

真のバルク GaN 単結晶の必要性と研究開発動向

窒化ガリウム (GaN) 系半導体は、現在、発光ダイオードやレーザダイオードなどとして実用に供されており、我々の日常生活に密接に関わっている。発光ダイオードとしては、携帯電話を始め液晶ディスプレイのバックライトなどに、またレーザダイオードとしては、ブルーレイディスク用光源としてハイビジョン映像の録画再生に用いられている。今後の GaN 系デバイスの高性能化により、一般照明用途やインバーターなどのトランジスタ用途などへも応用展開され、大きな省エネルギーにつながるなどの試算もある。

GaN 系半導体の結晶は、基板としてサファイアや炭化ケイ素 (SiC) の異種材料を用いて、その上に結晶成長させることにより得られている。しかし、結晶成長させる材料と基板材料が異なることから結晶欠陥が多数発生し、出力や寿命などのデバイス性能に悪影響を与えている。さらにこの異種材料の基板と成長した GaN の結晶面方位の関係から、自発分極が発生して、発光効率向上の阻害要因となっている。

今後、大きな性能向上を図るうえでは、これまでの異種基板を用いた結晶成長技術では限界がある。限界を超えるためには、結晶欠陥が少なく任意の結晶面を切り出すことが可能な「真のバルク GaN 単結晶」が切望されているが、結晶成長技術が確立していない。主導権争いにおいて残り少ない基板材料であるとも言える GaN の結晶成長技術において、日本が研究開発の主導権を握れるかどうかは、今後、GaN 系半導体デバイス技術全体に対して重要な意味をもつと考えられる。

GaN におけるヘテロエピタキシャルとホモエピタキシャルの結晶成長

	ヘテロエピタキシャル			ホモエピタキシャル
	タイプA	タイプB	タイプC	タイプD
	<p>転位 GaN系薄膜 基板 (サファイア, SiCなど)</p>	<p>転位 GaN系厚膜 基板 (サファイア, GaAsなど) マスク (SiO₂など)</p>	<p>転位 GaN系厚膜基板 剥離または研磨 基板 (サファイア, GaAsなど)</p>	<p>有極性面 (0001) 無極性面 (1100) 任意の面を切出して基板に使用 GaN系薄膜 GaN基板</p>
長短所	<ul style="list-style-type: none"> ・大面積～インチクラス ・結晶欠陥(転位): $\sim 10^9 \text{cm}^{-2}$ ・有極性: C(0001)面による自発分極 	<ul style="list-style-type: none"> ・大面積～インチクラス ・結晶欠陥(転位): $\sim 10^7 \text{cm}^{-2}$ ・有極性: C(0001)面による自発分極 	<ul style="list-style-type: none"> ・大面積～インチクラス ・結晶欠陥(転位): $\sim 10^5 \text{cm}^{-2}$ ・有極性: C(0001)面による自発分極 ・高コスト 	<ul style="list-style-type: none"> ・高品質 ・任意極性面 ・結晶サイズ: mmオーダー
アプリケーション	近紫外～緑色LED 白色LED(擬似白色)	青紫色LD(低パワー)	青紫～青色LD	未実現

科学技術動向研究センターにて作成

真のバルク GaN 単結晶の 必要性と研究開発動向

皿山 正二
客員研究官

1 はじめに

現在、シリコン(Si)半導体デバイスは、パーソナルコンピュータ(PC)・テレビ(TV)・携帯電話などの各種家電製品や自動車などの民生品を始め、電車・工場制御機器などの産業分野まで、幅広くほとんど全ての電子機器に搭載されている。Si半導体はMOS型トランジスタやバイポーラトランジスタなどとして、主にメモリやCPU(中央演算処理装置)などの電子デバイスとして用いられている。

一方、ガリウムヒ素(GaAs)^{注1)}やインジウムリン(InP)^{注1)}に代表される化合物半導体は直接遷移型であることから発光デバイスに適しており、半導体レーザー(LD: Laser Diode)や発光ダイオード(LED: Light Emitting Diode)などの光デバイスに応用されている。LDは光通信やCD(コンパクトディスク)・DVDなどの光ディスクに、またLEDは近赤外波長域での家電製品などのリモコンや表示用赤色LEDなどの身近な製品に使われて

いる。化合物半導体の別の特徴として、高キャリア移動度や低リーク電流・低容量があり、高周波トランジスタとしても携帯電話や衛星放送受信機などにも広く応用されている。また、炭化ケイ素(SiC)などは高出力デバイスにも応用されている。

化合物半導体のなかでも、窒化ガリウム(GaN)を中心とするGaN系半導体^{注2)}材料は直接遷移型のワイドバンドギャップ半導体であることから、SiやGaAsなどの半導体材料では実現できない紫外～青色～緑色の発光デバイスや高速大電流トランジスタに適した半導体である。SiやGaAsなどの半導体は1940年代から1970年代にかけて盛んに研究開発がなされて実用化に結びついた経緯があるのに対し、GaN系半導体は結晶成長の困難さから研究開発に長い時間を要し、なかなか実用化されなかった。GaN系半導体は1993年に初めて青色LED(pn接合型)が商品化さ

れ、その後、白色LEDや青紫LDなどが実用化された。現在、白色LEDは携帯電話を始め種々の液晶ディスプレイのバックライトや懐中電灯・自動車のヘッドライトとして実用化されており、今後は市場の大きな一般照明などにも展開されようとしている。また、紫外～青色LEDは光触媒用光源として脱臭装置などに、青色～緑色LEDは交通用信号機や各種インジケータなどに用いられている。LDとしては青紫色LDがブルーレイディスク用光源として実用化されており、ハイビジョン映像の録画再生に用いられている。また、電子デバイスとしては、将来の携帯電話基地局用の高速高出力トランジスタやハイブリッドカーのインバーター用スイッチングデバイスなどで実用化を目指した開発が活発に行われている。このようにGaN系半導体デバイスは、我々の日常生活に必要な不可欠なデバイスとなってきた。

注1：本稿では、GaAs系とは、GaAsとAlAsの混晶半導体であるAlGaAs、あるいはInGaAsなどを含む。また、InP系も同様に混晶半導体を含む。

注2：GaNは、Ⅲ族窒化物半導体のひとつ。本稿では、AlNやInNのⅢ族窒化物半導体およびそれらの混晶半導体も含めてGaN系半導体と表現し、これらの材料を用いたデバイスをGaN系半導体デバイスと表現している。

(独)科学技術振興機構が作成した「電子情報通信分野 科学技術・研究開発の国際比較 2008 年版」¹⁾によると、日本の GaN 系半導体デバイスは、海外に比較して研究・技術・産業のいずれも、“非常に進展”あるいは“進んでいる”と評価されている。しかし、近年のトレンドとしては“現状維持”であり、海外のうちでも特に中国・韓国・台湾は“上昇傾向”とされており、これらの国の追い上げにあっている。

基板材料としては、Si 半導体および GaAs・InP などの化合物半導体に関しては、日本がトップシェアを握っており、国際競争力を有している。しかし、SiC のみは米国が主導権を握っている。一方、本稿で詳しく述べるように、GaN については基板材料の製造技術が確立していない。半導体基板材料において、その製造技術が確立していない残り少ない材料である GaN の結晶成長技術で主導権を握ることは、今後の

