

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04901

研究課題名（和文）混合鉱化剤を用いた酸性アモノサル法による高品質Ga₂N結晶の作製

研究課題名（英文）Preparation of high-quality GaN crystals by acidic ammonothermal method using mixed mineralizers

研究代表者

富田 大輔（Tomida, Daisuke）

名古屋大学・未来材料・システム研究所・特任准教授

研究者番号：30431472

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,700,000 円

研究成果の概要（和文）：超臨界アンモニアへの窒化ガリウム（Ga₂N）溶解度の温度依存性が負の相関を示す弗化アンモニウム（NH₄F）と正の相関を示す塩化アンモニウム（NH₄Cl）、臭化アンモニウム（NH₄Br）、沃化アンモニウム（NH₄I）を混合し、混合比を調整することで高品質なGa₂N結晶の育成を試みた。混合鉱化剤の組み合わせとしてはNH₄FとNH₄Iで最も配向性の高い結晶が得られた。NH₄F+NH₄I混合鉱化剤の混合比を変化させて結晶育成を行ったところ、混合比によって原料搬送速度、結晶成長速度を制御できることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸性アモノサル法ではハロゲン種の違いにより溶解度の温度依存性や結晶成長速度、結晶の平衡形が異なることをこれまでに明らかにしてきたが、本研究により鉱化剤を混合することにより、原料搬送速度や結晶成長速度を制御できることが明らかになった。異なる特徴を有する鉱化剤を混合することによる効果を明らかにした意義は大きいと言える。Ga₂N基板の低コスト化のためには、原料利用効率を高める必要がある。鉱化剤の混合比を調整するという簡便な方法で原料搬送速度を制御することにより、原料利用効率を高められることからGa₂N基板の低価格下によりGa₂Nデバイスの普及につながるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：Ammonium fluoride (NH₄F), which shows a negative temperature dependence of gallium nitride (Ga₂N) solubility in supercritical ammonia, and ammonium chloride (NH₄Cl), ammonium bromide (NH₄Br), and ammonium iodide (NH₄I), which show a positive correlation, were mixed and the mixing ratio was adjusted to obtain high-quality Ga₂N crystals by adjusting the mixing ratio. The most oriented crystals were obtained with NH₄F and NH₄I as a combination of mixed mineralizers, and crystal growth was performed by changing the mixing ratio of NH₄F+NH₄I mixed mineralizers, and it was found that the material transfer rate and crystal growth rate could be controlled by the mixing ratio.

研究分野：超臨界流体工学

キーワード：酸性アモノサル 窒化ガリウム 結晶成長 バルク単結晶 超臨界アンモニア

1. 研究開始当初の背景

GaN on GaN デバイスは次世代パワーデバイスとして電気自動車をはじめとした幅広い分野での利用が期待されているが、大口径かつ高品質で低価格な GaN 基板が存在しないことが普及を妨げていた。アモノサルマル法は大口径かつ高品質な GaN 基板作製法として期待されている。特にハロゲン化アンモニウムを鉱化剤に用いた酸性アモノサルマル法は比較的低い圧力で結晶を育成できることから、大型のオートクレーブによる結晶育成が可能な量産性に優れた方法として注目されている。これまでにハロゲン種の違いにより、溶解度曲線が大きく異なり(図 1)、育成条件や結晶成長速度および結晶形態などが変化することが分かっていた[1,2]。すなわち、鉱化剤の選択はアモノサルマル法における重要な因子であり、鉱化剤の種類ごとに特徴がある。類似手法である超臨界水を溶媒に用いたハイドロサルマル法による ZnO バルク単結晶の作製では、鉱化剤である LiOH と KOH のそれぞれの特徴を活かすために混合比を調整することで、成長速度と結晶品質の最適化を図っている[3]。鉱化剤の混合は、それぞれの鉱化剤の利点を活かすことができる重要な手法と考えられるが、アモノサルマル法において混合鉱化剤を用いて種結晶上にエピタキシャル成長させた報告例はなかった。我々は鉱化剤を混合することで溶解度曲線の温度依存性を制御する[4]など、混合鉱化剤を用いた GaN 結晶作製の準備を進めていた。

