



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년05월28일
 (11) 등록번호 10-1266776
 (24) 등록일자 2013년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
CO1B 21/06 (2006.01) *C30B 29/38* (2006.01)
H01L 33/02 (2010.01) *H01S 5/323* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-7003994
 (22) 출원일자(국제) 2005년08월16일
 심사청구일자 2010년05월10일
 (85) 번역문제출일자 2007년02월20일
 (65) 공개번호 10-2007-0044025
 (43) 공개일자 2007년04월26일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2005/014957
 (87) 국제공개번호 WO 2006/019098
 국제공개일자 2006년02월23일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2004-00240344 2004년08월20일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP07247106 A*
 JP2000264608 A
 JP2004224674 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미쓰비시 가가꾸 가부시킴가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
 (72) 발명자
츠지 히데토
 일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
 1000반치가부시킴가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸
 기슈즈켄큐센타 나이
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 **금속 질화물 및 금속 질화물의 제조 방법**

(57) 요약

불순물이 적은 고품질의 금속 질화물, 특히 질화 갈륨을 효율적으로 제조하는 방법을 제공한다.

금속 질화물의 제조 방법은 비산화물 재질의 컨테이너를 이용하는 것을 특징으로 한다. 원료 금속이나 생성하는 금속 질화물과 접촉하는 컨테이너의 재질을 비산화물로 함으로써, 컨테이너와 원료 금속이나 생성하는 금속 질화물과의 반응이나 고착을 회피할 수 있고, 컨테이너의 재질에서 유래의 산소의 혼입을 막을 수 있어, 결정성의 높은 고품질인 금속 질화물이 얻어진다. 일정 이상의 질소원 가스의 공급량과 유속을 확보함으로써, 매우 높은 전하율로 원료 금속을 질화물에 전화할 수 있고, 미반응의 원료 금속의 잔존이 적으며 금속과 질소를 이룬 정비로 함유하는 금속 질화물이 높은 수율로 얻어질 수 있다. 얻어진 금속 질화물은 산소 혼입량도 적으며 금속과 질소를 이룬정비로 함유하여, 벌크 결정 성장용의 원료로서 매우 유용하다.

특허청구의 범위

청구항 1

주기율표 13족의 금속 원소를 포함한 금속 질화물로서, 주기율표 13 족의 금속 원소로서 갈륨을 포함하고, 색차계에 의한 색조가 "L" 이 60 이상, "a" 가 -10 이상 10 이하, 그리고 "b" 가 -20 이상 10 이하이고, 비표면적이 0.5 m²/g 이하인 것을 특징으로 하는 금속 질화물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 금속 질화물 중의 산소의 함유량이 0.07 중량 % 미만인 것을 특징으로 하는 금속 질화물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 원자가 제로 상태의 금속 원소의 함유량이 5 중량 % 미만인 것을 특징으로 하는 금속 질화물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 질소량이 47원자% 이상인 것을 특징으로 하는 금속 질화물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 1차 입자의 최대 길이는 주축선 방향으로 0.05 μ m 이상 1mm 이하인 것을 특징으로 하는 금속 질화물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 비표면적이 0.1 m²/g 이상 0.5 m²/g 이하인 것을 특징으로 하는 금속 질화물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 분말 X 선 회절의 피크의 반값 폭이 0.2° 이하인 것을 특징으로 하는 금속 질화물.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 금속 질화물을 성형하여 얻은 펠릿 또는 블록인 것을 특징으로 하는 금속 질화물 성형체.

청구항 9

원료 금속을 컨테이너에 넣는 것, 및 원료 금속과 질소원을 반응시켜 금속 질화물을 얻는 것을 포함하는 금속 질화물의 제조 방법으로서, 컨테이너의 내표면이 적어도 비산화물로 하며, 700℃ 이상 1200℃ 이하의 반응 온도에서, 질소원 가스를, 원료 금속의 체적에 대해서 초당 체적으로 1.5배 이상의 공급량으로 원료 금속 표면에 접촉하도록 공급하는 단계, 또는 원료 금속상의 가스 유속으로서 0.1cm/s 이상으로 공급하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 질화물의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 원료 금속이 질화물로 90% 이상 바뀌는 것을 특징으로 하는 금속질화물의 제조 방법.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서, 원료 금속은 갈륨인 것을 특징으로 하는 금속 질화물의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항의 금속 질화물을 준비하는 공정과, 상기 금속 질화물을 원료로서 사용하여 에피택시얼 성장시키는 성장 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 금속 질화물 벌크 결정의 제조 방법.

청구항 13

주기율표 13족의 금속 원소를 포함하고, 또한 산소의 함유량이 0.07 중량 % 미만이고, 비표면적이 0.5 m²/g 이하인 금속 질화물을 원료로서 사용하는 것을 특징으로 하는 금속 질화물 벌크 결정의 제조방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

제 13 항에 있어서, 그 금속 질화물의 분말 X 선 회절의 피크의 반값 폭이 0.2 ° 이하인 것을 특징으로 하는 금속 질화물 벌크 결정의 제조방법.

청구항 16

제 13 항에 있어서, 그 금속 질화물의, 원자가 전자가 채로 상태인 금속 원소의 함유량이 5 중량 % 미만인 것을 특징으로 하는 금속 질화물 벌크 결정의 제조방법.

청구항 17

제 13 항에 있어서, 금속 질화물 벌크 결정을 성장시키는 성장 공정을 포함하고, 상기 성장 공법에 있어서의 금속 질화물 벌크 결정의 성장 방법이 용액 성장법인 것을 특징으로 하는 금속 질화물 벌크 결정의 제조방법.

청구항 18

제 8 항의 금속 질화물 성형체를 준비하는 공정과, 상기 금속 질화물 성형체를 원료로서 사용하여 에피택시얼 성장시키는 성장 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 금속 질화물 벌크 결정의 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 질화물에 관한 것이다. 특히, 질화 갈륨으로 대표되는 주기율표 13족 금속 원소의 질화물, 및 금속 질화물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 질화 갈륨 (GaN) 은 발광 다이오드나 레이저 다이오드와 같은 전자장치에 적용되는 물질로서 유용하다. 질화 갈륨 결정의 제조 방법으로서, 사파이어 또는 탄화 규소 등과 같은 기제상에 MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) 법에 의해 기상 에피택시얼 성장을 실시하는 방법이 가장 일반적이다. 그러나, 이 방법은 기제와 질화 갈륨 사이의 격자 상수 및 열팽창 계수가 상이한 헤테로에피택시얼 성장을 사용하므로, 얻을 수 있는 질화 갈륨에 격자 결함이 발생하기 쉽고, 청색 레이저 등에 응용가능한 고품질을 얻는 것이 곤란한 문제가 있다.

[0003] 따라서, 최근, 호모에피택시얼 성장용의 기제로서 사용되는 질화 갈륨 벌크 단결정의 제조 기술의 확립이 강하게 요구되고 있다. 질화 갈륨 벌크 단결정의 새로운 제조 방법의 하나로서, 초임계 암모니아 또는 알칼리금속 플럭스를 용매로서 이용한 금속 질화물의 용액 성장법이 제안되고 있다. 고품질의 질화 갈륨 벌크 단결정을 얻기 위해서, 원료가 되는 질화 갈륨의 다결정체에 대해 불순물이 적고, 갈륨과 질소의 비가 보다 이론정비에 가까운 고품질을 염수평 제조하는 것이 필요하다.

[0004] 질화 갈륨의 다결정체 (분체) 에 대해서는, 주로 갈륨 금속으로부터 제조하는 방법 및 산화 갈륨으로부터 제조할 방법이 알려져 있다. 더욱이, 여러 가지의 갈륨 염이나 유기 갈륨 화합물로부터의 제조 방법이 보고되고 있지만, 전하율, 회수율, 얻을 수 있는 질화 갈륨의 순도, 비용 등의 관점에서 유리하지 않다. 갈륨 금속이나 산화 갈륨으로부터 암모니아 가스를 이용해 질화 갈륨을 제조하는 경우, 불순물, 특히 산소의 혼입이 적고, 또한 갈륨과 질소가 이론정비인 질화 갈륨을 만드는 것은 매우 어렵다. 본래 질화 갈륨은 가시광선을 흡수하지 않기 때문에 무색이지만, 산소가 많이 혼입되었을 경우, 밴드 갭 안에 불순물 준위가 형성되기 때문에, 갈색으로부터 황색을 띠는 질화 갈륨이 된다. 갈륨 금속을 원료로 이용해 암모니아 가스와의 반응에 의해 질

화 갈륨을 제조하는 경우는, 산화 갈륨을 원료로 이용하는 경우와 같이 산화물로부터의 산소의 혼입은 없다. 그러나, 반응 종료 후에 미반응의 원료 갈륨 금속이 잔존하면, 그 갈륨 금속의 산화에 의해 산소가 최종 질화 갈륨에 혼입하기 쉬워진다. 더욱이, 미반응의 원료 갈륨 금속이 많이 잔존하면, 회색에서 흑색을 띠는 질화 갈륨이 된다. 이러한 질화 갈륨을 벌크 단결정의 제조 원료로서 사용했을 경우, 그 제조 공정에서 이러한 불순물의 제거 단계가 필요한 데, 그렇지 않으면 전위나 결함 발생 등의 문제가 생긴다. 따라서, 질화 갈륨에 산소나 미반응의 원료 금속이 잔존하는 경우는 그것을 가능한 한 제거하는 것이 필요하다.

[0005] 비특허 문헌 1에 있어서는, 석영 또는 알루미늄나 보트 상에서 갈륨 금속과 암모니아 가스를 반응시켜, 암회색의 h-GaN (육방정 질화 갈륨) 를 얻는다. 그러나, 전화율은 50% 이하로 미반응의 원료 금속 갈륨이 다량으로 생성물에 잔존하므로, 생성물로부터 금속 갈륨을 제거하기 위해서 예컨대, 불화 수소산과 질산의 혼합액등으로 세정해야 하므로, 효율이 나쁘다. 마찬가지로, 특허 문헌 1에서는, 석영 도가니에 넣은 갈륨 금속용액 중에 암모니아 가스를 기포화하여, 갈륨 금속에 덮인 형태로 h-GaN 를 얻으므로, h-GaN 를 얻기 위해서는 갈륨 금속 부분을 염산이나 과산화 수소 등으로 세정하는 단계가 필요하다. 더욱이, 통상의 산 등에 의한 세정 방법에서는, 잔존하는 갈륨 금속을 충분히 제거하지 못하며, 후자의 경우, 예를 들어 2 wt%의 갈륨이 h-GaN 에 함유되어 잔존하고 있다.

