

研究種目：基盤研究(B)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18360004  
 研究課題名（和文） 安熱合成法による GaN バルク単結晶作製における成長モードの解明とその制御  
 研究課題名（英文） Clarification and the control of growth mode in bulk GaN crystal growth by ammonothermal method  
 研究代表者  
 鏡谷 勇二 (KAGAMITANI YUJI)  
 東北大学・多元物質科学研究所・寄附研究部門教員  
 研究者番号 40396536

研究成果の概要：アモノサーマル法による GaN 結晶作製を行い、GaN においても水熱合成法で実績のある ZnO と同じように結晶成長方位の制御が可能であることを見出した。また、30 日間の長期育成にも成功し、透明な GaN 作製に成功した。育成速度の高速化には、アンモニアのクラッキング状態が大きく影響することを明らかにし、アンモニア合成・分解触媒のタングステンを加えることで、最大で育成速度が 28 倍向上した。

## 交付額

(金額単位：円)

|         | 直接経費       | 間接経費      | 合計         |
|---------|------------|-----------|------------|
| 2006 年度 | 6,700,000  | 2,010,000 | 8,710,000  |
| 2007 年度 | 4,400,000  | 1,320,000 | 5,720,000  |
| 2008 年度 | 3,900,000  | 1,170,000 | 5,070,000  |
| 年度      |            |           |            |
| 年度      |            |           |            |
| 総計      | 15,000,000 | 4,500,000 | 19,500,000 |

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：結晶成長、結晶工学、環境材料、省エネルギー、高性能レーザー、窒化物半導体

## 1. 研究開始当初の背景

GaN は短波長 LED・LD に代表されるオプトエレクトロニクスデバイスや、高周波素子用材料として注目されており、青色 LD を用いた光ディスク装置が市販されるなど、すでにかんがりの産業応用が進んでいる。しかしながら、GaN に格子整合する基板がないことから、格子定数の異なるサファイアや、特殊な技術によって作製された高価な GaN 薄膜の基板を用いてデバイスが作製されており、これが素子の性能と価格を大きく制限している。そのため安価で高性能な基板材料が必須とされており、特にホモエピタキシャル成長

が可能な GaN バルク結晶の作製技術に関しては、世界的な開発競争が展開されているが、商業化に適した合成法はいまだに確立されていない。本研究室では、水晶の工業的製法に利用されている水熱合成法を用いた ZnO バルク単結晶の作製技術を開発し、更に水熱合成法の溶媒として、水の代わりに液体アンモニアを用いる合成方法（安熱合成法）により、GaN 結晶の合成を試み、反応経路及び温度・圧力などの合成条件を探索し、この方法により温度 500℃・圧力 150MPa という、水晶の商業育成に用いられているものと遜色のない温和な条件下で、高品質な GaN 結晶

が作製可能であることを明らかにした。更に、GaN 基板上への GaN 薄膜の成長も確認している。しかしながら、安熱合成法における GaN 単結晶の成長モードに関しては、これまでほとんど明らかになっておらず、これが安熱合成法を用いて GaN 結晶を作製する際の、再現性の確立及び、大型化・高品質化へのネックとなっている。安熱合成法により GaN 単結晶を作製するにあたって、成長モードの解明・制御が必須である。

## 2. 研究の目的

本研究の最終目標は、安熱合成法を用いた GaN バルク単結晶の作製技術を確立することである。そのためには、特に安熱合成法での GaN 結晶の成長モードを解明すること、またその制御を行うことが必須となる。安熱合成法において、GaN の成長モードに影響を与える要素としては、(1)各結晶方位における GaN の成長モード及び成長速度・(2)種結晶の GaN 結晶成長に与える影響の評価・(3)鉍化剤の種類・濃度と結晶成長に与える影響・(4)オートクレーブ内の対流状態の解析(フローパターンと対流速、バップルの効果、濃度及び温度勾配)、(5)アンモニアの状態が結晶育成に及ぼす影響などが挙げられる。そこでこれらの要素を明らかにし、さらにそれらを制御することにより、結晶の高品質化及び大型化を図り、本格的な工業的単結晶育成技術の確立への目処をつける。