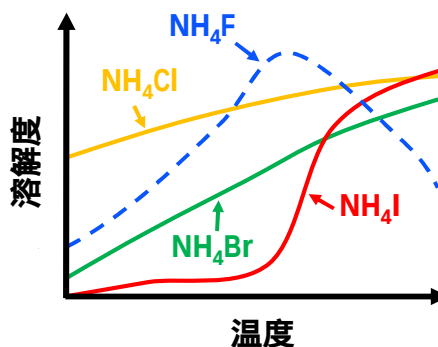


図 1 超臨界アンモニアへの GaN 溶解度

2. 研究の目的

2 種類の鉱化剤を混合し、混合比を最適化することで量産可能な結晶成長速度で高品質な GaN 結晶を作製することを目的としている。アモノサルマル法で唯一 *m* 面成長する NH_4F をベースとして、 NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I の添加が原料搬送量、結晶成長速度、結晶の配向性に与える影響について検討する。本提案では鉱化剤の混合により結晶成長におけるパラメータを増やし、結晶成長における操作因子の自由度を広げる。溶解度の温度依存性が正の相関を示す鉱化剤 (NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I) と負の相関を示す鉱化剤 (NH_4F) を組み合わせることにより、混合比により溶解速度と析出速度を制御する(図 2)。熱平衡に近い状態を実現できる混合比で核生成を抑制しながら結晶成長を行うことで、GaN on GaN デバイスの普及につながる大口径・高品質で低価格な GaN 結晶作製法を確立する。

鉱化剤の混合比によって 原料溶解域と結晶成長域の位置が変化

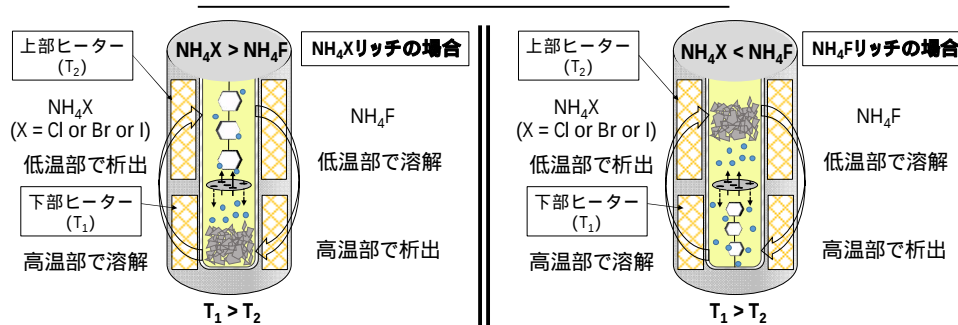


図 2 混合鉱化剤を用いたアモノサルマル法による GaN 結晶育成の模式図

3. 研究の方法

混合鉱化剤を用いたアモノサルマル法による GaN 結晶育成は白金ライニング製のオートクレーブを用いて行った。 $\text{NH}_4\text{F}+\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{F}+\text{NH}_4\text{Br}$ 、 $\text{NH}_4\text{F}+\text{NH}_4\text{I}$ 混合鉱化剤を用いて結晶育成を行い、原料搬送量、結晶成長速度および結晶の配向性を評価した。原料搬送量は実験前後の多結晶 GaN の重量変化により求めた。結晶成長速度は育成した GaN 結晶断面の蛍光顕微鏡像から求めた。結晶の配向性は X 線ロッキングカーブ(XRC)測定により評価した。また、オートクレーブの内壁に析出した粉末を回収し、粉末 X 線回折により Ga 錯体の同定を試みた。

