

# 窒化リチウムを用いた Ⅲ族窒化物の新規合成法

**A Novel Synthetic Route to Preparation of Group III Nitrides  
by Using  $\text{Li}_3\text{N}$**

馬淵 彰

**Akira Mabuchi**

2005 年

岐阜大学大学院工学研究科

環境エネルギーシステム専攻博士後期課程

## 目次

第 1 章 序論	1
1-1 本研究の背景	1
1-1-1 光源の変遷	1
(1) 白熱電球	1
(2) 蛍光ランプ	5
(3) 発光ダイオード	9
1-1-2 青色 LED をめざして	18
1-1-3 白色 LED	25
1-1-4 GaN 系半導体の問題点	28
1-2 窒化物とは	35
1-2-1 イオン性窒化物	37
1-2-2 共有性窒化物	37
1-2-3 金属性窒化物	39
参考文献	41
第 2 章 $\text{Li}_3\text{N}$ の反応特性	43
2-1 緒言	43
2-2 実験方法	44
2-2-1 使用した試薬	44
2-2-2 使用した測定装置	44
2-2-3 実験操作	44
2-2-4 生成物の評価	45
2-3 結果と考察	45
2-3-1 $\text{Li}_3\text{N}$ を空気中に放置した場合の変化	45
2-3-2 $\text{Li}_3\text{N}$ を $\text{N}_2$ 中に保存した場合の変化	45
2-3-3 $\text{Li}_3\text{N}$ の熱分析	47
2-4 まとめ	51
参考文献	52
第 3 章 $\text{LiGaO}_2$ の結晶成長とその結晶評価	53
3-1 緒言	53
3-2 実験方法	55
3-2-1 使用した試薬	55
3-2-2 実験操作	55
3-2-3 使用した測定装置	56

3-2-4 生成物の評価	58
3-3 結果と考察	61
3-3-1 反応温度とモル比の影響	61
3-3-2 熱分析	63
3-3-3 格子定数及び結晶子径	67
3-3-4 SEM による形態観察	69
3-3-5 TEM による構造解析	72
3-3-6 GaN がえられない理由	73
3-4 まとめ	77
3-4-1 GaN の生成	76
3-4-2 るつぼ	77
3-4-3 LiGaO <sub>2</sub> の新規製造法としての位置づけ	79
参考文献	79
第4章 GaN の合成とその結晶評価	81
4-1 緒言	81
4-2 実験方法	85
4-2-1 使用した試薬	85
4-2-2 使用した測定装置	85
4-2-3 実験操作	85
4-3 結果と考察	87
4-3-1 GaN 合成条件の探索	87
4-3-2 複合酸化物の生成原因と最適合成条件の確立	90
4-3-3 格子定数及び結晶子径	92
4-3-4 SEM による表面形態解析	93
4-3-5 TEM による構造解析	96
4-4 まとめ	97
参考文献	97
第5章 InN の結晶成長とその結晶評価	99
5-1 緒言	99
5-2 実験方法	101
5-2-1 使用した試薬	101
5-2-2 使用した測定装置	101
5-2-3 実験操作	101
5-2-4 生成物の評価	102

5-3 結果と考察	103
5-3-1 加圧反応	103
5-3-2 減圧反応とモル比の影響	105
5-3-3 るつばの影響	108
5-3-4 熱分析	109
5-3-5 TEM による構造解析	114
5-4 まとめ	115
参考文献	118
第 6 章 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の合成とその結晶評価	119
6-1 緒言	119
6-2 実験方法	121
6-2-1 使用した試薬	121
6-2-2 使用した測定装置	121
6-2-3 実験操作	121
6-3 結果と考察	123
6-3-1 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の合成	123
6-3-2 TEM による構造解析	126
6-4 まとめ	127
参考文献	128
第 7 章 $\text{AlN}$ の結晶成長とその結晶評価	129
7-1 緒言	129
7-2 実験方法	130
7-2-1 使用した試薬	130
7-2-2 使用した装置	130
7-2-3 実験操作	130
7-2-4 生成物の評価	131
7-3 結果と考察	132
7-3-1 熱分析	132
7-3-2 反応温度の影響	133
7-3-3 反応時間の影響	135
7-4 まとめ	136
参考文献	137

8 総括と今後の展望	139
8-1 総括	139
8-2 今後の展望	141
8-2-1 GaN 結晶成長	141
8-2-2 蛍光体	143
8-2-3 光触媒	147
謝辞	151
著者略歴	152

# 第1章 序論

## 1-1 本研究の背景

### 1-1-1 光源の変遷

人間は視覚,聴覚,臭覚,味覚,触覚の五感のうち視覚から最も多くの情報をえているが,夜の闇では照明がない限り視覚からは情報をえることができない.そのため,太古の昔より人間は日の出とともに起き,日暮れとともに寝るという生活を数十万年送ってきた.

今から約 2000 年前の縄文時代に木の枝や枯れ草を燃やすことにより人間の手によって生まれた光はあかりとして誕生し,燃焼光源時代が始まった.やがて動物油や植物油を石器,土器,貝殻などに入れ,その油に灯芯を浸して点火するオイルランプが出現した.このオイルランプは長年にわたり使われたが,アメリカの B.シリアンが石油ランプを考案したことによりオイルランプは次第に消え去っていった.その後,電気エネルギーが発見されるといよいよ電灯,電球時代が到来したのである.

#### (1) 白熱電球

##### ① 歴史

1808 年頃,イギリスのド・ラ・リュは白金のフィラメントを使った白熱電球を作ったが,寿命が短いわりに高価で実用に至らなかった.次に 1840 年,イギリスの科学者 W.R.グローブは白金フィラメントの白熱電球を発明し実用化の道を開いた.1879 年 2 月,イギリスのスワンはフィラメントとして紙を炭化させたり綿糸を硫酸で処理した炭素電極を用いた白熱電球を発明したが,すぐにフィラメントが蒸発してしまうためその寿命は短いものであった.

1879 年 10 月,エジソンは木綿糸に煤とタールを混ぜあわせ炭化させたフィラメントにより,ついに現代の白熱電球の基盤ともいえる白熱電球を完成させた.しかし,その寿命は 45 時間程度であり,白熱電球を広く家庭に普及させるには,

長寿命かつ安価であることが必要であった。

そこで、フィラメントの改良のため様々な素材の探索を行った結果、京都八幡産の竹をフィラメントとして使用すると寿命が 2450 時間に延びることがわかった。こうして八幡の竹は 1894 年までエジソン電灯会社に輸出され、何百万個の白熱電球が製造されたのである。

その後、フィラメント素材については引き続き研究が続けられ、1910 年頃には竹より長寿命なタングステンフィラメントが開発されたことにより電球の寿命はさらに伸びたのである。

## ②発光原理と構造

白熱電球はフィラメントに電流を流して、その熱放射を利用した光源である。その構造を図 1-1 に示す<sup>1)</sup>。

口金を取り付けたガラス球内にステムに封着された導入線とアンカで支持されたフィラメントが不活性ガスとともに封入されている。

口金はソケット（受金）と組み合わせて電球を接続する端子部である。導入線のうち、ステムガラスの封じ部の封着線はジュメット（ニッケル鋼線に銅被覆）を用いて気密が保たれている。外部の導入線のうち 1 本はフィラメント焼断時に起きるアーク放電を防止するため、コンスタンタンなどのヒューズ線を用いる場合が多い。

フィラメントは電球の発光部として熱放射させるので、高融点で蒸気圧が低く、適当な電気抵抗を有し、可視光域での分光放射率が大きく、線引き加工でき、機械的強度が大きいことが要求される。材料としては、エジソンによって発明された初期には、炭素（竹など）などが使用されたが、現在はタングステンが使用され、要求される性能、用途により単コイルや二重コイルが用いられている。タングステンフィラメントの温度を高くすると電球の効率は高くなるが、タングステンの蒸発速度が大きくなるため寿命は短くなる。

真空電球はタングステンの蒸発速度が大きいため、蒸発を抑制するため不活性ガスを封入したガス入り電球が作られた。しかし、ガスを封入すると伝導と対流による熱損失が増大するため、窒素、アルゴン、クリプトンが用いられる。封入ガスの特性としてはクリプトンが最も優れているが、高価であるため通常は窒

素とアルゴンの混合ガスが用いられている。

ガラス球は一般に軟質のソーダガラスを用いているが、大容量の電球や屋外用の電球には用途によって硬質のホウケイ酸ガラスが使用されている。ガラス球には、無色透明なもの、白色塗装をしたもの、反射鏡をつけたもの、着色を施したものなどがある。一般照明用電球は白色塗装のものが主で、ガラス球内面に屈折率の大きいシリカ( $\text{SiO}_2$ )やジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )などの白色粉末を塗布して光の拡散性を良くして輝度を下げる工夫がされている。

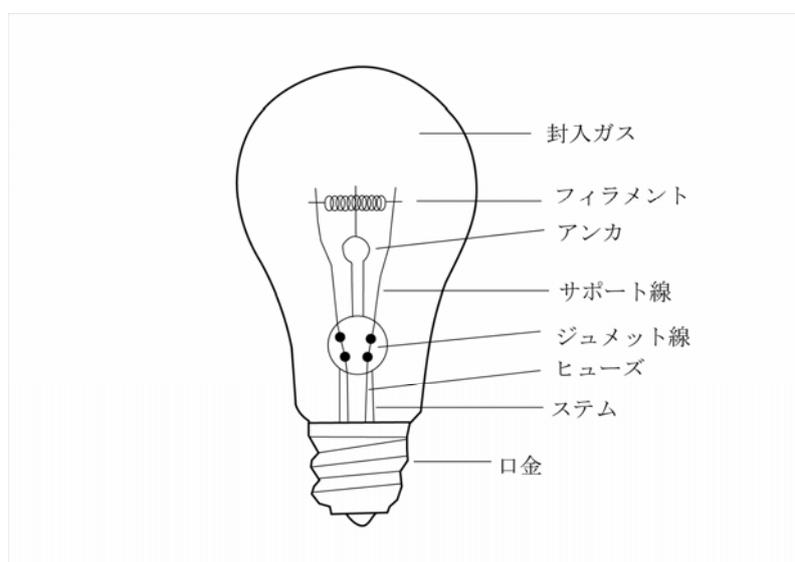


図 1-1 白熱電球の構造 1),2)

### ③ 白熱電球の特性

一般照明用電球の分光分布を図 1-2 に示す。この分光分布から白熱電球は緑から青色が少なく赤みのかかった色であることがわかる。

一般照明用のガス入り電球 100W (二重コイル) のエネルギー変換特性は、入力に対し可視放射 10%、赤外放射 72%である。残り 18%がガラスや口金の吸収、封入ガスや端子の熱伝導による消費である。

白熱電球の寿命は、フィラメントの断線など不点灯までの点灯時間と光束維持率で規定される点灯時間の短いほうの時間で決定される。JIS によれば、電力 30W 以上では 750 時間に達したときの光束維持率が 85%以上と規定されている。

図 1-3 に示すガス入り電球の残存率曲線によれば,白熱電球の寿命は約 800 時間と推定できる.電気サインのように点滅回数が多い場合には寿命が 2~8%短くなる.これは常温ではフィラメントの抵抗値が低いので,電圧印加時に瞬間的に電流が定格の 7~10 倍程度流れることやフィラメントに熱応力が加わるためである.白熱電球は可視光放射率が 10%と低く必ずしも効率が良い光源ではないが,その演色性がよいため発明から 1 世紀以上にわたり今日まで使われている.

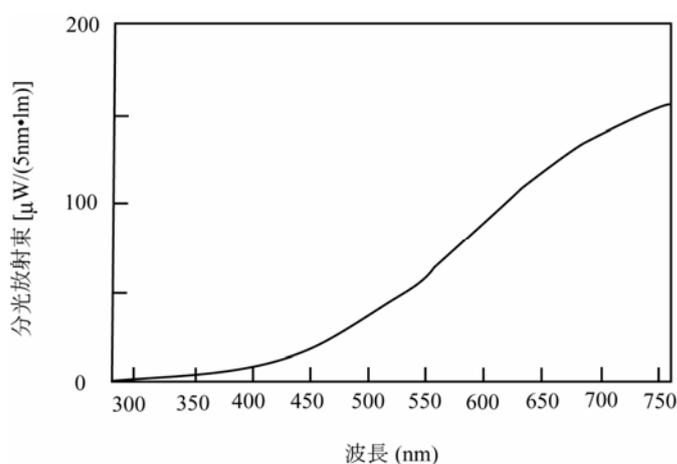


図 1-2 照明用電球の分光分布 1)

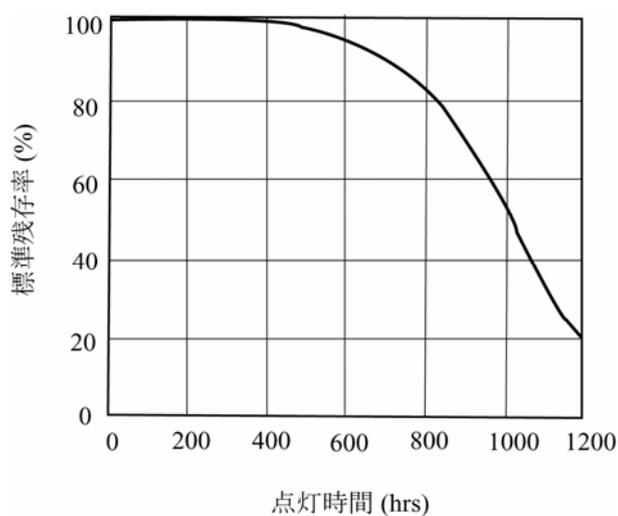


図 1-3 ガス入り電球の残存率曲線 1)

## (2) 蛍光ランプ

### ① 歴史

放電灯はアーク灯に始まり,1895年にドイツのガイスラーがガイスラー管を発明したが,白熱電球の目覚ましい発達の影に隠れあまり注目を集めなかったようである.しかし,その後1893年にムーアのムーア灯,1914年にネオン管,1938年にはアメリカのインマンによって蛍光ランプが発明された.

### ② 発光原理と構造

蛍光ランプは光を励起源とするフォトルミネッセンスを利用した光源である.ルミネッセンスとは,図1-4に示すように物質中の電子が外部からのエネルギーにより基底状態から励起状態に遷移し,ふたたび基底状態に戻る(緩和する)ときに光を放出する現象をいう.

光子のエネルギーは通常熱エネルギーよりかなり大きいので,ルミネッセンスを生じさせるには熱以外の方法でエネルギーを与えることにより電子を基底状態から励起状態に遷移させる必要がある.光,電子,電流,放射線を励起源とするルミネッセンスとその応用例を表1に示す.

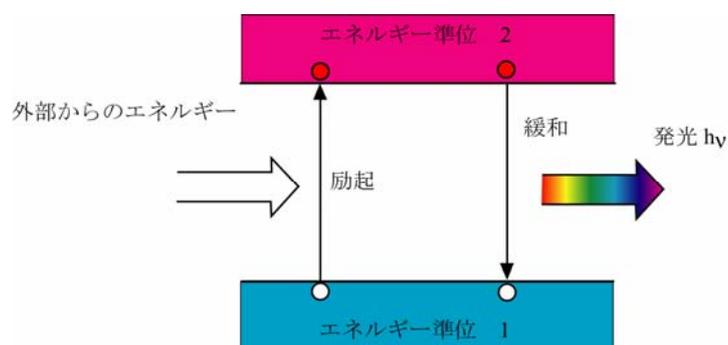


図 1-4 ルミネッセンスの原理

表-1 主なルミネッセンス<sup>3)</sup>

励起源	名称	応用例
光	フォトルミネッセンス	固体レーザー, 蛍光灯
加速電子: 真空中 気体中 固体中	カソードルミネッセンス ガス放電 真性エレクトロルミネッセンス	CRTの蛍光面 プラズマディスプレイ ELディスプレイ
電流	注入型エレクトロルミネッセンス	発光ダイオード, 半導体レーザー
放射線(X線, α線, β線, γ線)	放射線ルミネッセンス	シンチレーション検出器

蛍光ランプは低圧水銀蒸気放電ランプの一種であり,放電によって発生する253.7nmを主体とする水銀スペクトル中の紫外放射により,ガラス管内壁に塗布された蛍光体を励起して可視光に変換する光源である.

図 1-5 に示す直管型ランプではガラス管の両端にタングステン二重コイルまたは三重コイル電極があり,Ba, Sr, Ca, Zr などの酸化物からなる電子放射性物質(エミッタという)が塗布されている.エミッタはランプ始動時のイオン衝撃や点灯中の電子衝撃・加熱により飛散蒸発するため,これが消耗しつくされたときがランプの寿命となる.ガラス管は軟質ガラス(ソーダ石灰または鉛ガラス)が用いられる.ガラス管内には通常数百 Pa のアルゴンなどの希ガスとともに少量の水銀が封入されている.口金の両端に電圧が加えられると,電極からの熱電子が加速されて水銀や希ガスの気体原子と衝突・電離し放電する.蛍光ランプは管内壁に塗布する蛍光体の種類を変えることにより白色～赤色までの光をえることができる.

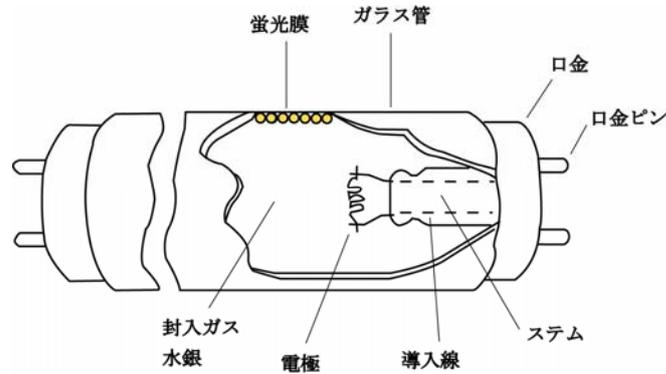


図 1-5 蛍光ランプの構造 1),2)

### ③ 蛍光ランプの特性

白色蛍光ランプの分光分布を図 1-6 に示す.図 1-2 に示す白熱電球の分光分布に比べ赤みの少ないスペクトルを有するところに特徴がある.

蛍光ランプのエネルギー変換特性は,入力に対して可視放射が 25%,赤外放射が 30%,紫外放射が 0.5%以下で残り 45%が放電および電極による損失である.

蛍光ランプの寿命は光束維持率が 70%に低下するまでの時間かランプ不点灯までの時間のいずれか短いほうで決められる.図 1-7 に示す蛍光ランプの光束維持率曲線から寿命を推定すると約 10,000 時間と考えられる.

このように蛍光ランプは白熱電球に比べ可視放射率が 25%と高く,寿命も長いため,現在,照明器具の主流として広く使用されている.しかし,40W 蛍光灯 1 本あたり約 10mg の水銀が含まれており,そのまま廃棄すると環境汚染につながる.そのため,最近では廃蛍光灯リサイクル処理プラントが建設され水銀の回収が行われている.

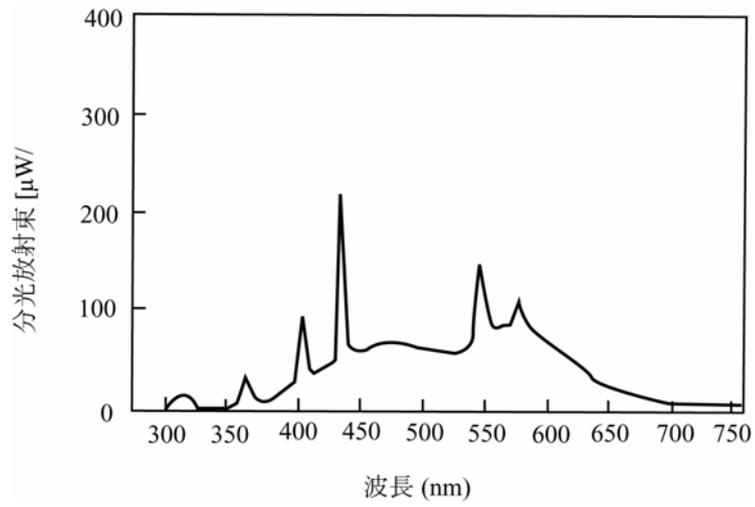


図 1-6 白色蛍光ランプの分光分布<sup>1)</sup>

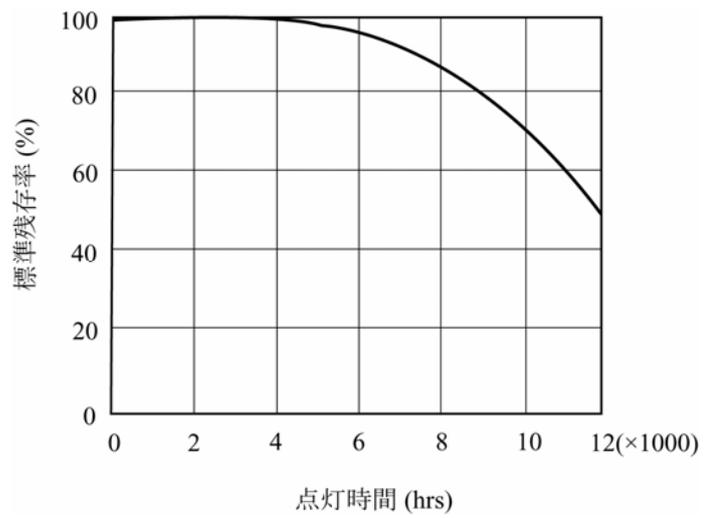


図 1-7 蛍光ランプの光束維持率曲線<sup>1)</sup>

### (3)発光ダイオード

#### ①歴史

発光ダイオード(LED: Light Emitting Diode)の歴史は古く,基本原理は20世紀初頭までさかのぼることができる.1923年,Lossewがシリコンカーバイド(SiC)を使って,電子と正孔の再結合に伴う発光現象を見出したのが始まりである.