GaN 系半導体デバイス技術全体に対して重要な意味をもつと考えられる。本稿では、GaN 系半導体デバイスにおいて GaN の「真のバルク単結晶」を研究開発する必要性と、その研究開発の現状および課題を述べる。本稿でいう「真のバルク単結晶」とは、Si・GaAs・InP ではすでに得られているような、結晶欠陥(転位)が少なく、任意の結晶面を切り出すことが可能なバルク結晶を意味する。

2 GaN 系半導体におけるヘテロエピタキシャル技術の限界とバルク結晶の必要性

2-1

GaN 系半導体の適応領域

GaN 系半導体材料の研究開発の歴史は古く、GaAs など他の化合物半導体と同様に、1960 年代から気相成長法による結晶成長の研究開発が行われた。そして、同分野における科学的ブレークスルーの二大トピックスと言える 1986 年の低温バッファ層²⁾による結晶性の向上と 1989 年の p 型伝導の発見³⁾とを経て、1993 年の青色発光ダイオードの上市に至った。2つの科学

的ブレークスルーは、いずれも名古屋大学(当時)の赤崎勇教授らによって成された成果である。その後、気相成長法による結晶成長技術開発が大きく進み、LED や LD を中心に実用化され、現在は我々の日常生活に密接に関わっている。GaN 系半導体と他の半導体との物性比較と、その物性を活かしたデバイスについて図表 1 に示す。

発光デバイスとしては、直接遷移型であることとバンドギャップが広いことから、紫外～可視域の発光デバイスが実現している。GaN、AlN、InN の混晶を組み合わせることで、紫外から赤外域の

発光デバイスが実現される可能性もある。これを具体的に図示すると図表 2 のようになる。GaN 系半導体の発光デバイスとしてのポテンシャルは、紫外域の 200nm から光ファイバーで用いられる 1500nm 近くまでの波長域となる。このうち、現在、研究開発レベルの発光デバイスとして、LED で 210 ~ 550nm、LD で 342 ~ 488nm の波長域がそれぞれ実現されている。市販されているものでは、LED で 365 ~ 520nm、LD で 400 ~ 450nm の波長域である。しかし、残りの波長領域はポテンシャルはあるものの実用的には未

図表 1 各種半導体材料の物性値と GaN 系半導体の特徴

半導体材料	Si	SiC (4H)	ダイヤモンド	GaAs	Ⅲ族窒化物(GaN系)半導体			特徴を活かしたデバイス
					GaN	AlN	InN	
遷移型	間接	間接	間接	直接	直接	直接	直接	<ul style="list-style-type: none"> ・紫外～可視～赤外域の発光デバイス ・パワートランジスタ ・高周波トランジスタ
バンドギャップ (eV)	1.1	3.3	5.5	1.4	3.4	6.2	0.6~0.7	
電子移動度 (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	1500	1000	1800	8500	1200	-	4000	
絶縁破壊電界 (MV cm ⁻¹)	0.3	3.0	4.0	0.4	3.3	-	2.0	
飽和電子速度 (10 ⁷ cm s ⁻¹)	1.0	2.0	2.5	2.0	2.5	2.0	4.2	
熱伝導率 (W cm ⁻¹ K ⁻¹)	1.5	4.9	20.9	0.5	2.1	2.9	0.8	

参考文献³⁾を基に科学技術動向研究センターにて作成

踏領域であり、残りの波長域も利用するためには今後の技術革新が必要である。

一方、図表1によるとGaN系半導体は、その電子移動度・絶縁破壊電界・飽和電子速度・熱伝導率において優れており、高周波高出力トランジスタ用材料としても大きな可能性がある。図表3に各種半導体の電子デバイスとしての適応領域を示す。GaN系半導体は他の半導体材料では実現できない高周波高出力領域でのポテンシャルをもつ。

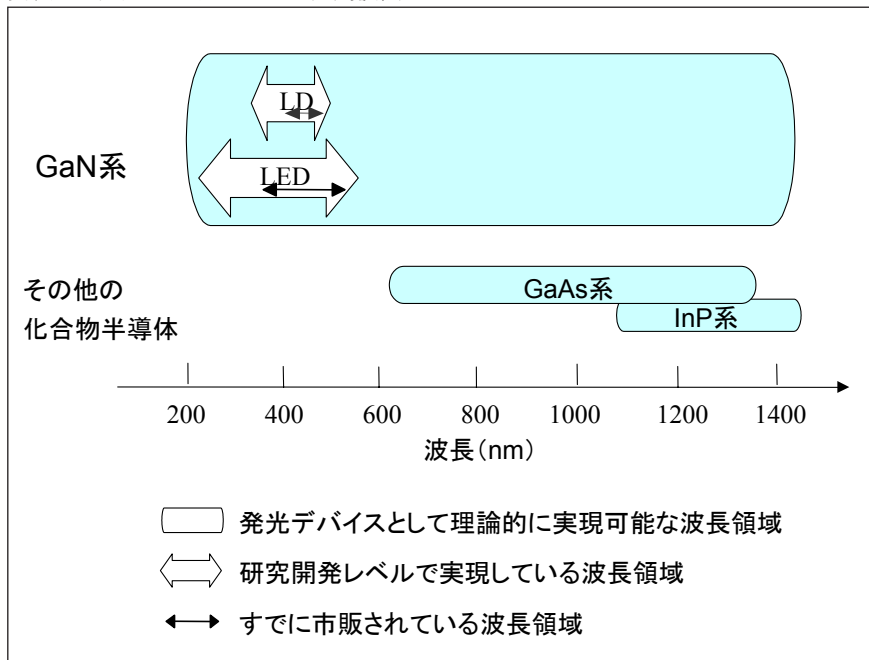
また、GaN系半導体は、GaAsに含まれるAsのような有害物質を含有しないため、環境親和性も高い。GaとNは元素枯渇の懸念が無く、これも将来のデバイス材料として有望な点である。

2-2

ヘテロエピタキシャルの適応アプリケーションとその限界

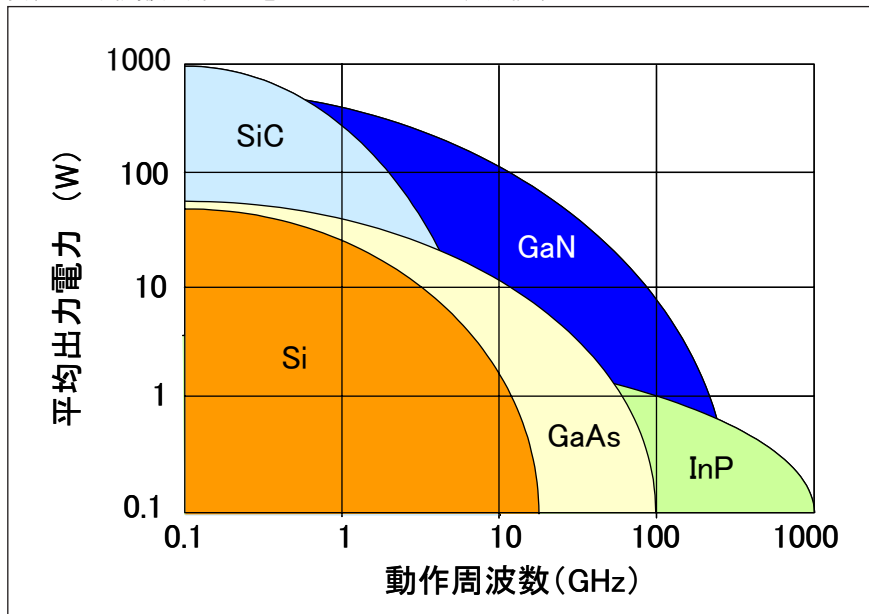
Si・SiC・GaAs・InPは、いずれもバルク結晶が存在し、結晶をエピタキシャル成長^{注3)}させる場合にはそれぞれSi基板・SiC基板・GaAs基板・InP基板が用いられている。このように同材料の基板を用いた結晶成長を「ホモエピタキシャル成長」と言う。しかし、GaN系半導体ではバルク結晶が得られていないために、デバイス作製のための結晶成長の際には異種材料の基板が用いられている。このことが、GaN系半導体が優れたポテンシャルを発揮できない大きな壁となっている。現在、GaN系半導体デバイスは、サファイア(Al₂O₃)やSiCの基板上にGaN系半導体薄膜を結晶成長させることにより作製されている。このような異種(ヘテロ)材料の基板の上にエピタキシャル成長させる結晶成長