## 3. 研究の方法

本研究はアモノサーマル法において、種結晶、鉍化剤、温度、圧力などの様々な条件を変えた結晶育成を行い、個々の条件が結晶育成モードに与える影響について明らかにする。

(1)各結晶方位における GaN の成長モード及び成長速度では、HVPE 法により作製された c 面 GaN と、c 面 GaN から切り出した m 面 GaN を種結晶に用いた育成実験を行い、結果を比較検討する。

(2)種結晶の GaN 結晶成長に与える影響の評価については表面状態および結晶性の異なる種結晶を複数用意し、種結晶が GaN 結晶成長に与える影響について検討する。Na フラックス法で自発核発生により作製した GaN 結晶が、現在入手可能な GaN の中で最も結晶性が良いため、この結晶と同じ面方位である m 面 GaN について検討する。

(3)鉍化剤の種類・濃度と結晶成長に与える影響は、これまで用いていた  $\text{NH}_4\text{Cl}$  だけでなく、 $\text{NH}_4\text{Br}$ 、 $\text{NH}_4\text{I}$  およびこれらの混合物を鉍化剤として用いた結晶作製を行い、鉍化剤が結晶育成に与える影響について検討する。

(4)オートクレーブ内の対流状態の解析については、オートクレーブ内に熱電対を挿入し、オートクレーブ内の温度を直接計測するこ

とによって行った。測定した温度のデータをもとに、アンモニアの対流をシミュレーションソフトを用いて解析する。

(5)アンモニアの状態が結晶育成に及ぼす影響については、アンモニア合成・クラッキング触媒として知られている W や Re をオートクレーブ内に添加し、触媒が結晶育成に与える影響について検討する。

## 4. 研究成果

(1)各結晶方位における GaN の成長モード及び成長速度

種結晶に c 面 GaN および m 面に切り出した GaN を用いて結晶作製を行った。種結晶の表面は共に鏡面研磨処理がされている。30 日間の結晶育成後、c 面、m 面共に、若干黄色がかっているが、透明な結晶が得られた(図 1)。結晶表面の微分干渉顕微鏡観察により、c 面に成長した GaN の表面に、人工水晶の表面にみられるような cobble パターンが確認された。人工水晶の例から、cobble パターンは、結晶中の螺旋転位によりものだと思われる。cobble パターンは、+c 面よりも -c 面の方が大きく発達しており、これは -c 面の方が育成速度が速いこと、また、-c 面の転位密度が高いことによると思われる。一方、m 面に成長した GaN の表面には、cobble パターンは観察されず、フラットな表面であることが確認された(図 2)。種結晶はサファイアを基板に用いた HVPE 法で作製された c 面基板を用いており、種由来の転位は c 軸方向に存在し、c 面上には無数の転位がある。m 面は、c 面と垂直であるため、種由来の転位は m 面には入らない。このため、m 面 GaN を種結晶に使用することで、高品質 GaN が得られるものと思われる。