1960年代に入って研究が進展し,まず赤色LEDと黄緑色LEDが開発された.1970年代に入ると黄色LED,赤色LED,黄緑色LED,黄色LEDが次々と開発され実用化された.

しかし,青色LEDの開発は難しく,実用化はまだ先と考えられていたが,1993年日亜化学工業, ついで豊田合成により青色発光LEDが開発,実用化された.1996年には青色LEDと蛍光体の組み合わせにより白色LEDも開発,実用化され現在に至っている.

#### ②発光原理

LEDは表1-1に示すエレクトロルミネッセンスのうち,電流を励起源とする注入型エレクトロルミネッセンスを利用した光源である.その発光原理を図1-8に示す.図1-8(a)に示すようにLEDは空乏層を介してn型結晶とp型結晶が接合されpn接合が形成されている.

図1-8(b)はLEDに電圧を印加しない状態のバンド構造である.まず,n型とp型の半導体を接合させると,n型中の多数キャリアである電子はp型領域へ,p型中の多数キャリアである正孔はn型領域へそれぞれ拡散する.その結果,n型領域には電子を失ってイオン化したドナーによる正の空間電荷が,p領域には正孔を失ってイオン化したアクセプタによる負の空間電荷がそれぞれ作られる.この正負の空間電荷による電気二重層は,これ以上のn型領域から電子およびp型領域からの正孔の拡散を抑える電位障壁(拡散電位あるいはビルトイン電圧 $V_{bi}$ )を形成する.その結果,正味の拡散電流は0となり熱平衡が達成される.このときフェルミ順位 $E_F$ はn型およびp型領域を通して同じレベルとなる.このp-nの接合部にできる空間電荷領域は,電子や正孔がほとんど存在しないので空乏層とよばれる.

このように形成された LED に順方向電圧を加えると,図 1-8(c)のように電位障壁は印加電圧分だけ低くなり,n 型領域から p 型領域に電子が流れ,p 型領域から n 型領域に正孔が流れる.これを少数キャリアとの注入という.これら注入された少数キャリアがそれぞれの領域の多数キャリアと再結合するときに光子としてエネルギーを放出する.これが発光 LED の発光原理である.

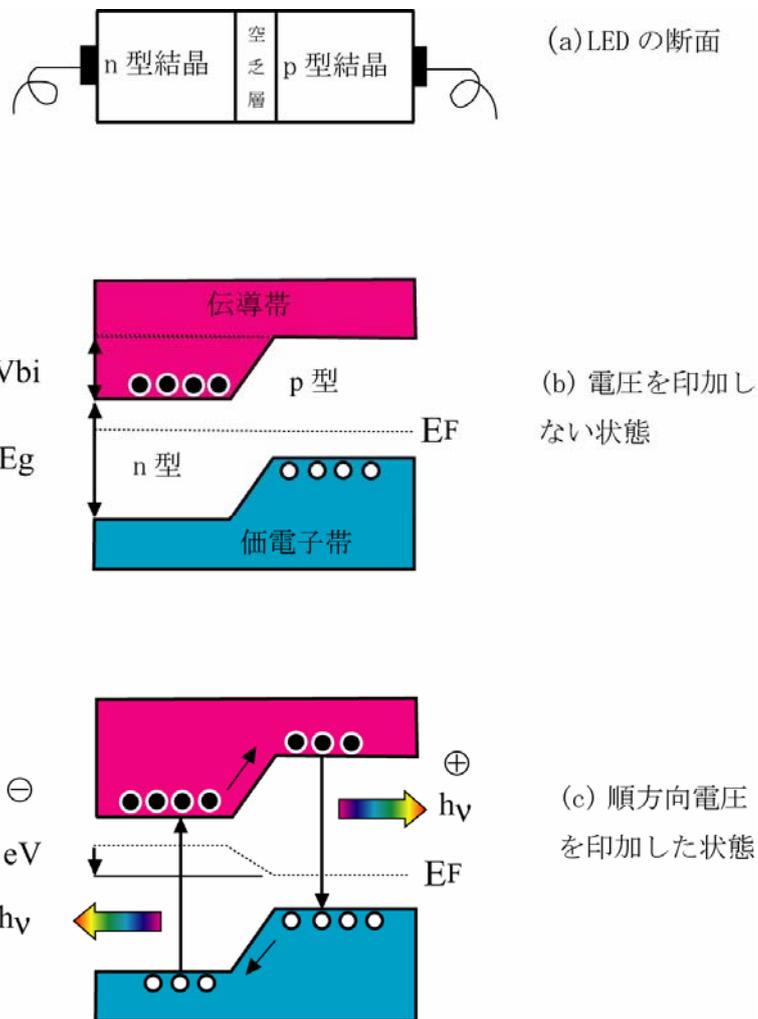


図 1-8 LEDの発光原理 <sup>3)</sup>

### ③ 発光遷移

半導体結晶のエネルギー構造は、結晶固有のもので直接遷移型 (Direct transition) と間接遷移型 (Indirect transition) に分類することができる。

直接遷移型半導体結晶では、図 1-9 に示すように伝導帯にある電子が  $E$ - $k$  曲線に垂直に落下して価電子帯に入りそこの正孔と再結合するとき光子が放射される。電子によって失われるエネルギー  $E_g$  は光子のエネルギー  $h\nu_g$  として表れ  $E_g = h\nu_g$  となる。このように直接遷移型では伝導帯に励起された電子がフォノン (格子振動) の放出・吸収に関与することなしに価電子帯に遷移 (バンド間遷移) するので極めて高い発光効率が得られる。

これに対して、間接遷移型半導体結晶では、図 1-10 に示すように  $E$ - $k$  曲線の極小が起る波数ベクトル  $k$  の値は伝導帯と価電子帯とで異なっている。こうした場合は光放射を伴う再結合は極めて起りにくい。それは電子のエネルギー変化だけでなく運動量の変化も同時に考慮せざるをえない過程だからである。すなわち、間接遷移型では伝導帯に励起された電子がフォノンの放出・吸収過程を伴って価電子帯に遷移するので発光が弱い。このため特別の不純物を導入し、励起された電子をいったんこの不純物に束縛し、その後価電子帯に遷移する過程で発光させるという、不純物-バンド間遷移が利用されている。

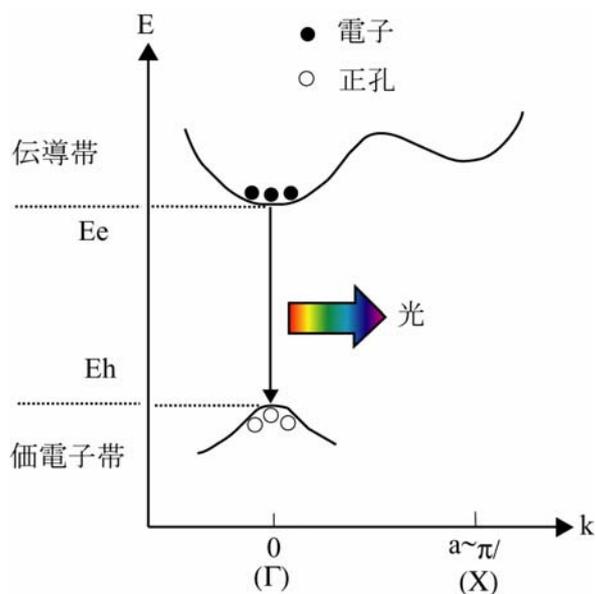


図 1-9 直接遷移型

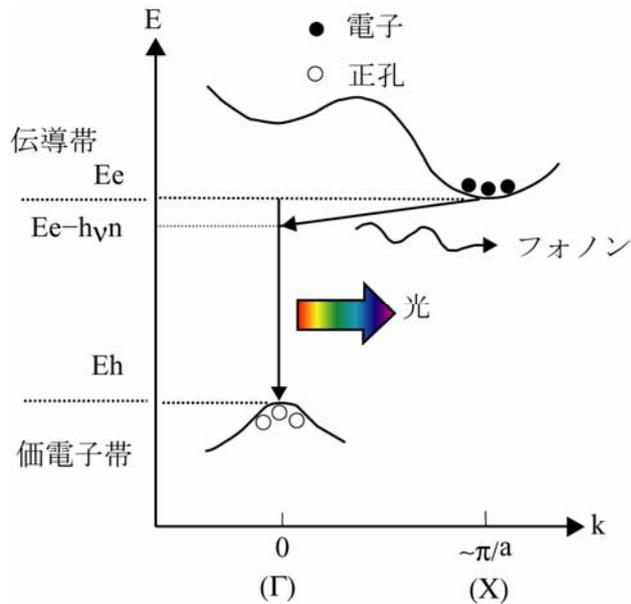


図 1-10 間接遷移型

#### ④半導体材料の成長法

半導体材料の各エピタキシャル成長法の特徴を表 1-2 に示す。

液相エピタキシャル成長法(Liquid Phase Epitaxy:LPE)は、低融点の金属を液体にし、それを溶媒として成長させるべき半導体を構成する物質をその中に溶解させて溶液をつくり、溶液を冷却させて基板上に半導体結晶の薄膜を析出させるものである。この方法の特徴は、いずれの方式においても共通するのは、基板上への半導体の析出がそれ自身の拡散によることである。そのため、液相エピタキシーにおける結晶成長は、各種結晶成長法のなかで最も熱平衡に近い状態で起こる。したがって、得られる結晶は構造欠陥の少ない完全性の高いものである。

気相エピタキシャル成長法であるハイドライド法(Hydride Vapor Phase Epitaxy,HVPE)は気相成長法(VPE)の一種で、ハロゲン系気相成長法(Halide, Halogen Vapor Phase Epitaxy:HVPE)ともよばれる。Ⅲ族元素を含む気相原料を得るため HVPE では金属のハロゲン化物を用いる。HVPE の特徴は成長速度がきわめて速いことと、原料に炭素を含まないことから高純度結晶が容易に得られることである。

有機金属気相成長法(Metal Organic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE)はⅢ族元素を含む気相原料を得るため有機金属化合物を用いる。膜厚の均一性,制御性が良好であるが,装置が高価なため特殊な高輝度 LED 用のエピタキシャル成長に使用されているのみである。

分子線エピタキシャル成長法(Molecular Beam Epitaxy:MBE)は原子レベルの膜厚制御が可能であるが,装置が高価なため大量生産に適さず試験研究用のみ使用されている。

表 1-2 各エピタキシャル成長法の特徴 <sup>5)</sup>

成長法	長所	短所	成長速度 [μm/min]	成長温度 [°C]	膜厚制御 [nm]
液相エピタキシャル成長法(LPE)	<ul style="list-style-type: none"> <li>成長装置が簡単</li> <li>高純度</li> <li>化学量論組成が一定</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>大面積、大量生産に不向き</li> <li>メルトバック存在</li> <li>組成,膜厚均一性不良</li> </ul>	~1	850	50
気相エピタキシャル成長法 ハライド法 ハイドライド法 (VPE)	<ul style="list-style-type: none"> <li>熟成された技術</li> <li>表面平坦性良</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ある種の混晶系が成長困難 (AlGaAs)</li> </ul>	~0.1	750	25
有機金属気相エピタキシャル成長法 (MOVPE)	<ul style="list-style-type: none"> <li>大面積、大量生産向き</li> <li>均一性、膜厚制御</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>原料の純度に依存</li> <li>装置が高価</li> </ul>	~0.1	650~750	5

	良好 ・ 化学量論 組成制御 可能				
分子線エピタキ シヤル成長法 (MBE)	・ 膜厚制御 最良 ・ 超薄膜多 層構造の 作製可 ・ 低温成長 可能	・ 装置高価 ・ 大量生産に 不向き ・ リンを含む 化合物の 成長に工 夫必要 ・ V族元素の 制御性悪	~0.01	550	0.5

#### ⑤LED ランプの種類

LED ランプの種類は多岐にわたり発光色により用いられる半導体材料が異なる。表 1-3 に LED の発光波長と使用される半導体材料を示す。なお、半導体材料のかっこ内はドーパントである。赤外領域については直接遷移型の GaAs, AlGaAs 混晶が多いが、可視光領域については間接遷移型の GaAsP 混晶, GaP が多い。赤の 660nm のみ直接遷移型の AlGaAs 混晶が用いられる。

表 1-3 LEDの発光波長と結晶成長法 <sup>4)</sup>

発光色	波 長 (nm)	半導体材料	基板	遷移型	結晶成長法
赤外	850	Al <sub>0.03</sub> Ga <sub>0.97</sub> As	GaAs	直接	LPE
赤外	780	Al <sub>0.15</sub> Ga <sub>0.85</sub> As	GaAs	直接	LPE
赤	700	GaP [Zn, O]	GaP	間接	LPE

	660	$\text{GaAs}_{0.6}\text{P}_{0.4}$	GaAs	間接	VPE
	660	$\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}$	GaAs	直接	LPE
橙	630	$\text{GaAs}_{0.35}\text{P}_{0.65}$ [N]	GaP	間接	VPE
橙	610	$\text{GaAs}_{0.25}\text{P}_{0.75}$ [N]	GaP	間接	VPE
黄	583	$\text{GaAs}_{0.1}\text{P}_{0.9}$ [N]	GaP	間接	VPE
	570	GaP [N]	GaP	間接	LPE
緑	565	GaP [N]	GaP	間接	LPE
	555	GaP	GaP	間接	LPE

#### ⑥LED の構造と作製方法

GaP を用いた赤色 LED の基本構造を図 1-11 に示す. S を添加した n-GaP 基板の上に Te を添加した n-GaP, その上に Zn, O を添加した p-GaP を形成させた発光チップが使用されている. 発光チップのサイズは通常 0.5mm 前後の大きさであり, n-GaP 基板にマイナス電極, p-GaP にプラス電極がそれぞれ設けられている.

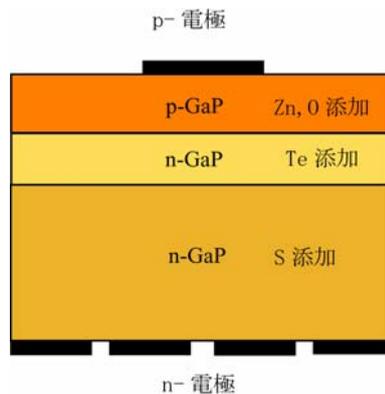


図 1-11 赤色 LED 発光チップの基本構造 <sup>3)</sup>

図 1-11 に示す発光チップをリードフレームに搭載した砲弾型 LED の構造を図 1-12 に示す. ディスペンサーにより銀ペーストを塗布されたリードフレーム

カップ中央部にダイボンダーにより発光チップが搭載される。銀ペーストを加熱硬化し固定された発光チップ上の p 電極とリードフレームのプラス電極が金ワイヤーにより接続される。続いてエポキシ樹脂が注入された円形または楕円形状を有するプラスチックの型に、発光チップを搭載したリードフレームが挿入される。エポキシ樹脂を加熱硬化させた後、プラスチック型からリードフレームを引き抜き個々の LED が分離され（タイバーカットという）LED が完成する。なお、リードフレームの防錆のためハンダディップ工程が設けられている。

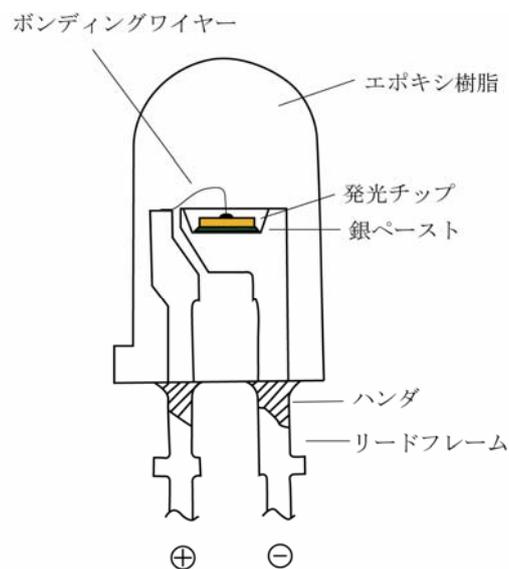


図 1-12 赤色 LED の構造

発光チップをエポキシ樹脂で封止する理由は、光の取り出し効率をあげるため、臨界角を大きくするためである。図 1-13 はスネルの法則(Snell's law)を示している。光が等方性媒質から他の等方性の媒質に入って屈折する場合、入射波の方向（波面の法線）と境界面の法線を含む面（入射面）は、屈折光の方向と境界面の法線とを含む面（入射面）は、入射光の方向と境界面の法線とを含む面（屈折面）と一致し、入射角を $\theta_1$ 、屈折角を $\theta_2$ とすれば、 $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$ という関係が成り立つ。なお $n_1, n_2$ は媒質の屈折率である。

GaP 結晶は屈折率が 3.5 と大きいため、発光チップから出た光が直接空気(屈折率  $n=1$ )中へ出ると、臨界角が  $16^\circ$  と小さくなり、結晶と空気の界面で光が全反射

し光の取り出し効率が低下する。

そこで、空気と結晶の中間の屈折率をもつエポキシ樹脂( $n=1.5$ )で発光チップを封止すると、臨界角が  $25^\circ$  と大きくなり全反射が減少し光の取り出し効率が向上するのである。現在では屈折率 1.5 以上の液状熱硬化樹脂は存在しないため、今後屈折率の大きな樹脂の開発が待たれる。

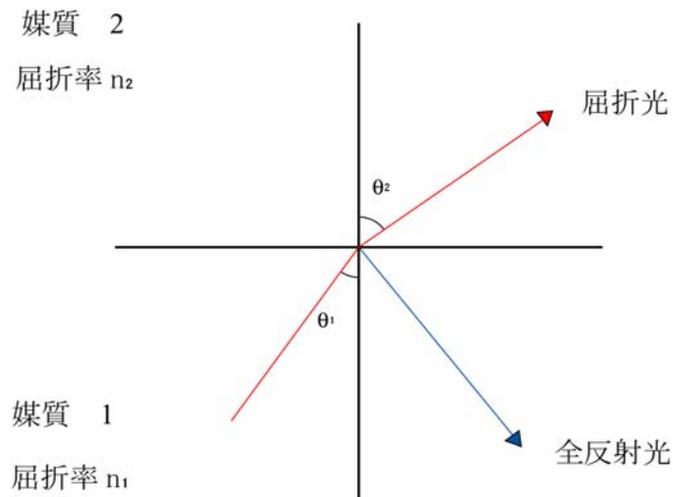


図 1-13 スネルの法則

#### ⑦LED の用途

このように LED は安価で、電流を流せば簡単に発光することからもっとも多く使われている光デバイスである。LED の用途は赤外光領域と可視光領域に分かれ、赤外領域は通信、可視光領域は LED ランプ、LED ディスプレイ、ドットマトリックスディスプレイなどの製品に使われている。LED ランプとしては、AV 機器、家電製品、制御装置などのパイロットランプあるいはインジケータ、LED ディスプレイとしては、AV 機器、家電製品、計測器などに数字または文字表示用として使用されている。ドットマトリックスディスプレイは駅構内の行き先表示、新幹線車内の案内表示、街頭の電光ニュース板などに使用される。このように可視光 LED 材料は AlGaAs、GaAsP 系混晶と GaP 系化合物半導体を中心に開発、実用化が進められてきたが、高輝度青色発光ダイオードがえられないため、ディスプレイのフルカラー化が実現できなかった。

### 1-1-2 青色 LED をめざして

青色 LED を実現するためには、広い禁制帯幅（バンドギャップ）を有する半導体結晶が不可欠であり、以下の条件を満たすことが必要となる。

- ① 禁制帯幅  $E_g$  が 2.5eV 以上であること。
- ② p-n 接合が形成でき効率のよい電流注入ができること。
- ③ バンド構造が直接遷移型あること。
- ④ エピタキシャル成長基板として大型の単結晶が容易にえられること。