[0006] 한편, 갈륨 금속을 질소로 기화시켜, 얻어진 갈륨 금속 증기를 암모니아 gas와 기상 중에서 반응시켜 암회색의 h-GaN 를 얻을 방법이 제안되고 있다 (비특허 문헌 2 참조). 또, 암모니아 gas와 갈륨 금속 증기를 기상 중에서 반응시켜 생성시킨 질화 갈륨의 결정핵을 수송해, 이 결정핵상에서 염화 갈륨과 암모니아 가스를 반응시켜 석영관 안에서 h-GaN 를 얻는 방법도 제안되고 있다 (특허 문헌 2 참조). 그러나, 이들 방법은 수율이 30% 이하로 낮고, 형성된 h-GaN 이 원료를 장전한 용기와는 다른 곳에 비선택적으로 생성 부착하기 때문에, 생성물을 회수하는 것이 용이하지 않다.

[0007] 또한, 종래의 방법으로 얻어진 질화 갈륨은, 비특허 문헌 3의 표 1 에 나타나고 있는 바와 같이, 얻어진 h-GaN 가 접촉하는 반응기의 재질로부터 유래한, 또는 세정 등의 후처리 단계에서의 산소의 혼입을 피할 수 없기 때문에, 산소 혼입량의 최소 분석치에서도 산소가 0.08wt% 함유된다. 또한, 이러한 경우에는, Ga 를 포함한 금속 성분의 상당량이 함유되어 h-GaN 의 순도가 저하된다.

[0008] 따라서, 상기된 방법으로 얻을 수 있는 질화물은, 모두 결정성 및 불순물의 혼입의 관점에서 반드시 충분하지 않으며, 결정성이 높고 보다 고순도의 질화물을 제조할 수 있는 효율적인 공정의 개발이 요구되고 있다.

[0009] 특허 문헌 1: 일본 특허 3533938호

[0010] 특허 문헌 2: 일본 공개특허공보 2003-63810호

[0011] 비특허 문헌 1: J.Crystal Growth Vol. 211 (2000) 184쪽 J.Kumar 등.

[0012] 비특허 문헌 2: Jpn.J.Appl.Phys.Part 240 (2001) L242쪽 K.Hara 등.

[0013] 비특허 문헌 3: J.Phys.Chem.B Vol.104 (2000) 4060쪽 M.R.Ranade 등.

발명의 상세한 설명

[0014] 발명이 해결하고자 하는 과제

[0015] 본 발명은 상기 문제를 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 결정성이 높고 불순물이 적은 고품질의 금속 질화물을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 다른 목적은 불순물이 적은 금속 질화물을 제조하는 방법을 제공하는 것으로, 특히, 제조 공정에서 잔존하는 미반응의 원료 금속의 제거에 큰 노력을 필요로 하기 때문에, 높은 전화율로 원료 금속을 질화하는 방법을 제공하는 것이다.

[0016] 과제를 해결하기 위한 수단

[0017] 본 발명자는 폭넓은 연구를 실시한 결과, 특징의 제조 방법을 이용함으로써, 종래의 방법에서는 얻을 수 없었던 결정성이 높고, 불순물이 적은 고품질의 금속 질화물을 제공하는 데 성공하였다.

[0018] 더욱이, 본 발명자는 원료 금속을 질소원 gas로 질화하는 방법에 있어서, 원료 금속이나 생성하는 금속 질화물이 접촉하는 컨테이너의 재질이, 생성하는 금속 질화물의 품질, 특히 산소의 혼입에 대해서 예상 이상으로 큰 악영향을 주는 것을 알아내어, 본 발명에 도달했다. 즉, 불순물이 적은 금속 질화물을 얻기 위해서, 컨테이너의 재질로서 통상 잘 사용되는 석영이나 알루미늄 등의 산화물을 사용하는 것을 회피하면서, 비산화물인 질화

붕소 등의 질화물이나 그래파이트 등의 탄소 재질을 이용하여, 상기의 과제를 해결했다.

- [0019] 더욱이, 본 발명자는 원료 금속을 질소원 가스로 질화하는 방법으로, 원료 금속을 도가니나 보트 등의 컨테이너에 장전해, 컨테이너 내 또는 컨테이너 상에서 원료 금속을 질화물에 바뀔 때에, 소정의 반응 온도에서 질소원 가스를 일정 이상의 양과 유속으로 공급하여, 매우 높은 전환율로 고순도의 h-GaN 를 얻을 수 있는 것을 발견하였다. 즉, 본 발명에 따라서, 상기 목적은 비산화물의 재질을 갖는 컨테이너를 이용해, 질소원 가스를 일정 이상의 양과 유속으로 공급하고, 원료 금속과 질소원 가스를 고온으로 반응시켜 금속 질화물을 90% 이상의 전환율, 수율로 얻는 것으로 이루어진다.
- [0020] 본 발명은 다음을 제공한다.
- [0021] (1) 주기율표 13족의 금속 원소를 포함한 금속 질화물로, 산소의 함유량이 0.07wt% 미만인 것을 특징으로 하는 금속 질화물.
- [0022] (2) 상기 (1) 에 있어서, 제1 원자가 금속 원소의 함유량이 5wt% 미만인 것을 특징으로 하는 금속 질화물.
- [0023] (3) 상기 (1) 또는 (2) 에 있어서, 질소량이 47 원자% 이상인 것을 특징으로 하는 금속 질화물.
- [0024] (4) 색차계에 의한 색조가 "L" 이 60 이상, "a" 가 -10 이상 10 이하, 및 "b" 가 -20 이상 10 이하인 것을 특징으로 하는 금속 질화물.
- [0025] (5) 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 1차 입자의 최대 길이는 주축선 방향으로 0.05 μ m 이상 1mm 이하인 것을 특징으로 하는 금속 질화물.
- [0026] (6) 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 비표면적이 0.02m²/g 이상 2m²/g 이하인 것을 특징으로 하는 금속 질화물.
- [0027] (7) 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 있어서, 주기율표 13족의 금속 원소는 같음인 것을 특징으로 하는 금속 질화물.
- [0028] (8) 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 기재된 금속 질화물을 성형하여 얻은 펠릿 또는 블록인 것을 특징으로 하는 금속 질화물 성형체.
- [0029] (9) 원료 금속을 컨테이너에 넣는 것, 원료 금속과 질소원을 반응시켜 금속 질화물을 얻는 것을 포함하는 방법으로서, 컨테이너의 내표면이 적어도 비산화물을 주성분으로 하며, 700 $^{\circ}$ C 이상 1,200 $^{\circ}$ C 이하의 반응 온도에서, 질소원 가스를, 원료 금속의 체적에 대해서 초당 체적으로 1.5배 이상의 공급량으로 원료 금속 표면에 접촉하도록 공급하는 단계, 또는 원료 금속상의 가스 유속으로서 0.1cm/s 이상으로 공급하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 질화물의 제조 방법.
- [0030] (10) 상기 (9) 에 있어서, 원료 금속을 질화물에 90% 이상 바뀌는 것을 특징으로 하는 금속질화물의 제조 방법.
- [0031] (11) 상기 (9) 또는 (10) 에 있어서, 원료 금속이 같음인 것을 특징으로 하는 금속 질화물의 제조 방법.
- [0032] (12) 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 하나에 기재된 금속 질화물 또는 금속 질화물 성형체를 이용하는 것을 특징으로 하는 금속 질화물 벌크 결정의 제조 방법.

[0033] 발명의 효과

[0034] 본 발명은 특정의 금속 질화물의 제조 방법에 의해, 적은 불순물 산소의 금속 질화물을 제공할 수 있다. 본 발명에 의하면, 컨테이너 내 또는 컨테이너 상에서, 원료 금속 표면과 질소원 가스를 접촉시켜 반응시키는 방법으로, 일정 이하의 질소원 가스와의 접촉 시간, 즉 일정 이상의 질소원 가스의 공급량과 유속을 확보함으로써, 미반응의 원료 금속이 잔존하는 것을 최대한 회피해, 한층 더 원료 금속 및 생성하는 금속 질화물이 접촉하는 컨테이너에 BN 또는 그래파이트 등의 비산화물의 재질을 이용하는 것으로 산소의 혼입을 철저히 배제해, 금속과 질소가 이론정비인 금속 질화물의 수율이 좋은 제조를 용이하게 한다. 더욱이, 비산화물 재질의 컨테이너를 이용하는 것으로, 생성하는 금속 질화물이 컨테이너에 고착하는 것을 회피해, 매우 높은 수율을 얻을 수 있다.

[0035] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0036] 이하, 본 발명의 금속 질화물 및 그 제조 방법에 대해 상세하게 설명한다. 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 실시형태의 일례이며, 본 발명은 이들의 실시형태로 한정되는 것은 아니다.