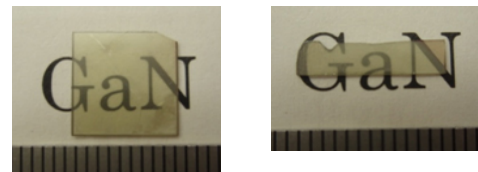


図1 安熱合成法で30日間かけて作製した GaN 結晶 左：c面GaN 右：m面GaN

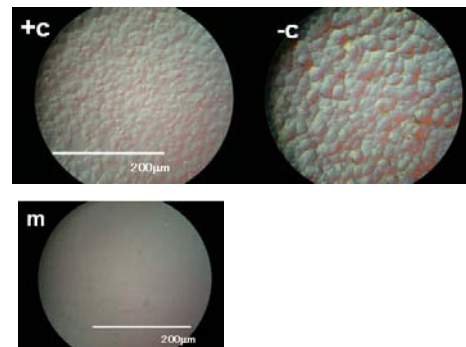


図2 安熱合成法で30日間かけて作製した GaN 結晶の微分干渉顕微鏡象

## (2)種結晶のGaN結晶成長に与える影響の評価

Naフラックス法による自発核形成で得られたGaN結晶と、HVPEで作製したGaNから切り出したm面GaN結晶を種結晶に用いた結晶作製を行った。HVPE法作製m面GaN基板は、表面を鏡面研磨処理したものと、機械研磨のみ行ったものの2種類用意した。種結晶の結晶性は、Naフラックス法GaNが最も良く、次いで鏡面研磨されたHVPE法作製m面GaN基板となり、機械研磨のみ施されたGaN種結晶の結晶性は非常に悪い。

これらGaN種結晶を用いて安熱合成法で結晶作製を行った結果、4日間の結晶育成でNaフラックス法作成GaN種結晶上に85 $\mu$ mのGaN作製に成功した(図3)。また、鏡面処理をしたGaNには14 $\mu$ m、機械研磨のみの種結晶上には膜圧が4.5 $\mu$ mのGaNが得られた。Naフラックス法で作製したGaN結晶を種結晶に用いた時、安熱合成法で育成したGaNの表面にはステップパターンが見られ、結晶性が良いことが予測できる。一方、機械研磨のみを施した種結晶上に成長したGaNは、結晶表面及び界面が非常に荒れており、可視的な欠陥が多くみられる。これら育成したGaN結晶の結晶性をX線ロッキングカーブの(10-10)回折によって評価した結果、Naフラックス法作製GaN種結晶使用時にもっとも結晶性が良く79.2秒であり、種結晶の結晶性と育成結晶の結晶性が同程度であることが分かった。鏡面研磨した種結晶を使用した時のX線ロッキングカーブの半値幅は142秒、機械研磨処理をした種結晶では459秒であった。これらの結果から、安熱合成法で使用する種結晶の結晶性が良いほど結晶性の良い結晶を得ることができ、また、種結晶の結晶性が良いほど育成速度も速くなることが明らかとなった。

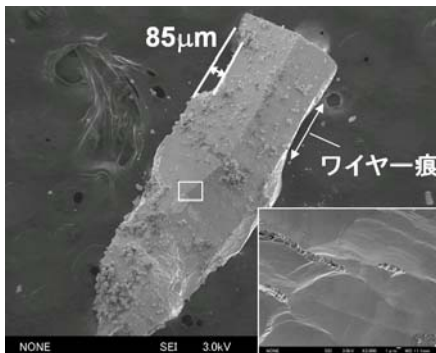


図3 Naフラックス法作製GaNを種結晶に用いて安熱合成法で作製したGaN。右下は拡大図。

## (3) 鉍化剤の種類・濃度と結晶成長に与える影響

鉍化剤として塩化アンモニウムのみならず、

NH<sub>4</sub>BrやNH<sub>4</sub>Iおよびこれらの混合物についても検討を行った。安熱合成法による結晶作製においては、原料の溶解量および結晶析出量はCl<Br<Iとなり、鉍化剤にNH<sub>4</sub>BrやNH<sub>4</sub>Iを使用したときに、GaNは活発に反応していることが分かった。この結果、育成速度の高速化や育成温度の低温化が期待できる。しかしながら、NH<sub>4</sub>BrやNH<sub>4</sub>Iを使用した際に、壁面に自発核発生した針状GaN結晶中にcubic相が混入し、特に低温では顕著に現れる。高品質GaNを作製するためには、単相のGaNを作製することが必須であるが、これはNH<sub>4</sub>ClとNH<sub>4</sub>BrまたはNH<sub>4</sub>Iの混合鉍化剤(NH<sub>4</sub>Cl 80%以上)を使用することで、NH<sub>4</sub>Clよりも活性かつ育成結晶がcubic相を含まない条件を見出した(図4)。また、鉍化剤の種類によって壁面に自発核発生した針状結晶の成長方位に変化が見られ、c軸方向の成長は、Cl>Br>Iであるが、m軸方向ではCl<Br<Iとなった。鉍化剤による育成方位の制御は、水熱合成法によるZnO作製でも行われており、GaNでも同じように鉍化剤や添加物による育成方位制御の可能性を見出した。