この条件をいくつか満たす候補材料として、II - VI 族化合物の ZnSe, ZnS, IV - IV 族化合物の SiC, III - V 族化合物の GaN があげられる。表 1-4 にその特性を示すが、SiC を除きすべて直接遷移型のバンド構造を有する。

表 1-4 青色LED用材料の特性比較 <sup>5)</sup>

特 性	GaN	ZnSe	SiC	ZnS
融点(°C)	1700	1520	2827	1830
遷移型	直接	直接	間接	直接
格子定数 (nm)	a =0.318 c =0.516	0.5667	a=0.308 c=0.151	0.5407
電気伝導型	p, n	p, n	p, n	n
基板結晶	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GaAs	SiC	GaAs
禁制帯幅 (eV)	3.5	2.67	3.2	3.66
結晶構造	ウルツ鉱 型	ウルツ鉱 型 閃亜鉛鉱 型	立方晶	ウルツ鉱型

## (1) SiC

SiCは間接遷移型の結晶であり、Si原子とC原子がある規則性をもって配列しているが、この並び方が種々ありその性質は少しずつ異なっている。約130種類ある多形のうち代表的な結晶構造には、3C、15R、6H、4Hがある。Cは立方晶(Cubic)、Hは六方晶(Hexagonal)、Rは菱面体(Rhombic)構造を意味し、数字は繰り返し周期を表している。このうち立方晶は3Cのみでこれを $\beta$ -SiC、他を $\alpha$ -SiCと称する。禁制帯幅は結晶構造によりかなり異なり、青色LEDを実現するためには6H型を形成する必要がある。6H-SiCの作製法としてはCVD法やLPE法があるが、LPE法で作製されたLEDの方が優れている。

代表的な作製法である回転ディップ法では、基板をAlまたはBを添加したp型層用のるつぼに浸漬して適当な厚さのp型層を成長させた後に引き上げる。次に不純物の添加されていないるつぼに基板を漬けて、p型層成長時に付着したSiを除去する。さらに、これを雰囲気ガス中に $N_2$ を混入したn型層用のるつぼに浸漬してp型層上にn型層を成長させる。この方法は階段型のp-n接合の製作が可能であり、不純物添加量の精密制御ができる特徴を有している。その発光はアクセプタのAlとドナーのN(窒素)とのD-A対発光によるものと考えられている。SiC LEDの構造を図1-14に示す。n型基板上にn、p型層を形成し、接合を下方にした形成した構造にして光の取り出し効率の向上をはかり12 mcdの光度が得られたという。SiC LEDはアメリカのクリー社により最も早く実用化されたが、間接遷移型であり明るさが10mcd前後と低かったため眼科検査用という特殊な用途に使われたにすぎない。

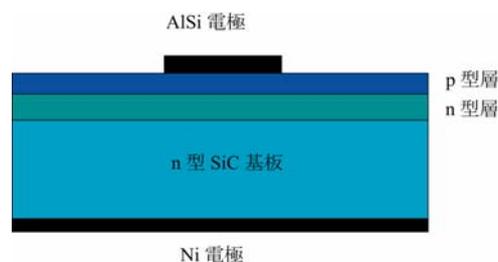


図 1-14 SiC LEDの構造 5)

## (2) ZnS

ZnS は直接遷移型半導体であるが、p 型結晶はえられていない。そこで、ヨウ素輸送法により成長バルク ZnS を熔融亜鉛中で熱処理することにより低抵抗の n 型結晶を作製した。次に n 型 ZnS 結晶の表面を酸化したのち金属膜を蒸着して MIS(metal insulator semiconductor)型 LED が作製された。ZnS LED の構造を図 1-15 に示す。ZnS は禁制帯幅が 3.8eV と紫外領域に相当するので、可視光を発光するためには、禁制帯幅中にある程度深い準位を形成する不純物を添加する必要がある。したがって、発光強度は不純物の数により規定されてしまい発光効率の向上は望めなかった。そのため、その後の研究は下火となり ZnSe と GaN が研究の中心となっていった。

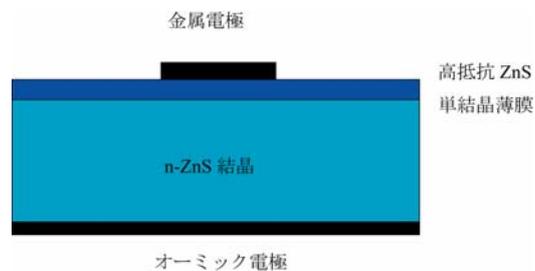


図 1-15 ZnS LED の構造<sup>5)</sup>

## (3) ZnSe

ZnSe は禁制帯幅が 2.7 eV、460~490 nm の青色発光波長に相当する唯一の結晶材料であり、かつ直接遷移型のため伝導帯-価電子帯間での遷移による発光が期待される材料であった。MOVPE 法や MBE 法を用いると比較的容易に p 型結晶がえられるため、1985 年以前は青色 LED 用材料研究の主流であった。

図 1-16 に ZnSe 系緑色、青色 LED の基本構造を示す。ZnSe 系 LED の基本構造は障壁層（クラッド層）と活性層（発光層）からなるダブルヘテロ構造をもつが、量子井戸構造をもつものが最も高出力がえられ、外部量子効率なども GaN 系量子井戸構造 LED とくらべ遜色はなかった。とくに発光スペクトルの半価幅が

12nm と GaN 系 LED の 30nm より狭く色純度に優れていた.ZnSe 系 LED の発光スペクトルは緑色であるが,活性層の CdSe 分率を減らすことで青色にシフトさせることができる.

これら ZnSe 系 LED の基礎的特性が GaN 系 LED と同等であったにもかかわらず,実用化の点で GaN 系 LED に敗北したのは寿命の問題が解決できなかったからである.これらの原因は,エピ成長段階ですでに存在している積層欠陥、貫通転位などといわれている.さらに詳しく言えば,電流注入下においてあらかじめ存在している積層欠陥が核となって,転位ループと転位ダイポールを生成しながら非発光領域を広げてゆくといわれている.

このように ZnSe 系青色 LED は寿命の点で GaN 系 LED と同等のレベルまで達せず現在に至るまで実用化されていない.

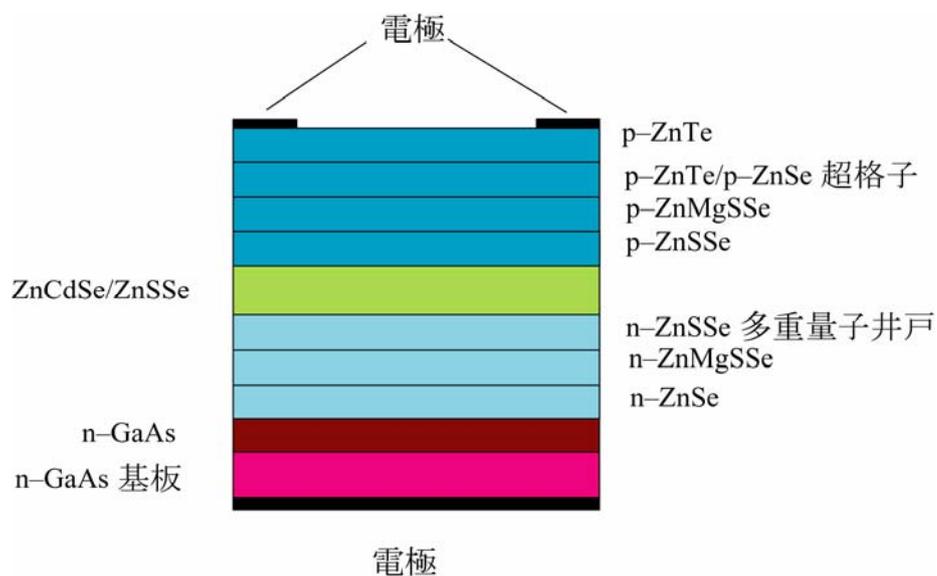


図 1-16 ZnSe系青色LEDの代表的構造 <sup>6)</sup>

#### (4) GaN

GaNはZnSeと同様に直接遷移型半導体であり,現在青色LEDの主流として実用化され市場規模も拡大の一途をたどっている.しかし,実用化に至るまでには数々の課題を克服しなければならなかった.表1-5にGa系半導体研究の歴史を示す.

1969年,MaruskaとTietjenは,HClとGaを反応させたGaClとアンモニアを原料としたハイドライド気相成長(Hydride Vapor Phase Epitaxy:HVPE)によりはじめてサファイア基板上にGaN単結晶を作製した.

1971年Pankoveらは同様の方法によりZnドープ層を絶縁・発光層に用いたMIS型LEDの試作に成功したが,その電力-光変換効率は $10^{-5}$ 程度であった.その後,GaNの研究は何人かの研究者に引き継がれGaNのバンド構造,光学的特性,電気特性などの基礎的物性が解明された.しかし,高品質な結晶がえられず発光素子としての応用が進展しなかったため,多くの研究者はGaNの研究から撤退していった.

1971年,ManasevitらによつてはじめられたIII族窒化物半導体の有機金属気相成長(MOVPE)法は,原料供給時に特別な反応を必要とせず,単にガス流量のみで供給量の制御が可能である.HVPE法と比べて原料供給の制御が容易であるところから,MOVPE法により再びGaN作製が試みられるようになった.

表 1-5 GaN系半導体研究の歴史 <sup>7)</sup>

年	内 容	著 者
1969	GaN by hydride vapor phase epitaxy <sup>8)</sup>	Maruska,Tiejjen
1971	Metal insulator semiconductor LED's <sup>9)</sup>	Pankove et al.
	GaN by MOVPE <sup>10)</sup>	Manasevit et al.
	Ultraviolet stimulated emission at 2K	Dingle et al.
	Study of luminescence	Pankove and Lampert

1974	GaN by sublimation	Matsumoto and Aoki
	GaN by MBE (Ga+NH <sub>3</sub> )	Akasaki et al.
1975	AlN by MBE (Al+NH <sub>3</sub> )	Yoshida et al.
1982	Synthesis (high pressure)	Karpinski et al.
1983	AlN intermediate layer (MBE)	Yoshida et al.
1986	Specular films using AlN buffer layer (MOVPE) <sup>11)</sup>	Amano and Akasaki
1989	p-type doping with Mg and LEEBI <sup>12)</sup>	Amano et al.
	GaN p-n junction LED <sup>12)</sup>	Amano and Akasaki
	InGaN epitaxy(XRRC=100 arcmin)	Nagamoto et al.
1990	Conductivity control of n-type nitride	Amano and Akasaki
	UV stimulated emission at room temperature	Amano et al.
1991	GaN buffer layer by MOVPE <sup>13)</sup>	Nakamura
1992	Mg activation by thermal annealing <sup>14)</sup>	Nakamura et al.
	High brightness AlGaIn UV/Blue LEDs (1.5%)	Akasaki et al.
	InGaIn epitaxy (XRRC=5 arcmin)	Nakamura et al.
1993	InGaIn MQW structure	Nakamura et al.
1994	InGaIn/AlGaIn DH blue LEDs (1cd)	Nakamura et al.
	InGaIn/AlGaIn DH blue-green LEDs (2cd)	Nakamura et al.
	High temperature hetero-bipolar transistor	Pankove et al.
1995	InGaIn SQW green LEDs (10cd)	Nakamura et al.
	Stimulated emission(from InGaIn SQW) by current injection <sup>15)</sup>	Akasaki et al.

1996	Blue laser diode, pulse operation <sup>16)</sup>	Nakamura et al.
	Shortest wavelength laser diode	Akasaki et al.
	Blue laser diode, pulse operation	Itaya et al.
	Blue laser diode, CW operation	Nakamura et al.

1986年,天野,赤崎らは,MOVPE法により無色透明でクラックのない GaN を得ることに成功した.これはサファイア基板と GaN の大きな格子不整合を緩和するために,GaN の成長に先立ち AlN を低温で堆積させるバッファ層を設けることにより実現されたものである.これにより GaN の電氣的,光学的特性が飛躍的に向上した.

1989年,天野,赤崎らは低温バッファ層を介して成長させた Mg ドープ高品質 GaN に低速電子線照射(LEEBI)を行なうことにより p 型 GaN をえた.これにより p-n 接合型青色,緑色 LED が初めてえられた.

さらにその後,1991年には p 型 AlGaIn を 1995年には p 型 InGaIn を実現したことにより LED の発光波長を紫外から赤外まで制御できるようになった.

一方,1991年中村らはサファイア基板上に GaN をバッファ層に使用してえられた Mg ドープ GaN を N<sub>2</sub> 中で熱処理するという量産性に優れた方法により p 型 GaN をえた.これ以降,ダブルヘテロ構造,多重量子井戸構造,単一井戸構造を形成させることにより高輝度青色 LED,緑色 LED が次々と開発されてきた.1996年には,中村らによって青色レーザー(LD)も実現された.

### 1-1-3 白色 LED

白色 LED は主として携帯電話用の液晶パネルのバックライトで使われているが、今後の技術開発によって照明分野への応用も期待されている。照明の主流である蛍光灯などが白色 LED に代替できるだけでなく、照明器具そのものへの影響が大きいことから、照明メーカーの期待も大きく膨らんでいる。

現在、地球温暖化対策の一環として温室効果ガス排出量の 6%を削減することが求められているが、生活用エネルギー消費量の 20%以上を占める照明の省エネルギー化は避けて通ることができない。このため白熱電球や蛍光灯に比べて少ない電流で光を発生することができる白色 LED を使った照明光源の実用化が期待されている。

#### (1)白色 LED の発光方式

白色LEDを実現するにはさまざまな発光方法が開発されており、GaN系では大きく分けて表 1-6 に示す三つの方式があげられる<sup>17,18)</sup>。

最も早く実用化されたのは、青色 InGaN LED と YAG 系蛍光体を用いた方式である。図 1-17 に示すように構成が簡単で低コストではあるが、青色 LED の励起波長では YAG 蛍光体の発光効率が低いうえ、赤色等の演色性が良くない欠点がある。

また、波長 400nm 前後の紫外光を R,G,B 蛍光体に照射し励起させ白色光を得る方式がある。蛍光体を励起する白色 LED 光源は蛍光体の組み合わせにより白色以外の発光色を出すことが可能であり照明以外への応用範囲は異なる。しかし、近紫外に効率よく発光する蛍光体の開発が現在のところ課題である。

青色 LED(InGaN)、緑色 LED(InGaP)、赤色 LED(AlGaAs)から発する三色を混合し白色光を得る方式は、発光効率が高く、表示色が自由に変更できるという長所を有するが、それぞれのチップに電源回路が必要でありコストが高い。

最近、ZnSe 基板上に ZnCdSe 活性層を有する白色発光 ZnSe 系 LED が作製されている。その断面構造を図 1-18 に示す。その発光原理は、①活性層で青色～青緑色を発光②基板方向に入射した青色～青緑色光で基板の SA 発光を励起させ黄色光を発光③青色光と励起された黄色光が LED から同時に放射されることで、青

色と黄色が混合され白色発光するのである。ZnSe系はGaN系に比べて低コストで動作電圧が低いという長所を有するが、発光寿命が短い点で実用化は難しいものと考えられる。

表 1-6 白色LEDの発光原理<sup>17)</sup>

方式	励起源	発光材料および蛍光特性	発光原理
ワン・チップ型	青色 LED	InGaN/YAG,ZnS 系	青色光で蛍光体（黄色発光）を励起
	紫外 LED	AlGaIn/R,G,B 蛍光体	蛍光ランプと同様で蛍光体を励起
マルチ・チップ型	青色 LED } 黄緑色 LED } 青緑色 LED } 黄橙色 LED }	InGaIn,GaP  AlInGaP	補色関係の 2 色をひとつのパッケージに実装
	青色 LED 緑色 LED 赤色 LED	InGaIn AlInGaP AlGaAs	3 原色の LED をひとつのパッケージに実装
ZnSe	青色 LED	ZnSe 基板	青色光と基板に入射した青色光による SA 発光の黄色光を混合

以上をまとめると、変換効率が高く、演色性に配慮した蛍光体材料が開発可能であれば、紫外 LED と R,G,B 蛍光体の組み合わせによる白色 LED が性能とコストのバランスから有望と考えられる。

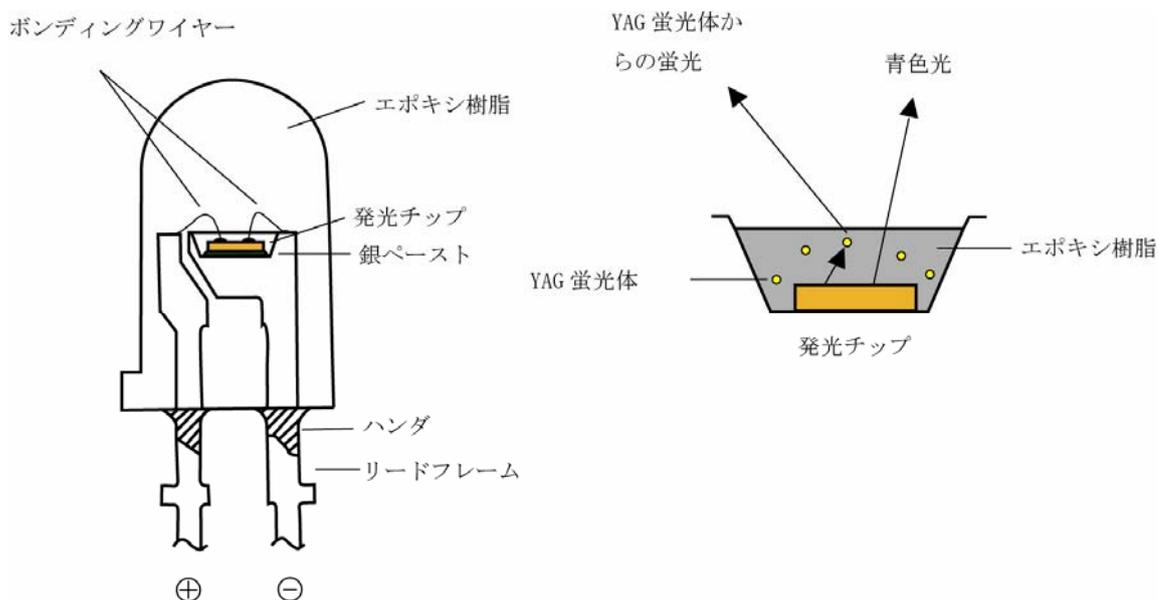


図 1-17 InGaN-YAG白色LEDの構造<sup>19)</sup>

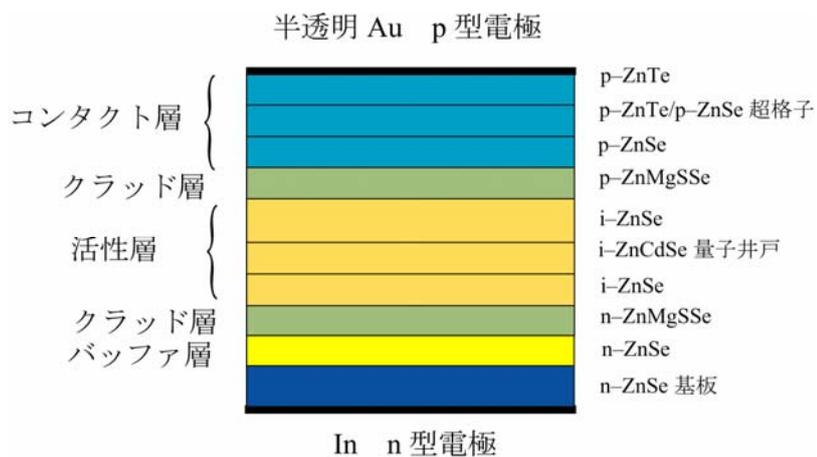


図 1-18 ZnSe系白色LEDの構造<sup>20)</sup>

(2)白色 LED 照明の将来展望

白色 LED は蛍光灯と異なり回路がシンプルでインバータ回路と安定器が不

要である。またLEDの寿命は蛍光灯の10倍あるため保守費用も少ない。発光効率40 lm/Wの40 W 蛍光灯を40 lm/Wの白色LEDに置き換えるとすると、同じ明るさを得るには約500個のLEDを必要となる。一個の白色LEDが約5円で得られると長寿命な照明器具が5000円程度ででき普及が進むものと考えられる。

### 1-1-3 GaN系半導体の問題点

#### (1) 基板結晶

GaN系半導体薄膜の結晶成長は一般的に $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{SiC}$ などの結晶基板上にヘテロエピタキシャル成長によりおこなわれる。これはGaNの単結晶育成が難しく大型のバルク結晶が得られていないからである。

基板として最も多く用いられているものは $\text{Al}_2\text{O}_3$ である。低温バッファ層の採用により比較的高品質のGaN系結晶成長が可能となり、LEDの製造に用いられている。この方法で作製したGaN結晶は転位密度が $10^8 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ と大きいにもかかわらず、LEDの初期特性および信頼性は非常に良好である。また、価格もGaAsなどの他の化合物半導体基板と比べて1/2~1/4と安価であるため、LEDの基板として広く使われている。

しかし、低温バッファ層は基板の格子にコヒーレントにエピタキシャル成長するのではなく、いろいろな点で結晶の核発生が起こる。発生した核は大きくなりそれらが融合して連続した膜になる。発生した核中の結晶格子面は基板のそれと平行ではないので、それらが融合した膜の格子面は完全な平面ではなくなる。これがモザイク構造の原因であるといわれている。各結晶核中では結晶の完全性は高いものの、それらの境界面では転位が発生したり、ナノメートルサイズの穴（ナノパイプ）ができたりする<sup>21)</sup>。すなわち、サファイア基板上に成長されたエピタキシャルGaN基板は、完全結晶とはほど遠い結晶である。そこで、サファイアにかわる基板の探索が行なわれてきた。

表 1-7 は現在入手可能な単結晶基板の結晶構造、格子不整合、熱膨張係数差、へき開面、成長雰囲気での安定性を示している。MOVPE成長を想定した熱処理実験を行なった結果から、 $\text{Si}$ ,  $6\text{H-SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ を除いてほとんどの結晶が結晶雰囲気での安定性の点で問題があることがわかる。 $\text{MnO}$ ,  $\text{NdGaO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,

LiAlO<sub>2</sub>, LiGaO<sub>2</sub>はいずれも格子不整合が 2%以下である点では優れているが,結晶雰囲気における安定性を保つためには,SiO<sub>2</sub>膜などによる裏面・側面の保護が必要である.また, Si, GaP, ZnO, 6H - SiCは熱膨張係数がGaNより小さくGaNエピタキシャル結晶中にクラックを発生させやすい基板結晶である.

