次の反応でN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>とに分解することはよく知られている。

【化1】



30

【0018】

III族窒化物結晶の安熱法成長は高圧高温のNH<sub>3</sub>中で行われるため、この工程におけるNH<sub>3</sub>分解の程度を推定することは大変重要である。平衡定数K、逸散度比K、NH<sub>3</sub>の平衡モル数n<sub>NH3</sub>、N<sub>2</sub>の平衡モル数n<sub>N2</sub>、およびのH<sub>2</sub>平衡モル数n<sub>H2</sub>の関係は次のように与えられる[非特許文献10]。

【数1】

$$\frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot n_{\text{H}_2}^{3/2}} \cdot K_v \cdot \left[ \frac{\pi}{n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}} \right]^{1 - (1/2 + 3/2)} = K$$

40

【0019】

NH<sub>3</sub>の平衡モル数をxと設定すると、その反応式からたちどころに次の関係が導出される。

【数2】

$$n_{\text{NH}_3} = x$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cdot x$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \cdot x$$

50

## 【 0 0 2 0 】

これらの関係を用いて、 $K$ 、 $K_v$ 、および  $x$  の間の関係を得ることが出来る。

## 【 数 3 】

$$x = 1 - \sqrt{1 - \frac{300K}{300K + 0.77K_v}}$$

## 【 0 0 2 1 】

様々な温度での平衡定数  $K$  は、文献 [ 非特許文献 1 1 ] から入手できる。それらは 7 0 0 K、7 5 0 K、8 0 0 K、8 5 0 K、9 0 0 K、9 5 0 K、および 1 , 0 0 0 K でそれぞれ 0 . 0 0 7 9、0 . 0 0 5 0、0 . 0 0 3 2、0 . 0 0 2 0、0 . 0 0 1 3、0 . 0 0 0 7 9、および 0 . 0 0 0 6 3 である。高温高压での  $K$  値は容易には入手できないが、既存のデータから妥当な外挿が出来る ([ 非特許文献 1 2 ] )。

10

## 【 0 0 2 2 】

図 1 は、様々な温度と圧力での外挿した  $K$  値を示すグラフである。これらのデータを用いて、様々な温度と圧力での平衡  $NH_3$  モル分率が図 2 のグラフに示すように計算された。

## 【 0 0 2 3 】

図 2 において、III 族窒化物結晶の安熱法成長の通常温度と圧力の条件下では、チャージされた  $NH_3$  の大部分は  $N_2$  と  $H_2$  に分解される。 $NH_3$  のもとの量の 3 5 % 未満のみが結晶成長媒質として働く。 $NH_3$  をより多くチャージして圧力を上げると  $NH_3$  の分解を防ぐ助けとなることは反応式から明らかであるが、圧力を倍に ( すなわち 1 0 0 0 気圧から 2 0 0 0 気圧に ) しても、5 5 0 より高い温度では  $NH_3$  のモル分率は少ししか増加しない。III 族窒化物結晶は融点が高いので、結晶成長は他の半導体材料や酸化物の結晶と比べ比較的高い温度を必要とする。例えば、市場で用いることが出来る品質の GaN は 5 5 0 より高い温度でのみ成長可能となる。それ故に、市販できる程度に実際的な成長速度で高品質 III 族窒化物結晶を成長するためには、5 5 0 より高い温度での  $NH_3$  の分解を防ぐことが重要である。

20

## 【 0 0 2 4 】

反応装置内に更なる  $N_2$  の圧力を添加することは、 $NH_3$  の分解工程を防ぐ効果がある。 $NH_3$  のモル分率が 0 . 2 のとき  $N_2$  のモル分率は約 0 . 4、 $H_2$  のモル分率は約 1 . 2 であり、その結果、 $N_2$  の分圧は約 4 4 0 気圧となる。それ故に、同程度の  $N_2$  の圧力 ( 例えば、約 1 0 0 気圧 ) を加えると、 $NH_3$  の分解を防ぐ助けになる。