図表2 発光デバイスとしての適用波長



科学技術動向研究センターにて作成

図表3 高周波・高出力電子デバイスとしての適応領域



科学技術動向研究センターにて作成

を、「ヘテロエピタキシャル成長」と呼んでいる。図表4に、GaN系半導体結晶の形成方法における、各種のヘテロエピタキシャル成長とホモエピタキシャル成長の違いを示す。

ヘテロエピタキシャル成長した結晶には、結晶欠陥(転位)や有極性面の問題がある。まず、結晶成長する材料と基板材料が異なることから、熱膨張係数差と格子定数差により転位が多数発生し⁴⁾、出

力や寿命などのデバイス性能に悪影響を与える^{5) 6)}。また、異種基板との結晶面方位の関係から自発分極が発生し、発光効率向上の阻害要因になる。

注3：エピタキシャル(epitaxial)は、結晶軸が揃って上方向に結晶成長すること。epilは「その上」、taxyはギリシャ語の「整列した」という意味がある。エピタキシャルをエピ(epi)と略すこともある。

図表 4 GaN におけるエピタキシャル結晶成長とそのアプリケーション

	ヘテロエピタキシャル			ホモエピタキシャル
	タイプA	タイプB	タイプC	タイプD
	<p>転位 GaN系薄膜 基板 (サファイア, SiCなど)</p>	<p>転位 GaN系厚膜 基板 (サファイア, GaAsなど) マスク(SiO₂など)</p>	<p>転位 GaN系厚膜基板 剥離または研磨 基板 (サファイア, GaAsなど)</p>	<p>有極性面(0001) 無極性面(1100) 任意の面を切出して基板に使用 GaN系薄膜 GaN基板</p>
長短所	<ul style="list-style-type: none"> ・大面積～インチクラス ・結晶欠陥(転位): $\sim 10^9\text{cm}^{-2}$ ・有極性:C(0001)面による自発分極 	<ul style="list-style-type: none"> ・大面積～インチクラス ・結晶欠陥(転位): $\sim 10^7\text{cm}^{-2}$ ・有極性:C(0001)面による自発分極 	<ul style="list-style-type: none"> ・大面積～インチクラス ・結晶欠陥(転位): $\sim 10^5\text{cm}^{-2}$ ・有極性:C(0001)面による自発分極 ・高コスト 	<ul style="list-style-type: none"> ・高品質 ・任意極性面 ・結晶サイズ:mmオーダー
アプリケーション	近紫外～緑色LED 白色LED(擬似白色)	青紫色LD(低パワー)	青紫～青色LD	未実現

科学技術動向研究センターにて作成

LEDに実用化されている GaN 結晶は、サファイア基板や SiC 基板上で、有機金属気相成長 (MOVPE: Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) 法により、1000°C 以上の温度で数 μm 膜厚の GaN 系薄膜を成長させたものである (図表 4 のタイプ A)。しかし、基板と GaN 系材料の格子定数差と熱膨張係数差により、 10^9cm^{-2} 以上の高密度の転位発生が避けられない。したがって、タイプ A の結晶では、紫外域への波長領域の拡大・高出力化・LD 化などの展開を図ることができなかった。そこで、ヘテロエピタキシャル成長による転位密度低減の研究開発が行われ、サファイア基板上に GaN 結晶を気相成長 VPE (Vapor Phase Epitaxy) 法により横方向選択成長 (ELO: Epitaxial Lateral Overgrowth) させて転位密度を 10^7cm^{-2} 台に低減させることができた⁷⁾ (図表 4 のタイプ B)。その後、このタイプ B を発展させて、GaAs 基板⁸⁾ や

サファイア基板上に数 $100\mu\text{m}$ の GaN 厚膜を結晶成長させた後に、GaN 結晶を基板剥離することにより、転位密度が 10^5cm^{-2} 前後の GaN 厚膜基板を得ることもできた^{8, 9)} (図表 4 のタイプ C)。このタイプ C では局所的に 10^5cm^{-2} 以下の転位密度を実現している成果もある¹⁰⁾。その低転位領域幅は $500\mu\text{m}$ 前後と限定されているが、それでもタイプ C を基板として用いてブルーレイディスク用の青紫色 (405nm) LD が実用化されている。この応用では、LD の活性層 (発光領域) が数 μm 幅と狭く、それをタイプ C 基板の低転位領域にアライメントさせることで LD が作製できるからである。しかし、LED やトランジスタのように mm オーダーのサイズを必要とする応用には不十分である。なお、VPE 法でのタイプ B とタイプ C は日本発の技術であり、現在、青紫色 LD 用基板としては日本企業がトップシェアを有している。

一方、基板との格子定数差の関係から、通常のヘテロエピタキシャル成長面は、結晶面方位が (0001) 面 (C 面) となる。この C 面は極性を有する結晶面であるために、自発分極が生じる。自発分極が生じると、デバイスに注入したキャリアが効率良く発光やトランジスタ動作に寄与しないという問題が生じる。このような観点から言えば、根本的にヘテロエピタキシャル成長の結晶には性能向上の限界がある。

日本の化合物半導体基板メーカーである住友電気工業(株)や日立電線(株)は、タイプ C の厚膜 GaN 基板を量産あるいはサンプル出荷している^{8, 9)}。このうち、住友電気工業(株)製の GaN 基板は青紫色 LD 用基板として実用化されている。GaAs 基板上にピットを作りながら転位を集約する方式により、数 $100\mu\text{m}$ 幅の低転位密度領域を作ることに成功しており¹⁰⁾、基板サイズも 2 インチを実現している。一方、日立電線(株)の方式では基

板剥離方法に特徴があり、サファイア基板上に GaN 薄膜を MOVPE 法により結晶成長させ、その上にチタン(Ti)薄膜を蒸着した後にさらに GaN 厚膜を数 100 μ m 気相成長させる。そうすることで、Ti 膜の付近でボイドが発生し、取り出した際にこのボイド部分が熱剥離して、GaN 厚膜基板が形成できる。転位は平均的に 10⁶cm⁻² 前後であるが、この方式では基板サイズ ϕ 3 インチのものが得られている。しかし、いずれにしても、得られた結晶の主面の面方位は C 面(0001)であるため極性があり、まだ結晶品質やコストについても課題が残る。特にコストについては、タイプ C は犠牲となる基板が必要なことから、 ϕ 2 インチサイズ 1 枚で数 10~100 万円の高価格になる。