表 1-7 基板結晶の性質 <sup>22)</sup>

物質	結晶構造	実効的 格子不 整合 (%)	熱膨張 係数差 (× 10 <sup>-6</sup> )	へき開面	成長雰 囲気での安 定性
Si	ダイヤモンド型	20.1	- 2.0	(111)	○
GaAs	閃亜鉛鉱型	25.3	0.4	(110)	△
GaP	閃亜鉛鉱型	20.7	- 0.9	(110)	△
MgO	岩塩型	- 6.5	4.9	(100)	△
MnO	岩塩型	- 1.4		(100)	×
CoO	岩塩型	- 1.4		(100)	×
NiO	岩塩型	- 7.6		(100)	×
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	スピネル型	- 10.3	1.9	(100)	○
NdGaO <sub>3</sub>	ペロブスカイト型	- 1.2	1.9		△
ZnO	ウルツ鉱型	2.0	- 2.7	$\bar{1}$ (1100) $\bar{1}$ (1120) (0001)	△
6H-SiC	ZnS 6H 型	- 3.4	- 1.4	$\bar{1}$ (1100)	○

				(1120) (0001)	
LiAlO <sub>2</sub>	β - NaFeO <sub>2</sub> 型	1.7	1.7	(001)	△
LiGaO <sub>2</sub>	β - NaFeO <sub>2</sub> 型	- 0.1	1.9	(010)	△
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	コランダム型	- 13.8	1.9	(1102)	○
LiNbO <sub>3</sub>	イルメナイト型	- 6.7	9.9	(1102)	×
LiTaO <sub>3</sub>	イルメナイト型	- 6.8	10.6	(1102)	△

以上の結果より, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はGaN結晶に対して-13.8%の格子不整合をもつにもかかわらず,現在のところ価格と性能のバランスのとれた基板結晶であるといえる.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に代わる結晶基板が現在のところ入手できないため,理想的な基板であるバルクGaNの必要性が高まっている.バルクGaNの研究は 1960年代から行なわれているが,結晶の大きさ,結晶の品質の面で十分な結晶はえられていない.最近,窒化物系半導体の急激な進展とともにバルク結晶を見直す動きが強まっている.

## (2) LEDの構造

図 1-19 は InGaN LED 発光チップの構造, 図 1-20 は青色 LED の構造を示したものである.発光チップはサファイア基板上に GaN バッファー層を形成させたのち,n-GaN 層,発光層として InGaN 層,p-GaN 層が形成され作製される.p 電極は表面の p-GaN 層に設けることができるが, n 電極はサファイアが絶縁性のためチップ側面からしか取ることができない.しかし,n-GaN 層は 4μm と極めて薄く電極を設けることは困難である.そこで,n-GaN 層,InGaN 発光層,n-GaN の一部をエッチングにより除去し n 電極が設けられている.そのため,一極を一

側のリードフレームにボンディングする必要があるため従来の LED に比べ工程が多くなる。

このようにサファイアを基板に用いた場合、エッチング工程、ボンディング工程が長くなり LED のコストアップは避けられないのである。

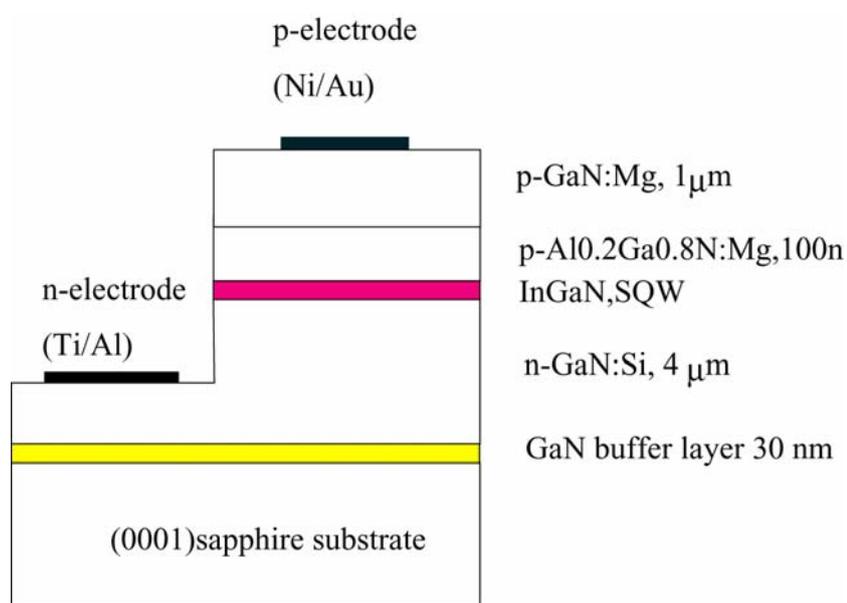


図 1-19 InGaN LED 発光チップの構造<sup>18)</sup>

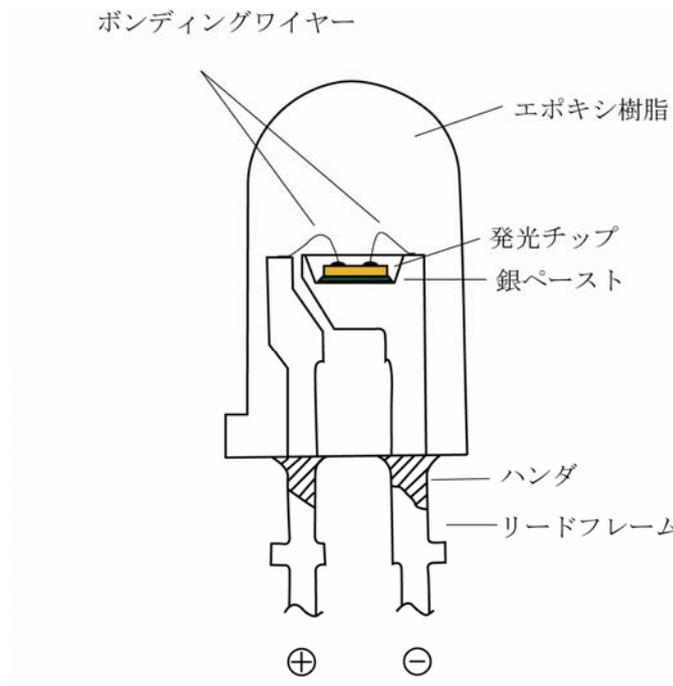


図 1-20 青色 LED の構造

### (3) 結晶成長

GaN系半導体の結晶成長法としては、MOVPE、MBE、HVPEなどの気相成長法があげられる。このなかでも MOVPE は、膜厚制御性が良好で化学量論組成制御が可能のため、窒化物半導体の成長法としてもっとも広く用いられている結晶成長法である。

Ⅲ族元素の有機金属化合物としては、アルキル基としてメチル基(CH<sub>3</sub>-)、エチル基(CH<sub>5</sub>-)あるいはブチル基(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-)との化合物が一般的である。アクセプタ不純物としては、マグネシウム(Mg)にはシクロペンタジエニル基(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-)あるいはメチルペンタジエニル基(CH<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-)の化合物が用いられている。

一方,V族元素の原料ガスとしてはアンモニア(NH<sub>3</sub>),ドナー不純物としては、シリコン(Si)が一般的であり,シラン(SiH<sub>4</sub>),ジシラン(Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)あるいは有機シランであるテトラエチルシラン(Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)が用いられる.これら原料化合物の性質を表 1-8 に示す.

高純度結晶をえるためには,原料も高純度である必要がある.有機金属化合物の高純度化には,蒸留を繰り返すことにより蒸気圧の異なる成分を除去する方法が一般である.アンモニアは特に酸素や水分を多く含むことがあるため結晶成長に重大な影響をもたらす.そこで,吸着しやすい有機分子に吸着させたり,酸素や水分との反応性の高い金属中を通過させるなどの方法により酸素や水分の除去を行なう.したがって,これら原料は他法で使用される原料に比べ値段が高いという欠点を有している.

表 1-8 原料化合物の性質

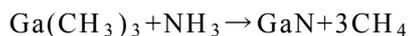
化合物	状態 (室温)	分子量	融点 (°C)	沸点 (°C)	比重
Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	液体	114.83	- 15.8	55.8	1.151
Ga(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	液体	156.91	- 82.3	143	1.058
Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	液体	72.08	15	127	0.743
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	液体	114.16	- 52.5	194	0.835
In(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	固体	159.82	88.4	136	1.56
In(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	液体	159.82	- 32	184	1.260
NH <sub>3</sub>	気体	17.03	- 77.7	- 33.5	

MOVPE装置は図 1-21 に示すように石英ガラス製反応管, RF加熱装置,III族原料系,V族原料としてのNH<sub>3</sub>,不純物としてのSiH<sub>4</sub>,CP<sub>2</sub>Mg系からなっている.

トリメチルガリウム(TMGM),トリメチルアルミニウム(TMA),トリメチルインジウム(TMIn)などの有機金属化合物原料は,室温付近では液体であるため通常数十~数百 cc のステンレスシリンダー中に封入されている.シリンダー入口から高純度水素を吹き込むと出口から飽和した原料ガスが押し出され反応管に導

入される。反応管は縦型と横型の両方が用いられる。基板の加熱は高周波加熱で行われることが多く反応管壁は水冷または空冷によって低く保たれる。サファイア基板は SiC で被覆されたカーボンのサセプタ上に置かれる。

一方、窒素源としては気体のアンモニア (NH<sub>3</sub>) が用いられる。TMG と NH<sub>3</sub> の反応は次式であらわされる。



加熱温度は AlN, GaN バッファ層作製時には 600~700°C, GaN 作製時には 1000~1100°C と高温である。

トリメチルガリウムなどの有機金属化合物は空気に触れると激しく反応し爆発の危険がある。また、アンモニアは猛毒のためガス配管には十分な注意が必要である。

反応は大気圧（常圧）で行われていたが、最近では 10~100 Torr の減圧下で行われることが多い。常圧 MOVPE と減圧 MOVPE で本質的な違いはなく、単に流体力学的な違いによって、減圧 MOVPE の方が急峻で均一な成長膜が得られると考えられている。

このように MOVPE 法は原料の取り扱いが難しく、原料に対する窒化物の収率も数%と低いにもかかわらず、原料の流量、切り替えが自動制御できるところから大量生産に最適な製造方法として採用されている。

しかし、MOVPE 法は有害な有機金属化合物、NH<sub>3</sub> を大量に用いるため排気ガス処理には特別な対策が必要である。現在、触媒除害、湿式除害、燃焼除害などの方法があるがいずれも除去装置の設置に費用がかかる欠点がある。

このように、GaN 系半導体の課題をまとめると以下のようなになる。

- ・性能とコストのバランスの点でサファイアに代わる成長基板は現時点で見つからないため理想的な基板であるバルク GaN 結晶が望まれている。
- ・MOVPE 法は装置が高価でありランニングコストも高く原料の歩留まりが低くコストダウンに限界がある。
- ・MOVPE 法はアンモニア、有機金属化合物など排ガスの処理が必要であり環境負荷の大きな成長法である。

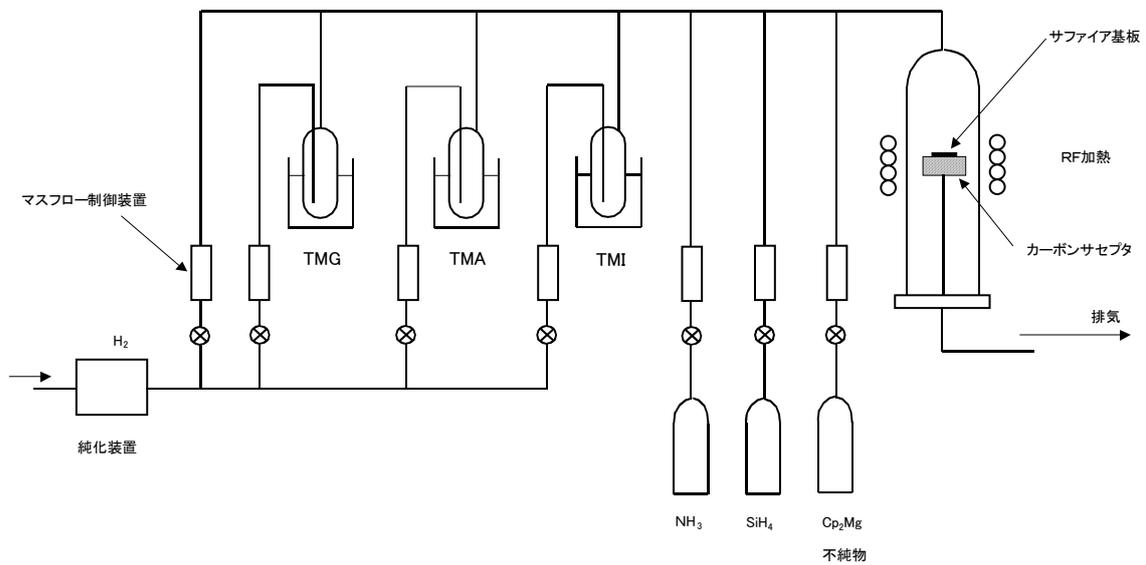


図 1-21 MOVPE 装置の模式図

## 1-2 窒化物とは

窒化物は天然に存在することは少なくほとんどが人工的に作られる物質である。表 1-9 に示すように、窒素が地球の大気の組成中で 78% を占めるにもかかわらずなぜ金属窒化物の作製が困難であるか考えてみたい。それには、標準反応ギブスエネルギーを計算することにより明らかとなる。下式は、一般的な金属である Al と窒素、酸素の標準反応ギブスエネルギーをそれぞれ計算した結果である。



Al と酸素が反応する場合の標準反応ギブスエネルギーは-1580.8kJ/mol と Al と窒素の標準反応ギブスエネルギー-286.7kJ/mol に対してはるかに大きい。そのため、大気中では酸化物が優先的に生成し天然には窒化物が存在はしないのであろう。

表 1-9 大気の組成 <sup>23)</sup>

成分	容積比(%)
窒素分子	78.088
酸素分子	20.949
アルゴン	0.93
二酸化炭素*	0.04
一酸化炭素	$1.0 \times 10^{-5}$
ネオン	$1.8 \times 10^{-3}$
ヘリウム	$5.24 \times 10^{-4}$
メタン	$1.4 \times 10^{-4}$
クリプトン	$1.14 \times 10^{-4}$
一酸化二窒素	$5.0 \times 10^{-5}$
水素分子	$5.0 \times 10^{-5}$
オゾン*	$2.0 \times 10^{-6}$
水蒸気*	0.03~0.00

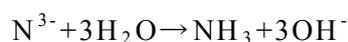
\*季節的,地域的な変動が多い

窒化物は,窒素とそれより陽性の元素との二元化合物で,希ガス,白金族および金を除くほとんどすべての元素について知られている<sup>24)</sup>。窒素分子は  $N \equiv N$  三重結合をもつため解離エネルギーが  $944.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  と大きくきわめて安定である。気体,液体,固体の窒素はすべて 2 原子分子で液体と固体の凝集力はファンデルワールス力である。 $N_2$  は室温では不活性であるが,高温では多くの元素と反応し, $NH_3$  や  $NO_x$  などの窒素化合物をつくる<sup>25)</sup>。

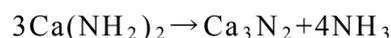
窒化物は、その性質からイオン性窒化物、共有性窒化物、および金属性窒化物に分類できる<sup>26)</sup>。

### 1-2-1 イオン性窒化物

陽性の強い金属の窒化物は一般にイオン性である。たとえば、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Na}_3\text{N}$ 、 $\text{Mg}_3\text{N}_2$ 、 $\text{Zn}_3\text{N}_2$ などは融点数百度の固体で水と反応して $\text{NH}_3$ と金属水酸化物となる。すなわち本質的には



と考えられる。これら窒化物は金属と $\text{N}_2$ を高温で直接反応させるか、金属アミドを熱して脱アンモニア反応によりえられる。



イオン性窒化物は族の番号が増えるにつれて熱力学的安定性が増す。たとえば、アルカリ金属の窒化物はきわめて不安定であるが、希土類金属の窒化物は安定である。また、イオン性窒化物は一般に、 $\text{Li}_3\text{N}$ のような電気絶縁体あるいはイオン導電体（固体電解質）である。

### 1-2-2 共有性窒化物

表 1-10 に示す非金属元素の窒化物は一般に共有性窒化物である。これには分子結晶と三次元巨大分子結晶がある。 $\text{SN}$ は融点  $185^\circ\text{C}$ の結晶であるが、室温付近では橙黄色、 $100^\circ\text{C}$ 以上では赤、 $-190^\circ\text{C}$ では無色となる $\text{S}_4\text{N}_4$ 分子からなっている。減圧にして加熱すれば昇華しベンゼンのような溶媒に溶解する。

一方、窒化ホウ素（boron nitride） $\text{BN}$ はこれと対照的で、無色の結晶、高融点（ $\sim 3000^\circ\text{C}$ ）で化学的にきわめて安定である。六方晶  $\text{BN}$  はグラファイトと似た構造をとっており、これを数万気圧、 $1400\sim 1800^\circ\text{C}$  に保持するとボラゾン（borazon）とよばれるダイヤモンド構造の立方晶に変化する。ダイヤモンド構造の  $\text{BN}$  は高硬度で熱伝導性に優れるため、量産鋼製品の研磨、切削用工具材料として使用されている。

窒化ケイ素（silicon nitride） $\text{Si}_3\text{N}_4$ も高融点（ $1900^\circ\text{C}$ ）、高硬度であり、耐熱衝撃抵

抗,耐摩耗性に優れる.この性質を生かして高温構造材料として使用されている.

近年,窒化炭素 $C_3N_4$ が合成され,硬度がダイヤモンド以上であることが明らかにされた.そのため,カミソリの刃や音楽のCDなどのコーティング材として実用化され,電界放出素子としても注目されている<sup>27)</sup>.

その他の非金属ダイヤモンド型窒化物としては, $AlN, GaN, InN$  がある.これらⅢ族窒化物はウルツ鉱型構造をもち,その優れた半導体特性から発光ダイオード,レーザーダイオード等に用いられている.その性質を表 1-10 に示す.

N を除くⅢ族窒化物半導体である  $GaN, AlN, InN$  は,いずれも室温,大気圧における安定な結晶構造であるウルツ鉱型の直接遷移エネルギーバンド構造をもつ半導体である.また,同一結晶構造の化合物同志で三元または四元混晶の作製も可能であり,すべて直接遷移型バンド構造をもつ.そのバンドギャップは室温において  $0.9\sim 6.2eV$  におよび,紫外域から赤外域をカバーする LED,LD および紫外線検出用材料として有望な半導体である.

とくに, $GaN$ は電子飽和速度が  $GaAs$ のそれより大きく, $AlGaN$ は負の電子親和力をもつことから,この材料系は超高周波・高出力動作のトランジスタや固体電子エミッタなどの新しいデバイスへの応用も期待できる.

さらに,これらⅢ族窒化物半導体は物理的にも化学的にも安定である. $AlN$  や  $GaN$ は熱伝導率が比較的大きいため通常の半導体デバイスに比べてより過酷な環境条件下における動作が可能である.ついで安全性の点で  $GaAs$ 等の化合物半導体に比べてすぐれており環境に優しい半導体といえる.