30

## 実施例

図 3、4、5 及び 6 を参照して多くの実施例を記載および例示する。

## 【 0 0 2 5 】

図 3 は、金属形態の III 族元素を含有しない原材料を用いた III 族窒化物結晶の安熱法成長の一例を示すフローチャートである。ここで、ブロック 3 0 0 は、III 族含有の原材料、III 族窒化物の種結晶、および触媒剤を反応容器または高压釜へ装填するステップを示す。ブロック 3 0 2 は、アンモニアで反応容器を充満させるステップを表す。ブロック 3 0 4 は、窒素で反応容器を充満させるステップを表す。ブロック 3 0 6 は、反応容器を加熱するステップを表す。ブロック 3 0 8 は、反応容器の結晶化領域を 5 5 0 以上に保持し、反応容器の分解領域を結晶化領域温度とは異なる温度に保持するステップを表す。ブロック 3 1 0 は、アンモニアを解放し、容器を冷却するステップを表す。ブロック 3 1 2 は、成長した結晶を反応容器から取り出すステップを表す。

40

## 【 0 0 2 6 】

図 4 は、金属形態の III 族元素含有の原材料を用いた III 族窒化物結晶の安熱法成長の一例を示すフローチャートである。ブロック 4 0 0 は、III 族含有の原材料、III 族窒化物種結晶、および触媒剤を反応容器に装填するステップを表す。ブロック 4 0 2 は、アンモニアで反応容器を充満させるステップを表す。ブロック 4 0 4 は、窒素で反応

50

容器を充満させるステップを表す。ブロック406は、反応容器を加熱して、反応容器の温度を300に1時間よりも長く保持するステップを表す。ブロック408は、反応容器の結晶化領域を550以上に保持し、反応容器の分解領域を結晶化領域温度とは異なる温度に保持するステップを表す。ブロック410は、アンモニアを解放して、容器を冷却するステップを表す。ブロック412は、成長した結晶を反応容器から取り出すステップを表す。

#### 【0027】

図5は、塩基性の鋳化剤の安熱法成長装置の例であり、反応容器500、蓋502、ガスケット504、対流制限装置506、分解領域用の上部ヒータ508、結晶化領域用の下部ヒータ510、III族含有の原材料512、およびIII族窒化物種結晶514を含んでいる。

10

#### 【0028】

図6は、酸性の鋳化剤の安熱法成長装置の例であり、反応容器600、蓋602、ガスケット604、対流制限装置606、結晶化領域用の上部ヒータ608、分解領域用の下部ヒータ610、III族含有の原材料612、およびIII族窒化物種結晶614を含んでいる。

#### 実施例1

本発明の実施例1は、塩基性の鋳化剤（すなわち、 $\text{LiNH}_2$ 、 $\text{NaNH}_2$ 、または $\text{KNH}_2$ ）と多結晶GaN原材料を用いて単結晶のGaNバルク結晶を成長する方法を記述する。この例は図3および図5に基づいており、図3はこの例で用いられる安熱法成長工程のフローチャート、図5はこの例で用いられる安熱法成長装置を表す。反応容器500の結晶化領域は550以上に保持され、反応容器500の圧力は通常は1000気圧より高いため、反応容器500は、René41、InconelX-750およびInconel718のような析出硬化されたNi-Crベースの超合金を用いて構築されなければならない。塩基性のアンモニアがこれらの超合金材料に腐食問題を引き起こすことはないが、成長される結晶内の不純物を低減するためにバナジウムまたはHaynes230で出来た内装管を用いることが出来る。

20

#### 【0029】

第1のステップ(300)は、GaN単結晶の種514を反応容器500の結晶化領域の中に設置することである。GaNは、塩基性のアンモニア溶液中では溶解度退行を示すため、通常は、種結晶514はバツフルのような対流制限装置506の下にNi線またはNi-Cr線で吊り下げられる。種結晶514と一つ以上のバツフル506を装填した後、反応容器500に多結晶GaN顆粒512が装填される。多結晶GaN顆粒512は、 $\text{NH}_3$ に露出する原料の面積を増大させるために、通常はNiまたはNi-Crで編んだ網目状のバスケット内に保持される。次に、反応容器500を $\text{O}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ の濃度が1ppm未満のグローブ・ボックス内に移送する。グローブ・ボックス内で、水分に敏感なアルカリ・アミド（すなわち、 $\text{LiNH}_2$ 、 $\text{NaNH}_2$ 、または $\text{KNH}_2$ ）鋳化剤が装填される。