このように、現時点ではいずれの基板メーカーも実現性の高い気相成長法を用いているが、「真のバルク単結晶」を実現できているわけではない。前述したように、Si や GaAs は転位フリーの完全結晶が得られており、任意の面を切り出して基板として用いることができ

ることから、その上にホモエピタキシャル成長させて、種々の応用を実現できる。したがって将来的には GaN においても、転位フリーの「真のバルク単結晶^{注4)}」(図表 4 のタイプ D)の実現が待たれる。

2-3

「真のバルク単結晶」実現によるアプリケーションの拡張とその社会的インパクト

GaN 系半導体で「真のバルク単結晶」が実現することで、図表 5 に示すデバイス特性の向上とアプリケーションの拡がり期待できる。

GaN 系半導体で「真のバルク単結晶」が実現した場合、LED および LD のような発光デバイスにおいては、欠陥密度低減と無極性面の活用により、高出力化・高効率化・波長領域の拡大が期待できる。LED を用いた照明では、高効率化・高演色性による一般照明器具としての普及とともに、新規な特殊照

明の開拓も考えられる。現在、液晶ディスプレイのバックライトなど一部の照明用途に用いられている白色 LED が高効率化・低コスト化することで、白熱電球・蛍光灯・ハロゲンランプなどの一般照明や特殊照明が本格的に LED 照明に置き換わる可能性がある。LED 照明の普及による省エネルギー効果(年間電力削減効果)は約 20%にも達するとの試算もある^{注5)}。

LD としては、ブルーレイディスク用光源として青紫色(405nm)数 10~200mW 程度の光出力のものが市販されている。これは前述したように、タイプ C の有極性基板の局所的に転位密度が小さい領域に活性層をアライメントすることで、レーザ寿命を確保している。将来、タイプ D の基板が実現すれば、高品質で転位の分布やバラツキを考慮せずに LD 構造を製作することができるため、性能向上と低コスト化を両立させることができる。さらには、無極性面を用いることで長波長化も可能となり、緑色(> 500nm) LD 実現にも寄与できる。現在、緑色レー

図表 5 真のバルク単結晶(タイプ D) が実現することで拡がるアプリケーション

デバイス	特性向上	拡がるアプリケーション	社会的インパクト:省エネ効果 ()内はCO ₂ 削減量
LED	高出力化 波長領域の拡大 ・短波長化 ・長波長化	・照明(ポスト蛍光灯、ハロゲンなど一般照明~特殊照明)の高効率化、高演色性 ・光触媒 ・医療(殺菌)用途	LED照明による削減電力 ¹¹⁾ ・2020年:124億kWh/年(686万t/年) ・2030年:187億kWh/年(1039万t/年)
LD	同上	・光ディスク(次世代DVD)の高速書き込み ・レーザディスプレイ ⇒携帯プロジェクター レーザTV	レーザTVによる削減電力 ・2012年:145億kWh/年(802万t/年)
電子デバイス	横型トランジスタ(FET) ・大出力化(~100W) ・高周波化 縦型デバイス (IGBT、サイリスタなど) ・低抵抗化 ・ノーマリーオフ	・高速大出力トランジスタ⇒移動体通信の高速化、大容量化、基地局システムの小型化、低消費電力化 ・パワートランジスタ⇒インバータの高効率化による産業用機械、ハイブリッドカー、電気自動車の高効率化	GaNデバイスによる削減電力 ¹¹⁾ 携帯電話基地局送受信増幅器+汎用インバーター ・2020年:98億kWh/年(541万t/年) ・2030年:202億kWh/年(1121万t/年)

科学技術動向研究センターにて作成

ザは第二高調波(SHG: Second Harmonic Generation)を用いた波長変換デバイスが一般的であるが、小型化・低コスト化に課題が残っている。ここでも、GaN系デバイスで緑色LDが実現することで、携帯プロジェクターやレーザーTVなどの小型化・低コスト化が可能となる。また、現在TVの主力となりつつある液晶TVやプラズマTVでは大画面化が進展しており、それに伴い消費電力が増大している。低価格のレーザーTVが実現すれば、大画面化しても同サイズの液晶TVやプラズマTVに比較してエネルギー消費は1/2~1/3となり¹³⁾、大画面化と省エネルギー化の両立が可能とな

る。(下記コラム参照)

電子デバイスにおいて、現在はタイプAで横型デバイス^{注6)}であるHFET(Hetero-junction Field Effect Transistor)が作製されて、GHzまでの高周波デバイスとして携帯電話などの移動体通信基地局用として実用化されている。しかし今後、さらなる移動体通信速度の高速化・大容量化のために、大出力でミリ波帯(30~100GHz)に対応したトランジスタが必要となる。図表3に示したように材料物性からはGaNが最も適しているはずであり¹¹⁾、システムの小型化・低消費電力化につながる。一方、縦型デバイス^{注6)}は、Siデバイスのインバーターが産業用途や

ハイブリッドカーに用いられているが、これらも、将来はGaN系デバイスに置き換えることで、システムの高効率化が図れ、その結果、省エネルギーや自動車の燃費向上が実現すると考えられている。GaN系電子デバイスを携帯電話基地局の送信機用増幅器と産業用インバーターに応用した場合の省エネルギーによる削減電力量は、約100億kWh/年(2020年)と試算されている¹¹⁾。

以上のように、GaN系半導体は発光デバイスや電子デバイス(トランジスタ)として、省エネルギーや地球温室効果ガス排出削減に貢献する鍵となりうる材料である。

コラム「レーザーTVによる大画面化と省エネルギー化の両立」

現在市販されているTVはプラズマと液晶が一般的であり、大画面化が進んでいる。このうち、50インチ以上の大画面TVは2012年にはプラズマ約1,260万台、液晶約2,040万台との試算がある¹⁴⁾。50~55インチクラスのプラズマTVや液晶TVの消費電力は500W前後(パナソニック社TH-50PZ800:585W、ソニー社KDL-55XR1:480W)であり、平均的なTV視聴時間を1日当たり4時間¹⁵⁾とすると、50インチ以上のTVの年間総消費電力量は251億kWhとなる。これがレーザーTVのような200Wの低消費電力のTVに置き換えられた場合には、年間154億kWhの省エネルギーとなる。これは日本の一般家庭における年間消費電力量5,650kWh¹⁶⁾で換算すると約273万世帯分に相当する。また高演色性もレーザーTVの特徴である。

注4: GaNにおいてはタイプCをバルク結晶と呼んでいる場合もある。本稿では、転位フリーあるいはヘテロエピタキシャル技術では実現できない低転位密度($\leq 10^3\text{cm}^{-2}$)で、かつ、任意の結晶面を切り出すことができるバルク結晶を「真のバルク単結晶」と呼んでいる。

注5: 2030年に屋内照明のLED普及率が約30%となった場合に、省エネルギー効果(年間電力削減効果)としては、2005年の照明器具を使用した場合の約20%にあたる200億kWhを削減できるとの予測がある¹²⁾。