表 1-10 非金属(ダイヤモンド型)窒化物の性質<sup>28)</sup>

窒化物	構造	格子定数(nm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	安定温度 (°C)
BN	六方晶	a=0.254 c=0.661	2.3	3,000
	立方晶 (閃亜鉛鉱型)	a=0.3615	3.4	

AlN	六方晶 (ウルツ鉱型)	a=0.311 c=0.4975	3.05	2,200
GaN	六方晶 (ウルツ鉱型)	a=0.319 c=0.518	5.0	600
InN	六方晶 (ウルツ鉱型)	a=0.3533 c=0.5692	6.88	500
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	六方晶α  六方晶β	a=0.7748 c=0.5618 a=0.7608 c=0.2911	3.2	1,900

### 1-2-3 金属性窒化物

遷移金属の窒化物は、一般に窒素原子が金属格子の中に侵入した、いわゆる侵入型(interstitial)結晶構造をとる。そのため、非化学量論的な組成のものが多い。これらの化合物は一般には金属と同様の外観、電気伝導性を保ち、高融点で硬く、化学的に安定である。

また、炭化物、ホウ化物、ケイ化物とともに耐熱性の硬質金属として区分され対称型の金属類似の格子配列をもつ結晶をつくる。その性質を表 1-11 に示す。

表 1-11 金属窒化物の性質<sup>28)</sup>

窒化物	構造	格子定数 (nm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	安定温度 (°C)	
TiN	立方晶 NaCl 型	0.4246	5.43	2,950	金属性

ZrN	立方晶 NaCl 型	0.4577	7.3	2,980	
HfN	立方晶 NaCl 型	0.4518	14.0	3,330	
VN	立方晶 NaCl 型	0.4139	6.10	2,350	
NbN	立方晶 NaCl 型	0.4388	8.47	2,630(分解)	超伝導性
$\epsilon$ - TaN	六方晶	$a = 0.5191$ $c = 0.2906$	14.3	2,950(分解)	
$\delta$ - TaN	立方晶 NaCl 型	0.4336	15.6	2,950(分解)	
CrN	立方晶 NaCl 型	0.4150	6.14	1,080(分解)	
Mo <sub>2</sub> N	立方晶	0.416	9.46	790 (分解)	
W <sub>2</sub> N	立方晶	0.412	17.7	分解	
ThN	立方晶 NaCl 型	0.5159	11.9	2,820	
UN	立方晶 NaCl 型	0.4890	14.4	2,800	
PuN	立方晶 NaCl 型	0.4907	14.4	2,550	

以上のように,予測される金属窒化物は 200 種類以上とされるが,合成されたのは 20 種類である.現在,実用化されている窒化物は表 1-12 に示す 10 種類にすぎないが,窒化物は様々な可能性を秘めた材料であるといえる.

表 1-12 実用化されている窒化物<sup>29)</sup>

窒化物	実用化されている窒化物
工具材料	BN
構造用材料	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , TiN, AlN
半導体材料	GaN, InN, InGaN, AlGaIn, GaNP, AlN

参考文献

- 1) 社団法人照明学会編：“照明工学”，p25（オーム社,2002）。
- 2) 社団法人照明学会編：“照明用語辞典”（オーム社,1990）。
- 3) 宮尾亘,平田仁著：“光エレクトロニクスの基礎”（日本理工出版会,1999）。
- 4) 小沼稔,吉田信也,柴田光義編著：“オプトエレクトロニクスとその材料”（工学図書,1995）。
- 5) 奥野保男著：“発光ダイオード”（産業図書,1993）。
- 6) 赤崎勇編著：“青色発光デバイスの魅力”（工業調査会,1997）。
- 7) 赤崎勇,応用物理 67,509(1998)。
- 8) Maruska, H. P. and Tiejen, J. J., Appl.Phys.Lett.15, 327 (1969)。
- 9) Pankove, J. I., Miller, E. A. and Berkeyheiser, J. E., RCA Rev.32,383 (1971)。
- 10)Manasevit, H.M., Erdmann,F.M. Simpson, W.I. and , J. Electrochem. Soc, 118, 1864(1971)。
- 11)Amano, H., Sawaki, N. and Akasaki, I., Appl.Phys.Lett.48, 353 (1986)。
- 12)Amano, H.,Kito, M., Hiramatsu,.K. and Akasaki, I., Jpn.J.Appl.Phys.28, L2112 (1989)。
- 13) Nakamura. S. Jpn.J.Appl.Phys.30, L1705 (1991)。
- 14)Nakamura. S. Mukai, T.,Senoh,M. and Iwasa,N.,Jpn.J.Appl.Phys.31, L139 (1992)。
- 15)Akasaki. I., Amano, H., Sota, H., Saki,S., Tanaka,H. and Koeide,M., Jpn.J.Appl.Phys.34, L1517 (1995)。

- 16) Nakamura, S., Senoh, M. Nagahara, S., Iwasa, N., Yamada, T., Matsushita, T., Kiyoku, H., and Sugimoto, Y., Jpn.J.Appl.Phys.35, L174 (1995).
- 17) 田口常正,OPTRONICS,12,112-119(2000).
- 18) 川上養一,藤田茂夫,unpublished.
- 19) 向井孝志,中村修二,応用物理,68,152-155(1999).
- 20) 武部俊彦,応用物理,70,554-558(2001).
- 21) 赤崎勇編著：“Ⅲ族窒化物半導体”(培風館,1999).
- 22) 倉又朗人,堀野和彦,堂免恵,棚橋俊之,応用物理,65,936-940(1996).
- 23) 河村哲也：“大気の科学” 2p,(山海堂,2003).
- 24) 大木道則,大沢利明,田中元治,千原秀明編：“化学辞典”(東京化学同人,1998).
  
- 25) 山下仁大,片山恵一,大倉利典,橋本和明：“工学のための無機化学” p94,(サイエンス社,2000).
- 26) 木田茂夫：“無機化学” p169,(裳華房,2003).
- 27) 青野祐美：岐阜大学大学院学位論文,甲 172,p4,(2002).
- 28) 塩川二郎監修：“カークオスマー化学大辞典” p853,(丸善,1988).
- 29) 高橋直行,高橋正志,中村高遠,金光義彦, Graham M Smith, Peter. C. Riedi：表面,Vol.40,No.4,p.15(2002).

## 第 2 章 $\text{Li}_3\text{N}$ の反応特性

### 2-1 緒言

従来,Ⅲ族窒化物である GaN 作製の窒素源として気体の  $\text{NH}_3$  や  $\text{N}_2$  が用いられてきたが,近年より反応活性な窒化リチウム ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) を窒素源に使用する試みが行われている.<sup>1),2),3),4)</sup>

$\text{Li}_3\text{N}$  は,六方晶,空間群 P6/mmm,格子定数  $a=0.3648 \text{ nm}$ ,  $c=0.3875 \text{ nm}$ <sup>5)</sup> の格子定数を持ち,N-Li-Nブリッジを作る Li イオンによって結びつけられた六方晶  $\text{Li}_2\text{N}$  よりなるユニークな構造を有する<sup>6)</sup>. また高いイオン伝導性をもつため固体電解質として注目されてきた<sup>7)</sup>.

その構造を図 2-1 に示すが,図中でオレンジの小さな球は Li 原子である. このように  $\text{Li}_3\text{N}$  の構造には,2種類の等価でない  $\text{Li}^+$  イオンが含まれている.すなわち,  $\text{Li}^+$  イオンの  $2/3$  は  $\text{N}^{3-}$  イオン層中に存在し, $1/3$  はこの層と層の間のかかなり広い体積中に橋かけイオンとして存在する.層中のイオンは 3 個の窒化物イオン  $\text{N}^{3-}$  に配位しているのに対して,橋かけイオンは 2 個の窒化物イオンに配位しているにすぎない.各  $\text{N}^{3-}$  イオンは 8 個の  $\text{Li}^+$  イオンに配位している. このように  $\text{Li}_3\text{N}$  は知られているただ 1 つのアルカリ性金属窒化物である.

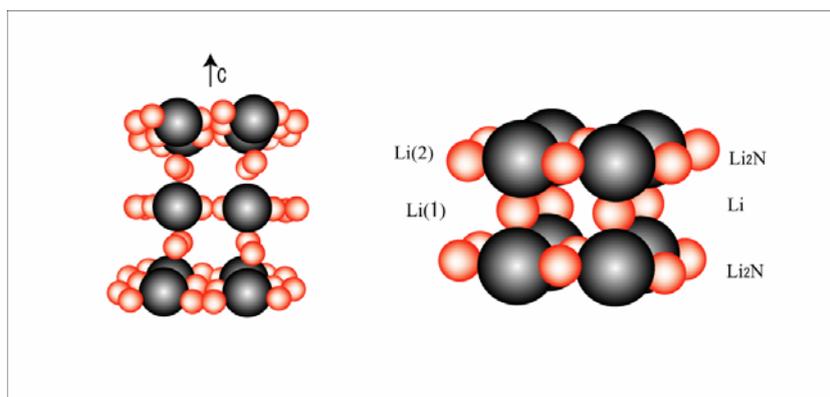


図 2-1  $\text{Li}_3\text{N}$  の分子構造

本研究では低環境負荷型プロセッシングによる高品質なGa<sub>2</sub>Nバルク単結晶の育成を目的として検討を開始したが,そのためには窒素源としてLi<sub>3</sub>Nを用いるのが望ましいと考えた. Li<sub>3</sub>NはLiと純化したN<sub>2</sub>から合成されるが,合成にあたっては窒素源であるN<sub>2</sub>からO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>Oを触媒,モレキュラーシーブにより除去しなければならないとされているところから<sup>8)</sup>, O<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>Oに敏感であることが予測できた.

しかし, Li<sub>3</sub>Nとそれらの反応特性については詳しく調べられていない.そこで, Li<sub>3</sub>N を窒素源に用いるにあたりLi<sub>3</sub>NとO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>Oとの反応特性を調べた.

## 2-2 実験方法

### 2-2-1 使用した試薬

表 2-1 使用した試薬

試薬	構造式	分子量	製造元	純度%
窒化リチウム	Li <sub>3</sub> N	34.83	アルドリッチ	不明

### 2-2-2 使用した測定装置

表 2-2 使用した測定装置

装置名	製造メーカー・型番
差熱分析(DTA)	島津製作所 DTA-50
熱重量分析(TG)	島津製作所 TGA-50
X線回折(XRD)	理学電機 RAD-2R

### 2-2-3 実験操作

Li<sub>3</sub>Nを空气中に放置した場合の変化を調べるため,ガラス板上に約 1gのLi<sub>3</sub>Nを常温で 20 時間放置し,X線回折測定を行った.また,25gビンに入ったLi<sub>3</sub>Nはシリカゲルを底部に敷き詰めた 500 ml密閉容器中に保管した.

## 2-2-4 生成物の評価

### (1) 粉末 X 線回折測定

X線源はCuK $\alpha$ ,加速電圧40 kV,電流20 mA,スキャンスピード2°C/minで測定した.えられたX線回折データはJCPDSカードに基づき同定した. X線回折データの補正は内部標準法により生成物に立方晶Siを添加し,Si(111)の2 $\theta$ ,半値幅を求め補正を行った.

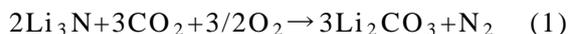
### (2) 熱重量測定(TG: Thermogravimetry),示差熱分析(DTA: Differential Thermal Analysis)

DTA および TG 測定には Pt セルを使用した.Pt セルは蒸留水で洗浄した後,6N 熱塩酸により洗浄した.その後再び蒸留水で洗浄した.Pt セルをアルミナ製ポート上に置き空気雰囲気中で 1000°C,2 時間乾燥し放冷後とり出した.DTA および TG 測定は,昇温速度 5°C/min,測定温度範囲 30~800°C/min で行った.DTA 測定については空の Pt セルを reference として用いた.

## 2-3 結果と考察

### 2-3-1 Li<sub>3</sub>Nを空気中に放置した場合の変化

図 2-2 は初期Li<sub>3</sub>Nと空気中に 20 時間放置したLi<sub>3</sub>NのXRDパターンをそれぞれ示している.空気中に 20 時間放置した試料はすべてLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>であった.これは(1)式のようにLi<sub>3</sub>Nは空気中のCO<sub>2</sub>,O<sub>2</sub>と反応してLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に変化したものと考えられる.この結果は無機化合物・錯体辞典の記述と一致した<sup>9)</sup>.



### 2-3-2 Li<sub>3</sub>NをN<sub>2</sub>中に保存した場合の変化

図 2-3 は密閉容器中に 1 年保管したLi<sub>3</sub>Nと初期Li<sub>3</sub>NのXRDパターンをそれぞれ示している.容器の開閉にともない微量のH<sub>2</sub>Oとの接触は不可避であるが,XRDパターンに変化は認められなかった.初期においてLiOHの回折ピークが認められるのは, Li<sub>3</sub>Nの純度が低いためと考えられる.

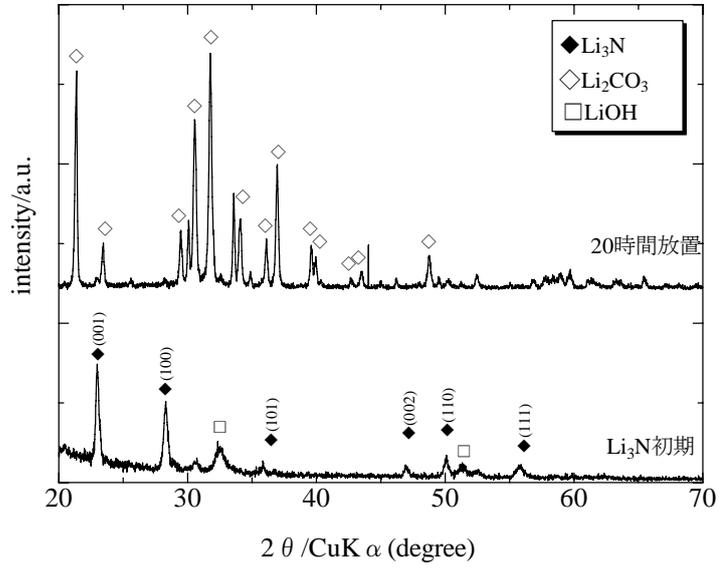


図 2-2  $\text{Li}_3\text{N}$ を室温放置した場合の構造変化

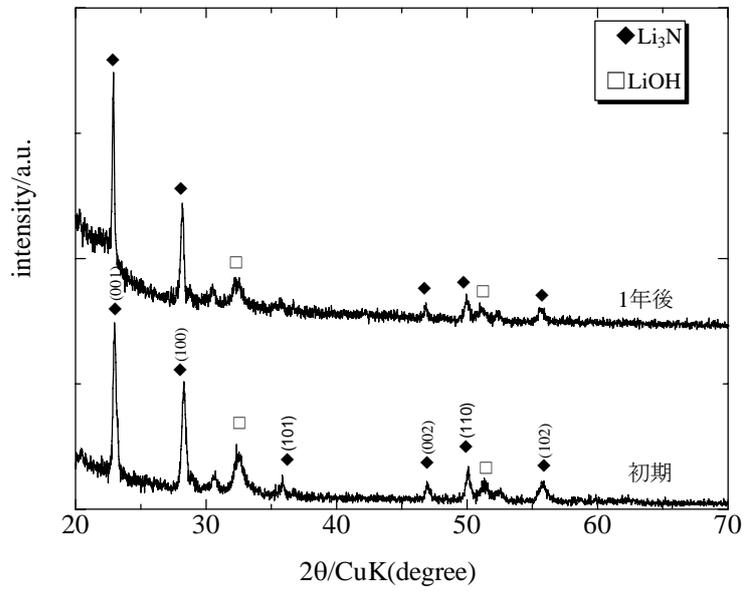


図 2-3 密閉状態下における  $\text{Li}_3\text{N}$ の経時変化

### 2-3-3 $\text{Li}_3\text{N}$ の熱分析

#### (1) $\text{Li}_3\text{N}$ のTG-DTA測定及び昇温速度の影響

$\text{Li}_3\text{N}$ のみをPtセル内にて  $7005^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度により加熱して得られたDTA曲線と,  $800^\circ\text{C}$ まで  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度により加熱昇温し得られたDTA曲線を図 2-4 に示す. このDTA曲線によれば,  $200^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ に微小な発熱ピークが認められるものの,  $700^\circ\text{C}$ までは大きな発熱ピークは認められない.  $800^\circ\text{C}$ まで加熱した図 2-4(c)の発熱ピークは, 表 2-3 に示すDTAにおける発熱ピークと吸熱ピークの原因によれば,  $\text{Li}_3\text{N}$ の酸化分解と考えられる.

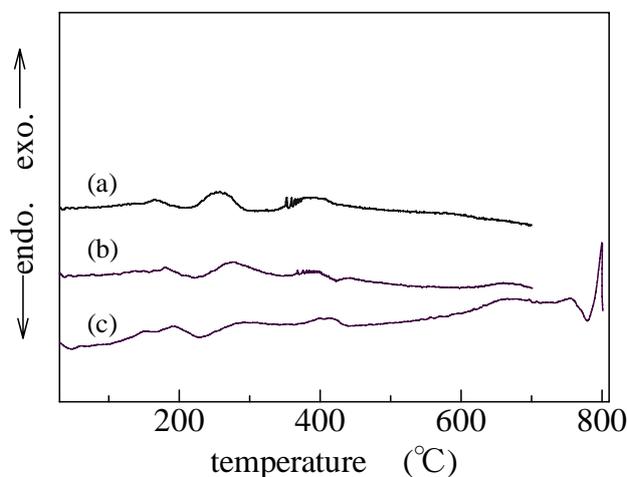


図 2-4 昇温速度を変化させたときの $\text{Li}_3\text{N}$ のDTA曲線

試料量 10mg

昇温速度 (a) $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , (b) $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , (c) $20^\circ\text{C}/\text{min}$

雰囲気  $\text{N}_2$ ガス  $100\text{ml}/\text{min}$

試料容器 Pt製セル $\phi 5.0\text{mm}$ , H $5.0\text{mm}$

表 2-3 DTA における発熱と吸熱ピークの原因

変化 (物理的原因)	吸熱	発熱	変化 (化学的原因)	吸熱	発熱
結晶転移	○	○	化学吸着	○	
非晶質の結晶化	○		析出	○	
融解	○		脱水	○	
蒸発	○		分解	○	
吸着		○	酸化分解		○
脱離	○		気相酸化		○
吸収	○		気相還元	○	○
			固相反応	○	○

図 2-5 は図 2-4 と同一条件で  $\text{Li}_3\text{N}$  のみを Pt セル内にて加熱して得た TG 曲線である。いずれも  $650^\circ\text{C}$  付近において昇温速度  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  では 7%,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  では 5%,  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  では 3% の重量増加が認められた。用いた高純度  $\text{N}_2$  に含有される不純物の積算量は実測値 (3~7%) に対し, 1% に満たないことから, この重量増加の原因は, TG, DTA 装置内に吸着した  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  などがキャリアガスの  $\text{N}_2$  により運ばれ, Pt セル内の  $\text{Li}_3\text{N}$  と反応し重量が増加するものと考えられる。

図 2-5(c) には  $800^\circ\text{C}$  において  $\text{Li}_3\text{N}$  の分解によると考えられる 10% の重量減少が認められた。図 2-5(a), (b) については  $700^\circ\text{C}$  で加熱を停止しているが, 図 2-5(c) と同様に  $\text{Li}_3\text{N}$  の分解による重量減少の傾向が認められた。

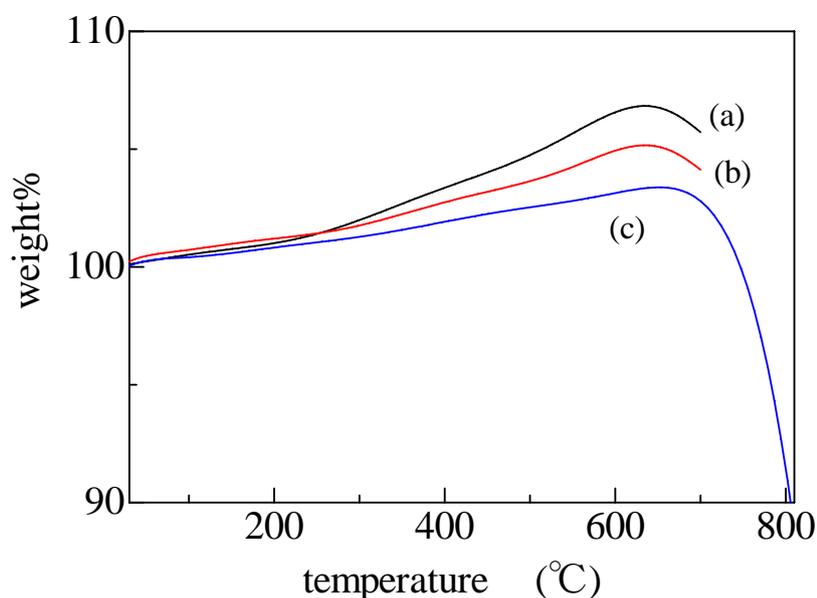


図 2-5 昇温速度を変化させた時の  $\text{Li}_3\text{N}$  の TG 曲線

試料量 10mg

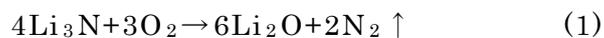
昇温速度 (a)  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , (b)  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , (c)  $20^\circ\text{C}/\text{min}$

