

酸性アモノサーマル法による GaN 結晶成長技術の開発

Development of GaN Crystal Growth Technique
by Acidic Ammonothermal Method博士(工学) 包 全喜^{*,***}
Dr. Quanxi Bao栗本 浩平^{*}
Kouhei Kurimoto博士(工学) 茅野 林造^{**}
Dr. Rinzo Kayano博士(工学) 石黒 徹^{***}
Dr. Tohru Ishiguro

要 旨

バルク GaN 結晶成長の技術開発動向と酸性アモノサーマル法による GaN 結晶成長技術の開発について紹介する。ハロゲン化アンモニウム (NH_4X , $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を鉱化剤として用いる酸性アモノサーマル法は、高品質なバルク GaN 結晶の量産化が可能な手法として有力視されている。小型オートクレーブ装置を用いて種々の温度、圧力条件下で酸性アモノサーマル法による GaN 結晶成長実験を行ったところ、鉱化剤の種類によって結晶の成長速度や品質が大きく異なることが分かった。鉱化剤として NH_4F を用いた場合、他の鉱化剤と比べて比較的低圧条件下での高速成長と品質の向上が確認され、最適な鉱化剤と判断された。また、パワーデバイス基板として使用可能な高品質大口径バルク GaN 結晶成長に向けて、自発核生成種結晶による高品質化とオートクレーブの大型化による結晶の大口径化の可能性を確認した。

— Synopsis —

The latest progress in crystal growth of bulk GaN is described, especially focusing on the acidic ammonothermal method. Using ammonium halides (NH_4X , $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) as mineralizer, the acidic ammonothermal method has gained increased recognition as the most promising approaches to realize the mass production of high quality GaN crystals at reasonable cost. The species of ammonium halide plays an important role in the crystal growth of GaN in terms of growth speed and crystal quality. When used as mineralizer, NH_4F shows much higher crystal growth rate and better quality crystal compared with other ammonium halides. To meet the requirements of manufacturing “GaN on GaN” power devices, technologies of growing high quality self-nucleated seed crystal and designing autoclave with large diameter must be established in the acidic ammonothermal method.

1. 緒 言

近年、世界のエネルギー需要は急速に増加しており、エネルギー資源の確保はどの国においても重要な課題となっている。一方でエネルギー問題は環境問題とも密接に関係しており、 CO_2 排出量削減などの点から省エネルギー化に向けた取り組みは今後ますます重要になってくるものと考えられる。

シリコン (Si) を主材料とした半導体は、集積回路からパワーデバイスまで幅広く応用され、家電、コンピュータ、自動車、鉄道などの省エネルギー化に大きな役割を果たしてきた。しかし、Si 半導体は何れの分野でも性能の限界を迎えつつあり、特にパワーデバイスにおいては、より高度な省エネルギーの達成が求められている。そこで、窒化ガリウム (GaN)、炭化ケイ素 (SiC)、ダイヤモンドなどの材料を使った次世代型パワーデバイスに注目が集まるようになって

^{*} : 結晶事業推進室 室蘭分室
Crystal Business Promotion Office
Muroran Branch Office

^{**} : 室蘭研究所
Muroran
Research Laboratory

^{***} : 東北大学多元物質科学研究所
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials,
Tohoku University

いる。特に、GaN をはじめとする窒化物半導体は、高周波デバイス、高出力デバイス、紫外～可視～赤外光デバイスなど幅広く利用が可能であり、これら全てにおいて省エネルギー効果が期待できる。

GaN は既に LED (発光ダイオード) や LD (レーザーダイオード) などの発光デバイスに应用されているが、パワーデバイスなどの大電流デバイスへの応用には至っていない。その原因として、高品質、大口径、安価なバルク GaN 単結晶が存在しないことが挙げられる。高品質、大口径、安価なバルク GaN 単結晶の実現により、パワーデバイスへの応用や発光デバイスとしてさらなる普及が期待される。

バルク GaN 単結晶の成長技術に関しては世界的な開発競争が展開されており、表 1 に記する高圧融液成長法、高窒素圧 (High Nitrogen Pressure) 法、Na フラックス法、ハイドライド気相成長 (HVPE) 法、アモノサーマル (安熱合成) 法などが試みられているが、商業化された結晶製造技術は HVPE 法のみである。以下に、各成長技術について紹介する。

表 1 バルク GaN 結晶成長手法と特徴

成長手法	温度 (°C)	圧力 (MPa)	成長速度 (μm/day)
高圧融液成長法	2220～	6000～	数百
高窒素圧法	1000～1600	1000～2000	数十～数百
Na フラックス法	700～900	～10	数百
HVPE 法	1000～1100	1 atm	数百～数千
アモノサーマル法	490-750	80～600	数百

(1) 高圧融液成長法

半導体結晶成長において最も高品質化・大口径化に成功した材料は Si 単結晶であり、融液からの引き上げ法により製造されている。一方、GaN は加熱すると融点に達する前に分解するため、融液からの結晶成長ができない。GaN の分解を防ぐために、非常に高い圧力をかけることで、融液として保持することができる。