注6: トランジスタで言う横型と縦型は、それぞれキャリア(電子・正孔)が横方向・縦方向に移動して動作することを意味する。

3 真のバルク単結晶成長技術の現状と課題

3-1

真のバルク GaN 単結晶の技術動向

ここで述べる「真のバルク GaN 単結晶」とは、前述したように転位フリー、ないしはヘテロエピタキシャル技術では実現できない低転位密度($\leq 10^3\text{cm}^{-2}$)で、かつ任意

の結晶面を切り出すことができる GaN 系バルク結晶の基板材料を目指すものである。

「真のバルク GaN 単結晶」を目指すとは言っても、結晶成長の元と

なる種としては、やはり基板や種結晶を用いる場合が多い(後述の自発核成長の場合を除く)。結晶成長の元となる種として基板を使うか、種結晶を利用するかによって、方式としてはエピタキシャルバルク(エピバルクと略す)方式とバルク方式に大別される。それぞれの方式のうちに気相成長法と液相成長法がある。

これまでにバルク GaN 単結晶の成長方法として、気相・液相の両方の研究開発が行われてきたが、どちらの方法でも「真のバルク GaN 単結晶」は実現していない。研究開発の困難さは、GaN の窒素かい離圧が高いために¹⁷⁾、Si・GaAs・InP のように融液として存在し難いことに起因する。しかし、これを解決すべく、よりよい基板材料を目指して図表6のように国内外で活発に研究開発が行われている。

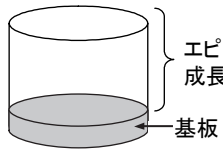
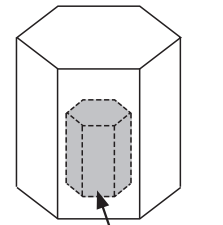
エピバルク方式の気相成長では、VPE 法が用いられている。こ

れはタイプCの基板に、塩化ガリウムガスとアンモニアガスから気相で結晶成長を行い、厚み方向に任意結晶面を切り出すことができる程度まで膜厚を増やすという方法である。この方法では、均一に高品質な結晶成長を行うことは難しく、厚み方向に□10mmの無極性面(m面)が得られたとの報告もあるが¹⁸⁾、高品質で大面積の基板は得られていない。元の基板がヘテロエピタキシャル技術で作製されていることから、転位密度も 10^5cm^{-2} 程度である。

エピバルク方式の液相成長としては、高压溶液法・安熱法(アモノサーマル法とも言われる)・フラックス法がある。高压溶液法は高温(1600℃)のGa融液中に超高压(1~2万気圧)の窒素を溶解させGaNを成長させる方法である¹⁹⁾、²⁰⁾。基板上に数100μmの厚みを成長させたとの報告²¹⁾があるが、厚さ方向に切り出せる程度の結晶サイズは実現していない。安熱法は超

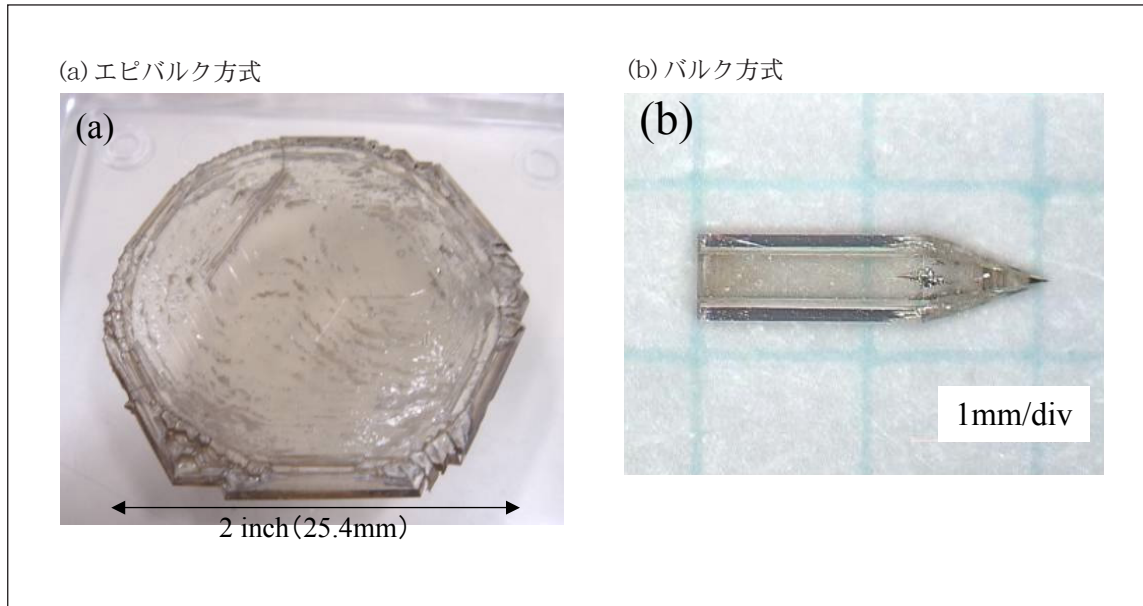
臨界から亜臨界のアンモニア(400~500℃、1000~4000気圧)中にGaN原料を溶解させて再結晶化させる方法である²²⁾。タイプCの基板に酸性鉍化剤を用いて数 $10\mu\text{m}^{23)}$ 、アルカリ性鉍化剤を用いて5mm程度の結晶を成長させたとの報告²⁴⁾がある。フラックス法はリチウム(Li)・カリウム(K)・ナトリウム(Na)などのアルカリ金属とGaからなる800℃前後の混合融液に数10気圧の窒素を溶解させてGaN結晶を成長させる方法であり²⁵⁾、²⁶⁾、主にNaを用いていることからNaフラックス法とも呼ばれる。フラックス法ではφ2インチの基板上でエピバルクを得ようとする研究開発が行われ²⁷⁾、3mm程度の厚さまで結晶成長させることができている。図表7(a)にエピバルク方式のNaフラックス法で実現したφ2インチサイズの結晶の例を示す。転位密度も 10^5cm^{-2} 程度と、他の方法に比較すれば結晶欠陥は少ない。これは厚膜エピ成長過程に