雰囲気  $\text{N}_2$  ガス 100ml/min

図 2-6 は図 2-4 と同一条件で加熱した後、Ptセル内に残った  $\text{Li}_3\text{N}$  の XRD パターンを示したものである。図 2-6(a),(c) ではブロードな回折ピークが認められた。一部の  $\text{Li}_3\text{N}$  が分解し  $\text{Li}-\text{Li}_3\text{N}$  共晶組成をつくるため  $\text{Li}_3\text{N}$  の結晶性が低下するためと考えられる<sup>10)</sup>。図 2-6(b) の XRD パターンには未反応  $\text{Li}_3\text{N}$  の回折ピークが認められた。この条件では  $\text{Li}_3\text{N}$  は比較的安定と考えられる。

いずれの XRD パターンからも未反応  $\text{Li}_3\text{N}$  に加えて、 $\text{Li}_2\text{O}$  に帰属される強い回折ピークと  $\text{LiOH}$  に帰属される回折ピークが認められた。 $\text{Li}_3\text{N}$  は  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{O}_2$  と反応しやすいことが知られているが<sup>8)</sup>、図 2-4 には  $\text{Li}_2\text{O}$  の生成に対応する発熱ピークは認められない。

そこで、 $\text{Li}_2\text{O}$  が  $\text{Li}_3\text{N}$  と  $\text{O}_2$  の反応により生成すると仮定すると、次のように書かれよう。



また、 $\text{Li}_3\text{N}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  との反応により  $\text{LiOH}$  が生成し、さらに脱水され  $\text{Li}_2\text{O}$  が生成

すると仮定すると次のように書かれよう。

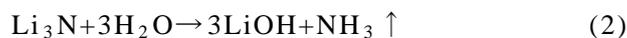


図 2-6(a)では $\text{Li}_2\text{O}$ のみが認められ,図 2-6(b),(c)では $\text{LiOH}$ , $\text{Li}_2\text{O}$ が認められた。 $\text{Li}_3\text{N}$ を長時間 $\text{N}_2$ 中で加熱すると(1)式の反応により $\text{Li}_2\text{O}$ が生成し,(2)式の反応により $\text{LiOH}$ が生成するが最終的には(3)式の反応により $\text{Li}_2\text{O}$ が生成するものと考えられる。

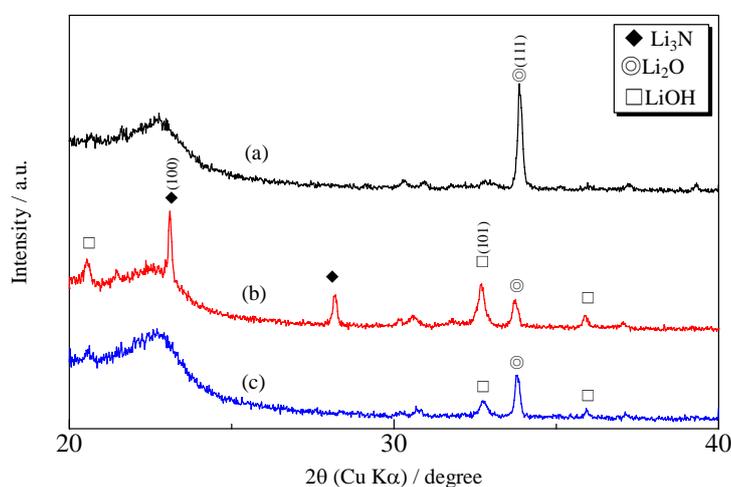


図 2-6 昇温速度を変えたときの  $\text{Li}_3\text{N}$  の XRD パターン

昇温速度 (a)5°C/min,(b)10°C /min,(c)20°C /min

雰囲気  $\text{N}_2$ ガス 100ml/min

## (2) $\text{Li}_3\text{N}$ とPtセルとの反応

昇温速度 20°C/min,800°Cまで昇温したところ,測定後の試料は $\text{Li}_2\text{O}$ となり,Pt製セルに焼きつきや変形が見られた.このPt製セルのXRDパターンを図 2-7 に示すが, $\text{Li}_2\text{Pt}$ と見られる回折ピークが認められるところからLiと反応するものと考えられる.このことから反応するつばにPtるつばを使用する場合は $\text{Li}_3\text{N}$ が分解するものと考えられる。

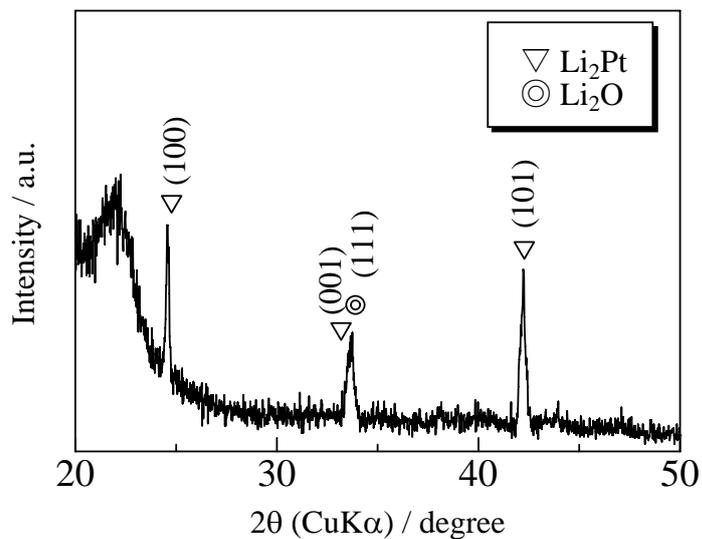


図 2-7  $\text{Li}_3\text{N}$ とPtセルの反応

## 2-4 まとめ

- ① キャリアーガスである窒素ガス中に微量の不純物が含まれている.
- ② 測定装置内部を完全にシールすることができないため空気が装置内に入る.
- ③ 装置内部に吸着した二酸化炭素や酸素等が加熱により放出する.

したがって, TG-DTA 測定結果には主反応である熱的変化以外の要因が含まれる可能性がある.

## 参考文献

- 1) Song, Y., Wang, W., Yuan, W., Wu, X. and. Chen, X., *J. Cryst. Growth*, 247, 275-78 (2003).
- 2) Song, Y. T., Chen, X. L., Wang, W. J., Yuan, W. X., Gao, Y.G. and Wu, X., *J. Cryst. Growth*, 247, 327-330(2004).
- 3) Xie, Y., Qian, Y., Wang, W., Zhang, S. and Zhang, Y., *Science*, 272, 1926-27 (1996).
- 4) Kamler, G., Weisbrod, G. and Podsiadlo, S., *J. Thermal Anal.*, 61, 873-77 (2000).
- 5) Rabenau, A. and Schulz, H., *J. Less-Common Metals*, 50, 155-159 (1976).
- 6) Huggins, R. A., *Electrochim. Acta*, 22, 773, (1977).
- 7) Alpen, U.V., Rabenau, A. and Talat, G.H., *Apl. Phys. Lett.*, 30, 621-623 (1977).
- 8) Schönherr, E., Müller, G. and Winckler, E., *J. Cryst. Growth*, 43, 469-472 (1978).
- 9) 中原勝儼著: “無機化合物・錯体辞典” (講談社サイエンティフィック, 1997).
- 10) Saitho, Y. and Maruyama, T., “Kotaino ion dendou”, *Uchida Roukakuho*, (1999).

## 第3章 LiGaO<sub>2</sub>の合成とその結晶評価

### 3-1 緒言

LiGaO<sub>2</sub>はウルツ鉱型複合酸化物であり,斜方晶系に属し透明でモース硬度 7.5, 化学的に安定な化合物である.その単結晶は誘電率が低く,電気機械結合定数の高い材料であることが知られ<sup>1)</sup>,Marezioによってその結晶構造が明らかにされている<sup>2)</sup>.またLiGaO<sub>2</sub>は非線形光学特性をもつことから最初レーザー用材料として研究が始まった<sup>3)</sup>が,その後は下火となっていった.

ところが,最近GaN系半導体が青色発光ダイオードやレーザーダイオード用材料として実用化されるにつれて,その結晶成長用基板として新たな注目が集まり,研究が活発化してきている.<sup>4)~8)</sup> GaNは従来,サファイア基板上にヘテロエピタキシャル成長により作製されているが,その場合にはサファイアとGaNとの間に16%<sup>9)</sup>という格子不整合を有し,これに起因して多くの欠陥が存在する問題がある.この格子不整合を緩和するために,AlNやGaNを低温バッファー層としてサファイア基板上に設ける技術が開発されて改善が図られた.GaNの結晶性は大幅に改善され,<sup>10),11)</sup>これらに伴い電氣的, 光学的特性が向上した.

しかし, こうして得られるGaN薄膜も転位密度は  $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ <sup>12)</sup>となお高いため,サファイアに代わる基板の探索が行われてきた.これら候補材料中で,LiGaO<sub>2</sub>はGaNとの格子不整合が1~2%<sup>9)</sup>ときわめて小さいところから,GaNの結晶成長用基板として最近注目されるようになってきた.

LiGaO<sub>2</sub>単結晶の作製は, LiGaO<sub>2</sub>種結晶をLiOHとGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のNaOH溶解液を満たしたオートクレーブ中に置いて結晶成長を行う水熱法, LiGaO<sub>2</sub>を原料に用いるフラックス法やCzochralski法があり, Remeikaらによってそれぞれ報告されている<sup>1)</sup>.

水熱法は 350°Cという比較的低い反応温度で合成できる特徴を有するが,約80 MPaという高圧を必要とするため,これに耐える圧力容器が必要となる.しかも反応時間が2~10日と長い<sup>13),14)</sup>.フラックス法は, PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などのフラックスを用いて結晶拡大をはかる方法であり,フラックスの除去が必要なうえ, LiGaO<sub>2</sub>結晶中にPbOが混入する問題がある<sup>15)</sup>.

Czochralski法は、多結晶 $\text{LiGaO}_2$ を原料とする融液から $\text{LiGaO}_2$ 種結晶を核として大面積 $\text{LiGaO}_2$ 単結晶を成長させる方法である。 $\text{LiGaO}_2$ は $1600^\circ\text{C}$ においてコングルエント組成(congruent melting)を形成するため、 $\text{LiGaO}_2$ メルトから直接大きな単結晶の成長ができる。得られた単結晶から $\text{LiGaO}_2$ 単結晶ウエハーを切り出し、その上へ電子線エピタキシ法(MBE)などにより作製したGaNの特性が報告されている<sup>16)</sup>。Czochralski法は、大面積基板が作製できる利点を有するが、成長温度が $1500\sim 1600^\circ\text{C}$ と非常に高いため、 $\text{Li}_2\text{O}$ が揮発し融液組成が変化する欠点がある。

ここで、 $\text{LiGaO}_2$ 単結晶の作製に関する従来の手法をまとめると、水熱法、フラックス法、Czochralski法ではいずれも原料となる $\text{LiGaO}_2$ を合成したのち、これらを原料として結晶成長を行う。 $\text{LiGaO}_2$ の合成については、楯らは $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Ga}_2\text{O}_3$ とをモル比 1:1 で $900^\circ\text{C}$ 、3時間固体反応させ<sup>15)</sup>、石井らは $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Ga}_2\text{O}_3$ を $1300^\circ\text{C}$ 、20時間空気中で反応させており<sup>16)</sup>いずれも高温が必要である。

我々は環境負荷の低いGaN合成法に関する検討の中で、フラックスとして $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$ を用い、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ とを反応させると、比較的低温で $\text{LiGaO}_2$ が生成することを見出した。そして、従来の合成法と比べると格段に温和な反応条件下で $\text{LiGaO}_2$ が合成できる点に着目した。これに基づいて、直接大面積で高品質の $\text{LiGaO}_2$ 単結晶育成への手順の検討を開始した。本研究では、それに先立って、上記のフラックス中における反応温度、モル比等の反応条件と得られる生成物の関係を検討することを目的とした。

## 3-2 実験方法

### 3-2-1 使用した試薬

LiGaO<sub>2</sub>合成のための出発物質として表 3-1 に示すようにGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (キシダ化学, 純度 99.99%)とLi<sub>3</sub>N (アルドリッチ,純度不明)を用いた.本研究では反応媒質として塩化物系フラックスを用いたが,種々の温度での実験を可能にするために,融点を考慮してフラックスの組成を表 3-2 のように選択した.

すなわち,反応中のフラックスの揮発を極力防ぐため,反応はフラックスの融点よりやや高い温度になるようにした. 反応温度 370°C については反応温度の下限を探るため,反応温度 450°C と同じフラックス組成に設定した. なお,用いたフラックスは LiCl (キシダ化学,純度 99.9%),KCl (ナカライテスク,純度 99.5%),NaCl (キシダ化学,純度 99.5%) である.窒化ガリウムは GaN 生成を確認するための標準試薬であるが純度, 製造方法は不明である.

表 3-1 使用した試薬

試薬	構造式	分子量	製造元	純度%
酸化ガリウム	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	187.44	キシダ化学	99.99
窒化リチウム	Li <sub>3</sub> N	34.83	アルドリッチ	不明
塩化リチウム	LiCl	42.39	キシダ化学	99.0
塩化カリウム	KCl	74.55	ナカライテスク	99.5
塩化ナトリウム	NaCl	58.44	キシダ化学	99.5
窒化ガリウム	GaN	83.73	和光純薬	不明

### 3-2-2 実験操作

乾燥窒素を充填したグローブボックス中で,Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Li<sub>3</sub>N を SiO<sub>2</sub>63%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>31%より成る外径φ36 mm,高さ 27 mm,容量 15 mlのフタなし

るつぼ中にフラックスと共に秤量しよく混合した。

予備実験では図 3-1 に示す反応装置を使用した。窒素によるシールが不十分であり酸素の混入が懸念された。

そこで、図 3-2 に示す反応装置に変更した。石英ガラス管中なるつぼを収納したあとシリコン栓で密閉し、電気炉にセットした。次に流量 150 ml/min の窒素(純度 99.9995%)を通しながら 370~800°Cまで昇温速度 15°C/min で加熱し、24 時間反応させた。反応終了後、石英ガラス管を室温まで冷却し、るつぼをとり出した。るつぼに蒸留水を加えフラックスを溶解させた後、ろ過により生成物をフラックスの溶解液をろ紙により離して、80°C、1 時間乾燥させた。

表 3-2 フラックス組成

反応温度 (°C)	融点 (°C)	LiCl (mmol)	KCl (mmol)	NaCl (mmol)
370	405	41	29	
450	405	41	29	
550	510	20	47	
600	550	42	24	
700	685		33	33
800	730		51	15

### 3-2-3 使用した測定装置

表 3-3 に示すように、反応機構の解析のために示差熱分析、熱重量分析を行ったが、それには TGA-50(島津製作所製)、TGA-50(島津製作所製)をそれぞれ使い、高純度窒素ガス雰囲気中(100ml/min)において測定した。昇温速度 5~20°C/min、測

定セルは Pt 製セル ( $\phi 5.2$  mm, H5.0 mm) を使用した. 生成物は CuK $\alpha$  線 ( $\lambda = 0.154183$  nm) を用いた X 線粉末回折装置 (理学電機 RAD-2R) により同定した. 表面形態の観察は走査型電子顕微鏡 (日立製作所製 S-4300), 結晶構造は透過型電子顕微鏡 (TEM, 日立製作所製 H-8100) を用い加速電圧 200 kV によりそれぞれ観察した.

表 3-3 使用した測定装置

装置名	製造メーカー・型番
カールフィッシャー水分測定器 示差熱分析 (DTA) 熱重量分析 (TG)	京都電子工業製 MKC - 510N 島津製作所 DTA-50 島津製作所 TGA-50
X 線回折 (XRD)	理学電機 RAD-2R
走査型電子顕微鏡 (SEM)	日立製作所製 S-4300
透過型電子顕微鏡 (TEM)	日立製作所 H-800

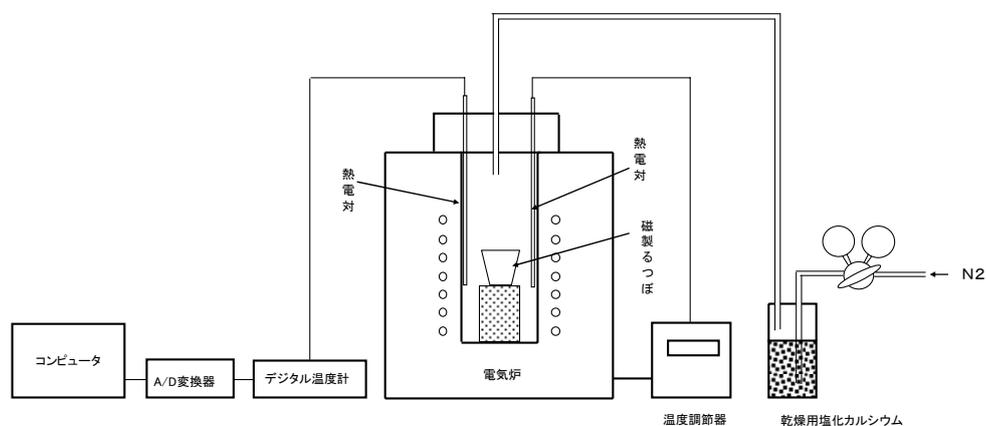


図 3-1 反応装置(1)

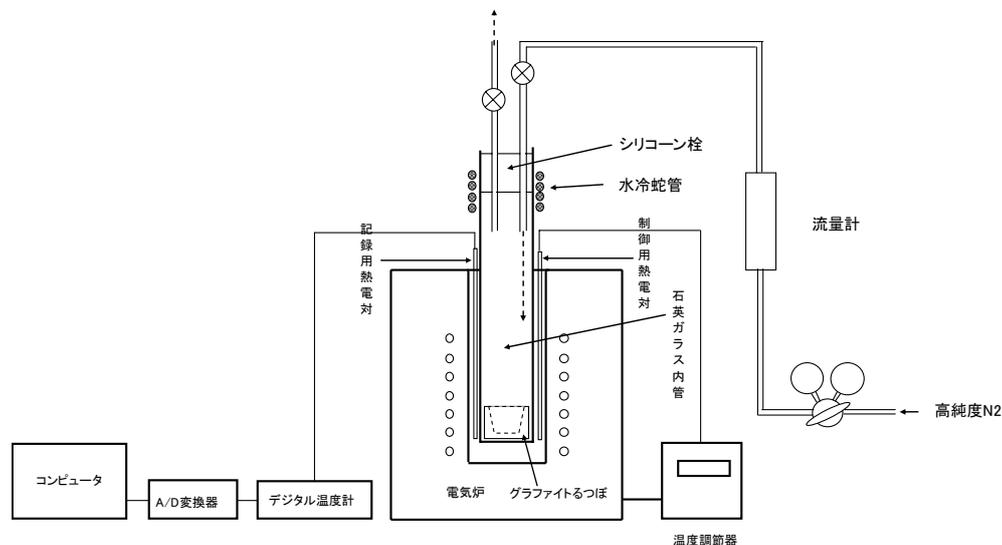


図 3-2 反応装置(2)

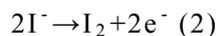
### 3-2-4 生成物の評価

#### (1) 水分測定

カールフィッシャー水分測定器の測定原理は以下のとおりである.水は(1)式のように塩基とアルコールの存在下でヨウ素および二酸化硫黄と反応する.



水分測定を容量滴定法で行なう場合,ヨウ素は滴定液中に分子状態で存在するが,電量滴定法による水分測定では(2)式のようにヨウ素はヨウ素イオンを含む発生液を電気分解して発生させる.



発生ヨウ素が(1)式にしたがって消費されると,検出電極でヨウ素が消費されたことを検出して,再び電気分解により(2)式にしたがってヨウ素を発生する.発生ヨウ素量はファラデーの法則にしたがって電気量に比例する.(1)式から  $\text{I}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  は 1:1 で反応するので,水 1 モル (18g) が  $2 \times 96500$  クーロンに相当し,  $10.72$  クーロン/1mg  $\text{H}_2\text{O}$  となる.以上の原理にもとづいて電気分解に要した電気量を水分量に換算することにより水分が測定できるのである.

