

## G208

## GaN の高温・高圧ハロゲン化アンモニウム溶液中への溶解度と結晶成長

(東北大多元研) (正)富田大輔\*, (学)栗林岳人、(学)石鍋隆幸、鏡谷勇二、

石黒徹、(正)横山千昭

【緒言】GaN 単結晶基板育成技術として有力視されている方法のひとつにアモノサーマル法がある。アモノサーマル法はオートクレーブ内にバツフル板を介して温度差を設け、原料溶解部において超臨界アンモニアに溶解させた前駆体を結晶育成部に設置した GaN 種結晶上へエピタキシャル成長させることによりバルク単結晶を得る方法である。結晶成長の駆動力は過飽和度であり、超臨界アンモニアに対する GaN の溶解度を把握することは必要不可欠である。GaN は超臨界アンモニアへほとんど溶解しないため、溶解を促進するために鉍化剤を使用する。しかし、用いる鉍化剤により超臨界アンモニアへの GaN の溶解度は大きく異なる。本研究では、鉍化剤種の違いによる超臨界アンモニアへの GaN の溶解度曲線を明らかにし、溶解度曲線に基づき結晶育成条件の検討を行った。

【実験】溶解度測定 内容積約 10 ml のオートクレーブに所定量の多結晶 GaN および鉍化剤を仕込んだ。このとき鉍化剤の  $\text{NH}_3$  に対するモル比が 3.1 mol% となるように鉍化剤量を調節した。オートクレーブ内を脱気後、実験温度において系内が所定圧力となるようにプランジャーポンプを用いて  $\text{NH}_3$  を充填した。その後、オートクレーブを 60  $^{\circ}\text{C}/\text{h}$  で目的温度まで昇温し、溶解平衡を達成するため 100 h 保持した。実験終了後、約 24 h かけて室温まで放冷し、オートクレーブ内に残存する多結晶 GaN を回収した。実験前後の多結晶 GaN の質量変化を測定し溶解度を求めた。  
GaN 結晶育成実験 内部を白金ライニング加工したオートクレーブの底部に鉍化剤と多結晶 GaN を仕込んだ。上部にはハイドライドエピタキシー法で作製した GaN 種結晶を設置した。オートクレーブ内を窒素置換、真空脱気した後、液体アンモニアを充填した。上部ヒーターと下部ヒーターの設定温度に温度差をつけ、100  $^{\circ}\text{C}/\text{h}$  で昇温し、目的温度に到達後 96 h 一定に保ち、その後 12 h 以上かけて室温に戻した。成長した結晶は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて評価した。

【結果と考察】図 1 に酸性鉍化剤であるハロゲン化アンモニウムを用いた場合の超臨界アンモニアに対する GaN の溶解度曲線を示す。酸性鉍化剤存在下における溶解度を比較すると、溶解度の温度依存性は  $\text{NH}_4\text{I}$ 、 $\text{NH}_4\text{Br}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  の順であり、高温育成においては、 $\text{NH}_4\text{I}$  を鉍化剤に用いた方が、小さな温度差で高い過飽和度を得られることを示している。つまり、 $\text{NH}_4\text{I}$  を鉍化剤

に用いることで  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を鉍化剤に用いた結晶育成より結晶成長速度を増大できる可能性がある。 $\text{NH}_4\text{I}$  を鉍化剤に用いることで結晶成長速度の増大が期待できる一方で、530  $^{\circ}\text{C}$  付近の溶解度曲線の勾配が急であり、適切な過飽和度に制御するのは難しいことが想定される。過飽和度は結晶成長における駆動力であるが、過飽和度が高すぎると自発核生成が有利になる。ゆえに、過飽和度が高く且つ自発核生成しない準安定領域における結晶育成が望ましい。これらを考慮すると溶解度曲線が  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{NH}_4\text{I}$  の中間の挙動を示す  $\text{NH}_4\text{Br}$  存在下における結晶育成も有力である。

そこで、鉍化剤種の違いが結晶成長速度に与える影響について検討するために、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{I}$  を鉍化剤に用いた GaN の結晶育成を行った。実験条件および結晶成長速度を Table 1 に示す。 $\text{NH}_4\text{I}$  を鉍化剤に用いた場合、結晶成長速度は著しく増加しているが、これは  $\text{NH}_4\text{Cl}$  では層状結晶であるのに対し、 $\text{NH}_4\text{I}$  では針状結晶が析出したためである。しかし、種結晶上に多量の針状結晶が析出しており、過飽和度を適切に制御することにより層状結晶でかつ成長速度を増大させることができる可能性がある。

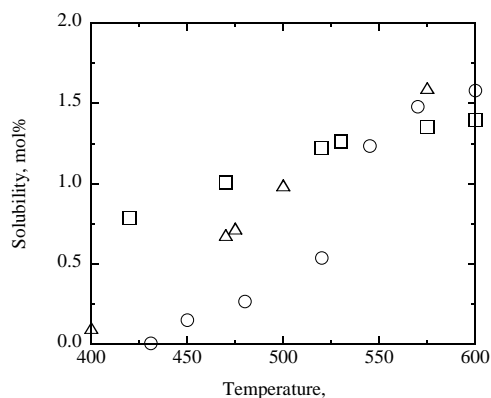


図1 超臨界アンモニアに対する GaN の溶解度曲線  
 $\square$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :3.1 mol%, 100 MPa;  $\triangle$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ :3.1 mol%, 100 MPa;  
 $\circ$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$ :3.1 mol%, 100 MPa;

Table 1 GaN 結晶育成条件と結晶成長速度

鉍化剤	育成温度	温度差	圧力	結晶成長速度
$\text{NH}_4\text{Cl}$	485	60	160 MPa	3.5 $\mu\text{m}/\text{day}$
$\text{NH}_4\text{I}$	500	38	167 MPa	690 $\mu\text{m}/\text{day}$

\* 富田大輔 Tel, Fax : 022-217-5647  
 e-mail :tomida @tagen.tohoku.ac.jp