図表6 バルク GaN 基板の開発動向

方式	成長法		特徴	状況		
エピバルク方式 (基板としてタイプCを用いて厚膜成長させる) 	気相	VPE (Vapor Phase Epitaxy)	元となる基板はタイプC(サファイアやGaAsなどの基板上に気相により選択成長、厚膜化して転位密度 10^6cm^{-2} 台)であり、厚み方向に切り出すことで、□10mm程度のGaN基板が実現	タイプCの次世代DVD用GaN基板は日本企業がトップシェアであり、エピバルクは開発中		
	液相	溶液成長	高压溶液法	※1) 1~2万気圧、1600℃の高温高压下で金属Ga中に窒素を溶解させ、基板上にエピタキシャル成長。厚み方向には数100μm ¹⁸⁾	※2)ポーランドがオリジナルであり、現在でも最も進んでいる	
			安熱法	※3) 超臨界もしくは亜臨界のNH ₃ (400~500℃、数千気圧の温度圧力)にGaN原料を溶解、再結晶化させる。厚み方向には数10μm~数mm	米国ではアルカリ性鉍化剤、日本では酸性鉍化剤でそれぞれ研究	
			フラックス法	※4) NaやKなどのアルカリ金属とGaの金属融液に気相から窒素(圧力<100気圧)を溶解させ温度800℃前後でGaN結晶を成長させる。厚み方向は数mm	日本のオリジナルで最も進んでいる	
バルク方式 (下図の種結晶を用いる場合と、用いない自発核成長の場合がある。) 	気相	気相合成	1200℃以上の高温下で金属Gaの蒸気とNH ₃ 、N ₂ からGaNを成長させる。結晶サイズ>1mm	研究フェーズであり、近年は低調		
		昇華法	GaN粉末を1500℃前後で昇華させ、低温部の種結晶に結晶成長させる。結晶サイズ<1mm			
	液相	融液成長	融液成長	6万気圧、2200℃以上の高温高窒素圧力化で徐冷し、100μm程度のGaN結晶が成長	融液の存在を確認できた段階で、研究フェーズ	
			溶液成長	高压溶液法	※1)と同様の方法で基板を用いず自発核成長でmmオーダーの結晶が成長	※2)と同様
				安熱法	※3)と同様の方法で基板を用いず自発核成長、種結晶成長で、100μm~1インチのGaN結晶が成長	ポーランド企業が高品質1インチ結晶を実現
				フラックス法	※4)と同様の手法で基板を用いず自発核成長、種結晶成長で数mmのGaN結晶が成長	日本の大学、企業で研究開発が行われている

科学技術動向研究センターにて作成

図表 7 GaN 結晶の写真 (Na フラックス法)



出典：(a) 大阪大学森研究室、(b) (株)リコー

において、転位の横方向への曲がりや合体が起こっていることに因ると考えられている。

バルク方式にも気相成長と液相成長があり、気相成長には気相合成法・昇華法がある。気相合成法は1200℃以上の高温下で、Ga蒸気とアンモニアや窒素ガスから GaN を直接合成する方法である²⁸⁾。昇華法は GaN 原料を昇華させ、低温領域の種結晶に成長させる方法であるが²⁹⁾、得られる結晶サイズは小さい。気相合成や昇華法は、その結晶成長の難しさから近年研究の進展という意味では低調である。

バルク方式の液相成長には融液成長と溶液成長がある。GaN は窒素のいか離圧が高く、融液としては6万気圧、2200℃以上の高温高窒素圧下でのみ融液として存在する

ことが確認されている³⁰⁾。これは実用的な温度圧力条件では無いため、研究開発は活発ではない。したがって、バルク方式の液相成長では主に溶液成長が研究開発されている。バルク方式の溶液成長にも高压溶液法・フラックス法・安熱法がある。3つの溶液成長は基本的にはエピバルクと同様であるが、自発核成長^{注7)}や種結晶成長から結晶成長させる点がエピバルクと異なる点である。図表7(b)は自発核成長による結晶の例である。高压溶液法では、自発核成長により mm オーダーの板状結晶(厚さ数10 μ m)が得られているだけで、実用化には至っていない。安熱法では、酸性鉍化剤を用いて自発核成長で数100 μ mの針状結晶が、またアルカリ性鉍化剤を用いて1インチのウェハ状結晶が

成長できている³¹⁾。フラックス法では自発核成長や種結晶成長により、mm オーダーの高品質の柱状結晶が成長しており²⁶⁾、るつぼサイズを大きくすることによる結晶サイズの拡大も確認されている。

いずれにせよ、バルク方式では結晶サイズが数100 μ mから数mmと実用的な大きさが得られていない。転位は観察されず極めて高品質であるが、無極性面を得るために高品質を維持しつつ、六角柱状結晶の径方向と軸方向に結晶を切り出すことが可能な程度までの結晶サイズの拡大が必要である。

注7：種結晶や基板が無い状態から核発生し、結晶成長が起こること。

4 技術的課題解決に向けた各国の取り組み

4-1

日本で行われた産学官研究開発プロジェクト

(1) 高効率電光変換化合物半導体開発プロジェクト

高効率電光変換化合物半導体開発プロジェクト(通称「21世紀あかりプロジェクト」)は、1998～2003年度に(独)新エネルギー・産

業技術総合開発機構(NEDO)が支援して進められた³²⁾。このプロジェクトでは、照明用LED実現を目指し、高効率の近紫外LED・蛍光体・基板用結晶成長技術などの研究開発が進められた。この中

で前述の高圧溶液法が山口大学や(株)ジャパンエナジーによって研究開発された。成果として、自発核成長により10mmサイズの板状結晶で転位密度は 10^3cm^{-2} 以下の高品質結晶が得られた。結晶の主面の面方位はC面(0001)であり、有極性面である。

しかし、結晶の厚さが数 $10\mu\text{m}$ であるため工業的にハンドリングすることが困難であり、また、設備的にも大型であったため、実用化するまでに至らなかった。

(2) 次世代照明をもたらす半導体基板結晶製造技術

科学技術振興調整費のマッチングファンドを活用して、2004～2006年度に、東北大学と三菱化学(株)が中心となり、エピバルク方式の安熱法を中心としたGa₂Nバルク結晶の研究開発が進められた²³⁾。本プロジェクトでは、 $\phi 2$ インチのタイプCのGa₂N結晶を基板として数 $10\mu\text{m}$ の膜厚のGa₂N結晶をエピタキシャル成長させることができた。成長速度は約 $1\mu\text{m/h}$ であった。

しかし、結晶の主面の面方位はC面(0001)であり、有極性面である。また、転位密度は基板($10^6\sim 8\text{cm}^{-2}$)と同等あるいはそれよりも増加しており、実用化には至っていない。これまでの安熱法では、エピバルク方式での真のバルク結晶の要件である、高品質(転位低減)と任意の結晶面を切り出すことができるサイズの両立は実現していない。

(3) 高効率UV発光素子用半導体開発

2004～2006年度のNEDOプロジェクトとして、高効率UV発光素子用半導体開発が進められ、大阪大学・豊田合成(株)・日本ガイシ(株)が、Naフラックス法によるエピバルク方式の研究開発を実施した³³⁾。その結果、 $\phi 2$ インチサイズで転位密度 10^5cm^{-2} が得

られた(図表7(a))。ここで用いられた基板も前述の(2)と同様に、 $\phi 2$ インチのVPE法で成長したGa₂N基板(タイプC)であり、その基板の上にNaフラックス法により3mmまでの膜厚でGa₂N結晶を成長させることができた。この方式では、得られた結晶の転位密度が 10^5cm^{-2} で、基板の転位密度(10^8cm^{-2})より低減している。これはフラックス法による結晶成長過程において、図表4タイプBのELOのような転位の曲げ・合体がマスク無しでも生じているためである。成長速度も $30\mu\text{m/h}$ 程度と溶液成長の中でも最も速い値が得られている。結晶の主面の面方位はC面(0001)であり、有極性面である。現在、大阪大学の研究者が中心となった合同会社フロンティアアライアンスから、この技術により作られたサンプル結晶が提供されている。さらに実用化を進めるためには、成長速度増大や長時間安定成長させることができる大規模装置の開発などが必要である。