高温高圧下における高圧融液成長法は、日本原子力研究開発機構 (旧日本原子力研究所) により報告されている。高圧セルに GaN 結晶を入れ、6000 MPa 以上という極めて高い圧力の下で、2220 °C 以上に加熱し得られた GaN 融液を徐々に冷却することで、100 μm 程度の高品質な単結晶が得られたことが報告されている¹⁾。

(2) 高窒素圧法

金属 Ga 融液に対して窒素を溶解させることで GaN 結晶を成長させる高窒素圧法は、ポーランドの科学アカデミー高圧研究所などにより研究が進められている。Grzegory らは 1400 ～ 1550 °C、1000 ～ 2000 MPa の高窒素圧条件下

で結晶成長を行い、転位密度 10^2 cm^{-2} 以下の GaN 単結晶を得た²⁾。また、HVPE 法製の GaN 基板を種結晶として用い、1 ～ 2 インチサイズの結晶成長に成功している³⁾。

高圧融液成長法と高窒素圧法では完全結晶に近い高品質な単結晶が得られるものの、極めて高い圧力の下での結晶成長であり、高圧装置の安全性、法規制などの厳しい制約から大量生産には不向きである。

(3) Na フラックス法

Na フラックス法の原理は基本的に高窒素圧法と同様であり、Ga 融液中に Na を添加することで窒素の溶解が促進され、成長温度と圧力が大幅に低減された手法である。金属 Ga と Na を入れた反応容器に窒素を充填し、700 ～ 900 °C、10 MPa 以下で GaN 結晶を製造する。東北大学の山根らによって開発され⁴⁾、大阪大学⁵⁻⁸⁾ や UCSB (University of California, Santa Barbara)⁹⁾ などが大口径化に取り組んでいる。

Na フラックス法においても、他の成長法と同様に大口径化や高品質化が課題であったが、森らは、ポイントシード法^{5, 6)} や育成直後のサファイア基板溶解⁷⁾ という新しい技術開発により、大口径化と高品質化を実現してきた。ポイントシード法から得られた複数の微結晶を合体させることにより、曲率半径 100 m 程度、転位密度 10^2 cm^{-2} 台の 2 インチサイズの高品質な結晶成長に成功している⁶⁾。

最近、6 インチを超える大口径化が実現されてきたが⁸⁾、品質面においての課題も残されている。また、成長速度が遅いなどの問題から、低コスト化が課題となる。

(4) HVPE 法

HVPE 法は、約 850 °C の金属 Ga と HCl の反応により生成する GaCl を NH_3 ガスと 1000 ～ 1100 °C で反応させ、サファイアなどの基板上に単結晶薄膜を成長させる手法である¹⁰⁾。成長速度は数百～数千 μm/day であり、また、サファイアなど大口径基板が得られやすいことから、大口径バルク結晶がすでに製造されている。しかし、サファイアなどの異種基板を使用するため、成長 GaN 結晶と基板との格子不整合による転位や、線膨脹係数の不整合による冷却時の歪み・反りが発生するため、高品質化に限界がある。また、副生成物である NH_4Cl による育成時間の制限や低い原料利用効率などの問題から、低コスト化の実現は困難とされている。

現在、殆どの市販 GaN 基板は HVPE 法により製造されており、大部分は 2 インチサイズで出荷されている。転位密度は $10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 程度で、曲率半径も一般には 10 m 以下である¹¹⁾。

(5) アモノサーマル法

アモノサーマル法は超臨界 NH_3 を溶媒として用いた結晶成長法であり、ソルボサーマル法の一種である。ソルボサーマル法のひとつであるハイドロサーマル（水熱合成）法は、溶媒に超臨界水を用いる結晶成長法であり、人工水晶やバルク酸化亜鉛（ ZnO ）の生産に用いられている。ソルボサーマル法における結晶成長速度は数百～数千 $\mu\text{m/day}$ 程度であり、融液成長法の数万～数十万 $\mu\text{m/day}$ 程度と比べると遅いが、1回の結晶成長に数百個の種結晶を仕込むことで、1～3ヶ月程度の成長期間を経て大量のバルク単結晶を生産できる。また、ソルボサーマル法は熱平衡に近い状態で結晶成長を行うため、結晶欠陥や歪みが少ない極めて高品質な結晶を得ることができる。