- [0037] 금속 질화물
- [0038] 본 발명의 금속 질화물의 종류는 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어, Al, Ga, In 등의 주기율표 13족 금속 원소를 포함한 질화물이 바람직하다. 예를 들어, GaN 또는 AlN 등의 단독 금속의 질화물, 내지 InGaN 또는 AlGaIn 등의 합금의 질화물이 바람직하며, 그 중에서 단독 금속의 질화물이 바람직하며, 특히 질화 갈륨이 바람직하다.
- [0039] 본 발명의 금속 질화물은, 불순물인 산소의 혼입량이 최소로 저감되는 것을 특징으로 한다. 산소의 혼입 형태는, 예컨대 금속 질화물의 결정 격자로의 불순물 산소로서의 혼입, 금속 질화물의 표면에 흡착하는 산소나 수분으로서의 혼입, 또는 비정질 형태를 포함한 산화물이나 수산화물로서의 혼입 등을 들 수 있다.
- [0040] 이러한 산소의 혼입량은 산소 질소 분석계를 이용해 용이하게 측정될 수 있다.
- [0041] 산소의 혼입량은, 0.07wt% 미만, 바람직하게는 0.06wt% 미만, 특히 바람직하게는 0.05wt% 미만이다.
- [0042] 더욱이, 본 발명의 금속 질화물은 제로 원자가의 금속 원소의 혼입 내지 부착이 최소로 저감되고 있는 것을 특징으로 한다. 제로 원자가의 금속 원소는, 생성된 금속 질화물의 순도를 저하시키는 요인이 되는 금속을 의미하며, 금속 질화물의 제조 과정에서 잔존한 원료 금속 그 자체의 금속 단체 내지 화합물도 포함된다. 이러한 제로 원자가의 금속의 잔존량은, 산에 의해 생성물로부터 추출된 제로 원자가의 금속의 ICP 원소 분석으로 정량적으로 용이하게 측정될 수 있다. 제로 원자가의 금속의 혼입 내지 부착량은, 5wt% 미만, 바람직하게는 2wt% 미만, 더욱 바람직하게는 1wt% 미만, 특히 바람직하게는 0.5wt% 미만이다. 이와 같이, 본 발명에 있어서는 제로 원자가의 금속 원소의 혼입 내지 부착량이 최소로 저감되기 때문에, 얻어진 금속 질화물은 염 산 등의 산이나 과산화 수소 등에 의한 세정 단계를 실행하지 않아도 고순도의 금속 질화물로서 이용하는 것이 가능하다.
- [0043] 더욱이, 본 발명의 금속 질화물은, 금속과 질소가 이론정비에 가까운 금속 질화물인 것이 바람직하다. 함유된 질소량은, 상기 산소 질소 분석계를 이용해 측정할 수 있다. 함유된 질소량은 47원자% 이상이 바람직하며, 49원자% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0044] 또한, 본 발명의 금속 질화물은, 미반응의 원료 금속 등에서 유래하는 제로 원자가의 금속 원소의 혼입량 내지 부착량이 적기 때문에, 그 색조의 관점에서도 그 특징을 가지며, 밴드 갭으로부터 상정되는 본래의 색을 나타내게 된다. 즉, 질화 갈륨에 대해서는, 예컨대 파쇄에 의한 분체의 형태라 해도, 질화 갈륨은 무색 투명에 더 가까우며, 또는 산란에 의해 거의 백색으로 나타난다. 금속 질화물의 색조는, 예를 들어, 입경 0.5 μ m 정도의 분체로 파쇄한 후에 색차계를 이용해 측정할 수 있다. 통상, 밝음을 나타내는 "L"이 60 이상, 적-녹 코디네이트를 나타내는 "a"가 -10 이상 10 이하, 황-청 코디네이트를 나타내는 "b"가 -20 이상 10 이하, 바람직하게는 "L"이 70 이상, "a"가 -5 이상 5 이하, "b"가 -10 이상 5 이하이다.
- [0045] 본 발명의 금속 질화물은, 벌크 단결정 성장용의 원료로서도 유용하다. 질화물 벌크 단결정의 성장 방법으로서, 초임계 암모니아 용매나 알칼리 금속 플럭스를 이용하는 용액 성장법, 또는 승화법, 또는 멜트 성장법 등 공지된 방법을 이용할 수가 있다. 필요에 따라, 종 (seed) 결정이나 기재를 이용해 호모 또는 헤테로 에피택시얼 성장을 실행시키는 것도 유용할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 금속 질화물은, 제로 원자가의 금속의 잔존량이 매우 적으므로, 염산 등의 산이나 과산화 수소 용액의 세정에 의한 제거 단계 없이, 그대로 벌크 단결정 성장용의 원료로서 사용할 수 있다. 또한, 불순물 산소 농도가 낮고, 금속과 질소가 실질적으로 이론정비이며, 얻을 수 있는 벌크 단결정이 격자 결함이나 전위의 적은 밀도 등으로 뛰어난 특징을 갖는다.
- [0047] 본 발명의 금속 질화물은, 필요에 따라, 바람직하게는 펠릿 또는 블록으로 성형될 수 있다. 또한, 원료로서, 본 발명의 금속 질화물을 이용하는 결정 성장에 의해 얻어진 벌크 질화물 단결정은, 예를 들어, 염산 (HCl), 질산 (HNO₃) 등으로 세정될 수 있으며, 펠릿을 특정의 결정면으로 슬라이스 하고, 필요에 따라, 에칭이나 연마를 실시하여, 자립 질화물 단결정 기재를 얻을 수 있다. 얻어진 질화물 단결정 기제는 불순물이 적고, 또한 결정성도 높으며, VPE 및/또는 MOCVD에 의해 각종 디바이스 제조시, 기재로서 특히 호모에피택시얼 성장용의 기재로서 제공할 수가 있다.
- [0048] 금속 질화물의 제조 방법
- [0049] 질화 반응 장치의 예와 원료

- [0050] 이하 본 발명의 금속 질화물의 바람직한 제조 방법에 대해 설명한다. 본 발명으로 규정하는 바와 같이 특정 물성의 금속 질화물은, 대표적인 제조 방법으로 비산화물 재질의 컨테이너에 넣은 원료 금속의 표면에 암모니아 가스등의 질소원 가스를 일정 이상의 공급량과 유속으로 접촉시킴으로써 생성되는 금속 질화물로서 얻을 수 있다.
- [0051] 원료로서는, 원료 금속과 질소원을 이용하지만, 통상 상기 금속 (재료 원자의 금속) 과 질소원 가스를 사용하는 것이 바람직하다. 질소원 가스로서는, 예를 들어 암모니아 가스, 질소 가스, 알킬히드라진 등의 히드라진류, 또는 아민류를 사용할 수 있다.
- [0052] 원료가 되는 금속과 질소원 가스를 서로 접촉시키는 것이 본 발명의 요건이다. 특히 바람직한 제조 방법으로서, 원료가 되는 고순도 금속을 장전한 컨테이너를 용기 내에 설치하고, 그 용기를 통해 질소원 가스를 유동시켜, 원료 금속 표면과 접촉하는 질소원 가스와 그 원료 금속의 반응에 기초하는 질화반응에 의해, 컨테이너 내에 또는 컨테이너 상에서 원료 금속이 금속 질화물로 바뀐다. 본 발명은 원료 금속, 및 생성되는 금속 질화물이 직접 접촉하는 컨테이너가 비산화물 재질로 이루어진 것을 특징으로 한다. 통상, 이러한 금속의 질화를 위해 석영 컨테이너 또는 알루미늄 컨테이너가 사용된다. 이러한 산화물 재료가 컨테이너로 이용되는 경우, 산화물 재료와 원료 금속 또는 생성될 금속 질화물 사이의 직접 접촉 때문에, 생성된 금속 질화물에 부적절한 산소 성분이 혼입하기 쉽다. 그러나, 본 발명의 컨테이너의 재질의 일례로서 BN 또는 그라파이트 등의 비산화물 재질로 이루어지는 컨테이너를 이용하면, 원료로서 장전하는 금속 또는 용융 금속과 컨테이너와의 반응이 일어나기 어렵고, 생성하는 금속 질화물에 산소의 혼입을 막을 수 있다. 또한, 본 발명의 비산화물의 재질로 이루어지는 컨테이너는 화학적으로 불활성이므로, 생성하는 금속 질화물의 컨테이너로의 고착을 막는 것이 가능하며, 회수율이 매우 높다.
- [0053] 본 발명의 컨테이너의 재료로서 이용하는 비산화물로서는, SiC, Si₃N₄, BN, 탄소 또는 그라파이트, 바람직하게는 BN 또는 그라파이트, 특히 바람직하게는 pBN (열분해 붕소 질화물) 를 이용할 수가 있다. pBN은 내성이 높고, 생성하는 금속 질화물로의 혼입은 문제가 되지 않기 때문에, 바람직하다.
- [0054] 또한, 이러한 비산화물 재질을, 원료 금속이나 생성하는 금속 질화물이 직접 접촉하는 컨테이너의 표면에 준비하거나 코팅해도 된다. 예를 들어, 탄소 종이 또는 시트가 컨테이너의 표면에 바람직하게 설치된다.
- [0055] 본 발명의 원료 금속을 넣는 컨테이너는, 가스를 유통할 수 있는 용기에 넣은 다음, 질화 반응을 실시하는 것이 바람직하다. 용기를 포함한 가스의 유로 전체의 밀폐성은 안전성 및 얻어진 질화물의 순도를 높이는 관점에서 충분히 확보하는 것이 중요하다. 용기의 재질에 관해서는 특별히 한정되지는 않지만, 히터에 의해 고온에 노출되는 용기의 일부분에는, 통상 1000℃ 부근의 고온에서도 내열성이 있는 BN, 석영, 또는 알루미늄 등의 세라믹을 이용하는 것이 바람직하다. 용기는 상기 컨테이너와는 달리, 원료 금속이나 생성하는 금속 질화물과 접촉하지 않는 경우는 산화물이라도 좋다. 또한, 용기의 형상에는 특별히 한정되지 않지만, 가스를 효율적으로 유통시키기 위해서, 수직 또는 수평 관형 용기가 바람직하게 사용된다.
- [0056] 컨테이너의 형상에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 유통하는 가스와 충분히 접촉하는 것이 가능한 형상이 바람직하다. 컨테이너의 형상이 도가니 또는 보트와 같이 바닥과 측벽을 갖는 경우, 통상 그 바닥 면적에 대한 벽면적의 비는 10 이하, 바람직하게는 5 이하, 더욱 바람직하게 3 이하이다. 또한, 분할된 관형상 또는 관형상, 또는 볼 형상이 적합하게 사용될 수 있다. 또한, 컨테이너 내로 원료 금속의 장전에 대해, 원료 금속이 유통하는 가스와 충분히 접촉하는 것을 가능하게 하는 장전량과, 장전 조건으로 하는 것이 바람직하다. 특히, 원료 금속이 질화 반응의 온도 이하로 용융되는 경우, 컨테이너의 용적에 대한 원료 금속의 용적비가 0.6 이하, 바람직하게는 0.3 이하, 특히 바람직하게는 0.1 이하가 되도록 장전하는 것이 바람직하다. 또한, 원료 금속이 용융되어 액체가 되는 경우, 컨테이너의 바닥과 벽의 면적의 총합에 대한 원료 금속이 컨테이너와 접촉하고 있는 부분에서의 컨테이너의 바닥과 벽의 총 면적 비가 0.6 이하, 바람직하게는 0.3 이하, 특히 바람직하게는 0.1 이하가 되도록 장전하는 것이 바람직하다. 이 범위 내에서, 얻을 수 있는 질화물 또는 원료 금속이 컨테이너로부터 이탈하는 것을 막을 수가 있으며, 얻을 수 있는 질화물의 수율을 높일 수 있다. 컨테이너가 관형상인 경우, 컨테이너 자체를 통해 암모니아 가스가 흐르는 구조일 수 있으며, 컨테이너는 용기의 기능도 한다. 그렇지 않으면, 컨테이너를 회전시켜 암모니아 가스가 원료 금속과 균일하게 접촉하게 할 수 있다. 컨테이너가 원료 금속이나 생성하는 금속 질화물과 직접 접촉하는 비산화물 재질의 부분, 예를 들어 컨테이너의 바닥이나 측벽의 두께에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 통상 0.05mm 이상 10mm 이하, 바람직하게는 0.1mm 이상 5mm 이하이다. 용기의 두께는 통상 0.01mm 이상 10 mm 이하, 바람직하게는 0.02mm 이상 5mm 이하, 특히 바람직하게는 0.05mm 이상 3mm 이하이다. 그러나, 두께는 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위

내에서는 이에 한정되지는 않는다.