図 3-3 は滴定セルの構造である。溶液試料の場合は、直接滴定セルに投入するが、固体試料の場合はオーブンで水分を追い出しキャリアガスとともに滴定セルに吹き込み水分を測定する。

図 3-4 は水分気化装置の構造である。まず試料ボード上のガラスセルに試料をのせ、キャリアガスの窒素を流しながら内部の水分を除去する。その後、ガラスセルはオーブンに挿入され 300°C まで加熱されると、試料から水分が追い出され滴定セルに導入され水分量が測定できるのである。

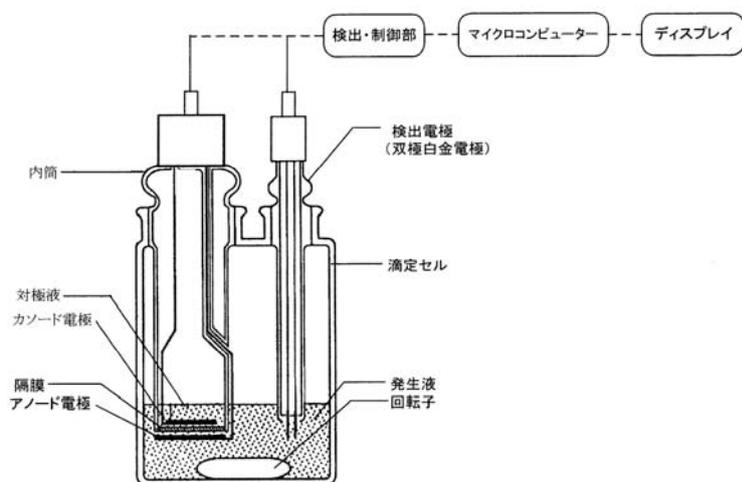


図 3-3 滴定セルの構造

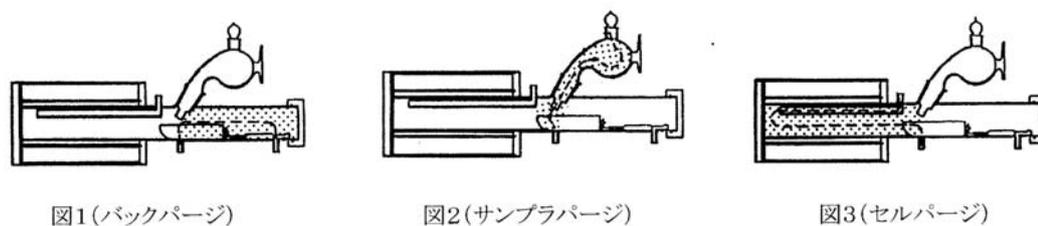


図 3-4 水分気化装置の構造

## (2) 粉末 X 線回折測定

X線源はCuK $\alpha$ ,加速電圧40 kV,電流20 mA,スキャンスピード2°C/minで測定した.えられたX線回折データはJCPDSカードに基づき同定した. X線回折データの補正は内部標準法により生成物に立方晶Siを添加し,Si(111)の2 $\theta$ ,半値幅を求め補正を行った.

## (3) 熱重量測定(TG: Thermogravimetry),示差熱分析(DTA: Differential Thermal Analysis)

DTA および TG 測定には Pt セルを使用した.Pt セルは蒸留水で洗浄した後,6N 熱塩酸により洗浄した.その後再び蒸留水で洗浄した.Pt セルをアルミナ製ボート上に置き空気雰囲気中で 1000°C,2 時間乾燥し放冷後とり出した.DTA および TG 測定は,昇温速度 5°C/min,測定温度範囲 30~800°C/min で行った.DTA 測定については空の Pt セルを reference として用いた.

## (4) 走査型電子顕微鏡(SEM : Scanning Electron Microscope)

試料台にカーボンテープを貼り,粉体試料を載せ SEM による表面観察を電子線加速電圧 5 kV で行った.倍率は 5000 倍を基準に観察した.

## (5) 透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscopy)

試料をマイクログリッドに搭載し電子線加速電圧 200 kV で TEM 観察を行った.

### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 反応温度とモル比の影響

図 3-5 はフラックス中で  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  と  $\text{Li}_3\text{N}$  とを  $370\sim 800^\circ\text{C}$  の温度範囲で加熱して得られた生成物の粉末 X 線回折 (XRD) パターンである。まず融点より低い  $370^\circ\text{C}$  では、図 3-5(a) に示すように未反応の  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の回折ピークのみが認められ、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  と  $\text{Li}_3\text{N}$  との反応は進行しないことが分かる。XRD パターンに  $\text{Li}_3\text{N}$  の回折ピークが認められないのは、未熔融のフラックスを除去するため生成物に蒸留水を加えたとき、 $\text{Li}_3\text{N}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の反応により  $\text{LiOH}$  が生成しこれが水に溶解したため考えられる。

$450^\circ\text{C}$  では図 3-5(b) に示すように、未反応  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  による回折ピーク以外に  $\text{LiGaO}_2$  に帰属される回折ピークが現れ、 $\text{LiGaO}_2$  が生成した。

$550^\circ\text{C}$  以上になると図 3-5(c)~(f) に示すように、すべての回折ピークが  $\text{LiGaO}_2$  に帰属され、JCPDS カードとの比較からも斜方晶  $\text{LiGaO}_2$  の生成が確かめられた。

図 3-6 は  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}$  のモル比を変えて得えられた生成物の XRD パターンである。 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2\text{ mmol}/2\text{ mmol}$  の場合には、図 3-6(a) に示すように、未反応  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  のピークが認められた。 $\text{Li}_3\text{N}$  の量を増やして  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2\text{ mmol}/4\text{ mmol}$ ,  $2\text{ mmol}/9.74\text{ mmol}$  とすると、図 3-6(b), (c) のように得られた生成物はすべて  $\text{LiGaO}_2$  となった。

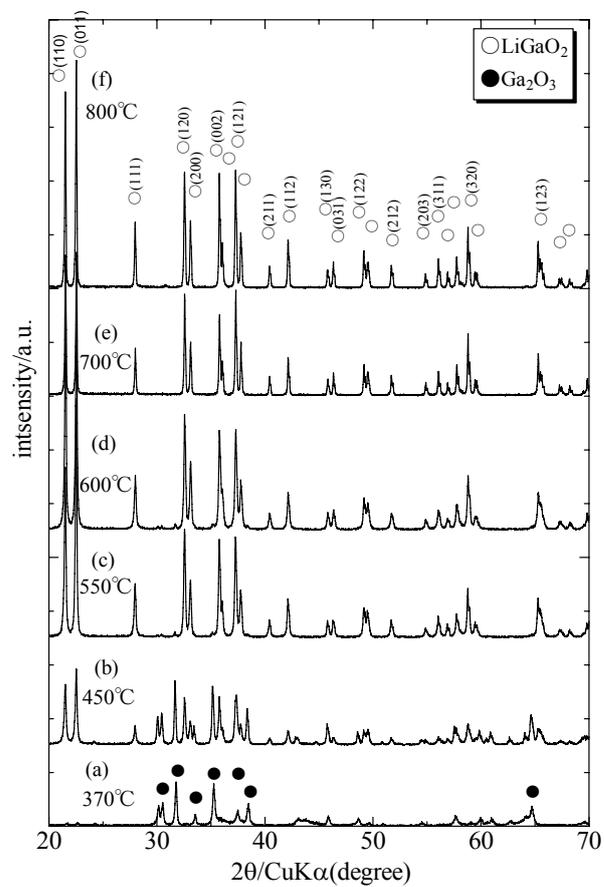


図 3-5 表 3-1 のフラックス組成で反応させてえた生成物の XRD パターン

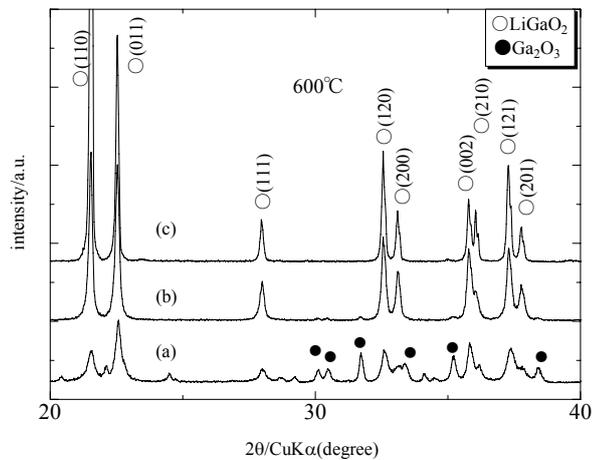


図 3-6 モル比の影響

(a)  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2 \text{ mmol}/2 \text{ mmol}$

(b)  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2 \text{ mmol}/4 \text{ mmol}$

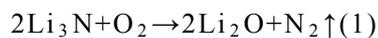
(c)  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2 \text{ mmol}/9.74 \text{ mmol}$

### 3-3-2 熱分析

本反応系においては、 $\text{Li}_3\text{N}$ が重要な役割を果たすことは言うまでもない。そこで $\text{LiGaO}_2$ 形成に至る反応機構を解明するに当たって、昇温に伴う $\text{Li}_3\text{N}$ 自身の変化についての詳しく検討を行うこととした。

2-2-3  $\text{Li}_3\text{N}$ の熱分析では試料量が 10 mgと少なかったため 700°CまでDTA曲線には大きな発熱、吸熱ピークは認められなかった。これは $\text{Li}_3\text{N}$ の発熱量がきわめて小さいからと考えられる。そこで、試料重量を増やし再度 $\text{Li}_3\text{N}$ の熱分析を行った。

図 3-7 は $\text{Li}_3\text{N}$ をPtセル内で 700°Cまで加熱昇温してえられたTG-DTA曲線である。その結果によれば、DTA曲線では 165°C、250°Cに微小な発熱ピーク、480°C付近に強い発熱ピークがみられた。これらは $\text{Li}_3\text{N}$ と微量の $\text{H}_2\text{O}$ との反応によるものと考えられる。 $\text{Li}_3\text{N}$ は $\text{H}_2\text{O}$ や $\text{O}_2$ に対してきわめて敏感であることが報告されているが<sup>17)</sup>、この強い発熱ピークは(1)式に示す $\text{Li}_3\text{N}$ と $\text{O}_2$ との反応によるものと考えられる。



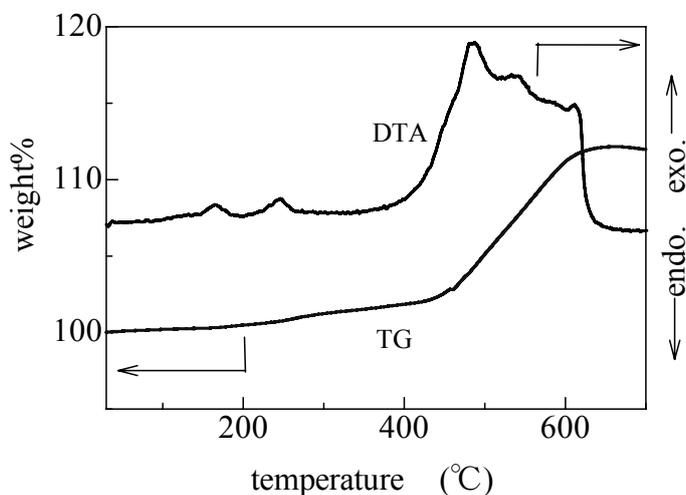


図 3-7 Li<sub>3</sub>NのTG-DTA曲線

試料採取量 30mg

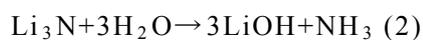
昇温速度 5°C/min

雰囲気 N<sub>2</sub> 100 ml/min

セル Pt φ5.0 mm, H5.0 mm

図 3-8 は 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 700°Cまで加熱したPtセル内の試料に対応したXRDパターンである。図 3-8(a), (b), (c)のXRDパターンはLi<sub>3</sub>Nを示す回折ピークであり, 400°CまではLi<sub>3</sub>Nは極めて安定である。

図 3-8(d)のXRDパターンから未反応のLi<sub>3</sub>N以外に強いLi<sub>2</sub>Oからの回折ピークと弱いLiOH, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>からの回折ピークが認められた。Li<sub>2</sub>Oは(1)式のようにO<sub>2</sub>との反応により生成したものと考えられる。LiOHはDTA装置内に吸着したH<sub>2</sub>OやキャリアガスのN<sub>2</sub>中に微量に含まれるとH<sub>2</sub>OとLi<sub>3</sub>Nが,(2)式のように反応して生成するものと考えられる。



Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>はPtセルを冷却後, 空気中に取り出したとき, 未反応Li<sub>3</sub>Nが空気中のCO<sub>2</sub>と反応して生成したものであり, 加熱中に生成したものではない。この温度

においては $\text{Li}_3\text{N}$ と $\text{O}_2$ の反応が支配的である.さらに  $700^\circ\text{C}$ まで加熱した場合には,図 3-7に示すようにブロードな発熱曲線が続き,図 3-8(e)に示すように $\text{Li}_3\text{N}$ の回折ピークは消失し $\text{Li}_2\text{O}$ のピークが強くなった.これは $\text{Li}_3\text{N}$ の量が多いため(1)式に示す反応が  $500\sim 700^\circ\text{C}$ 間で起こり, $\text{Li}_3\text{N}$ が $\text{O}_2$ と反応し $\text{Li}_2\text{O}$ に変化するためと考えられる.

TG曲線では  $300^\circ\text{C}$ 付近から重量増加が認められるが,これは装置内に存在する微量の $\text{H}_2\text{O}$ や $\text{O}_2$ を試料が吸着するためと考えられる.

以上より $\text{LiGaO}_2$ の生成メカニズムは以下のように推定できる. $500^\circ\text{C}$ 以下では,まず(1)式のように熔融塩や $\text{Ga}_2\text{O}_3$ に含まれる $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Li}_3\text{N}$ との反応により $\text{LiOH}$ が生成する.つぎに(3)式のように $\text{LiOH}$ は $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と反応し $\text{LiGaO}_2$ が生成する.しかし, $\text{H}_2\text{O}$ は微量なため $\text{LiOH}$ の生成は不十分であり未反応 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ が残るものと考えられる.

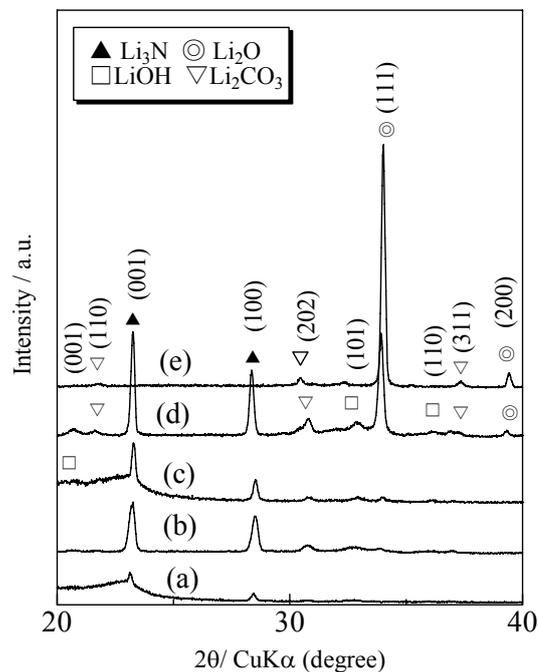
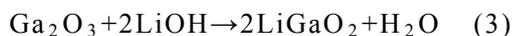


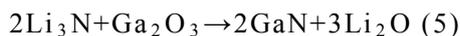
図 3-8 Ptセル内残留性生物の XRD パターン

- (a)  $200^\circ\text{C}$  まで昇温
- (b)  $300^\circ\text{C}$  まで昇温
- (c)  $400^\circ\text{C}$  まで昇温
- (d)  $500^\circ\text{C}$  まで昇温
- (e)  $700^\circ\text{C}$  まで昇温

500°C以上では(2)式の反応により生成したLi<sub>2</sub>OとGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が(4)式のように反応しLiGaO<sub>2</sub>が生成するものと考えられる.



そこで, Li<sub>2</sub>O 2 mmolとGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 molを熔融塩中で図3-5と同一条件で反応させて得た生成物のXRDパターンを図3-9に示す. LiGaO<sub>2</sub>が生成したが未反応のGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く残りLi<sub>3</sub>Nを用いた場合と大きく異なる.これは(4)式の反応によりLiGaO<sub>2</sub>が生成するばかりでなく, 熔融塩中で活性なLi<sub>3</sub>NがGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を還元することにより生成するものと考えられる.本来O<sub>2</sub>を完全に除いた条件下では(5)式のようにGaNとLi<sub>2</sub>Oが生成するものと考えられる.



しかし,微量のO<sub>2</sub>が存在すると(6)式のようにGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の還元が完結せずLiGaO<sub>2</sub>が生成するものと推測される.

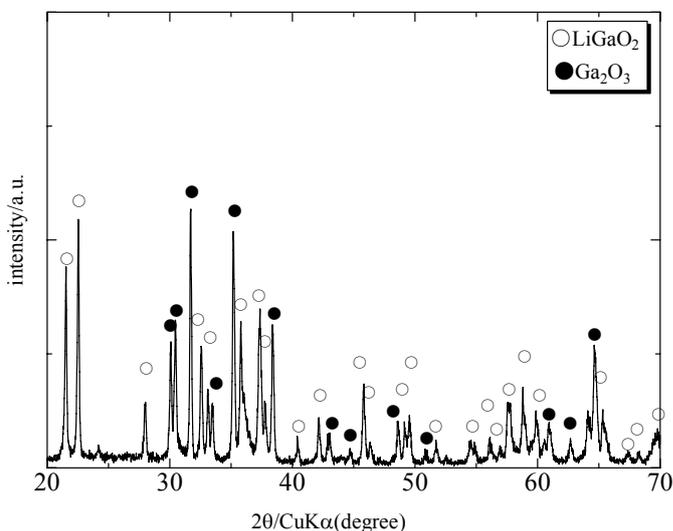


図 3-9 Li<sub>2</sub>OとGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を熔融塩中で反応させた生成物のXRDパターン

モル比Li<sub>2</sub>O 2 mmol, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 mmol, NaCl 33 mmol,

KCl 33 mmol

反応条件 700°C, 24hrs

### 3-3-3 格子定数及び結晶子径

つぎに,生成したLiGaO<sub>2</sub>の格子定数を以下の式にしたがって求めた.LiGaO<sub>2</sub>は斜方晶系に属するので結晶面(h,k,l)と隣接する面との距離dとの関係は以下の式で表される.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

ここでdは面間隔, $\lambda$ はX線の波長( $\lambda=1.541$  nm),(h,k,l)はミラー指数,a,b,cは格子定数, $\theta$ は回折角である.

まず,(200)を(1)式に代入すると

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{4}{a^2} \quad a = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (2)$$

(200)からの回折ピーク  $2\theta$ から求めた $\theta$ を(2)式に代入すると格子定数 a を求めることができる.

つぎに(002)を(1)式に代入すると

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{4}{c^2} \quad c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (3)$$

(002)からの回折ピーク  $2\theta$ から求めた $\theta$ を(3)式に代入すると格子定数 c を求めることができる.最後に(111)を(1)式に代入すると

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}$$
$$b = \frac{1}{\sqrt{\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} - \frac{1}{a^2} - \frac{1}{c^2}}} \quad (4)$$

(111)からの回折ピーク  $2\theta$ から求めた $\theta$ とすでに求めた格子定数 a,c をそれぞれ(4)式に代入すると格子定数 b を求めることができる.