30

#### 【0030】

第2ステップ(302)は、反応容器500を $\text{NH}_3$ で充満させることである。反応容器500を密閉し、液体 $\text{N}_2$ に浸して冷却する。そこで、高圧弁を備える $\text{NH}_3$ 導入口（この導入口および弁は図5には示されていない）を通して気体 $\text{NH}_3$ が導入される。通常、充積率は約50%以上である。

40

#### 【0031】

反応容器500内で $\text{NH}_3$ が凝縮された後、同じ導入口から $\text{N}_2$ を導入する(304)。結晶成長工程中の $\text{NH}_3$ の分解を回避するために、 $\text{N}_2$ の圧力は、100気圧より高くすべきである。

#### 【0032】

高圧弁を閉じた後、反応容器500を加熱する(306)。

#### 【0033】

50



結晶化領域（すなわち下部ヒータ510）の温度を550以上に保持し、分解領域（すなわち上部ヒータ508）の温度を下部ヒータ508よりも低い温度に保持する（308）。

【0034】

指定された成長時間の後、高圧弁を開けて $\text{NH}_3$ および $\text{N}_2$ を解放し、反応容器500を冷却する（310）。必要な場合には、蓋502を留めているねじが動かなくなるのを避けるために、ねじを高温で緩めることが出来る。

【0035】

反応容器500が冷却されると、成長した結晶は取り除かれる（312）。

実施例2

本発明の例2は、塩基性の鋳化剤（すなわち、 $\text{LiNH}_2$ 、 $\text{NaNH}_2$ 、または $\text{KNH}_2$ ）と金属Ga原料を用いて単結晶のGaNバルク結晶を成長する方法を記述する。この例は、図4および図5に基づいており、図4はこの例で用いられる安熱法成長工程のフローチャート、図5はこの例で用いられる安熱法成長装置を表す。反応容器500の結晶化領域は550以上に保持され、反応容器500の圧力は通常は1000気圧より高いため、反応容器500は、Rene41、InconelX-750およびInconel718のような析出硬化されたNi-Crベースの超合金を用いて構築されなければならない。塩基性のアンモニアがこれらの超合金材料には腐食問題を引き起こすことはないが、成長される結晶内の不純物を減らすためにバナジウムまたはHaynes230で出来た内装管を用いることが出来る。

【0036】

第1のステップ（400）は、GaN単結晶の種514を反応容器500の結晶化領域の中に配置することである。GaNは、塩基性のアンモニア溶液中では溶解度退行を示すため、通常は、種結晶514はバッフルのような対流制限装置506の下にNi線またはNi-Cr線で吊り下げられる。種結晶514と一つ以上のバッフル506を装填した後、反応容器500に金属Gaが装填される。金属Gaは温度上昇中に溶けるため、金属Gaは、通常はNiまたはNi-Cr坩堝内に保持される。次に、反応容器500を $\text{O}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ の濃度が1ppm未満のグローブ・ボックス内に移送する。グローブ・ボックス内で、水分に敏感なアルカリ・アミド（すなわち $\text{LiNH}_2$ 、 $\text{NaNH}_2$ 、または $\text{KNH}_2$ ）鋳化剤が装填される。

【0037】

第2ステップ（402）は、反応容器500を $\text{NH}_3$ で充満させることである。反応容器500を密閉し、液体 $\text{N}_2$ に浸して冷却する。そこで、高圧弁を備える $\text{NH}_3$ 導入口（この導入口と弁とは図5には示されていない）を通して気体 $\text{NH}_3$ が導入される。通常、充積率は約50%以上である。

【0038】

反応容器500内で $\text{NH}_3$ が凝縮された後、同じ導入口から $\text{N}_2$ を導入する（404）。結晶成長工程中の $\text{NH}_3$ の分解を回避するために、 $\text{N}_2$ の圧力は100気圧より高くすべきである。