- [0057] 컨테이너에 원료 금속을 장전하는 경우, 또는 원료 금속이 장전된 컨테이너를 용기 내에 장착하는 경우, 작업은 계 내의 산소의 혼입을 피하도록 불활성 가스 분위기 하에서 실시하는 것이 바람직하다. 한 개의 용기에 대해서 복수의 컨테이너를 설치하거나 석영 등의 내열성의 재질의 스탠드 또는 홀더를 이용하여 다단 방식으로 컨테이너를 설치하도록 실행하는 것이 바람직하다. 컨테이너가 산소 또는 수분을 흡수 또는 흡착하기 쉬운 경우, 고온에서 상기 용기 또는 다른 용기를 이용하여 수소 또는 불활성 가스 하에서 처리되거나, 탈기하여 불활성화 또는 건조되는 것이 바람직하다.
- [0058] 금속 질화물용 원료 금속으로서는, 통상 당해 금속 단체를 이용하는 것이 바람직하다. 고순도의 금속 질화물을 제조하는데, 금속 단체 기재의 순도가 높은 것을 이용하는 것이 바람직하고, 통상 5N 이상, 바람직하게는 6N 이상, 특히 바람직하게는 7N 이상이 사용된다. 또한, 원료 금속 단체에 포함되는 산소는 통상 0.1wt% 미만이다. 또한, 산소의 혼입을 피하기 위해, 불활성 가스 하에서의 취급하는 것이 바람직하다. 금속 원료의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 분체 보다는 표면적이 적은 직경 1mm 이상의 입자의 형태, 바람직하게는 바 또는 잉곳의 형태로 컨테이너에 장전하는 것이 바람직하다. 이는 표면의 산화에 의한 산소의 혼입을 막기 때문에 있다. 금속 갈륨과 같이 용점이 낮은 금속의 경우는 액체 형태로 장전할 수도 있다.
- [0059] 본 발명에서, 통상 원료 금속을 비산화물의 재료로 이루어지는 컨테이너에 장전한 후, 그 컨테이너를 용기 내에 장착한다. 원료 금속이 산화 또는 흡습되기 쉬운 경우, 컨테이너를 용기에 장착 전에 다른 장치를 이용해 컨테이너에 장전된 원료 금속의 탈기 또는 환원 상태로 가열하는 것과 같은, 처리에 의해 원료 금속의 순도를 충분히 높이는 것이 바람직하다. 더욱이, 그 경우, 용기로의 장착은 산소 및 수분을 최대한 배제한 분위기 하에서 신속하게 실시하는 것이 보다 바람직하다. 예를 들어, 불활성 가스를 채운 탱크 또는 룸 내에서, 용기의 내부를 충분히 불활성 가스로 치환한 후, 원료 금속을 도입해, 원료 금속을 함유한 컨테이너를 용기에 장착한 후, 용기를 밀폐한다. 더욱이, 패킹 등을 병용한 나사 캡에 의해 밀봉되도록 용기는 우선적으로 배치될 수 있으며, 또한 용기는 플랜지 등에 의해 밀폐될 수도 있다.
- [0060] 원료 금속을 넣는 컨테이너는, 통상 가열시에 용기가 가장 고온이 되는 위치에 장착된다. 또한, 질소원이 되는 암모니아 가스가 효과적으로 금속 원료와 접촉하도록, 암모니아 가스의 노즐에 가까운 위치에 의도적으로 설치될 수도 있다. 또한, 가스의 확산이나 혼합, 흐름의 균일성 등을 제어하기 위해서, 배플(baffle)과 같은 장애물을 유로에 설치할 수 있다. 또한, 열의 확산을 막기 위한 차폐물을 설치할 수 있다.
- [0061] 본 발명에서 이용하는 용기 전체 및 배관부는 선택적으로 불활성화될 수 있다. 예를 들어, 원료 금속을 넣는 컨테이너를 장착 후, 호스관 및 밸브를 통하여 고온으로 용기 전체 및 배관부를 탈기하거나, 불활성 가스를 관류시키면서 고온으로 가열할 수 있다. 또한, 원료 금속을 넣는 컨테이너를 장착 후, 용기에 환원성의 가스를 관류시키면서 고온으로 가열하여 원료를 환원해, 순도를 한층 더 높이거나, 또는 용기 안에 산소 및 수분을 선택적으로 흡수 또는 반응 제거하는 스캐빈저(scavenger)로서 역할을 하는 물질(예를 들어, 티탄이나 탄탈 등의 금속편)이 용기 내에 제공될 수 있다.
- [0062] 질화 반응 조작예
- [0063] 본 발명의 금속 질화물 생성 반응의 일례로서 암모니아 가스에 의한 질화 반응에 대해 설명한다. 다음은 이러한 방법의 일예이며, 본 발명은 이러한 방법에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 우선, 암모니아 가스에 의한 질화 반응 전에, 컨테이너를 장착한 용기에, 배관 및 용기를 밀폐하기 위한 밸브를 통하여 불활성 가스를 흘려, 충분히 그 용기 내를 불활성 가스로 치환한다. 더욱이, 배관 및 용기를 밀폐하기 위한 밸브를 통하여 그 용기에 질소원이 되는 암모니아 가스를 도입한다. 암모니아 가스는 탱크로부터의 배관 및 밸브를 통해서 외부 공기와 접촉하는 일 없이 용기에 도입된다. 용기로 가는 도중에 유량 제어장치를 마련해 미리 설정된 양을 도입하는 것이 바람직하다. 암모니아 가스는 물과의 친화성이 높기 때문에, 암모니아 가스를 용기에 도입했을 때에 용기 내에 물에서 유래한 산소를 반입하기 쉽고, 그것이 원인이 되어 생성하는 금속 질화물체의 혼입 산소량이 많아져, 금속 질화물체의 결정성이 악화될 우려가 있다. 따라서, 용기에 도입되는 암모니아 가스에 포함되는 물 및 산소의 양을 가능한 한 줄이는 것이 요구된다. 암모니아 가스에 포함되는 물 및 산소의 농도는 1000 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 100 ppm 이하, 특히 바람직하게는 10 ppm 이하이다.
- [0065] 더욱이, 통상 공업적으로 사용되는 암모니아 가스는 물 및 산소 외에 탄화수소나 NOx 등의 불순물을 포함하고 있다. 따라서, 증류에 의해 정제되거나, 또는 흡착제나 알칼리 금속 등을 이용한 정제 장치를 통해 정제된

고순도의 암모니아 가스를 도입할 수 있다. 고순도의 금속 질화물을 제조하기 위해서는, 용기에 도입되는 암모니아 가스의 순도는 높은 것이 바람직하며, 통상 5 N, 바람직하게는 6 N 이상의 암모니아 가스를 이용하는 것이 적절하다. 또한, 사용하는 불활성 가스에 대해서도 역시, 산소 및 수분을 가능한 포함하지 않는 것이 바람직하다. 불활성 가스의 물 및 산소의 농도는 100 ppm 이하, 바람직하게는 10 ppm 이하이다. 흡착제나 게터 등을 이용한 정제 장치를 통해 정제한 고순도의 불활성 가스를 이용하는 것도 바람직하다.

[0066] 원료 금속을 함유하는 컨테이너를 장착한 용기의 내부를 불활성 가스로 충분히 치환한 후, 미리 설치해 둔 히터에 의해 용기의 내부를 승온시킨다. 암모니아 가스를 도입하는 시점에 관해서는, 특별히 한정되지 않지만, 원료 금속이 용융하는 온도 이상으로 도입하는 것이 바람직하다. 통상 실온 이상, 보다 바람직하게는 300℃ 이상, 더욱 바람직하게는 500℃ 이상, 특히 바람직하게는 700℃ 이상이다. 암모니아 가스를 도입할 때까지 불활성 가스를 관류시키면서, 용기를 가열 승온시키는 것이 바람직하다. 통상 금속의 질화 반응은 700℃ 이상의 온도로 진행하므로, 원료 금속이 700℃ 이상의 온도에 이른 후, 암모니아 가스를 도입함으로써 암모니아 가스의 낭비를 없앨 수가 있다. 또한, 급격한 질화 반응 진행으로 인해 발열이 문제가 되는 경우, 암모니아 가스를 매우 미량의 공급량으로 도입해, 서서히 공급량을 늘리거나, 온도의 승온이나 암모니아 가스의 도입을 다단으로 하는 것이 적절하다. 또한, 암모니아 가스를 1 이상의 관으로 나누어 도입하거나 불활성 가스와 암모니아 가스를 나누어 도입하는 것도 적절하다. 이는 복수의 컨테이너가 다단으로 설치되는 경우에 특히 효과적이다.

[0067] 질화 반응은 소정의 반응 온도로 실시되지만, 반응 온도는 원료 금속의 종류에 의해 적절하게 선택될 수 있다. 이는, 적어도 700℃ 이상 1200℃ 이하, 바람직하게는 800℃ 이상 1150℃ 이하, 특히 바람직하게는 900℃ 이상 1100℃ 이하이다. 반응 온도는 용기 외면에 접하도록 마련한 열전대에 의해 측정한다. 용기 내의 온도 분포는 용기의 형상이나, 히터의 형상, 및 그들의 위치 관계, 그리고 가열 또는 보온 상황에 의해 다를 수 있지만, 예컨대 용기 외면으로부터 내부 방향으로 개방된 외장 관에 열전대를 삽입함으로써, 용기 내부 방향으로의 온도 분포를 추측, 또는 외부 삽입해, 컨테이너 부분의 온도를 추정해, 반응 온도를 결정할 수 있다.