アモノサーマル法によるバルク GaN 結晶成長は、日本では東北大学・三菱ケミカル・当社の研究グループが行っているが、国際的には米空軍研究所（AFRL）¹²⁾、UCSB^{13, 14)}、米国の SORRA 社¹⁵⁾ や SixPoint Materials 社¹⁶⁾、ポーランドの AMMONO 社¹⁷⁾、中国科学院¹⁸⁾、ドイツの IKZ（Leibniz Institute for Crystal Growth）¹⁹⁾ 等が研究開発に取り組んでいる。超臨界 NH_3 には GaN は溶解しないため、溶液中に鉍化剤と呼ばれる溶解度調整剤を添加する。鉍化剤としてハロゲン化アンモニウム（酸性鉍化剤）やアルカリアミド（塩基性鉍化剤）が用いられており、AFRL、SixPoint Materials 社、AMMONO 社、IKZ 等では塩基性鉍化剤を用いた研究開発が行われている。一方、東北大学・三菱ケミカル・当社の研究グループ、SORRA 社、中国科学院では酸性鉍化剤を用いており、UCSB では酸性と塩基性鉍化剤を用いた研究開発が行われている。

現在、アモノサーマル法による 2 インチサイズの高品質な結晶成長が報告されており、特に AMMONO 社では曲率半径数百 m、転位密度 10^3 cm^{-2} 台の結晶が作製され、アモノサーマル法の持つ高品質な結晶成長の可能性を示している¹⁷⁾。しかし、AMMONO 社の塩基性鉍化剤（ KNH_2 、 KN_3 など）を用いたアモノサーマル法では、圧力が 200～500 MPa と極めて高いためオートクレーブの大型化が困難であるといった問題がある。また、塩基性鉍化剤によるオートクレーブ本体の腐食と、それによる成長結晶への不純物の混入を防ぐことができない。そのため、高品質大口径バルク GaN 単結晶の成長法として酸性鉍化剤を用いた酸性アモノサーマル法が有力視されている。

当社は 2002 年から 15 年にわたり、東北大学・三菱ケミカルと共に、酸性アモノサーマル法による GaN 結晶成長及び結晶評価に係る共同研究を継続してきた。研究開発の初期段階では成長速度が数 $\mu\text{m/day}$ と低い水準であったが、現在では人工水晶と同じオーダの数百 $\mu\text{m/day}$ まで向上し、実用化の段階まで到達してきた。また、転位、歪みな

ど結晶欠陥の低減技術、高純度化技術など多様な要因の検討を進め、これらの要素技術の集約により、大口径バルク GaN 結晶の工業性の実証も進みつつある。

これまでに、鉍化剤気相合成（Gas-Phase Synthesis）法²⁰⁾、金属 Ga の原料化^{21, 22)} などの高純度化技術開発により、アモノサーマル成長 GaN 結晶が基板として使用できることを見出した^{23, 24)}。また、GaN の NH_3 に対する溶解度の鉍化剤種類・温度依存性について検討し²⁵⁾、鉍化剤として NH_4I を用いることにより、世界で初めて c 面の成長速度 100 $\mu\text{m/day}$ 以上を達成した²⁶⁾。これにより、2006 年に京都で開催された窒化物半導体国際ワークショップにて議論・設定された目標値である 100 $\mu\text{m/day}$ 以上という工業化の目安がクリアされた。また、 NH_4F 鉍化剤による低圧・高速結晶成長²⁷⁾、自発核生成種結晶を用いた高品質化²⁸⁾ 等の技術開発を行い、高品質バルク単結晶の量産化技術の確立に取り組んできた。本報では、東北大学・三菱ケミカル・当社の研究グループにおける最近の研究成果を紹介する。

2. 実験方法

図 1 に酸性アモノサーマル実験装置の概略図を示す。オートクレーブの材質は高温高压での結晶成長条件に耐える Ni 基超合金を用い、第一種压力容器構造規格により設計された。オートクレーブの腐食防止のため内部に白金ライニング加工を施し、内部の対流はバッフル板により制御した。種結晶には HVPE 法で作製した GaN 基板、もしくはアモノサーマル法で自発核生成により成長した GaN 結晶を用い、鉍化剤にはハロゲン化アンモニウム（ NH_4X , $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ）粉末を用いた。 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I を用いた場合には、オートクレーブ上部の低温域に種結晶を設置し、下部の高温域には原料である GaN 多結晶を封入した。一方、 NH_4F を用いた場合には、オートクレーブ底部の高温域に種結晶を設置し、上部の低温域には原料を封入した。次に、オートクレーブ内を窒素置換及び真空脱気したのち、 NH_3 を充填した。その後、所定の温度（490～625 $^{\circ}\text{C}$ ）、圧力（80～150 MPa）で保持し結晶成長を行った。