【0039】

高圧弁を閉じた後に反応容器500を加熱する（406）。まず、金属Gaを窒素含有化合物に変換するために、反応容器500を300未満の適当な温度に保持する。通常の保持時間は24時間である。

【0040】

次に、結晶化領域（すなわち下部ヒータ510）の温度を上昇して550以上に保持し、分解領域（すなわち上部ヒータ508）の温度を下部ヒータ508よりも低い温度に保持する（408）。

【0041】

指定された成長時間の後、高圧弁を開けて $\text{NH}_3$ と $\text{N}_2$ を解放し、反応容器500を冷却する（410）。必要な場合には、蓋502を留めているねじが動かなくなるのを避ける

10

20

30

40

50

ために、ねじを高温で緩めることが出来る。

【0042】

反応容器500が冷却されると、成長した結晶は取り除かれる(412)。

実施例3

本発明の例3は、酸性の鉍化剤(すなわち、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Br}$ 、または $\text{NH}_4\text{I}$ )と多結晶GaN原料を用いて単結晶のGaNバルク結晶を成長する方法を記述する。この例は、図3および図6に基づいており、図3はこの例で用いられる安熱法成長工程のフローチャート、図6はこの例で用いられる安熱法成長装置を表す。反応容器600の結晶化領域は550以上に保持され、反応容器600の圧力は通常は1000気圧より高いため、反応容器600はRené41、InconelX-750およびInconel718のような析出硬化されたNi-Crベースの超合金を用いて構築されなければならない。更に、酸性のアンモニアはこれらの超合金材料に深刻な腐食問題を引き起こすため、白金、パラジウム、または白金とパラジウムの合金で出来た内装管を用いなければならない。また、この内装管の層は成長される結晶内の不純物を減らすのに有効である。

10

【0043】

第1のステップ(300)は、多結晶GaN顆粒612を装填することである。通常、多結晶GaN顆粒612は白金バスケット内に保持される。次に、一つ以上のバッフル606を反応容器600に装填する。GaNは、酸性のアンモニア溶液中では正常の溶解度を持つので、通常種結晶614は白金線でバッフル606上に吊るされる。種結晶614を装填した後に、反応容器600を $\text{O}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ の濃度が1ppm未満のグローブ・ボックス内に移送する。グローブ・ボックス内で、水分に敏感なハライド化アンモニア(すなわち、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Br}$ 、または $\text{NH}_4\text{I}$ )鉍化剤が装填される。

20

【0044】

第2ステップ(302)は、反応容器600を $\text{NH}_3$ で充満させることである。反応容器600を密閉し、液体 $\text{N}_2$ に浸して冷却する。そこで、気体 $\text{NH}_3$ が高圧弁を備える $\text{NH}_3$ 導入口(この導入口と弁とは図6には示されていない)を通して導入される。通常、充積率は約50%以上である。

【0045】

反応容器600内で $\text{NH}_3$ が凝縮された後、同じ導入口から $\text{N}_2$ を導入する(304)。結晶成長工程中の $\text{NH}_3$ の分解を回避するために、 $\text{N}_2$ の圧力は100気圧より高くすべきである。

30

【0046】

高圧弁を閉じた後、反応容器600を加熱する(306)。

【0047】

次に、結晶化領域(すなわち上部ヒータ608)の温度を550以上に保持し、分解領域(すなわち下部ヒータ610)の温度を上部ヒータ608よりも高い温度に保持する(308)。

【0048】

指定された成長時間を維持した後、高圧弁を開けて $\text{NH}_3$ と $\text{N}_2$ を解放し、反応容器600を冷却する(310)。必要な場合には、蓋602を留めているねじが動かなくなるのを避けるために、ねじを高温で緩めることが出来る。

40

【0049】

反応容器600が冷却されると、成長した結晶は取り除かれる(312)。

実施例4

本発明の例4は、酸性の鉍化剤(すなわち、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Br}$ 、または $\text{NH}_4\text{I}$ )と金属Ga原料を用いて単結晶のGaNバルク結晶を成長する方法を記述する。この例は、図4および図6に基づいており、図4はこの例で用いられる安熱法成長工程のフローチャート、図6はこの例で用いられる安熱法成長装置を表す。反応容器600の結晶化領域は550以上に保持され、反応容器600の圧力は通常は1000気圧より