4. 研究成果

最適な混合鉍化剤の組合せを決めるために、 NH_4F を主な鉍化剤として NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I を混合した場合の原料搬送量について調べた。図 3 に NH_4F 1.5 mol% の場合と NH_4F 1.5 mol% に NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I を 0.4 mol% 混合した場合の原料搬送量を示す。実験条件は上部温度 575 °C、下部温度 625 °C、圧力 106~111 MPa である。 NH_4F に NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I を混合した場合、 NH_4F 単独鉍化剤を用いた場合と比較して原料搬送量はいずれの場合も低下した。これは溶解度の温度依存性が異なる鉍化剤を添加したことにより、 NH_4F 鉍化剤の作用により低温部から高温部に搬送された GaN の一部が、 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I 鉍化剤の作用により高温部から低温部に搬送されたためであると考えられる。特に NH_4I 添加による原料搬送量抑制効果は大きく、50%以上低下した。これは、添加した 3 種類の鉍化剤の中で NH_4I 鉍化剤が超臨界アンモニアへの GaN 溶解度の温度依存性が最も大きいことに起因する。また、オートクレーブ内壁に析出した粉末を分析したところ、 $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ が検出された。一方で、塩素、臭素、沃素が配位した Ga 錯体は検出されず、 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I が検出された。これは、単独鉍化剤で用いた場合と同様の結果であり、鉍化剤を混合することで複数の種類のハロゲンが配位した Ga 錯体は形成されず、それぞれ単独の鉍化剤で用いられた場合と同様の中間体が形成されていることを示唆したものである。

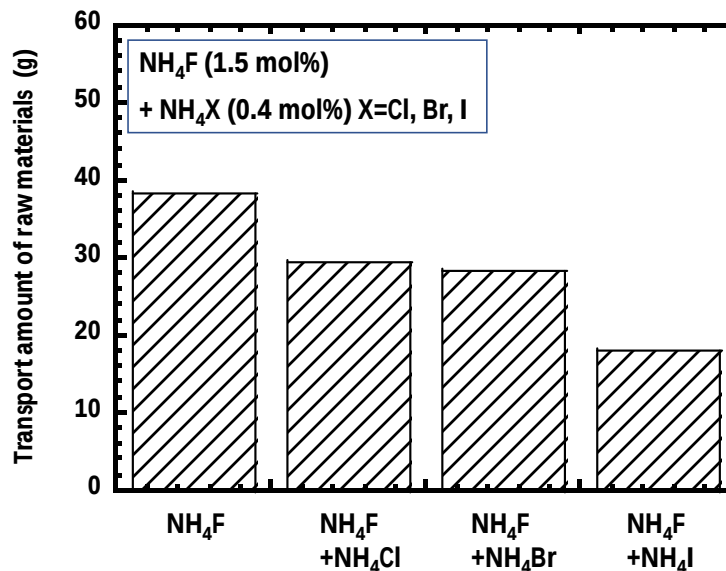


図 3 鉍化剤混合が原料搬送量に与える影響

図 4 に NH_4F 1.5 mol% の場合と NH_4F 1.5 mol% に NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I を 0.4 mol% 混合した場合の結晶成長速度を示す。実験条件は上部温度 575 °C、下部温度 625 °C、圧力 106~111 MPa であり、 m 面の GaN 結晶を種結晶として育成した結果で、 m 面の成長速度を表している。 NH_4Cl 、 NH_4Br の添加が結晶成長速度へ与える影響は僅少であった。 NH_4I を添加した場合、結晶成長速度は僅かに低下したものの、量産するうえで最低限必要とされる $100 \mu\text{m/day}$ 以上の成長速度は保持された。本実験条件においては、 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I は結晶育成域において結晶を溶解する作用がある。超臨界アンモニアへの GaN 結晶の溶解速度は異方性があることが知られている [5]。 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I 鉍化剤は m 面の溶解速度が遅いため、 m 面種結晶上に成長した結晶を溶解させる働きは弱く、結晶育成域のオートクレーブ内壁に析出した多結晶 GaN を超臨界アンモニアへ溶解させ原料溶解域に戻す働きがあると考えられる。結晶成長速度を減少させることなく、オートクレーブ内壁への多結晶 GaN の析出を抑制することができるため、大幅な原料利用効率の向上が期待され、GaN 基板の低価格化に寄与しう。図 5 に NH_4F 鉍化剤および混合鉍化剤を用いて育成した GaN 結晶の XRC 測定結果を示す。 NH_4Cl の添加により結晶の配向性は低下した。一方で、 NH_4Br 、 NH_4I の添加により結晶の配向性は向上し、(10-10)の c 軸平行入射、 a 軸平行入射ともに鋭いピークを持つ対称なスペクトルが得られ、半値全幅はそれぞれ NH_4Br を添加した場合 23.6, 25.8 arcsec、 NH_4I を添加した場合 19.9, 22.2 arcsec であり配向性の高い結晶が得られた。曲率半径を求めたところ、 NH_4I を添加した場合が最も反りの少ない結晶を得られ、 a 軸に対して 292 m、 c 軸に対して 331 m だった。 $\text{NH}_4\text{F} + \text{NH}_4\text{Br}$ および $\text{NH}_4\text{F} + \text{NH}_4\text{I}$ の組合せが有望であるが、原料利用効率、結晶成長速度、結晶の配向性および曲率半径を総合的に鑑みて $\text{NH}_4\text{F} + \text{NH}_4\text{I}$ 混合鉍化剤を最適な組合せとして混合比の最適化を図った。