成長した結晶は実体顕微鏡、透過型電子顕微鏡（TEM）による観察、X 線ロックングカーブ（XRC）、フォトルミネッセンス（PL）測定などにより評価した。

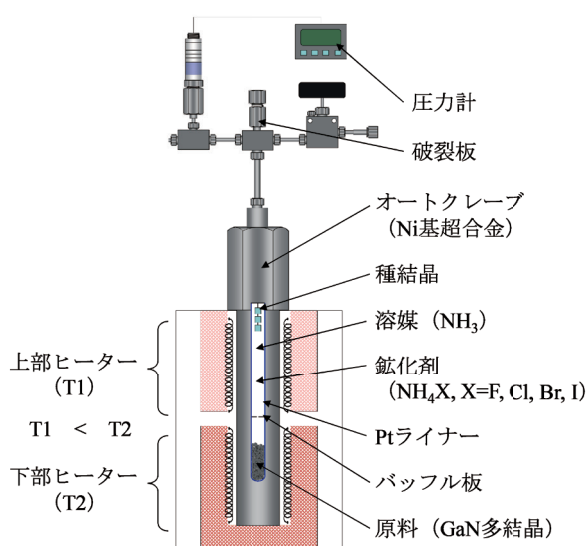


図1 酸性アモノサルマ実験装置の概略図

3. 実験結果と考察

酸性アモノサルマ法において、結晶成長速度や品質に影響を与えるパラメータとして鉍化剤の種類、温度、圧力などが挙げられる。そこで、結晶成長速度や品質に及ぼす鉍化剤の種類、成長温度と圧力の影響について調べた。また、パワーデバイス基板として使用可能な高品質大口径バルク結晶成長に向けて、自発核生成種結晶による高品質化とオートクレーブの大型化による結晶の大口径化について検討した。

3.1 結晶成長に及ぼす鉍化剤の種類、成長温度、圧力の影響

鉍化剤は中間媒体として GaN を溶媒超臨界 NH_3 に溶解させる重要な役割を担っており、これまでに F、Cl、Br、I の 4 種のハロゲン系鉍化剤を対象に結晶成長研究を進めてきた。これらのハロゲンは原料溶解域で GaN 原料、溶媒 NH_3 と反応し、反応中間体を生成する。反応中間体は結晶成長域で溶媒 NH_3 に窒化され、種結晶上に GaN 結晶として再結晶する。

図2に各鉍化剤を用いた場合の成長速度と圧力の関係を示す。 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I については +c 面の成長速度を、 NH_4F については +c 面及び m 面の成長速度をプロットした。いずれの鉍化剤を用いた場合でも、圧力の増加に伴い成長速度は向上することがわかった。溶媒超臨界 NH_3 の高圧化は窒化ポテンシャルの増大を介して反応中間体の Ga-X ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 結合から GaN への変換を促進し、成長速度を向上させる要因となると考えられる。しかしながら、各鉍化剤における成長速度の圧力依存性には差異があり、 NH_4Cl を用いた場合の圧力依存性は非常に小さいことがわかった。一方、

NH_4F 、 NH_4Br 、 NH_4I を用いた場合には圧力依存性が大きい、成長圧力を増大させることで更なる成長速度の向上を見込める可能性が示唆された。特に、 NH_4F を用いた場合は 100 MPa 以下の比較的低压条件下においても高速成長が得られるため、オートクレーブの大型化による大量生産と製造コストの低減が期待できる。結晶成長速度は反応中間体の安定性に依存しており、ハロゲン種の違いにより生成する反応中間体の安定性が大きく異なるため^{29, 30)}、成長速度には大きな差異が見られたと考えられる。

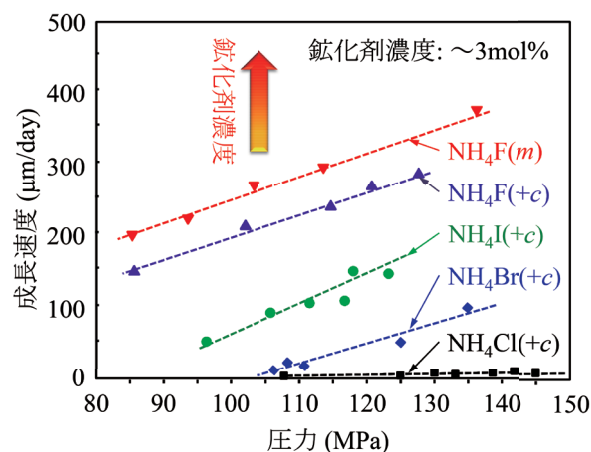


図2 各鉍化剤における成長速度と圧力の関係

鉍化剤の違いは成長方位にも大きな影響を与える。図3に各鉍化剤を用いた場合の成長結晶の外観写真を示す。点線で種結晶の輪郭を示し、 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I を用いた場合には m 軸及び a 軸方向への成長は見られないのに対し、 NH_4F を用いた場合は m 軸及び a 軸方向への成長が観察された。 m 軸及び a 軸方向、即ち (10-10) 面 (m 面) 及び (11-20) 面 (a 面) への成長は結晶の大口径化には極めて重要であり、 NH_4F 鉍化剤を用いることにより全面成長のバルク結晶が得られた（図4）。成長方位が鉍化剤の種類によって異なる理由として、結晶の表面エネルギーの変化が考えられる。結晶は全体の表面エネルギーを小さくするような形をもって成長する。反応中間体の違いによって、表面エネルギーを低下させる効果が異なるため、成長方位に差異が見られたと考えられる。Wang らは水熱合成法による ZnO 結晶成長において、反応中間体の違いによって成長方位が異なることを報告している³¹⁾。