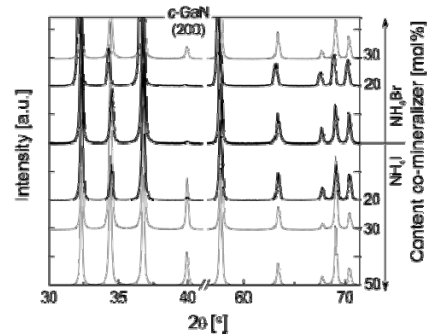


図4 NH<sub>4</sub>Br、NH<sub>4</sub>IまたはNH<sub>4</sub>Clとの混合鉍化剤使用により析出した針状結晶の粉末X線回折パターン

## (4) オートクレーブ内の対流状態の解析

オートクレーブの内温測定・シミュレーションを行い、加熱炉の構造がGaN成長速度に及ぼす影響を検討した。その結果、上下ヒーターの間を50mmに改造し、ヒーター間に空間を設けることで、上下加熱炉の均熱性が向上した。これは下部ヒーターの上部への干渉を減少させるためである。改良前の炉ではバッフル板の外側の温度が内側の温度よりも高くなっているのに対し、改良後では、バッフル板まわりのオートクレーブの温度が下がり、バッフル板の外側の温度が内側の温度よりも低くなっている(図5, 6)。これにより、改良前では下部で温められた原料を含んだ流体がバッフル板の外側から上昇しているのに対し、改良後ではバッフル板の内側から上昇していると予想される。改良前の炉で行った結晶成長では、GaNの成長速度は0.25 $\mu$ m/dayと極めて遅かった

が、改良後の炉で行った結晶成長では、成長速度  $10\mu\text{m}/\text{day}$  と、炉の改良により結晶の成長速度が大幅に増加した。結晶作製に適した対流については、育成結果と合わせた更なる検討が必要となってくるが、バッフル板設置箇所の温度により対流が全く異なることが分かり、また、対流が結晶育成に大きな影響を与えることが分かった。今後、アモニサーマル法による高品質バルク結晶作製を行うに際し、加熱炉の均熱性の向上および対流が育成モードに与える影響の解明が必要である。