[0068] 상기 소정의 반응 온도로의 승온 속도는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1℃/min 이상, 더욱 바람직하게는 3℃/min 이상, 특히 바람직하게는 5℃/min 이상이다. 상기 소정의 반응 온도로의 승온 속도가 너무 낮으면, 내부가 질화되기 전에 표면만이 질화되어 질화막이 생성되므로, 내부의 질화를 방해할 수 있는 일이다. 필요에 따라, 다단의 승온을 실시하거나, 어떤 온도 범위에서 승온 속도를 변화시키는 것도 적절하다. 또한, 용기를 부분적인 온도차로 가열하거나, 부분적으로 냉각하면서 가열할 수도 있다. 상기 소정의 반응 온도에 있어서의 반응 시간은 통상 1분 이상 24시간 이하, 바람직하게는 5분 이상 12시간 이하, 특히 바람직하게는 10분 이상 6시간 이하이다. 반응 중, 반응 온도는 일정하게 할 수 있으며, 바람직한 온도 범위 내에서 서서히 승온 또는 강하시키며, 또는 이러한 작업을 반복할 수 있다. 고온으로 반응을 개시시킨 후에, 온도를 내려 반응을 종결시키는 일도 적절하게 사용된다.

[0069] 질소원 가스의 공급률

[0070] 이제, 본 발명의 금속 질화물 생성 반응에 있어서의 질소원 가스의 공급량은, 질소원 가스로서 암모니아 가스를 이용했을 경우의 가스의 공급량을 참조하여 설명된다. 이하는 본 발명의 방법을 이용했을 경우의 하나의 예시이며, 이러한 방법에 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0071] 반응 온도에 이를 때까지의 승온 과정 및 반응 온도에서의 암모니아 가스의 공급량 및 유량은, 수율이 높은 고순도의 질화물을 얻기 위한 중요한 조건의 하나이다. 예를 들어, 암모니아 가스의 공급량이 부족하면, 미반응의 원료 금속이 잔존한다. 또한, 증기압이 높은 금속의 경우에는, 암모니아 가스의 공급량이 적절하지 않으면, 질화 반응이 진행하기 전에 원료 금속이 휘산하고, 컨테이너로부터 이탈할 수 있어, 용기의 바닥이나 벽에 생성하는 금속 질화물이 부착해, 회수가 매우 곤란하게 되며 수율이 저하한다.

[0072] 이러한 상황에서, 본 발명은 승온 과정을 포함한 700℃ 이상의 온도에서, 원료 금속의 총 체적에 대해 초당 공급하는 암모니아 가스의 표준 온도 압력 (STP) 에서의 체적은, 적어도 한 번은 1.5 배 이상인 것을 특징으로 한다. 초당 공급하는 암모니아 가스의 표준 온도 압력 (STP) 에 있어서의 체적은, 원료 금속의 총 체적에 대해서 2 배 이상이 바람직하며, 특히 바람직하게는 4 배 이상이다. 또한, 이러한 공급량으로 암모니아 가스를 흘리는 시간은 1분 이상, 바람직하게는 5분 이상, 특히 바람직하게는 10분 이상이다. 또한, 질화 반응에 있어서는 암모니아 가스의 공급량뿐만 아니라, 그 유속도 중요한 요소이다. 왜냐하면, 고온에서 컨테이너를 포함한 용기 내부를 암모니아 가스가 통과하는 경우, 공급량뿐만 아니라 유속과도 관련된 암모니아 가스가 질소와 수소로의 해리는 질화 반응에 관여하기 때문이다.

- [0073] 본 발명은 승온 과정을 포함한 700℃ 이상의 온도에서, 암모니아 가스를 적어도 한 번은, 원료 금속 부근에서 0.1cm/s 이상의 가스 유속으로 공급하는 것을 특징으로 한다. 암모니아 가스의 유속은 0.2cm/s 이상이 바람직하며, 특히 바람직하게는 0.4cm/s 이상이다. 더욱이, 이러한 유속의 암모니아 가스를 흘리는 시간은 적어도 1분 이상, 바람직하게는 5분 이상, 특히 바람직하게는 10분 이상이다.
- [0074] 더욱이, 본 발명에서는, 원료 금속과 암모니아 가스와의 접촉에 의해 원료 금속의 질화 반응을 진행시키므로, 암모니아 가스와 접촉할 수 있는 원료 금속의 면적을 크게 하는 것이 바람직하다. 특히, 원료 금속이 질화 반응의 온도 이하로 용융되는 경우, 원료 금속이 암모니아 가스와 접촉할 수 있는 단위 무게당 면적이, 0.5cm²/g 이상, 바람직하게는 0.75cm²/g 이상, 더욱 바람직하게는 0.9cm²/g 이상, 특히 바람직하게는 1cm²/g 가 되도록 장전한다. 또한, 원료 금속을 충분히 금속 질화물로 바꾸기 위해서, 장치는 같은 용적의 컨테이너를 이용하는 경우, 깊은 컨테이너의 경우는 암모니아 가스의 유속을 빠르게, 얕은 컨테이너의 경우는 유속을 느리게 하는 것이 적절하다.
- [0075] 질화 반응 중의 용기 내 압력에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 통상 1 kPa 이상 10MPa 이하, 바람직하게는 100kPa 이상 1MPa 이하이다.
- [0076] 원료 금속을 금속 질화물로 바꾼 후, 용기 내의 온도를 강하한다. 온도의 강하 속도는 특별히 한정되지 않지만, 통상 1℃/min 이상 10℃/min 이하, 바람직하게는 2℃/min 이상 5℃/min 이하이다. 온도 강하의 방법은 특별히 한정되지 않는다. 히터의 가열을 정지하고, 히터 내에 컨테이너를 함유하는 용기를 설치한 채로 방랭할 수도 있으며, 또한 컨테이너를 포함하는 용기를 히터로부터 떼어내 공랭할 수도 있다. 필요하다면, 냉매를 이용해 방랭할 수도 있다. 온도 하강 단계에서도 생성한 금속 질화물의 분해를 억제하기 위해서, 암모니아 가스를 흘리는 것이 효과적이다. 암모니아는 용기 내의 온도가 최대 900℃, 바람직하게는 700℃, 더욱 바람직하게는 500℃, 특히 바람직하게는 300℃ 로 온도가 저하될 때까지 공급한다. 그때, 원료 금속의 총 체적에 대한 초당 공급하는 암모니아 가스의 용적은 0.2 배 이상인 것이 바람직하다. 그 후, 불활성 가스를 관류시키면서 한층 더 온도를 내려, 용기 외면의 온도 또는 추정하는 컨테이너 부분의 온도가 소정 온도 이하가 된 후, 용기를 개방한다. 이때 소정 온도는 특별히 한정되지는 않지만, 통상 200℃ 이하, 바람직하게는 100℃ 이하이다.
- [0077] 본 발명의 제조 방법에 따라서, 원료 금속은 매우 높은 비율로 금속 질화물로 바뀌고, 용기를 열어 금속 질화물을 컨테이너와 함께 꺼내, 생성한 금속 질화물을 컨테이너로부터 회수할 수 있다. 이때, 얻어진 질화물에 물이나 산소의 흡착이 일어나지 않게 불활성 가스 분위기 하에서 컨테이너를 꺼내는 것이 바람직하다.
- [0078] 생성한 금속 질화물을 회수한 후의 컨테이너는 청정한 후에 다시 사용할 수 있다. 필요한 경우, 염산 등의 산이나 과산화 수소 용액을 이용해 세정할 수 있다. 또한, 용기도 유사하게 세정해, 다시 사용할 수 있다. 또한, 용기에 불활성 가스 또는 환원성 가스, 염산 가스를 흘리거나 탈기하면서 고온으로 청정하거나 건조시킬 수 있다. 그때, 텅빈 컨테이너를 용기 내에 장착해, 용기를 동시에 청정, 건조해도 된다.
- [0079] 본 발명의 제조 방법에 따라서, 아주 높은 수율의 금속 질화물을 얻을 수 있다. 예를 들어, 암모니아 가스의 공급량이나 유속을 충분히 확보함으로써, 원료 금속이나 생성한 금속 질화물이 컨테이너로부터 이탈하는 일 없이, 높은 전환율로 원료 금속을 금속 질화물로 바꿀 수가 있다. 또한, 컨테이너의 재질로서 비산화물을 이용하여, 원료 금속이나 생성한 금속 질화물과 컨테이너와의 반응이나 고착이 회피될 수 있어, 높은 수율을 달성할 수 있다. 얻어진 금속 질화물이 체적 팽창해, 케이크상태가 되어 있는 경우는, 분쇄 및 체질하여 분체로 얻을 수 있다. 이러한 처리나 보관은, 얻어진 금속 질화물에 물이나 산소의 흡착이 일어나지 않게 불활성 가스 분위기하에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0080] 금속 질화물의 특성 및 그 측정
- [0081] 본 발명 방법에 따라 얻어진 금속 질화물, 예를 들어 질화 갈륨은, 통상 다결정체가 된다. 얻어진 질화물의 결정성은 높고, 분말 X선 회절에서 37° 의 2θ 부근에 나타나는 (101) 의 피크의 반값 폭은 통상 0.2° 이하, 바람직하게는 0.18° 이하, 특히 바람직하게는 0.17° 이하이다. 본 발명 방법에 따라 얻어진 금속 질화물은, 주사 전자현미경에 의한 관찰에 의하면, 1차 입자가 0.1μm 에서 수십 μm의 침상, 칼럼 또는 프리즘 결정을 포함한다. 주 축선 방향에서 1차 입자의 최대 길이는, 통상 0.05μm 이상 1mm 이하, 바람직하게는 0.1μm 이상 500μm 이하, 더욱 바람직하게는 0.2μm 이상 200μm 이하, 특히 바람직하게는 0.5μm 이상 100μm 이하이다. 또한, 비표면적에 대해서는, 예를 들어 사용 목적의 하나인, 용액 성장법에 따르는 벌크 질화물 단결정의 제조를 위한 원료로서 생각했을 경우, 용해 속도를 제어하는 관점에서 비표면적은 적당히 작은 편이 바람직하다.

또한, 불순물의 흡착 등에 의한 불순물의 혼입을 막기 위해서도 작은 편이 바람직하다.