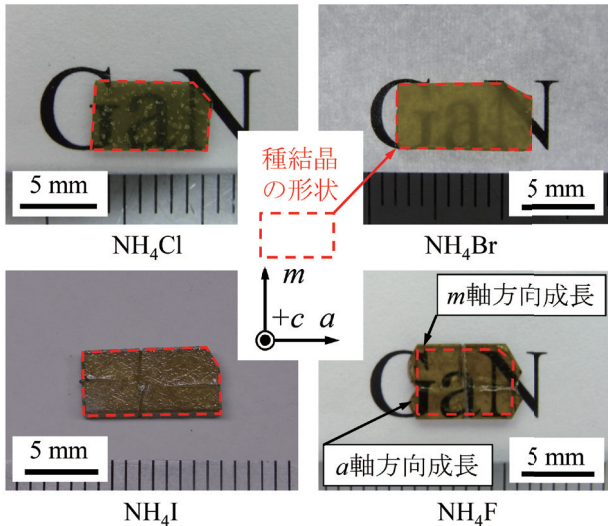
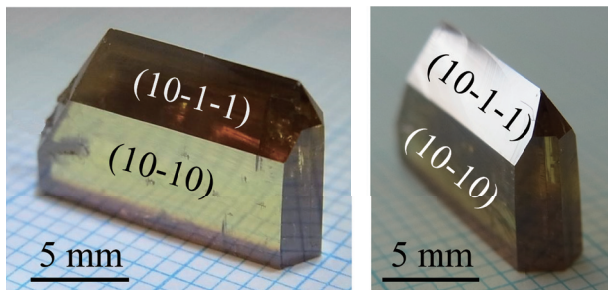
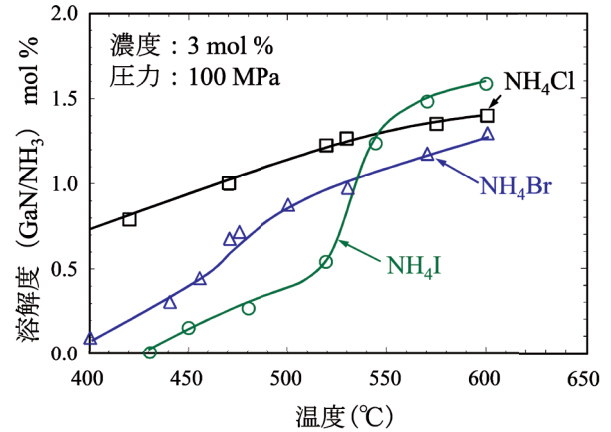


図3 各鉍化剤における成長結晶の外観写真

図4 NH_4F を鉍化剤として成長結晶の写真
(日経エレクトロニクス 2014 年 12 月 22 日号に掲載)

一般的に、窒化物結晶成長は高温で行うほど成長速度と品質が向上する。酸性アモノサルマル法においても、成長温度の増大に伴い成長速度と品質の向上が確認されている。アモノサルマル法における結晶成長の駆動力は超臨界 NH_3 への GaN 溶解度依存性であり、これは各鉍化剤により挙動が著しく異なる。 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I を用いた場合の超臨界 NH_3 への GaN 溶解度曲線を図 5 に示す²⁵⁾。490 ~ 625℃の結晶成長範囲では、GaN 溶解度は温度に対して正の相関関係であり、温度上昇に伴い溶解度が増加した。GaN 結晶の再結晶化は溶解度が低い領域で起こるため、高温域で原料が溶解し、低温域で再結晶する。一方、 NH_4F を用いた場合、490 ~ 625℃の結晶成長範囲では負の相関関係となり、温度上昇に伴い溶解度が減少する²⁷⁾。つまり、低温域で原料が溶解し、高温域で再結晶するため、 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I を用いた場合と比較して結晶成長温度域を高温に設定することが可能であり、成長速度と品質の向上が期待できる。

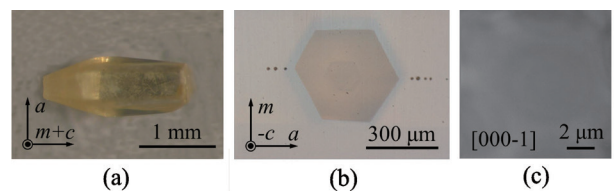
図5 GaN の超臨界 NH_3 に対する溶解度曲線

以上のように、 NH_4F を鉍化剤として用いた場合、低压条件下で高速成長が可能であり、オートクレープの大型化による製造コストの低減が期待できる。また、 c 面、 m 面及び a 面への全面成長が可能であり、大型バルク結晶の作製ができる。さらに、高温成長による成長速度と品質の向上も可能であり、酸性アモノサルマル法において最適な鉍化剤であると考えられる。