50

高いため、反応容器600はRenec41、InconelX-750およびInconel718のような析出硬化されたNi-Crベースの超合金を用いて構築されなければならない。更に、酸性のアンモニアはこれらの超合金材料に深刻な腐食問題を引き起こすため、白金、パラジウム、または白金とパラジウムとの合金で出来た内装管を用いなければならない。また、この内装管の層は成長される結晶内の不純物を減らすのに有効である。

#### 【0050】

第1のステップ(400)は、金属Gaを装填することである。通常、金属Ga顆粒は白金坩堝内に保持される。次に、一つ以上のパッフル606を反応容器600に装填する。GaNは、酸性のアンモニア溶液中では正常の溶解度を持つため、通常種結晶614は白金線でパッフル606上に吊るされる。種結晶614を装填した後に、反応容器600をO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oの濃度が1ppm未満のグローブ・ボックス内に移送する。グローブ・ボックス内で、水分に敏感なハライド化アンモニア(すなわち、NH<sub>4</sub>F、NH<sub>4</sub>Cl、NH<sub>4</sub>Br、またはNH<sub>4</sub>I) 触媒剤が装填される。

10

#### 【0051】

第2ステップ(402)は、反応容器600をNH<sub>3</sub>で充満させることである。反応容器600を密閉し、液体N<sub>2</sub>に浸して冷却する。そこで、高圧弁を備えたNH<sub>3</sub>導入口(この導入口と弁とは図6には示されていない)を通して気体NH<sub>3</sub>が導入される。通常、充積率は約50%以上である。

20

#### 【0052】

反応容器600内でNH<sub>3</sub>が凝縮された後、N<sub>2</sub>を同じ導入口から導入する(404)。結晶成長工程中のNH<sub>3</sub>の分解を回避するために、N<sub>2</sub>の圧力は100気圧より高くすべきである。

#### 【0053】

高圧弁を閉じた後に反応容器600を加熱する(406)。まず、金属Gaを窒素含有化合物に変換するために、反応容器600を300 未満の適度な温度に保持する。通常の保持時間は24時間である。

#### 【0054】

次に、結晶化領域(すなわち上部ヒータ608)の温度を上げ、550 以上に保持し、分解領域(すなわち下部ヒータ610)の温度を上部ヒータ608よりも高い温度に保持する(408)。

30

#### 【0055】

指定された成長時間の後、高圧弁を開けてNH<sub>3</sub>とN<sub>2</sub>を解放し、反応容器600を冷却する(410)。必要な場合には、蓋602を留めているねじが動かなくなるのを避けるために、ねじを高温で緩めることができる。

#### 【0056】

反応容器600が冷却されると、成長した結晶は取り除かれる(412)。

#### 利点と改良点

本発明の理論的な計算により、既存の方法では、結晶化温度を550 以上に保持するとNH<sub>3</sub>のほとんどが分解するということが解明された。この問題のために、550 より高い成長温度を必要とする高品質III族窒化物単結晶を安熱法を用いて成長すると、その成長速度は非常に遅くなる。本発明は、NH<sub>3</sub>をチャージした後に更なるN<sub>2</sub>圧力を加えることによってこの分解問題を解決する。この更なるN<sub>2</sub>圧力により、高温でのNH<sub>3</sub>の分解を防ぎ、その結果、結晶成長のためにより多量の活性流体媒質を確保することができる。それ故に、本発明は、市販するのに実際的な成長速度での高品質III族窒化物バルク結晶の成長方法を提供するものである。

40

#### 参考文献

以下の参考文献は、参照することによってここに取り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.