4-2

その他の日本の研究開発動向

(4) 民間企業における研究開発

国内の民間企業では、(1)～(3)で言及した(株)ジャパンエナジー、三菱化学(株)、豊田合成(株)、日本ガイシ(株)の他、(株)リコーもNaフラックス法での研究開発を行っている²⁶⁾。(株)ジャパンエナジーと(株)リコーは、自発核成長により高品質(低転位密度)結晶を成長させることができ、特に、(株)リコーのNaフラックス法では無色透明の柱状結晶でm面(柱状の側面)が得られている(図表7(b))。しかし、いずれも結晶サイズはまだ不十分である。特に高圧溶液法

では結晶厚みが薄くデバイスを作製することができない。一方、Naフラックス法で得られている結晶もmmオーダーであり、デバイスを量産するにはさらなる結晶の拡大が望まれる。

4-3

海外の研究開発動向

(5) 米国のMURI(Multi University Research Initiative)プロジェクト

2001～2003年にノースカロライナ大学が中心となり、“Growth of Bulk Wide Bandgap Nitrides and Wafering”を目的としたプロジェクトが行われた。このプロジェクトではバルクGa₂N結晶成長として、気相合成法・安熱法・フラックス法がそれぞれ研究開発された。実用化に至ったという情報は得られていない。

(6) 米国のカリフォルニア大学サンタバーバラ校(UCSB)の研究

UCSBにあるSolid State Lighting and Display Center (SSLDC)において、安熱法により82日間で5mmサイズの結晶が得られた²⁴⁾。前述の(2)や(3)と同様に、タイプCのVPE Ga₂N基板を用いたエピバルク方式によるものである。結晶が着色していることとX線回折の結果から結晶品質は高くないと判断されるが、安熱法で初めてバルク体のものが得られたことは評価できる。この方式は鉍化剤と呼ばれる溶解度を高める材料にアルカリ性のものを使用している。アルカリ性鉍化剤を使うとGa₂Nは負の溶解度(温度が低いほど溶解度が高くなること)を示す。一方、日本の(2)の研究では酸性鉍化剤を使用しており、Ga₂Nは正の溶解度を示す。

(7) ポーランドの研究開発

高圧溶液法は、元々はポーランドの HPRC (High Pressure Research Center) にて開発された方式である。高品質な GaN 結晶が得られているが、サイズ・装置設備などの問題が

あり、実用化に至っていない。

また、安熱法については、ポーランドのアンモノ社が研究開発を行っており、2007 年にはアルカリ性鉍化剤を用いた安熱法により、φ1 インチの高品質結晶が得られた

との発表があった³¹⁾。ただし、成長速度・再現性・工業性などは不明である。安熱法は日米欧にてそれぞれ研究が行われているが、現在のところ、このポーランドの研究が最も進んでいると言える。

5 「真のバルク GaN 単結晶成長」のための研究開発の課題

「真のバルク GaN 単結晶成長」のための研究開発課題として、デバイスニーズから抽出される要件を主な結晶成長方式ごとにまとめたものが図表8である。主な要件とは、基板としてのサイズ $\geq \phi 2$ インチ、高品質(転位密度 $< 10^3 \text{cm}^{-2}$)、任意極性面(有極性でも無極性でも切り出すことが可能な面)である。

各機関の研究開発により、各方式の技術的メリットとデメリットが明らかになりつつある。気相成長(VPE)法は成長速度が速く(数 $100 \mu\text{m/h}$)、この技術に関しては、今後も民間主導で技術の改善がなされていくものと考えられる。これに対して液相成長(溶液成長)法は高品質な結晶が得られる見込みがあるが、成長速度が遅く(数 $\mu\text{m/h}$ ~数 $10 \mu\text{m/h}$)、装置

技術や結晶成長条件の確立にはまだブレークスルーと時間を要する。

「真のバルク GaN 単結晶」の実現には、まずは転位密度 $< 10^3 \text{cm}^{-2}$ の高品質の達成と、任意の結晶面を切り出すことができるかどうか最大の要件であり、これらを達成した上で、2 インチ以上のサイズを実現することが大きな目標となる。図表8をみると、品質と任意極性面の要件を満たすものあるいは満たす可能性があるものとしては、エピバルク方式ではフラックス法、バルク方式では安熱法とフラックス法である。このうち、エピバルク方式のフラックス法は、基板よりも低い転位密度で作製することが可能である点が他のエピバルクと異なる点であり、高品質化の見込みがある。ま

た、(3)で示したように産学官プロジェクトとして実施されており、すでにサンプル出荷も行っている段階にある。現在、さらなる転位密度の低減と任意極性面を維持した上でのサイズの大型化を目指し、研究開発が進められている。一方、バルク方式の安熱法とフラックス法は、どちらもこれまで産学官プロジェクトとしては実施されていない。安熱法は、海外、特にポーランドで高品質、大型化の研究が進展しており、知財も海外が主導している。これに対して、フラックス法は1997年に東北大学山根久典教授が見出した技術であり、現在でも日本で活発に研究開発が行われている。フラックス法の基本となる特許は、エピバルク方式とバルク方式とに共通で、

図表8 バルク GaN 単結晶成長方式のまとめ

方式		要件(実用のためのデバイス側からのニーズ)		
		サイズ $\geq \phi 2$ インチ	品質(転位密度) $< 10^3 \text{cm}^{-2}$	任意極性面
エピバルク	VPE	△(10mm角程度)	×(局所的には低欠陥密度化しているが、ヘテロエピタキシャルの限界)	○(断面方向に切り出すことでm面基板が得られているが、厚さが課題)
	高圧溶液法	×(厚さ~100 μm)	?(基板と同程度)	×(厚さが課題)
	安熱法	△(厚さ~5mm)	×(基板より多い $\geq 10^5 \text{cm}^{-2}$)	△(厚さが課題)
	フラックス法	△(厚さ~3mm)	△(~ 10^5cm^{-2} ;局所的には更に低い)	△(厚さが課題)
バルク	高圧溶液法	×(数10 μm 薄板状)	○	×(C面の有極性面が主面の成長)
	安熱法	△(アルカリ性鉍化剤でφ1インチを実現)	○	?(有極性C面でφ1インチが得られているが、厚さ不明)
	フラックス法	△(~数mm)	○	○

科学技術動向研究センターにて作成

日本企業が所有している。また周辺特許についても日本の企業や大学が取得している。

よって日本は、当面、エピバルク方式・バルク方式のいずれにおいても、フラックス法による結晶成長方法を開発・活用することにより、実用的な「真のバルク GaN

単結晶」実現を目指すべきであると考えられる。

いずれにしても実用化のためには、最終的には結晶サイズの大型化が鍵である。高品質な結晶から出発してそれをデバイス作製のために必要となるφ2~4インチまで大型化するには、装置開発も

合わせて推進することも求められる。産学官連携での役割分担として、官のコーディネートのもとで、大学が結晶成長メカニズムの解明を行い、企業が結晶成長装置のデザインから結晶成長プロセス開発を行うという研究スタイルが望ましいと考えられる。

6 おわりに

GaN系半導体デバイスは、日本で過去2回の科学的ブレークスルーを成し遂げ、それが今日の実用化につながっており、日本発の半導体デバイスと言っても過言ではない。結晶成長の技術開発により、単に高機能をもつデバイスが実現するのみならず、省エネルギーを通じて地球温暖化防止にも大きく寄与することができる。