3.2 自発核生成種結晶による高品質化

これまでのアモノサルマル法では、HVPE 法製の GaN 基板を種結晶として使用しているため、種結晶由来の転位や反りが成長結晶側に継承されるという問題が認識されていた。特にパワーデバイスに用いる高品質な結晶を作製するためには、低転位・低反りの種結晶が必須であり、アモノサルマル法による高品質な種結晶の作製技術開発を進めてきた。酸性アモノサルマル法では、鉍化剤、温度、圧力などを最適化することにより、自発核生成結晶を作製することができる²⁸⁾。

図 6 はアモノサルマル法により作製した数 mm サイズの自発核生成結晶を示すが、透過電子顕微鏡観察 (TEM) では、転位が認められておらずほぼ無転位結晶として用いることができる。また、X 線ロッキングカーブ測定では、曲率半径が 100 m 以上、半値全幅 (FWHM) は 30 arcsec 以下の高品質な結晶であることが確認された (図 7)。

図6 アモノサルマル法により作製した自発核生成結晶
(a) 側面写真、(b) 断面写真、(c) 断面 TEM 像

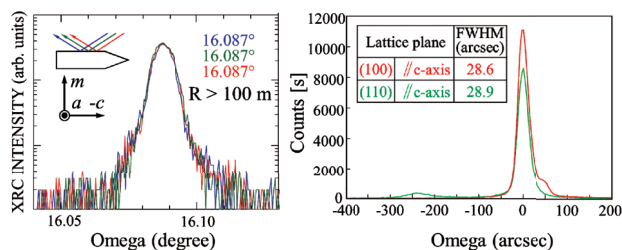


図7 自発核生成結晶のX線ロックイングカーブ測定結果

図6に示す自発核生成結晶のサイズは小さいものの、大口径化によりパワーデバイス用基板として使用できる可能性がある。自発核生成結晶を種結晶として大口径化するためには、 m 面及び a 面を優先成長させる必要がある。そこで、上述した NH_4F を鉍化剤として用い、温度、圧力などを最適化することにより全面成長のバルク結晶が得られた(図8)。図9に自発核生成結晶を種結晶として成長した結晶と、比較のためのHVPE法製のGaN基板を種結晶として成長した結晶及びHVPE法成長GaN結晶の室温PL測定結果を示す。自発核生成結晶を種結晶として成長した結晶のPLスペクトルでは、3.410 eV付近に発光ピークが観察され、高品質であることが確認された^{32, 33)}。図8に示す結晶の m 軸方向の成長速度が300 $\mu\text{m}/\text{day}$ 以上であり、この成長速度を維持すれば、3ヶ月程度の連続成長により直径2インチ程度の高品質なGaNバルク結晶作製が可能といえる。

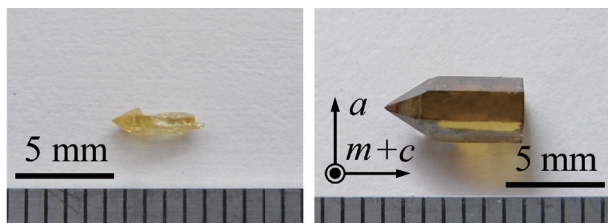


図8 自発核生成結晶の全面成長写真

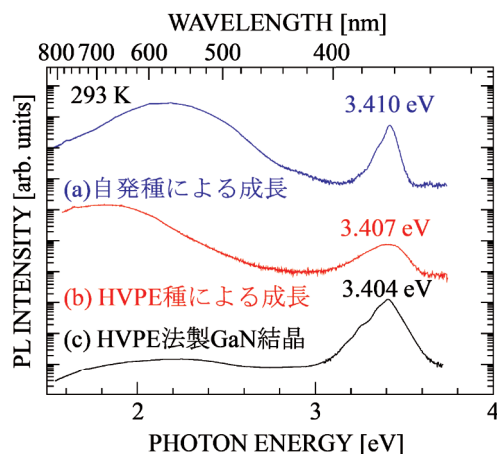


図9 フォトルミネッセンス(PL)測定結果

- (a) 自発核生成結晶を種結晶として成長結晶、
(b) HVPE法製GaN基板を種結晶として成長結晶、
(c) HVPE法製GaN結晶

3.3 オートクレープの大型化による結晶の大口径化

アモノサルマル法の研究開発において重要な課題は、将来のデバイス市場が要求する大口径GaNバルク単結晶の製造とこれに必要となる大型オートクレープの製造技術の確立である。将来のパワーデバイス市場が要求するGaN基板結晶のサイズは直径6インチになるものと予測されている。これらの市場要求に対応する量産用オートクレープの内径は200 mm以上となるため、当社は大型オートクレープの設計と構造材料の開発についても取り組んできた。

これまでにオートクレープの構造材料として、Alloy 625、Rene 41などのNi基超合金が使用されてきた。しかし、Alloy 625、Rene 41を用いた場合、内径200 mm以上の大型オートクレープの製造は不可能である。オートクレープの大型化に際して問題となるのがNi基超合金の casting 過程で起こる偏析であり、偏析部の晶出相や析出相は材料強度の低下をもたらす。そのために、当社は大型オートクレープに適用可能なNi基超合金の改良研究を10数年間にわたって進めてきた。その結果、既存のFe-Ni合金の合金組成を最適化することにより、約 $\Phi 1\text{ m} \times 2.7\text{ m}$ の大型インゴットを無偏析で製造可能なことを実証した。この改良合金を用いることにより、内径200 mm以上の大型オートクレープを製造可能である。