50

- [ 2 ] T . Inoue , Y . Seki , O . Oda , S . Kurai , Y . Yamada , and T . Taguchi , Phys . Stat . Sol . ( b ) , 2 2 3 ( 2 0 0 1 ) p . 1 5 .
- [ 3 ] M . Aoki , H . Yamane , M . Shimada , S . Sarayama , and F . J . DiSalvo , J . Cryst Growth 2 4 2 ( 2 0 0 2 ) p . 7 0 .
- [ 4 ] T . Iwahashi , F . Kawamura , M . Morishita , Y . Kai , M . Yoshimura , Y . Mori , and T . Sasaki , J . Cryst Growth 2 5 3 ( 2 0 0 3 ) p . 1 .
- [ 5 ] D . Peters , J . Cryst . Growth 1 0 4 ( 1 9 9 0 ) pp . 4 1 1 - 4 1 8 . 10
- [ 6 ] R . Dwilinski , R . Doradzinski , J . Garczynski , L . Sierzputowski , J . M . Baranowski , M . Kaminska , Diamond and Related Mat . 7 ( 1 9 9 8 ) pp . 1 3 4 8 - 1 3 5 0 .
- [ 7 ] R . Dwilinski , R . Doradzinski , J . Garczynski , L . Sierzputowski , M . Palczewska , Andrzej W ysmolek , M . Kaminska , MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor , Res . 3 2 5 ( 1 9 9 8 ) .
- [ 8 ] Douglas R . Ketchum , Joseph W . Kolis , J . Cryst . Growth 2 2 2 ( 2 0 0 1 ) , pp . 4 3 1 - 4 3 4 . 20
- [ 9 ] R . Dwilinski , R . Doradzinski , J . Garczynski , L . Sierzputowski , Y . Kanbara , U . S . Patent No . 6 , 6 5 6 , 6 1 5 .
- [ 10 ] T . Hashimoto , K . Fujito , M . Saito , J . S . Speck , and S . Nakamura , Jpn . J . Appl . Phys . 4 4 ( 2 0 0 5 ) , L 1 5 7 0 .
- [ 11 ] Derived from equation 29 , page 716 of Hougén Watson , “ Chemical Process Principles ” , John Wiley , New York , ( 1 9 4 5 ) . 30
- [ 12 ] FIG . 156 , page 712 of Hougén Watson , “ Chemical Process Principles ” , John Wiley , New York , ( 1 9 4 5 ) .
- [ 13 ] FIG . 156a , page 718 of Hougén Watson , “ Chemical Process Principles ” , John Wiley , New York , ( 1 9 4 5 ) .

### 結論

これで本発明の好ましい実施形態の説明を終える。以下に本発明を実行するためのいくつかの代替の実施形態を記述する。

#### 【 0 0 5 7 】

好ましい実施形態では例として GaN の成長を記したが、他の III 族窒化物結晶を本発明に用いてもよい。III 族窒化物材料は、III 族元素 B、Al、Ga、および In のうちの少なくとも一つを含んでもよい。

#### 【 0 0 5 8 】

好ましい実施形態では多結晶 GaN または金属 Ga 原料を用いることを記したが、非晶質 GaN、Ga アミド、Ga イミドのような他の形態の原材料を本発明に用いてもよい。

#### 【 0 0 5 9 】

好ましい実施形態では内室のない反応容器を記したが、液体 NH<sub>3</sub> の安全な操作を実現するために内室を用いてもよい。

#### 【 0 0 6 0 】

好ましい実施形態では特定の成長装置が用いられた。しかしながら、ここに記述した条件を満たす他の装置、構成または装置設計にもこれらの例と同じ利点がある。

【0061】

本発明は、同じ利点が得られる限り、反応容器または高圧釜のサイズに関する制限は何もない。

【0062】

好ましい実施形態ではNH<sub>3</sub>が高温で解放されるステップを説明しているが、NH<sub>3</sub>は、ねじが動かなくなる現象が起こらない限り、反応容器が冷却した後に開放することも出来る。

【0063】

本発明の好ましい実施形態に関する上記の記述は、例示と記載のために示された。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。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ではなく、添付の請求項によって制限されるものである。

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図1】様々な温度と圧力でのNH<sub>3</sub>に対する逸散度係数の外挿データ(凡例ボックスの中の数値はK単位の温度)である。