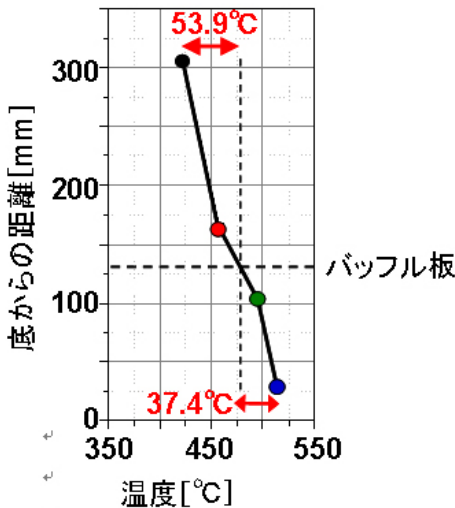


図5 改良後の加熱炉を用いたオートクレーブの内部温度

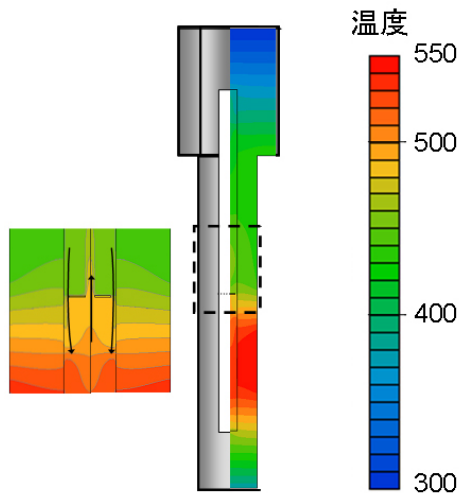


図6 シミュレーションにより得られた温度分布および対流

(5)アンモニアの状態が結晶育成に及ぼす影響

安熱合成法による高品質 GaN の厚膜成長を目的とし、触媒を用いたアンモニアのクラッキング状態の最適化を行った安熱合成法に

おいて、種結晶設置場所にアンモニア合成・クラッキング効果が期待できる金属片を触媒として吊下げ、触媒が GaN 原料の溶解・析出に及ぼす影響を知るための“触媒吊下げ実験”と、種結晶と触媒を同時に設置し触媒が結晶育成速度へ及ぼす影響を知るための“触媒効果実証実験”を行った。触媒吊下げ実験は、オートクレーブ内に GaN 原料と触媒剤を加え、結晶育成領域に触媒金属片を吊下げ、アンモニアを所定量充填し、 $550^{\circ}\text{C}$ 、 $30\text{MPa}$ 程度で4日間保持することにより行った。触媒の効果は、実験前後の GaN 原料の重量差から検討した。触媒としてタングステン(W)、タンタル(Ta)、タンタル-タングステン合金(Ta-2.5%W)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)、白金-イリジウム合金(Pt-20%Ir)、Ni系合金(Alloy625, Rene41)を用いた。触媒吊下げ実験の結果、オートクレーブ構造材料である Ni 系合金を触媒に用いた際の実験前後における GaN の重量変化が僅かであり、原料の溶解・析出量が極めて小さいことが分かった。一方、W や Ru を用いた時の原料の析出量は5~10倍に増加した。これにより、適切な触媒を用いることで結晶育成速度が向上することが明らかになった。触媒吊下げ実験の結果を基に、触媒効果実証実験を行った。ここでは、種結晶(GaN)と触媒金属を同一に設置し、種結晶上への結晶成長速度から触媒効果を検討した。触媒には、触媒吊下げ実験から結晶成長速度の向上が期待できる W, Ru と、オートクレーブの腐食防止として内壁のライニングに用いられている Pt-20%Ir を用いた。触媒を用いない時の結晶成長速度は GaN 種結晶-c 面上に  $1.60\mu\text{m}/\text{日}$  であるのに対し、W 触媒使用時の結晶成長速度は  $20.25\mu\text{m}/\text{日}$  が確認され、触媒により結晶成長速度が向上することを明らかにした(図7)。触媒を用いた厚膜化を試み、4日間成長で  $85\mu\text{m}$  の GaN 作製に成功した。

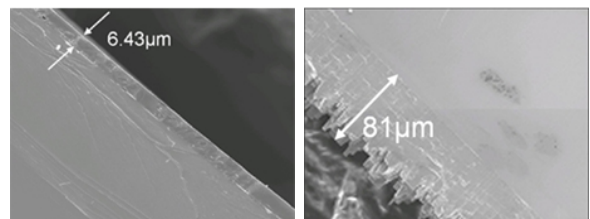


図7 安熱合成法で作製した GaN 結晶の断面の SEM 像 左：無触媒時 右：W 触媒使用時

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① D. Ehretraut, K. Kagamitani, A. Yoshikawa, N. Hoshino, H. Itoh, S. Ka