[0082] 본 발명 방법에 따라 얻어진 금속 질화물의 비표면적은 작고, 통상 $0.02\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $2\text{m}^2/\text{g}$ 이하이며, 바람직하게는 $0.05\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $1\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 특히 바람직하게는 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 이하이다. 얻어진 금속 질화물을 모두 분해 용해해 ICP 원소 분석 장치에 의해 정량 분석을 실시하면, 불순물의 금속 원소는 모두, 질화 갈륨 1그램당 $20\mu\text{g}$ 이하이며, 매우 고순도이다. 또한, Si 또는 B 등의 전형적인 비금속 원소의 불순물은 ICP 원소 분석 장치에 의해 정량하면, 질화 갈륨 1그램당 $100\mu\text{g}$ 이하, 탄소의 양을 탄소/황 분석계로 분석하면 질화 갈륨 1그램당 $100\mu\text{g}$ 이하이다.

[0083] 본 발명의 제조 방법으로 얻은 금속 질화물은, 컨테이너에 비산화물의 재질을 이용하는 것으로, 산소의 혼입은 최소로 저감된다. 금속 질화물에 불순물로서 포함되는 산소의 혼입량은 산소/질소 분석계로 측정할 수가 있으며, 통상 $0.07\text{wt}\%$ 미만, 바람직하게는 $0.06\text{wt}\%$ 미만, 특히 바람직하게는 $0.05\text{wt}\%$ 미만이다.

[0084] 또한, 질소원 가스의 공급량과 유속을 충분히 확보함으로써, 높은 전환율로 원하는 금속 질화물로 바꿀 수가 있기 때문에, 미반응의 원료 금속의 잔존을 최대한 막을 수가 있다. 본 발명의 제조 방법으로 얻은 금속 질화물에 있어서의 미반응의 원료 금속의 잔존량은, 산에 의해 제로 원자가의 금속을 추출한 액을 ICP 원소 분석 장치에 의해 정량 분석한 결과에 의하면, $5\text{wt}\%$ 미만, 바람직하게는 $2\text{wt}\%$ 미만, 더욱 바람직하게는 $1\text{wt}\%$ 미만, 특히 바람직하게는 $0.5\text{wt}\%$ 미만이다. 따라서 염산 등으로 세정하는 일 없이, 고순도의 금속 질화물, 즉 금속과 질소가 이론정비인 금속 질화물이 효율 좋게 얻을 수 있다.

[0085] 본 발명의 금속 질화물, 또는 본 발명의 제조 방법으로 얻은 금속 질화물은, 미반응의 원료 금속 (제로 원자가의 금속 원소)의 함유량이 적기 때문에, 밴드 갭으로부터 상정되는 본래의 색조를 나타낸다. 질화 갈륨을 예로 하면, 과쇄 등에 의해 분체상으로 해도, 보다 무색 투명에 가까운, 또는 산란에 의해 백색에 가깝게 보이는 질화 갈륨이 된다. 얻어진 금속 질화물의 색조는 분체로 과쇄한 후에 색차계에 의해 측정할 수 있다. 통상, 밝음을 나타내는 "L"가 60 이상, 적-녹 코디네이트를 나타내는 "a"가 -10 이상 10 이하, 황-청 코디네이트를 나타내는 "b"가 -20 이상 10 이하, 바람직하게는 "L"가 70 이상, "a"가 -5 이상 5 이하, "b"가 -10 이상 5 이하의 질화 갈륨을 얻을 수 있다.

[0086] 용융

[0087] 본 발명의 금속 질화물, 또는 본 발명의 제조 방법으로 얻은 금속 질화물은, 질화물 벌크 단결정 성장용의 원료로서 유용하다. 질화물 벌크 단결정의 성장 방법으로는, 예를 들어 초임계 암모니아 용매 또는 금속 알칼리 용매를 이용하는 용액 성장법, 또는 승화법, 또는 용융 성장법이 있다. 필요한 경우, 종 결정이나 기재를 이용해 호모 또는 헤테로 에피택시얼 성장을 실시하는 것도 가능하다. 본 발명의 금속 질화물, 또는 본 발명의 제조 방법으로 얻은 금속 질화물을 염산 등의 산이나 과산화 수소 수용액으로 세정해, 제로 원자가의 금속 한층 더 제거한 후에 원료로서 사용하는 일도 가능하다. 그러나, 미반응의 원료 금속의 잔존이 매우 적기 때문에, 산 등에 의한 세정 단계는 필요 없으며, 그대로 벌크 질화물 단결정 성장용의 원료로서 사용 가능하다.

[0088] 본 발명의 금속 질화물, 또는, 본 발명의 제조 방법으로 얻은 금속 질화물은, 필요한 경우 펠릿이나 블록으로 성형될 수 있다. 특히, 용액 성장법에 따르는 질화물 벌크 단결정 원료로서 생각했을 경우, 원료의 장전을 효율적으로 실시하는 목적이나 용해 속도의 제어의 목적으로, 펠릿이나 블록으로 성형하는 것이 바람직하다. 펠릿은 예를 들어 구형, 실린더 등 적어도 일부에 곡면을 갖는 형상을 말하며, 블록은 시트나 덩어리를 포함한 임의의 형상을 말한다. 펠릿이나 블록으로 성형하는 수단으로서는, 소결이나 프레스 성형, 조립 등의 방법이 바람직하게 사용된다. 이들의 수단에 의해 성형하려면, 질소 분위기나 불활성 가스 분위기 하에서 실시하거나, 또는 유기 용매 등을 이용해 산소나 수분을 배제하는 것이 바람직하다. 본 발명의 금속 질화물, 또는 본 발명의 제조 방법으로 얻은 금속 질화물, 또는 금속 질화물을 성형한 펠릿이나 블록의 성형체는 불순물 산소 농도가 낮고, 금속과 질소가 이론정비이다. 따라서, 얻을 수 있는 질화물 벌크 단결정도 불순물 산소 농도가 낮고, 고품질이다. 또한, 얻어진 질화물 벌크 단결정은, 필요에 따라 염산(HCl), 또는 질산(HNO_3) 등으로 세정하고, 특정의 결정면에 대해서 펠릿을 슬라이스 할 수 있으며, 또한 필요에 따라, 에칭이나 연마를 가해, 질화물 자립 단결정 기재로서 이용할 수 있다. 얻어진 질화물 단결정 기재는 불순물이 적고, 결정성이 높기 때문에, 특히 호모 에피택시얼 성장용의 기재로서 VPE 및/또는 MOCVD로 각종 장치로의 제조시 우수하다.

실시예

[0089] 이하에 본 발명을 실시하기 위한 구체적인 양태에 있어, 실시예를 들어 설명한다. 그러나, 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 이상 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0090] 실시예 1

[0091] 길이 100mm, 폭 15mm, 높이 10mm의 소결 BN의 컨테이너 (용적: 13cc) 에 6N 금속 갈륨을 1.50g 장전했다. 이때, 컨테이너의 용적에 대한 원료 금속 용적의 비는 0.05 이하이며, 컨테이너의 바닥과 벽의 면적의 총합에 대한 원료 금속이 접촉하고 있는 컨테이너의 바닥과 벽의 면적 비는 0.05 이하였다. 또한, 컨테이너 내에 장전한 금속 갈륨이 가스와 접촉할 수 있는 면적은 $1\text{cm}^2/\text{g}$ 이상이었다. 내경 32mm, 길이 700mm의 수평 원통 석영관을 포함하는 용기의 중심부 상에 컨테이너를 빨리 장착하고, 고순도 질소 (5N) 를 유속 200Nm1/min 로 유동시켜, 용기 내부나 배관부를 충분히 치환했다.

[0092] 그 후, 고순도 (5N) 의 질소를 50Nm1/min 흘리면서, 배치해 둔 히터로 300℃ 까지 승온시키고, 5N 암모니아 250Nm1/min, 5N 질소 50Nm1/min 의 혼합 가스로 전환했다. 그때, 원료 금속의 총 체적에 대해서 초당 공급하는 암모니아 가스의 체적은 16 배 이상이며, 원료 금속 부근의 가스 유속은 0.5cm/s 이상이었다. 가스의 공급은 동일하게 하여, 10℃/min로 300℃에서 1050℃ 까지 승온시켰다. 이때 용기 중앙부의 외벽의 온도는 1050℃였다. 동일한 방식의 혼합 가스 공급으로, 3시간 반응했다. 3시간 동안 1050℃로 반응한 후, 히터를 끄고, 용기를 공랭시켰다. 300℃까지의 냉각은 약 4시간 걸렸다. 300℃ 이하로 온도가 낮춰진 후, 가스를 5N 질소만 (유속: 100Nm1/min) 으로 전환했다. 실온까지 냉각한 후 석영관을 열어, 산소 농도 5ppm 이하로 수분 농도 5ppm 이하의 불활성 가스 박스 내로 용기를 꺼내, 충분히 파쇄하여 100메쉬 이하의 크기로 했다. 또한, 얻어진 질화 갈륨 다결정 분체는 컨테이너 중량을 포함한 반응 전후의 중량 변화로부터 계산하면 1.799g이며, 금속 갈륨이 모두 질화 갈륨이 되었다고 했을 경우의 중량 증가의 이론치로부터 계산하면 전환율은 99%이상이었다. 또한, 컨테이너로부터 회수한 질화 갈륨 분체의 중량은 1.797g으로 회수율은 99%이상이며, 질화 갈륨의 수율은 98%이상이었다.

[0093] 얻어진 질화 갈륨 다결정 분체의 질소와 산소의 함유량을 산소 질소 분석계 (LECO사의 모델 TC436) 로 측정 한 결과, 질소는 16.6wt% 이상 (49.5원자% 이상) 이며, 산소는 0.05wt% 미만이었다. 또한, 그 질화 갈륨 다결정 분체의 미반응의 원료 갈륨 금속 잔존분을 20% 질산으로 용해 추출 한 후 정량 분석하고, 분체로부터의 추출액을 ICP 원소 분석 장치로 측정한 결과 0.5wt%미만이었다.