Si・GaAs・InPはいずれも高品質のバルク結晶が存在し、それを元に基板が作製され、その基板の上にデバイスを作製することができる。しかし、GaNは高品質のバルク結晶、すなわち、「真のバルク単結晶」が存在せず、そのためにGaNが本来有しているポテンシャルを十分に活かしきれていない。

GaNの結晶成長技術に関しては、気相成長(VPE)法は成長速度が最も速く、この技術開発に関しては、今後も民間主導で技術改善がなされていくものと考えられる。しかし、より高品質な「真のバルク単結晶」が得られるはずの液相成長法は基礎的な研究段階にあり、もう一段のブレークスルーと時間を要する。したがって、今後は、大学が結晶成長メカニズムの解明を行い、企業が結晶成長装置のデザインから結晶成長プロセス開発を行い、官がそれをコーディネートするような役割分担による産学官連携を組むことにより、「真のバルク GaN 単結晶」の研究開発を推進することが望まれる。我が国が他国に先駆けて早期

に「真のバルク GaN 単結晶」を実現することで、将来的にも GaN 系半導体デバイス分野で日本の国際競争力を維持発展させることができると思われる。

謝辞

GaN系デバイスのパイオニアであり、低温バッファ層・p型化のブレークスルー技術を研究開発された名城大学天野浩教授には、研究黎明期のお話を伺いました。大阪大学森勇介教授および(株)リコーからは GaN 結晶の写真提供を頂きました。(財)新機能素子協会と(財)金属系材料研究開発センターからは調査資料の説明を頂きました。御協力を頂いた皆様に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 「電子情報通信分野 科学技術・研究開発の国際比較 2008年版」、(独)科学技術振興機構 研究開発戦略センター (2008年2月)
- 2) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda: App. Phys. Lett. 48, 353 (1986)
- 3) H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki: Jpn. J. App. Phys. 28, L2112 (1989)
- 4) S. D. Lester et al.: High dislocation densities in high efficiency GaN based light-emitting diodes, App. Phys Lett., 66, 1294 (1995)
- 5) 天野浩: 短波長可視・紫外発光デバイス開発と半導体ヘテロエピタキシー、応用物理、71、1329 (2002)
- 6) 竹谷元伸他: GaN系半導体レーザにおける転位密度と信頼性の関係、秋季第63回応用物理学会関係連台講演会予稿集、27a-YH-11 (2002)
- 7) A. Usui et al.: Thick GaN Epitaxial Growth with Low Dislocation Density by Hydride Vapor Phase Epitaxy, Jpn. J. Appl. Phys., 36, L899 (1997)
- 8) K. Motoki et al: Preparation of Large Freestanding GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy Using GaAs as a Starting Substrate, Jpn. J. Appl. Phys., 40, L140 (2001)

- 9) Y. Ohshima et al.: Preparation of Freestanding GaN Wafers by Hydride Vapor Phase Epitaxy with Void-Assisted Separation, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, L1 (2003)
- 10) 元木その他: Advanced-DEEP 法による低転位 GaN 結晶, 日本学術振興会第 161 委員会第 54 回研究会資料, 5 (2007)
- 11) 平成 18 年度窒化物系化合物半導体に係る技術戦略マップに関する報告書, (社)日本機械工業連合会, (財)金属系材料研究開発センター (2007)
- 12) 第 72 回総合科学技術会議 議事 3, 最近の科学技術の動向「最新発光ダイオードが照らす明るい未来」(2007 年 12 月); 平成 18 年度窒化物系化合物半導体に係る技術戦略マップ作成に関する調査報告書, (社)日本機械工業連合会・(財)金属系材料研究開発センター (2007 年 3 月)
- 13) *Laser Focus World Japan*, 2008. 8, P. 34
- 14) SID 2008, BC-4, iSuppli, The TV Market and its Impact on the Display Business (2008)
- 15) NHK 放送文化研究所, 2005 年国民生活時間調査報告書(2006 年 2 月)
- 16) (財)電力中央研究所, (改訂)「オール電化住宅は地球温暖化防止に寄与するのか?」への疑問: <http://criepi.denken.or.jp/pieceeco/data/071001.pdf>
- 17) J. Karpinski, J. Jun and S. Porowski: Equilibrium pressure of N₂ over GaN and high pressure solution growth of GaN, *J. Cryst. Growth*, 66, 1 (1984)
- 18) K. Fujito et al.: High-Quality Nonpolar m-Plane GaN Substrate Grown by HVPE, ICNS07 I1 (2007)
- 19) S. Porowski and I. Grzegory: Thermodynamical properties of III-V nitrides and crystal growth of GaN at high N₂ pressure, *J. Cryst. Growth*, 178, 174 (1997)
- 20) T. Inoue, Y. Seki, O. Oda: Growth of Bulk GaN Single Crystals by the Pressure-Controlled Solution Growth Method, The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, T-B-12, 341 (2000)
- 21) I. Grzegory et al.: Seeded growth of GaN at high N₂ pressure on (0001) polar surfaces of GaN single crystalline substrates, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 4, 535 (2001)
- 22) D. R. Ketchum and J. W. Kolis: Crystal growth of gallium nitride in supercritical ammonia, *J. Cryst. Growth*, 222, 431 (2001)
- 23) 「次世代照明をもたらす半導体基板結晶製造技術」報告書, 東北大学多元物質科学研究所, 三菱化学(2008 年 2 月)
- 24) T. Hashimoto et al.: Growth of Bulk GaN Crystals by the Basic Ammonothermal Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, L889 (2007)
- 25) H. Yamane et al.: Preparation of GaN Single Crystals Using a Na Flux, *Chem. Mater.*, 9, (1997), 413.
- 26) S. Sarayama and H. Iwata: High Quality Crystal Growth of Gallium Nitride by Flux Method, *Ricoh Technical Report*, 30, 9(2004)
- 27) F. Kawamura et al.: Growth of a Two-Inch GaN Single Crystal Substrate Using the Na Flux Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, L1136 (2006)
- 28) H. Shin et al.: Growth and decomposition of bulk GaN: role of the ammonia/nitrogen ratio, *J. Cryst. Growth*, 236, 529 (2002)
- 29) S. Kurai et al.: Homoepitaxial Growth of GaN on Thick GaN Substrates Prepared by Sublimation Method, *Proceedings of TWN' 95, Nagoya*, B-6 (1995)
- 30) W. Utumi et al.: Congruent melting of gallium nitride at 6 GPa and its application to single-crystal growth, *Nature Materials*, 2, 735 (2003)
- 31) R. Doradzinski et al.: Excellent crystallinity of truly bulk ammonothermal GaN, 5th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors (2007)
- 32) 高効率電光変換化合物半導体開発(21 世紀のあかり計画)成果報告書, (財)金属系材料研究開発センター (2003 年 3 月)
- 33) 「高効率 UV 発光素子用半導体開発プロジェクト」報告書, (独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 ナノテクノロジー・材料技術開発部(2008)

執筆者



皿山 正二

客員研究官

(株)リコー 研究開発本部 東北研究所

主幹研究員



(株)リコーにて GaAs、GaN などの化合物半導体材料・デバイスの研究開発に従事。新規材料・デバイス技術で環境技術貢献を目指している。MOT・技術戦略とその実践に興味を持つ。研究開発は楽しさとストレスの両立がキーと考え、努力している。