- wabata, K. Fujii, T. Yao, and T. Fukuda, "Ammonothermal synthesis of thick gallium nitride film employing acidic mineralizers" *J. Mater. Sci.* 2008, 43,2270-2275. 査読有
- ② D. Ehretraut, K. Kagamitani, C. Yokoyama, T. Fukuda, "Physico-chemical features of the acidic ammonothermal growth of GaN", *J. Cryst. Growth* 2008, 310, 891-895. 査読有
- ③ D. Ehretraut, "State-of-the-art and prospective for mass-production of wide band gap semiconductor crystals ZnO and GaN by solvothermal technology" *日本結晶成長学会誌* 2007 Vol.34 No.1 3-10 査読無
- ④ T. Fukuda and D. Ehretraut "Prospects for the ammonothermal growth of large GaN crystal", *J. Cryst. Growth* 2007, 305, 304-310. See Page 59-65. 査読有
- ⑤ D. Ehretraut, N. Hoshino, Y. Kagamitani, A. Yoshikawa, T. Fukuda, H. Itoh and S. Kawabata, "Temperature effect of ammonium halogenides as mineralizers on phase stability of gallium nitride synthesized under acidic ammonothermal conditions", *J. Mater. Chem.* 2007, 17 (9), 886-893. See Page 51-58 査読有
- ⑥ Y. Kagamitani, D. Ehretraut, A. Yoshikawa, N. Hoshino, T. Fukuda, S. Kawabata and K. Inaba, "Ammonothermal epitaxy of thick GaN film using NH<sub>4</sub>Cl mineralizer", *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 45 (5A) (2006) 4018-4020 査読有
- [学会発表] (計 27 件)
1. 鏡谷勇二, "アモノサーマル法における炉内温度差が原料搬送に及ぼす影響" 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009 年 3 月 30 日 (月) ~ 4 月 2 日 (木) 茨城県つくば市
2. 鏡谷勇二, "アクティブアモノサーマル法による GaN バルク結晶作製", 日本学術振興会 第 161・162 委員会合同研究会 「デバイスに求められるワイドギャップ半導体のバルク・エピ成長技術」 2009 年 3 月 13 日-14 日 三重県鳥羽市
3. 鏡谷勇二, "アクティブアモノサーマル法による GaN 単結晶作製", 東北大学多元物質科学研究所窒化物ナノ・エレクトロニクス材料研究センター講演会, 2009 年 10 月 30 日、仙台
4. 鏡谷勇二, "酸性鉱化剤を用いたアモノサーマル法による高品質 GaN 結晶育成", 応用物理学学会結晶工学分科会 2008 年・年末講演会, 宝石から学ぶ結晶工学と若手ポスター発表会, 2008 年 12 月 11 日 (木) 東京 目白
5. 鏡谷勇二, "安熱合成法による GaN 結晶へのドーピング結晶中の不純物制御", 第 69 回応用物理学学会学術講演会, 2008 年 9 月 2 日 ~ 5 日、愛知県春日井
6. Y. Kagamitani, "Ammonothermal Growth of GaN on Non-polar Plane under Acidic Conditions", Second International Symposium on Growth of III-Nitrides, July 6-9, 2008, Izu, Japan
7. 鏡谷勇二, "High quality GaN growth by the ammonothermal method with acidic mineralizer", 応用物理学学会 2008 春季学術講演会, 2008 年 3 月 27 日 ~ 30 日 千葉
8. Y. Kagamitani, "GaN growth by the ammonothermal method with acidic mineralizer", 第 2 回日本フลักス成長研究発表会, 2007 年 12 月 14 日 仙台
9. 鏡谷勇二, "Ammonothermal Growth of GaN on Polar and Nonpolar Seeds", 第 7 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 2007 年 12 月 12 日 仙台
10. D. Ehretraut, "Improved growth conditions for GaN by the acidic ammonothermal route", ISCS 2007 October 16-18, 2007, Kyoto, JAPAN
11. Y. Kagamitani, "GaN growth on a- and m-plane by the ammonothermal method with acidic mineralizer", ISCS 2007, October 16-18, 2007, Kyoto, JAPAN
12. D. Ehretraut, "Acidic ammonothermal growth of gallium nitride", IUMRS - ICAM 2007, October 8-13, 2007, Bangalore, INDIA,
13. D. Ehretraut, "Ammonothermal growth of GaN", IWBNS-5, September 24-29, 2007, Salvador, BRAZIL
14. Y. Kagamitani, "GaN grown by ammonothermal method", 応用物理学学会 2007 秋季学術講演会, 2007 年 9 月 4 日 ~ 5 日 札幌
15. D. Ehretraut, "Growth and characterization of gallium nitride grown under acidic ammonothermal conditions", The 15<sup>th</sup> International Conference on Crystal Growth, Poster session Wide Band Gap Bulk & Epitaxial Growth, August 12-17, 2007, Salt Lake City, Utah, USA, Oral
16. Y. Kagamitani, "Effect of temperature and mineralizer on phase stability of gallium nitride prepared under acidic ammonothermal conditions", The 15<sup>th</sup> International Conference on Crystal Growth, session Wide Band Gap Bulk