【図2】様々な温度と圧力での理論的に計算されたNH<sub>3</sub>の平衡モル分率である。

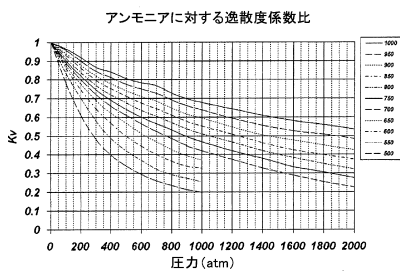
【図3】金属形態のIII族元素を含有しない原材料でIII族窒化物結晶の安熱法成長を行う1例を記述したフローチャートである。

【図4】金属形態のIII族元素含有の原材料でIII族窒化物結晶の安熱法成長を行う一例を記述したフローチャートである。

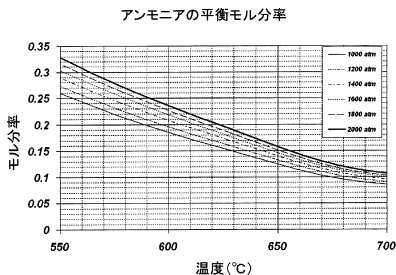
【図5】塩基性の鉍化剤の安熱法成長装置の例である。

【図6】酸性の鉍化剤の安熱法成長装置の例である。

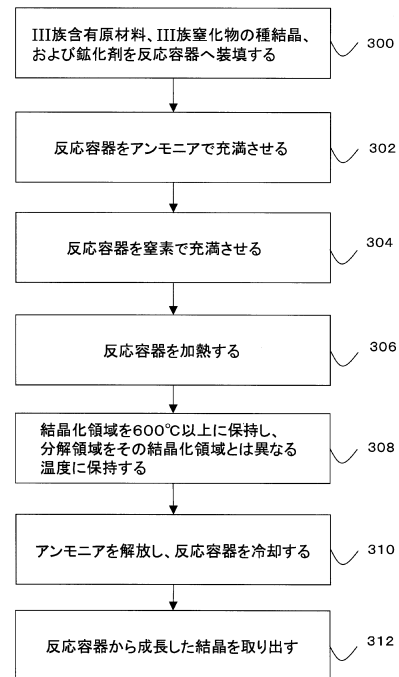
【図1】



【図2】



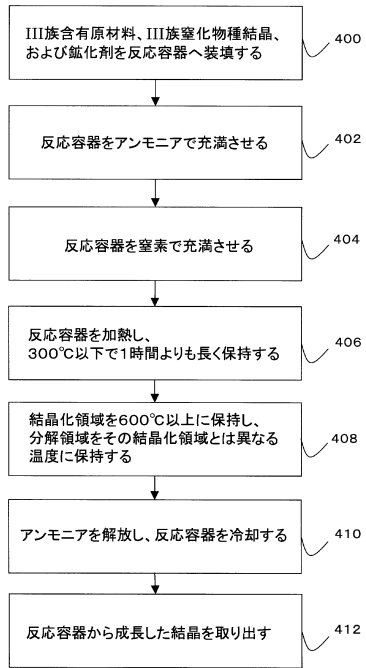
【図3】



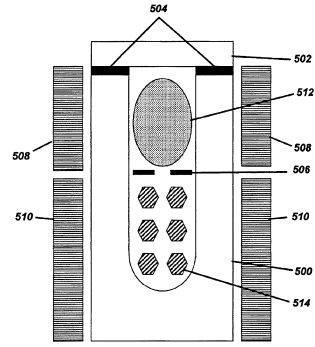
10

20

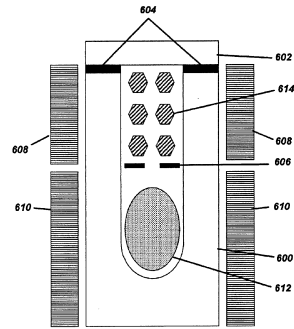
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 橋本 忠朗

米国、カリフォルニア州 93111、サンタ バーバラ、カレ リアル 5066、B

合議体

審判長 大橋 賢一

審判官 真々田 忠博

審判官 萩原 周治

(56)参考文献 特開2004-2152(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00-35/00