酸性アモノサルマル法の結晶成長雰囲気は超臨界 NH_3 とハロゲンを含む過酷な腐食環境であるため、オートクレープ構造材料の腐食問題の解決がもう一つの重要な課題である。耐食材料の技術開発では、オートクレープの長時間操業における高圧容器の安全性を確保すると共に、構造材料の腐食に起因する成長結晶の汚染を防止することが必須である。これまでに、耐食材料としてPtが用いられてきたが、Ptは高価である上、金属Gaとの合金化による脆化等の問題がある。そこで、Ptの代替材料として各種材料の評価試験を進め、耐食性を有する新規ライニング材料も見出している。



図10 内径60 mmの中型オートクレープ

図10に上述した改良合金と新規耐食材を用いて製作し

た内径 60 mm の中型オートクレーブを示し、現在は東北大学の構内にて結晶成長実験を進めており、将来の量産用大型オートクレーブの運用に向けて、安全性を実証している。

4. 結 言

バルク GaN 結晶成長の技術開発動向と酸性アモノサーマル法による GaN 結晶成長技術の開発について紹介した。酸性アモノサーマル法では、鉍化剤の種類によって結晶の成長速度や品質が大きく異なる。 NH_4F を鉍化剤として用いた場合、低圧条件下で高速成長、 c 面、 m 面及び a 面への全面成長と高温成長による成長速度と品質の向上が可能である。また、自発核生成種結晶による高品質化とオートクレーブの大型化について紹介した。これらの要素技術の集約により、パワーデバイス基板として使用可能な高品質大口径バルク GaN 単結晶の実現が期待できる。

酸性アモノサーマル法による GaN 結晶成長の研究成果は、世界の省エネルギー化に貢献できることを期待している。

5. 謝 辞

本研究の一部は、経産省・NEDO エネルギー使用合理化技術戦略的開発事業委託 (2008 ~ 2010)、文部科学省・産学イノベーション (東北大学ビジネスインキュベーションプログラム:BIP) 助成金 (2015 ~ 2017)、東北大学多元物質科学研究所助成金、東北大学・三菱ケミカル・当社の共同研究等の援助を受け、東北大学にて行われました。東北大学の秩父重英教授、横山千昭教授、小島一信准教授、富田大輔助教、三菱ケミカルの齊藤真様、鏡谷勇二様、石鍋隆幸様及び関係各位に心から感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) W. Utsumi, H. Saitoh, H. Kaneko, T. Watanuki, K. Aoki, O. Shimomura: Nature Materials, Vol. 2 (2003), p. 735-738.
- 2) I. Grzegory, B. Lucznik, M. Bockowski, S. Porowski: J. Cryst. Growth, Vol. 300 (2007), p. 17-25.
- 3) M. Bockowski, I. Grzegory, B. Lucznik, T. Sochacki, G. Nowak, B. Sadovyi, P. Strak, G. Kamler, E. Litwin-Staszewska, S. Porowski: J. Cryst. Growth, Vol. 350 (2012), p. 5-10.
- 4) H. Yamane, M. Shimada, S. J. Clarke, F. J. DiSalvo: Chem. Mater., Vol. 9 (1997), p. 413-416.
- 5) M. Imade, M. Imanishi, Y. Todoroki, H. Imabayashi, D. Matsuo, K. Murakami, H. Takazawa, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Mori: Appl. Phys. Express, Vol. 7 (2014), p. 035503 1-3.
- 6) M. Imanishi, Y. Todoroki, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori: J. Cryst. Growth, Vol. 427 (2015), p. 87-93.
- 7) T. Yamada, M. Imanishi, K. Nakamura, K. Murakami, H. Imabayashi, D. Matsuo, M. Honjo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori: Appl. Phys. Express, Vol. 9 (2016), p. 071002 1-4.
- 8) T. Yoshida, M. Imanishi, T. Kitamura, K. Otaka, M. Imade, M. Shibata, Y. Mori: Phys. Status Solidi B, Vol. 254 (2017), p. 1600671 1-4.
- 9) P. V. Dollen, S. Pimputkar, M. A. Alreesh, S. Nakamura, J. S. Speck: J. Cryst. Growth, Vol. 456 (2016), p. 67-72.
- 10) H. P. Maruska, J. J. Tietjen: Appl. Phys. Lett., Vol. 15 (1969), p. 327-329.
- 11) H. M. Foronda, A. E. Romanov, E. C. Young, C. A. Robertson, G. E. Beltz, J. S. Speck: J. Appl. Phys., Vol. 120 (2016), p. 035104 1-7.
- 12) B. Wang, D. Bliss, M. Suscavage, S. Swider, R. Lancto, C. Lynch, D. Weyburne, T. Li, F. A. Ponce: J. Cryst. Growth, Vol. 318 (2011), p. 1030-1033.
- 13) T. F. Malkowski, S. Pimputkar, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura: J. Cryst. Growth, Vol. 456 (2016), p. 21-26.
- 14) S. Pimputkar, J. S. Speck, S. Nakamura: J. Cryst. Growth, Vol. 456 (2016), p. 15-20.
- 15) W. Jiang, D. Ehrentraut, B.C. Downey, D.S. Kamber, R.T. Pakalapati, H.D. Yoo, M.P. DEvelyn: J. Cryst. Growth, Vol. 403 (2014), p. 18-21.
- 16) E. Letts, D. Key, T. Hashimoto: J. Cryst. Growth, Vol. 456 (2016), p. 27-32.
- 17) R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, R. Kucharski, M. Zajac, M. Rudzinski, R. Kudrawiec, W. Strupinski, J. Misiewicz: Phys. Status Solidi A, Vol. 208 (2011), p. 1489-1493.
- 18) X.L. Chen, Y.G. Cao, Y.C. Lan, X.P. Xu, J.Q. Li, K.Q. Lu, P.Z. Jiang, T. Xu, Z.G. Bai, Y.D. Yu, J.K. Liang: J. Cryst. Growth, Vol. 209 (2000), p. 208-212.
- 19) S. Sintonen, P. Kivisaari, S. Pimputkar, S. Suihkonen, T. Schulz, J. S. Speck, S. Nakamura: J. Cryst. Growth, Vol. 456 (2016), p. 43-50.
- 20) D. Tomida, S. F. Chichibu, Y. Kagamitani, Q. Bao,