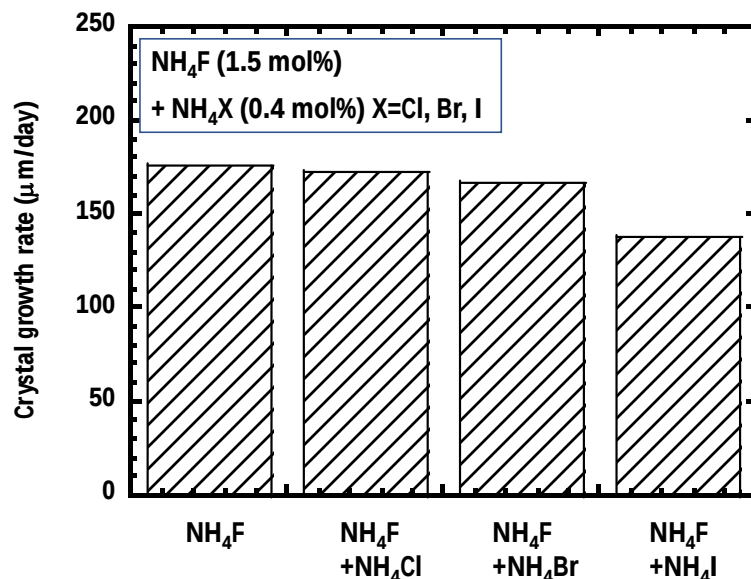


図 4 鉍化剤混合が結晶成長速度に与える影響

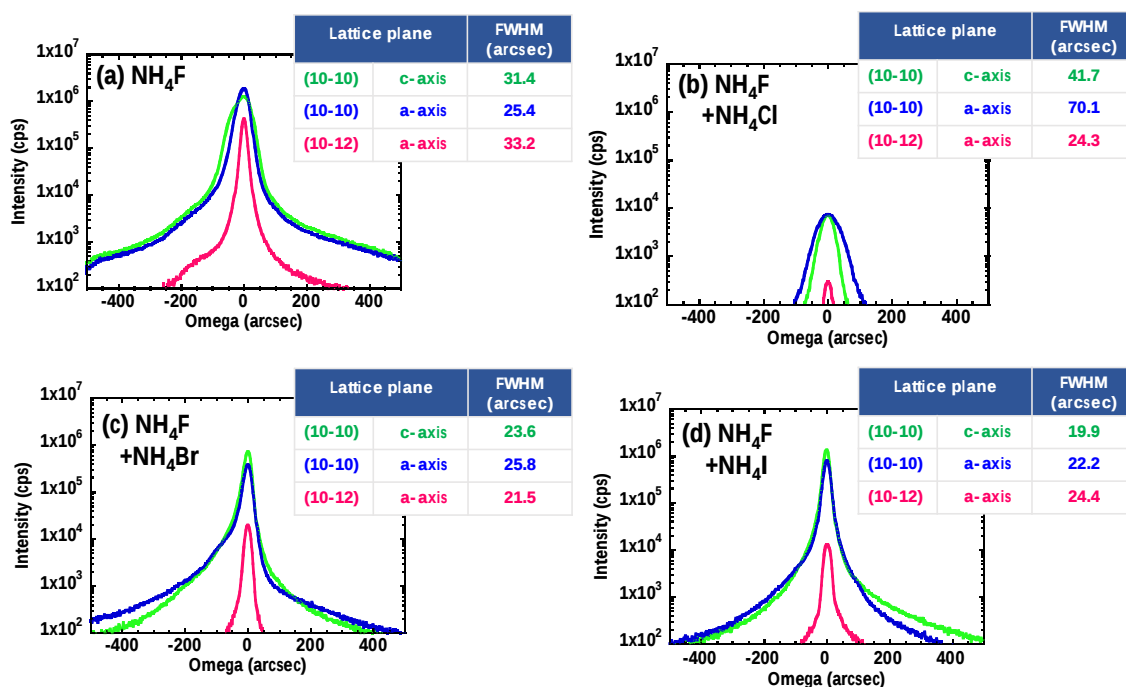


図 5 鉍化剤混合が結晶配向性に与える影響

NH₄F+NH₄I 混合鉍化剤において NH₄F を 1.5 mol% に固定し、NH₄I 添加量を 0 ~ 1.0 mol% の間で変化させた。また、NH₄I を 1.5 mol% に固定し、NH₄F 添加量を 0 ~ 1.0 mol% の間で変化させた。NH₄I 鉍化剤は NH₄F 鉍化剤と比較して原料の搬送促進効果が大きく、NH₄I 組成が高い領域のほうが NH₄F 組成の高い領域より原料の搬送速度は増大した。NH₄F 添加量を固定し、NH₄I 添加量を変化させた場合の結晶成長速度は、NH₄I 添加量の増加に伴い線形で減少した。前述したように、NH₄F 1.5 mol% に NH₄I を 0.4 mol% 混合した場合の結晶成長速度は僅かに低下したものの 100 μm/day 以上の成長速度が得られたため、原料利用効率と育成結晶の配向性を考慮して NH₄F+NH₄I 混合鉍化剤を最適な組合せと判断したが、NH₄F+NH₄I 混合鉍化剤において混合比を変化させた実験を行ったところ、NH₄I を 1.0 mol% 添加した場合、成長速度は 18 μm/day まで減少した。NH₄I 鉍化剤は NH₄Cl、NH₄Br 鉍化剤と比較すると *m* 面の溶解速度は速いため、NH₄I 添加量増大に伴い、NH₄F による GaN 結晶成長速度に対する NH₄I による GaN 結晶溶解速度が速くなり、直線的に結晶成長速度が低下してしまったと考えられる。本研究では詳細な検討に至らなかったが、NH₄F+NH₄Br 混合鉍化剤では NH₄Br 添加量増大に伴う結晶成長速度の減少を抑制できる可能性がある。本研究において検討した範囲においては NH₄F+NH₄I 混合鉍化剤で最も高

品質な GaN 結晶を育成できる条件は NH_4F 1.5 mol%、 NH_4I 0.4 mol%であった。

参考文献

- [1] D. Tomida, T. Kuribayashi, K. Suzuki, Y. Kagamitani, T. Ishiguro, T. Fukuda, C. Yokoyama, *J. Cryst. Growth*, **325**, 52 (2011)
- [2] 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.* **13**, 4158 (2013)
- [3] E. Ohshima, H. Ogino, I. Niikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **260**, 166 (2004)
- [4] D. Tomida, K. Kuroda, K. Nakamura, K. Qiao, C. Yokoyama, *Chem. Cent. J.*, **12**, 127 (2018)
- [5] S. Schimmel, M. Koch, P. Macher, A.-C. L. Kimmel, T. G. Steigerwald, N. S. A. Alt, E. Schlücker, P. Wellmann, *J. Cryst. Growth*, **479**, 59 (2017)

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1 . 発表者名 富田大輔, Saskia Schimmel, 斉藤真, 包全喜, 石黒徹, 本田善央, 秩父重英, 天野浩
2 . 発表標題 混合鈳化剤を用いた低圧酸性アモノサーマル法によるGaN結晶育成
3 . 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4 . 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6 . 研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7 . 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------