[0094] 질화 갈륨 다결정 분체의 분말 X선 회절을, 충분히 분쇄한 질화 갈륨 다결정 분체 약 0.3g을 이용해 이하와 같이 측정했다. 회절 계기 (PANalytical PW1700) 를 사용해, CuK α 선을 이용해 40kV, 및 30mA의 조건 하에서 X 선을 방사하고, 주사 속도 3.0° /min, 리드 폭 0.05° , 슬릿 폭 DS=1° , SS=1° , RS=0.2mm 의 연속 측정 모드의 조건 하에서 측정한 결과, 육방정 질화 갈륨 (h-GaN) 의 회절선 만이 관찰되었으며, 그 외의 화합물의 회절선은 관찰되지 않았다. h-GaN 의 (101) 의 회절선 (2θ =약 37°) 의 반값폭 (2θ) 은 0.17° 미만이었다. 그 질화 갈륨 다결정 분체의 표면적을, AMS-1000 (OHKURA RIKEN에서 제조) 을 사용해 일점법 BET 표면적 측정법에 의해 측정했다. 사전 처리로서 200℃ 로 15 분 탈기 한 후, 액체 질소 온도에서의 질소 흡착량에 의해 비표면적을 얻었으며, 그 결과는 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 이하였다. 또한, 동일한 방법으로 얻은 질화 갈륨 다결정 분체의 색조를 색차계 (일본전색공업의 ZE-2000) (화이트 표준 플레이트 Y=95.03, X=95.03, 및 Z=112.02) 를 이용해 이하의 요령으로 측정했다. 최대 100 메쉬로 분쇄한 질화 갈륨 다결정 분체 약 2cc 를, 그 색차계 부속품의 직경 35 mm의 투명의 환형 셀의 바닥에 채운 후에 위로부터 눌러 간극이 없도록 충전했다. 셀을 분말/페이스트 샘플 용 테이블 위에 설치해 캡을 씌운 후, 30mm의 시료 면적에 대해 반사 측정한 결과, L=65, a=-0.5, 및 b=5였다.

[0095] 실시예 2

[0096] 길이 100mm, 지름 30mm의 pBN 관형 컨테이너 (용적: 70cc) 에 6N 금속 갈륨을 4.00g 장전했다. 이때, 컨테이너의 용적에 대한 원료 금속 용적의 비는 0.02 이하이며, 원료 금속이 접촉하고 있는 컨테이너의 바닥과 벽의 면적과 컨테이너의 바닥과 벽의 총 면적에 대한 비는 0.02 이하였다. 또한, 이때 컨테이너 내에 장전 한 금속 갈륨이 가스와 접촉할 수 있는 면적은 $0.7\text{cm}^2/\text{g}$ 이상이었다. 그 후, 혼합 가스의 유속을, 5N 암모니아 500Nm1/min, 5N 질소 50Nm1/min 로 하고, 원료 금속의 총 체적에 대해서 초당 공급하는 암모니아 가스의 체적은 12배 이상으로 하며, 원료 금속 부근의 가스 유속을 1cm/s 이상으로 하는 것을 제외하고는, 실시예 1 와 동일한 작업으로, 100메쉬 이하의 크기로 파쇄한 질화 갈륨 다결정 분체를 얻었다. 얻어진 질화 갈륨 다결정 분체는 컨테이너 중량을 포함한 반응 전후의 중량 변화로부터 계산하면, 4.798g이며, 금속 갈륨이 모두 질화 갈륨

이 되었다고 했을 경우의 중량 증가의 이론치로부터 계산하면 전화율은 99% 이상이었다. 또한, 컨테이너로부터 회수한 질화 갈륨 분체의 중량은 4.796g 이며, 회수율은 99% 이상이며, 질화 갈륨의 수율은 98% 이상이었다.

[0097] 얻어진 질화 갈륨 다결정 분체의 질소와 산소의 함유량을 산소/질소 분석계 (LECO사에서 제조한 모델 TC436)로 측정 한 결과, 질소는 16.6wt% 이상 (49.5원자% 이상) 이며 산소는 0.05 wt% 미만이었다. 또한, 질화 갈륨 다결정 분체의 미반응의 원료 갈륨 금속 잔존분을 실시예 1 과 동일한 방식으로 정량 분석한 결과 0.5wt% 미만이었다. 질화 갈륨 다결정 분체를 꺼내 실시예 1 과 동일한 조건으로 분말 X선 회절 측정한 결과, 육방정 질화 갈륨 (h-GaN) 의 회절선 만이 관찰되었으며, 그 외의 화합물의 회절선은 관찰되지 않았다. h-GaN 의 (101) 의 회절선 ($2\theta =$ 약 37°) 의 반값폭 (2θ) 은 0.17° 미만이었다. 질화 갈륨 다결정 분체의 비표면적을, 실시예 1 와 동일한 방식으로 측정 한 결과 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 이하였다. 또한, 실시예 1 과 동일한 방식으로 색조를 측정 한 결과, $L=70$, $a=-0.4$, $b=7$ 이었다.

[0098] 실시예 3

[0099] 길이 100mm, 폭 18mm, 높이 10mm의 그라파이트 컨테이너 (용적 12cc) 에 6N 금속 갈륨을 2.00g 장전했다. 이때, 컨테이너의 용적에 대한 원료 금속 용적의 비는 0.03 이하이며, 컨테이너의 바닥과 벽의 총 면적에 대한 원료 금속이 접촉하고 있는 컨테이너의 바닥과 벽의 면적의 비는 0.03 이하였다. 또한, 이때 컨테이너 내에 장전한 금속 갈륨이 가스와 접촉할 수 있는 면적은 $0.9\text{cm}^2/\text{g}$ 이상이었다. 그 후, 혼합 가스의 유속을 5N 암모니아 500Nm³/min, 5N 질소 50Nm³/min로 하고, 그때의 원료 금속의 총 용적에 대해서 초당 공급하는 암모니아 가스의 용적은 25배 이상으로 하며, 원료 금속 부근의 가스 유속은 1cm/s 이상으로 하는 것을 제외하고는, 실시예 1 과 동일한 방식으로 100메쉬 이하의 크기로 파쇄한 질화 갈륨 다결정 분체를 얻었다. 또한, 얻어진 질화 갈륨 다결정 분체는 컨테이너 중량을 포함한 반응 전후의 중량 변화로부터 계산하면 2.398g이며, 금속 갈륨이 모두 질화 갈륨이 되었을 경우의 중량 증가의 이론치로부터 계산하면 전화율은 99% 이상이었다. 또한, 컨테이너로부터 회수한 질화 갈륨 분체의 중량은 2.396g이며 회수율은 99% 이상이며, 질화 갈륨의 수율은 98% 이상이었다.

[0100] 얻어진 질화 갈륨 다결정 분체의 질소와 산소의 함유량을 산소 질소 분석계 (LECO사의 모델 TC436) 로 측정 한 결과, 질소가 16.6wt% 이상 (49.5 원자% 이상) 이며, 산소는 0.05wt% 미만이었다. 또한, 질화 갈륨 다결정 분체의 미반응의 원료 갈륨 금속 잔존분을 실시예 1 과 동일한 방식으로 정량 분석한 결과 0.5wt% 미만이었다. 질화 갈륨 다결정 분체를 꺼내 실시예 1 과 동일한 조건으로 분말 X선 회절 측정한 결과, 육방정질화 갈륨 (h-GaN) 의 회절선 만이 관찰되었으며, 그 외의 화합물의 회절선은 관찰되지 않았다. h-GaN 의 (101) 의 회절선 ($2\theta =$ 약 37°) 의 반값폭 (2θ) 은 0.17° 미만이었다. 질화 갈륨 다결정 분체의 비표면적을, 실시예 1 과 동일한 방식으로 측정 한 결과 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 이하였다. 또한, 실시예 1 의 방식과 동일하게 색조를 측정 한 결과, $L=75$, $a=-0.5$, $b=5$ 였다.

[0101] 실시예 4

[0102] 길이 100mm, 폭 18mm, 높이 10mm의 석영 컨테이너 (용적 15cc) 의 시판되는 탄소 페이퍼를 깔고, 그 위에 6N 금속 갈륨을 2.00g 장전했다. 이때, 컨테이너의 용적에 대한 원료 금속 용적의 비는 0.05 이하이며, 컨테이너의 바닥과 벽의 총 면적에 대한 원료 금속이 접촉하고 있는 컨테이너의 바닥과 벽의 면적의 비는 0.05 이하였다. 또한, 이때 컨테이너 내에 장전한 금속 갈륨이 가스와 접촉할 수 있는 면적은 $0.9\text{cm}^2/\text{g}$ 이상이었다. 그 후, 혼합 가스의 유속을, 5N 암모니아 500 Nm³/min, 5N 질소 50 Nm³/min 로 하고, 그때의 원료 금속의 총 체적에 대해서 초당 공급하는 암모니아 가스의 체적은 25 배 이상으로 하며, 원료 금속 부근의 가스 유속은 1cm/s 이상으로 하고, 300℃에서 10℃/min로 1050℃까지 승온한 후, 동일한 유속으로 혼합 가스의 공급하면서 1050℃로 30분 반응시킨 후, 30분에 걸쳐 900℃ 까지 온도를 내린 후, 2시간동안 900℃에서 반응시킨 후, 히터를 끄고 3시간에 걸쳐 300℃ 까지 공랭한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 방식으로 100메쉬 이하의 크기로 파쇄한 질화 갈륨 다결정 분체를 얻었다. 얻어진 질화 갈륨 다결정 분체의 중량은 컨테이너 중량을 포함한 반응 전후의 중량 변화로부터 계산하면, 2.399g 이며, 금속 갈륨이 모두 질화 갈륨이 되었을 경우의 중량 증가의 이론치로부터 계산하면 전화율은 99% 이상이었다. 또한, 컨테이너로부터 회수한 질화 갈륨 분체의 중량은 2.397g이며 회수율은 99% 이상이고, 질화 갈륨의 수율은 98% 이상이었다.

[0103] 얻어진 질화 갈륨 다결정 분체의 질소와 산소의 함유량을 산소 질소 분석계 (LECO사 모델 TC436) 로 측정 한 결과, 질소가 16.6wt% 이상 (49.5원자% 이상) 이며, 산소가 0.05wt% 미만이었다. 또한, 질화 갈륨 다결정 분

체의 미반응의 원료 갈륨 금속 잔존분을 실시예 1 과 동일한 방법으로 정량 분석한 결과 0.5wt% 미만이었다. 실시예 1 과 동일한 조건으로 질화 갈륨 다결정 분체의 분말 X선 회절 측정을 실시한 결과, 육방정 질화 갈륨 (h-GaN) 의 회절선 만이 관찰되었으며, 그 외의 화합물의 회절선은 관찰되지 않았다. h-GaN 의 (101) 의 회절선 (2θ =약 37°)의 반값폭 (2θ) 은 0.17° 미만이었다. 질화 갈륨 다결정 분체의 비표면적을, 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정 한 결과 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 이하였다. 또한, 실시예 1의 방법과 동일하게 색조를 측정 한 결과, $L=75$, $a=-0.5$, $b=6$ 였다.