- & Epitaxial Growth August 12-17, 2007, Salt Lake City, Utah, USA
17. Y. Kagamitani, "Growth of thick GaN by ammonothermal method using acidic mineralizer", 2007 International Conference on Crystal Technology and KACG Spring Meeting & 2<sup>nd</sup> International Symposium for Nano and Advanced Materials, June 2, 2007, Naju, KOREA
  18. D. Ehrentraut, "Effect of temperature and mineralizer on phase stability of gallium nitride prepared under acidic ammonothermal conditions", The European Materials Research Society Spring Meeting, May 26 - June 6, 2007, Strasbourg, FRANCE
  19. Y. Kagamitani, "Ammonothermal growth of thick GaN films", Poland-Japan-Germany Workshop, May 21-25, 2007, Zakopane, POLAND
  20. D. Ehrentraut, "Effect of temperature and mineralizer on phase stability and solubility of gallium under acidic ammonothermal conditions", Poland-Japan-Germany Workshop May 21-25, 2007, Zakopane, POLAND
  21. 鏡谷勇二, "酸性鉱化剤を用いた安熱合成法による高品質GaN単結晶作製", 日本結晶成長学会特別講演会・日本学術振興会 161 委員会第 54 回研究会, 2007 年 4 月 13 日 東京
  22. 鏡谷勇二, "酸性鉱化剤を用いた安熱合成法によるGaNのa面及びm面成長", 第 54 回応用物理学関係連合講演会 (春季), 2007 年 3 月 27 日 (火) ~ 30 日 (金), 神奈川県相模原市
  23. Y. Kagamitani, "Ammonothermal Epitaxy of Thick GaN Film Using NH<sub>4</sub>Cl Mineralizer, 6<sup>th</sup> Meeting of Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, December, 8, 2006, Sendai, JAPAN
  24. Y. Kagamitani, "Approach for high quality bulk GaN growth by the ammonothermal method", 6<sup>th</sup> Meeting of Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, December, 8, 2006, Sendai, JAPAN
  25. D. Ehrentraut, "Optimizing growth conditions for gallium nitride under acidic ammonothermal conditions", Materials Research Society Fall Meeting (MRS 2006), November 28-30, 2006, Boston, USA
  26. D. Ehrentraut, "Effect of Temperature and Mineralizer on Phase Stability of

- Gallium Nitride Prepared Under Acidic Ammonothermal Conditions", International Workshop on Nitride Semiconductors 2006 (IWN2006), October 22-27, 2006, Kyoto, JAPAN
27. Y. Kagamitani, "Ammonothermal Homoepitaxy of Thick Gallium Nitride Films" International Workshop on Nitride Semiconductors 2006 (IWN2006) October 22-27, 2006, Kyoto, JAPAN

[図書] (計 2 件)

- ① 福田承生 Electronic Journal 別冊 2009 化合物半導体技術大全 電子ジャーナル 324 頁
- ② 鏡谷勇二、福田承生 アモノサーマル法 (安熱合成法) によるGaN単結晶作製 シーエムシー出版、In press

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鏡谷 勇二 (KAGAMITANI YUJI)  
 東北大学・多元物質科学研究所・寄附研究部門教員  
 研究者番号 40396536

### (2) 研究分担者

#### (3) 連携研究者

福田 承生 (FUKUDA TSUGUO)  
 東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・連携教授  
 研究者番号 30199236  
 (2007 年まで研究分担者)

#### (4) 研究協力者

EHRENTRAUT DIRK  
 東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授  
 研究者番号 50396537  
 (2008 年 9 月まで研究代表者)  
吉川 彰 (YOSHIKAWA AKIRA)  
 東北大学・多元物質科学研究所・准教授  
 研究者番号 50292264  
荻野 拓 (OGINO HIRAKU)  
 東京大学・大学院工学系研究科・助教  
 研究者番号 70359545