- K. Hazu, R. Simura, K. Sugiyama, C. Yokoyama, T. Ishiguro, T. Fukuda: J. Cryst. Growth, Vol. 348 (2012), p. 80-84.
- 21) Q. Bao, H. Sawayama, T. Hashimoto, F. Sato, K. Hazu, Y. Kagamitani, T. Ishinabe, M. Saito, D. Tomida, K. Qiao, S. F. Chichibu, T. Ishiguro, C. Yokoyama: CrstEngComm., Vol. 14 (2012), p. 3351-3354.
- 22) Q. Bao, T. Hashimoto, F. Sato, K. Hazu, M. Saito, Y. Kagamitani, T. Ishinabe, R. kayano, D. Tomida, K. Qiao, S. F. Chichibu, T. Ishiguroa, C. Yokoyama: CrstEngComm., Vol. 15 (2013), p. 5382-5386.
- 23) S. F. Chichibu, K. Hazu, Y. Kagamitani, T. Onuma, D. Ehrentraut, T. Fukuda, T. Ishiguro: Appl. Phys. Express, Vol. 4 (2011), p. 045501 1-3.
- 24) 秩父重英: 応用物理, Vol. 81 (2012), p. 502-505.
- 25) D. Tomida, T. Kuribayashi, K. Suzuki, Y. Kagamitani, T. Ishiguro, T. Fukuda, C. Yokoyama: J. Cryst. Growth, Vol. 325 (2011), p. 52-54.
- 26) D. Tomida, Y. Kagamitani, Q. Bao, K. Hazu, H. Sawayama, S.F. Chichibu, C. Yokoyama, T. Fukuda, T. Ishiguro: J. Cryst. Growth, Vol. 353 (2012), p. 59-62.
- 27) Q. Bao, M. Saito, K. Hazu, K. Furusawa, Y. Kagamitani, R. Kayano, D. Tomida, K. Qiao, T. Ishiguro, C. Yokoyama, S. F. Chichibu: Cryst. Growth Des., Vol. 13 (2013), p. 4158-4161.
- 28) Q. Bao, M. Saito, K. Hazu, Y. Kagamitani, K. Kurimoto, D. Tomida, K. Qiao, T. Ishiguro, C. Yokoyama, S. F. Chichibu: J. Cryst. Growth, Vol. 404 (2014), p. 168-171.
- 29) S. Zhang, F. Hintze, W. Schnick, R. Niewa: Eur. J. Inorg. Chem., Vol. 2013 (2013), p. 5387-5399.
- 30) M. Roos, J. Wittrock, G. Meyer, S. Fritz, J. Strahle: Z. Anorg. Allg. Chem., Vol. 626 (2000), p.1179-1185.
- 31) B. Wang, M.J. Callahan, C. Xu, L.O. Bouthillette, N.C. Giles, D. F. Bliss: J. Cryst. Growth, Vol. 304 (2007), p. 73-79.
- 32) S. F. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, S. Nakamura: J. Appl. Phys., Vol. 79 (1996), p. 2784-2786.
- 33) S. F. Chichibu, K. Hazu, Y. Ishikawa, M. Tashiro, H. Namita, S. Nagao, K. Fujito, A. Uedono: J. Appl. Phys., Vol. 111 (2012), p. 103518 1-11.