[0104] 비교예 1

[0105] 비산화물의 컨테이너를 이용하는 것의 효과를 실증하기 위해, 알루미늄 컨테이너 (용적 12cc) 를 이용한 것 외에는, 실시예 3 과 동일한 방식으로 질화 반응을 실시하였다. 갈륨 금속은 질화 반응 중 또는 그 과정에서 알루미늄 컨테이너와 반응하였고, 생성물은 알루미늄 컨테이너와 강하게 고착했다. 얻어진 질화 갈륨 다결정 분체의 중량은 컨테이너 중량을 포함한 반응 전후의 중량 변화로부터 계산하면 2.391g 이며, 금속 갈륨이 모두 질화 갈륨이 되었을 경우의 중량 증가의 이론치로부터 계산하면 전환율은 98% 미만이었다. 또한, 컨테이너로부터 회수할 수 있었던 질화 갈륨 분체의 중량은 2.271g 로, 회수율은 97% 이하이며, 질화 갈륨의 수율은 95% 이하였다.

[0106] 얻어진 질화 갈륨 다결정 분체의 산소 함유량을 산소 질소 분석계 (LECO 사의 모델 TC436) 로 측정 한 결과, 0.05wt% 이상이였다. 또한, 질화 갈륨 다결정 분체의 미반응의 원료 갈륨 금속 잔존분을 실시예 1 과 동일한 방법으로 정량 분석한 결과 0.5 wt% 이상이였다. 실시예 1 과 동일한 조건으로 질화 갈륨 다결정 분체의 분말 X선 회절 측정을 실시한 결과, 결정형은 육방정이었지만, (101)의 회절선 (2θ =약 37°)의 반값폭 (2θ) 은 0.20° 이었다. 또한, 실시예 1 의 방법과 동일하게 색조를 측정 한 결과, $L=57$, $a=-0.3$, $b=12$ 이었다.

[0107] 비교예 2

[0108] 비산화물의 컨테이너를 이용하는 것의 효과를 실증하기 위해, 탄소 페이퍼를 깔지 않고, 석영 컨테이너에 직접 금속 갈륨을 장전 한 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 해 질화 반응을 실시했다. 갈륨 금속은 질화 반응중 또는 그 과정에서 석영 컨테이너와 반응해, 생성물은 석영 컨테이너에 격렬하게 고착했다. 얻어진 질화 갈륨 다결정 분체의 중량은 컨테이너 중량을 포함한 반응 전후의 중량 변화로부터 계산하면 2.392g 이며, 금속 갈륨이 모두 질화 갈륨이 되었다고 했을 경우의 중량 증가의 이론치로부터 계산하면 전환율은 98% 이하였다. 또, 컨테이너로부터 회수할 수 있던 질화 갈륨 분체의 중량은 2.296g 이며, 회수율은 97% 이하이며, 질화 갈륨의 수율은 95% 이하였다.

[0109] 얻어진 질화 갈륨 다결정 분체의 산소 함유량을 산소 질소 분석계 (LECO사의 모델 TC436) 로 측정 한 결과, 0.05wt% 이상이였다. 또한, 질화 갈륨 다결정 분체의 미반응의 원료 갈륨 금속 잔존분을 실시예 1 과 동일한 방법으로 정량 분석한 결과 0.5wt% 이상이였다. 실시예 1 과 동일한 조건으로 질화 갈륨 다결정 분체의 분말 X선 회절 측정을 실시한 결과, 결정형은 육방정이었지만, (101) 의 회절선 (2θ =약 37°) 의 반값폭 (2θ) 은 0.20° 이었다. 또한, 실시예 1 의 방법과 동일하게 색조를 측정 한 결과, $L=55$, $a=-0.4$, $b=3$ 이었다.

[0110] 비교예 3

[0111] 암모니아의 유량과 유속의 효과를 실증하기 위해, 암모니아의 유속을 25 Nm1/min 로 한 것 외에는 실시예 3 과 동일하게 질화 반응을 실시했다. 그 때의 원료 금속의 총 체적에 대해서 초당 공급하는 암모니아 가스의 체적은 1.25 배이며, 원료 금속 부근의 가스 유속은 $0.05\text{cm}/\text{s}$ 였다. 반응 후, 금속 갈륨과 같은 미반응의 원료 갈륨을 포함한 생성물은 컨테이너로부터 현저하게 이탈하고 있고, 용기의 벽면에도 생성물이 부착되어, 회수가 곤란했다. 회수한 분체의 중량은 2.240g 이며, 100% 질화 갈륨이 되었다고 가정하여 얻을 수 있는 중량에 대해서 얻어진 분체의 수율은 95% 이하였다.

[0112] 얻어진 질화 갈륨 다결정 분체는 거무스름한 부분이다. 미반응의 원료 갈륨 금속 잔존분을 실시예 1 과 동일한 방법으로 정량 분석한 결과 1wt% 이상이였다. 실시예 1 과 동일한 조건으로 질화 갈륨 다결정 분체의 분말 X선 회절 측정을 실시한 결과, 결정형은 육방정이었지만, (101) 의 회절선 (2θ =약 37°) 의 반값폭 (2θ) 은 0.20° 이었다. 또한, 실시예 1 의 방법과 동일하게 색조를 측정 한 결과, $L=53$, $a=-0.4$, $b=3$ 이었다.

[0113] 비교예 4

[0114] 원료 금속과 컨테이너의 용적비나, 원료 금속이 컨테이너에 접촉하는 면적과 컨테이너의 내측의 면적의 비가, 분체의 수율 등에 주는 영향을 조사하기 위해, 내경 12mm, 용적 1.7cc 의 pBN 도가니를 컨테이너로서 이용한 것

외에는, 실시예 2 와 동일한 방식으로 질화 반응을 실시했다. 이때, 컨테이너의 용적에 대한 원료 금속 컨테이너의 비는 0.39 이며, 컨테이너의 바닥과 벽의 총 면적에 대한 원료 금속이 접촉하고 있는 컨테이너의 바닥과 벽의 면적의 비는 0.3 이상이었다. 컨테이너 내의 장전 한 금속 갈륨이 가스와 접촉할 수 있는 면적은 $0.45\text{cm}^2/\text{g}$ 이었다. 반응 후, 금속 갈륨과 같은 미반응의 원료 갈륨을 포함한 생성물은 컨테이너로부터 현저하게 이탈하고 있어, 회수가 곤란했다. 회수한 분체의 중량은 2.263g 이며, 100% 질화 갈륨이 되었다고 가정하여 얻을 수 있는 중량에 대해서 얻어진 분체의 수율은 95% 이하였다.

[0115] 얻어진 질화 갈륨 다결정 분체는 거무스름한 부분이었다. 미반응의 원료 갈륨 금속 잔존분을 실시예 1 과 동일한 방법으로 정량 분석한 결과 1wt% 이상이었다. 실시예 1 과 동일한 조건으로 질화 갈륨 다결정 분체의 분말 X선 회절 측정을 실시한 결과, 결정형은 육방정이었지만, (101) 의 회절선 ($2\theta \approx 37^\circ$) 의 반값폭 (2θ) 은 0.22° 이었다. 또한, 실시예 1 의 방법과 동일하게 색조를 측정 한 결과, $L=50$, $a=-0.4$, $b=3$ 이었다.

[0116] 비교예 5

[0117] 시판되는 질화 갈륨 시약으로서 Sigma-Aldrich (이하, A 사라 함) 에 의해 공급된 질화 갈륨 (카탈로그 번호 481769), 및 Wako Pure Chemical (이하 W사라 함) 의 질화 갈륨 (카탈로그 번호 07804121) 을 사용했다. 질소와 산소의 함유량을 산소 질소 분석계 (LECO의 모델 TC436) 로 측정 한 결과, A사의 질화 갈륨은 질소가 14.0wt% (40.3원자% 이하) 이며, 산소가 5.2wt% 였다. 또한, W사의 질화 갈륨은 질소가 15.3wt% (46.9원자% 이하) 이며, 산소가 0.48wt% 였다. W사의 질화 갈륨에 있어 미반응의 원료 갈륨 금속 잔존분을 질산으로 가열 용해 추출해, 추출액을 ICP 원소 분석 장치로 정량 분석한 결과 10wt% 였다.

[0118] 실시예 1 과 동일한 조건으로 분말 X선 회절 측정을 실시한 결과, A사, 및 W사의 질화 갈륨은 모두 결정형은 육방정이었지만, W사의 질화 갈륨은 육방정의 질화 갈륨 이외에 갈륨 금속의 회절선이 관찰되었다. 반면, A사의 질화 갈륨에서는 그 외의 회절선은 관찰되지 않았지만, hGaN의 (101) 의 회절선 ($2\theta \approx 37^\circ$) 의 반값폭 (2θ) 은 0.5° 이상이었다. 또한, A사의 질화 갈륨의 비표면적을, 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정 한 결과 $2\text{m}^2/\text{g}$ 이상이었다. 또한, A사, 및 W사의 질화 갈륨의 색조를 실시예 1 의 방법과 동일하게 측정 한 결과, A사의 h-GaN 는 $L=80$, $a=-3$, $b=25$, W사의 h-GaN 는 $L=50$, $a=-0.4$, $b=3$ 이었다.

[0119] 이상의 실시예와 비교예의 결과로부터, 실시 예의 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 질화물이, 비교예의 방법의 것보다 결정성이 높고 불순물 산소나 미반응의 원료 금속의 잔존이 적어, 고품질이며, 색조도 우수하다.

산업상 이용 가능성

[0120] 본 발명은 금속의 질화 반응에 의한 금속 질화물의 제조 방법에 관한 것으로, 특히 질화 갈륨으로 대표되는 주기율표 13족 금속 원소의 질화물의 고순도, 고결정성의 다결정체의 효율이 좋은 제조 방법, 및 그 제조 방법에 따라 얻어진 질화물에 관한 것이다. 본 발명은 질화 갈륨으로 대표되는 III-V족 화합물 반도체로 이루어지는 발광 다이오드 및 레이저-다이오드 등의 전자소자에 적용되는 호모 에피택시얼 성장 기재용 벌크 결정의 제조 원료로서, 불순물이 적고, 금속 및 질소를 보다 이론정비에 가까운 금속 질화물을 제공한다. 그것을 원료에 이용해 제조하는 벌크 결정은 전위나 결함과 같은 문제가 생기기 어렵고, 품질이 뛰어나기 때문에, 산업상의 이용 가능성이 높다.

[0121] 또한, 2004년 8월 20일에 출원된 일본 특허 출원2004-240344호의 명세서, 특허 청구의 범위, 도면 및 요약서의 전 내용을 본 명세서에 인용한다.