格子定数の計算に先立ちX線回折データの補正を行った.立方晶SiのJCPDSカード(27-1402)のデータを使用してブラッグの式 $n\lambda=2d\sin\theta$ から面間隔dを求めると $d=0.31356$  nmとなる.ここで, $n=1,\lambda=0.1540598$  nm(CuK $_{\alpha}$ 1)  $2\theta=28.465^\circ$ の値を用いた.使用したX線回折であるRAD-2Rの $\lambda$ は  $0.154183$  nmであるので再びブラッ

グの式に $d=0.31356$ を代入すると $2\theta=28.465^\circ$ となる。生成物のXRDパターンから求めたSi(111)の $2\theta=28.460^\circ$ であることから両者の差は $0.005^\circ$ であった。通常、生成物のXRDパターンからは $2\theta$ の値は小数点以下2桁まで求めるため $0.005^\circ$ の誤差は無視できる。

粉末の結晶が $0.1\mu\text{m}$ 以下の細かい粒子からなる場合や、結晶中にひずみや組成の不均一が存在すると、X線回折の幅は広がってくる。さらに極端に結晶粒子が小さくなると回折線はもはや認められなくなる。

結晶にひずみや組成の不均一がなく、しかも均一な粒子径からなると仮定すると以下に示すシェラー(Scherer)の式が成立する。

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

ここで $D_{hkl}$ は(hkl)面から見た結晶の大きさ、 $\lambda$ はX線の波長(nm)、 $\beta$ は回折線の半値幅の広がり(ラジアン)、 $\theta$ は回折角である。回折線の半値幅 $B$ は試料に起因する広がり $\beta$ と装置との光学系による広がりよりなっており、 $B = \beta + b$ の関係がある。そこで、Si(111)の半値幅を $b$ とし $B - b$ から $\beta$ を求めた。

表 3-4 には $450\sim 800^\circ\text{C}$ で反応させて得られた $\text{LiGaO}_2$ のX線回折データより見積もられた格子定数及び結晶子径を示す。

後者は(110)面からの回折ピークから評価した。これによると反応温度を変えてもその格子定数の値は $a=0.5408\sim 0.5419$  nm,  $b=0.6375\sim 0.6382$  nm,  $c=0.5017\sim 0.5019$  nmというきわめて小さな変化しかなく、Marezioによって求められた $\text{LiGaO}_2$ の格子定数 $a=0.5402$  nm,  $b=0.6372$  nm,  $c=0.5007$  nmとほぼ一致した。

結晶子径は反応温度とともに大きくなる傾向を示し、 $700\sim 800^\circ\text{C}$ において約59 nmであった。この温度においては $\text{Li}_3\text{N}$ がフラックス中で解離し、これが生成したLiと $\text{Li}_3\text{N}$ とが共晶組成を形成して融体となり<sup>18)</sup>、このことが粒成長を引き起こしているのではないかと推測される。

表 3-4 LiGaO<sub>2</sub>の格子定数および結晶子径

反応温度(°C)	a(nm)	b(mm)	c(nm)	D <sub>110</sub> (nm)
450	0.5416	0.6382	0.5019	40.9
550	0.5419	0.6377	0.5019	46.8
600	0.5411	0.6379	0.5019	45.4
700	0.5408	0.6378	0.5017	58.9
800	0.5414	0.6375	0.5017	59.2
Marezio <sup>11)</sup>	0.5402	0.6372	0.5007	* *

### 3-3-4 SEMによる形態観察

図 3-10 は Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Li<sub>3</sub>N=2 mmol/4 mmol の組成で仕込み、種々の温度で反応させて得られた LiGaO<sub>2</sub> の SEM 写真である。450°C では、図 3-10(a) に示すように、微小な棒状の LiGaO<sub>2</sub> 結晶が認められたが、結晶はほとんど成長していないことがわかる。600°C では、微細な LiGaO<sub>2</sub> 粒子中に約 5 μm の結晶が認められた。さらに、反応温度を 700, 800°C とした場合には、図 3-10(c), (d) に示すように、約 2 μm の結晶が認められるフラックス中で LiGaO<sub>2</sub> が、結晶の角が取れているのは、フラックスを除くためにろつぼ中の生成物に水を加えるが、その際に LiGaO<sub>2</sub> 表面がわずかに溶解したことによるものではないかと考えている。このことは実際に物をろ過分離した後のろ液の蒸発乾固物から LiGaO<sub>2</sub> が検出されたことから確かめられた。

次に、モル比を Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Li<sub>3</sub>N=2 mmol/2 mmol として各種温度で 24 時間反応させた。こうして得られた生成物の SEM 写真を図 3-11(a), (b), (c) に示す。

また、図 3-11(d), (e), (f) はモル比を Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Li<sub>3</sub>N=2 mmol/9.74 mmol として同様

に得られた生成物のSEM写真である。

モル比が 2 mmol/2 mmol の場合、粒子の拡大は小さいが、モル比が 2 mmol/9.74 mmol の場合、LiGaO<sub>2</sub> 粒子が拡大しているように見える。前述したように、この温度においては過剰に存在する Li<sub>3</sub>N がフラックス中で解離し、その結果生成した Li と Li<sub>3</sub>N が共晶組成を形成するためと考えられる。すなわち、600°C では Li-Li<sub>3</sub>N 液相中で還元が進むため LiGaO<sub>2</sub> 粒子の成長が進むものと考えている。

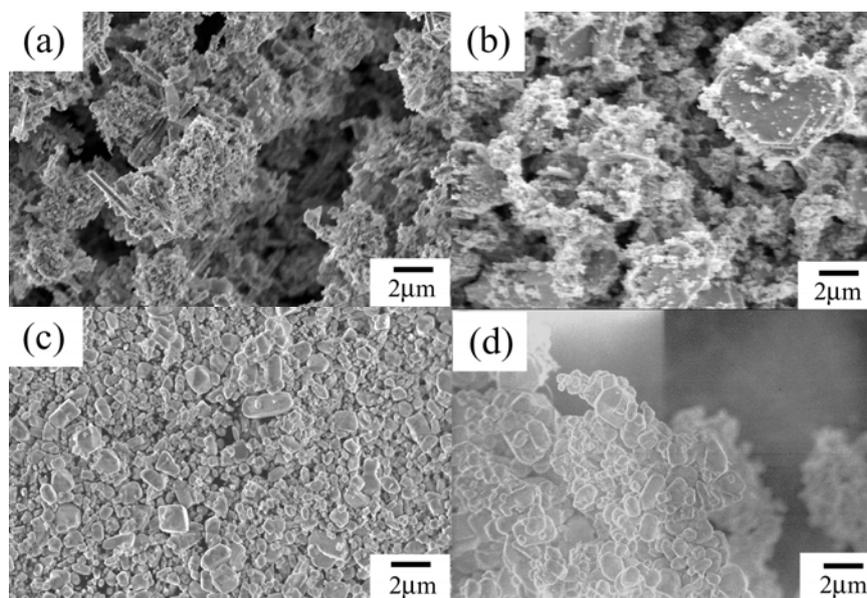


図 3-10 反応温度を変えて得られた生成物の SEM 写真

モル比	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Li <sub>3</sub> N=2mmol/4mmol
熔融塩組成	表 2-3
反応温度	(a) 450°C (b)600°C(c) 700°C (d)800°C
反応時間	24hrs

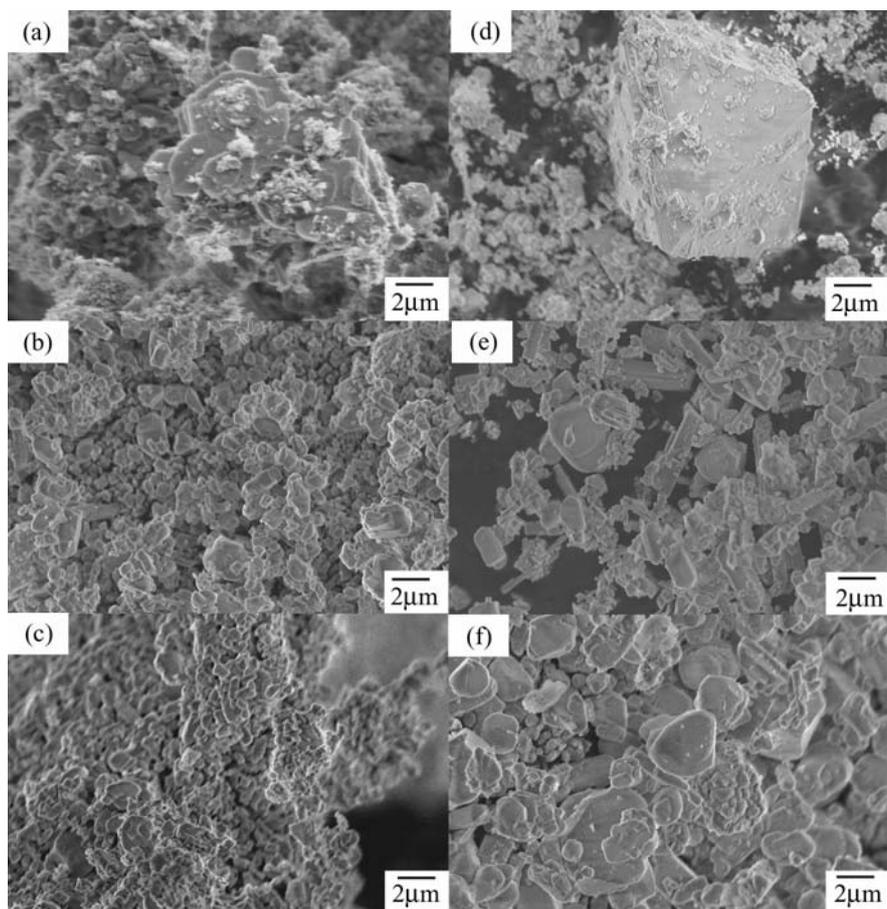


図 3-11 反応温度及びモル比を変えて得られた生成物の SEM 写真

モル比  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2\text{mmol}/2\text{mmol}$

反応条件 (a)  $600^\circ\text{C}, 24\text{hrs}$  (b)  $700^\circ\text{C}, 24\text{hrs}$  (c)  $800^\circ\text{C}, 24\text{hrs}$

モル比  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2\text{mmol}/9.74\text{mmol}$

反応条件 (d)  $600^\circ\text{C}, 24\text{hrs}$  (e)  $700^\circ\text{C}, 24\text{hrs}$ , (f)  $800^\circ\text{C}, 24\text{hrs}$

溶融塩組成 表 3-3 に示す

### 3-3-5 TEM による構造解析

反応により得られた試料をマイクログリッドに搭載し,TEM観察をおこなった. 図3-12(a)はその一例であるが,ここには約1 $\mu\text{m}$ の大きさの結晶が認められる. それに対応する制限視野電子線回折像を図3-12(b)に示す. 得られた試料はいずれ

も高結晶性であったが,図3-12(b)に示す晶帯軸に対応しておりLiGaO<sub>2</sub>による回折点は図中に示されたように指数付けされることがわかった.

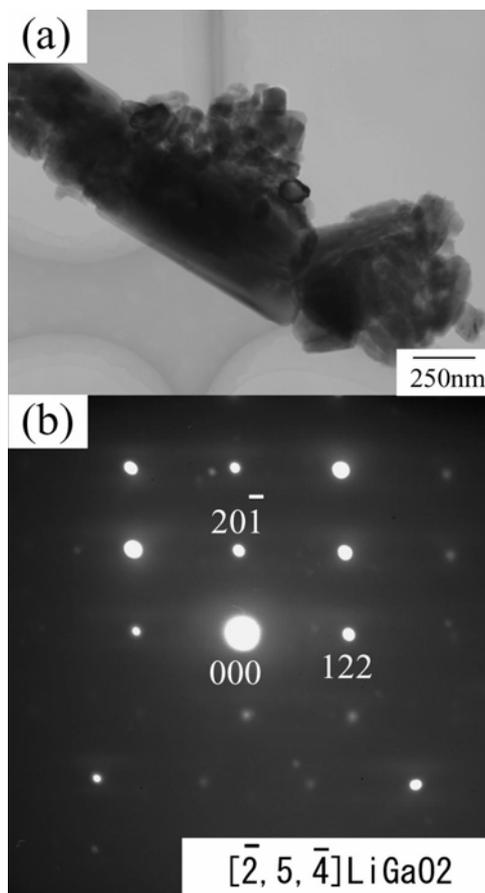


図 3-12 生成物の TEM 写真と制限視野回折像(SAD)

モル比 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 mmol, Li<sub>3</sub>N 4 mmol

熔融塩組成 LiCl 42 mmol, KCl 24 mmol

反応条件 600<sup>72</sup>°C, 24hrs

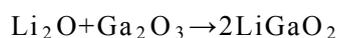
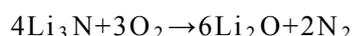
### 3-3-6 GaNがえられない理由

ここでなぜ GaN がえられず LiGaO<sub>2</sub> のみが生成したかについて考察する。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Li<sub>3</sub>N の反応は熱力学計算によれば標準反応自由エネルギーが ΔG=-532.6 kJ/mol であることから、反応が起こると考えられる。

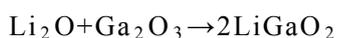
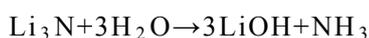


しかし、反応温度、モル比を変えても GaN はえられず、生成物はすべて LiGaO<sub>2</sub> であった。これは電気炉に静置した磁製のつぼの窒素シールが不十分なため、Li<sub>3</sub>N が O<sub>2</sub> または H<sub>2</sub>O と反応し Li<sub>2</sub>O が生成し、さらに Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と反応することにより LiGaO<sub>2</sub> が生成したものと考えられる。

Li<sub>3</sub>N と O<sub>2</sub> が反応する場合は、以下のように反応式により LiGaO<sub>2</sub> が生成するものと考えられる。



Li<sub>3</sub>N と H<sub>2</sub>O とが反応する場合は、まず LiOH が生成し、600°C 以上で Li<sub>2</sub>O となり、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と反応することにより LiGaO<sub>2</sub> が生成するものと考えられる。



そこで、2 mmol の Li<sub>2</sub>O と 2 mmol の Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を熔融塩中で反応させたところ一部未反応の Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が残ったものの LiGaO<sub>2</sub> がえられた。図 3-9 にその XRD パターンを示す。

表 3-6 はカールフィッシャー水分測定装置により反応成分の水分含有率を測定した結果である。使用したフラックスである NaCl, KCl, LiCl のうち LiCl はきわめて吸湿しやすい。そのため、減圧乾燥後、大気に曝すとただちに吸湿する。NaCl, KCl は比較的水分含有率は低いフラックスを用いる場合 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>3</sub>N に対し 10 倍量使用するため水分量は一桁あがり無視できない量となる。一方、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の水分は 100°C で減圧脱水しても常圧に戻せば再び吸湿するので、0.4% 以下に下げることができない。

Li<sub>3</sub>Nを窒素源に用いる場合の水の影響については、久保らのソルボサーマル法によるGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノクリスタルの低温合成において同様の結果が報告されている<sup>19)</sup>。脱水ベンゼン、トルエン中でGaCl<sub>3</sub>とLi<sub>3</sub>Nを圧力容器中、80~110°Cで反応させてえられたGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を作製した。副生物として、ベンゼン中ではGa、トルエン中ではLiGaO<sub>2</sub>、Gaがえられたと報告している。これは、ベンゼンに比べてトルエンは水を含みやすいため、水とLi<sub>3</sub>Nが反応しLiGaO<sub>2</sub>が生成すると考えられる。このように、ソルボサーマル法は液体溶媒により低温合成が可能であるが、溶媒の完全脱水が困難であるため、本法に比べLi<sub>3</sub>Nの副反応を抑制することができないと考えられる。

表 3-6 出発物質の水分含有率(%)

出発物質	乾燥前	減圧乾燥後 (26.6Pa,100°C,67hrs)
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.447	0.409
LiCl	7.22	0.986
KCl	0.0594	0.0644
NaCl	0.0408	0.0604

以上の結果にもとづき、水を極力減らすため、フラックスを使用しないでGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2mmolとLi<sub>3</sub>N 4mmolを550°C,24時間反応させた。えられた生成物を水洗ろ過したろ過物のXRDパターンを図 3-13 に示す。標準Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に比べわずかなずれが認められるが、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100),Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(002) ,Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(101)と推定されるピークが認められた。

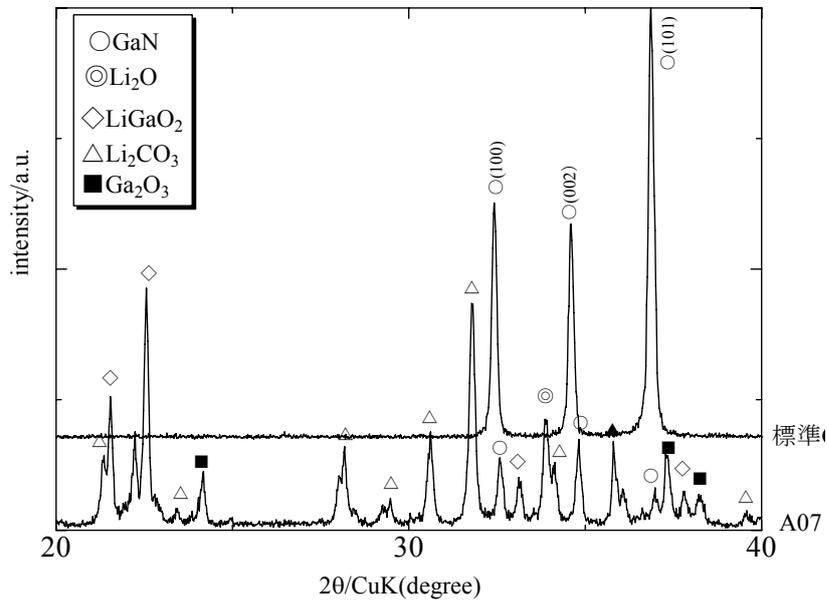


図 3-13 溶融塩を使用しないで反応させた生成物の XRD  
パターン

モル比  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  2mmol,  $\text{Li}_3\text{N}$  4mmol

反応温度  $550^\circ\text{C}$ .24hrs

生成した GaN は六方晶系に属するので、結晶面  $(hkl)$  と隣接する面との距離  $d$  との関係は以下の式で表される。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

ここで、 $d$  は面間隔、 $\lambda$  は X 線の波長、 $(h, k, l)$  は結晶のミラー指数、 $a, b, c$  は格子定数、 $\theta$  は回折角である。

まず、GaN(100)からの回折ピーク  $2\theta$  から求めた  $\theta$  を(1)式に代入すると格子定数  $a$  を求めることができる。

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin\theta}$$

(002)からの回折ピーク  $2\theta$  から求めた  $\theta$  を(1)式に代入すると格子定数  $c$  を求めることができる。

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta}$$

求めた格子定数と他法でえられた GaN の値表 3-9 に示す。a,c とともに山根らのフラックス法, Karpinski らの高温高圧法、赤崎らの MOVPE 法に比べ小さい。これは反応時間が短いため結晶が不完全であることに起因していると考えられる。

表 3-9 生成した GaN の格子定数比較

	a (nm)	c (nm)
A7	0.3173	0.5153
山根ら <sup>20)</sup>	0.31890	0.51863
Karpinskiら <sup>21)</sup>	0.31890	0.51820
赤崎ら <sup>22)</sup>	3.1890	5.1850

つぎにシェラー式を用いて結晶子径を計算した結果を表 3-10 に示す。

表 3-10 生成した GaN の結晶子径

	結晶子径 (nm)
D <sub>100</sub>	46
D <sub>002</sub>	21
D <sub>101</sub>	92

生成した GaN 結晶は 20~90 nm の微結晶であることが確かめられた。この結果は久保らのソルボサーマル法によりえられた GaN ナノクリスタルの 20 nm に近い<sup>19)</sup>。

## 3-4 まとめ

### 3-4-1 GaN の生成

熔融塩を使用せず  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  2mmol,  $\text{Li}_3\text{N}$  4mmol を反応させたところ GaN 微結晶がえられ、以下の反応式が成立することがわかった。



その格子定数は  $a=0.31733 \text{ nm}$ ,  $c=0.51528 \text{ nm}$  であり、フラックス法、高温高压法でえられた GaN の格子定数より小さい。

熔融塩中で反応させると、熔融塩に含まれる水分と  $\text{Li}_3\text{N}$  が反応し N が  $\text{NH}_3$  となって失われるため GaN はえられず  $\text{LiGaO}_2$  が生成したものと考えられる。

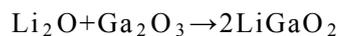
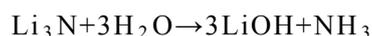


図 3-1 に示す反応装置では出発物質に含まれる  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  の除去は困難である。ポーランドの Kamler らは  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  と  $\text{Li}_3\text{N}$  の反応機構の解明を示差熱分析 (DTA), 熱重量分析 (TG) を用いて行っている<sup>23)</sup>。その結果によれば、 $600^\circ\text{C}$  に重量減少をともしなわなない発熱ピーク,  $720^\circ\text{C}$ ,  $780^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$  に吸熱ピークが認められ、 $850^\circ\text{C}$  では、GaN と  $\text{Li}_2\text{O}$  が生成すると報告している。

しかし、我々の実験では、 $550^\circ\text{C}$  で 24 時間反応させることにより GaN,  $\text{Li}_2\text{O}$  が生成した。Kamler らの詳しい反応装置が不明のため断言できないが、反応時間が短いためわれわれの結果と異なり  $850^\circ\text{C}$  という高温にならないと GaN,  $\text{Li}_2\text{O}$  が生成しないと考えられる。また、 $\text{LiGaO}_2$ ,  $\text{Li}_5\text{GaO}_4$  のような複合酸化物の生成原因について言及していない。

$\text{LiGaO}_2$  と GaN の結晶構造を図 3-14 に示す。両者の結晶構造はよく似ているが、イオン半径の異なる Li 原子と Ga 原子を調節する必要があるため  $\text{LiGaO}_2$  の結晶構造は六方晶からわずかにずれている。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  と  $\text{Li}_3\text{N}$  の反応は、雰囲気中に  $\text{O}_2$  が存在しない場合には GaN と  $\text{Li}_2\text{O}$  が生成するが、わずかに  $\text{O}_2$  が存在すると  $\text{LiGaO}_2$  が生成するものと考えられる。

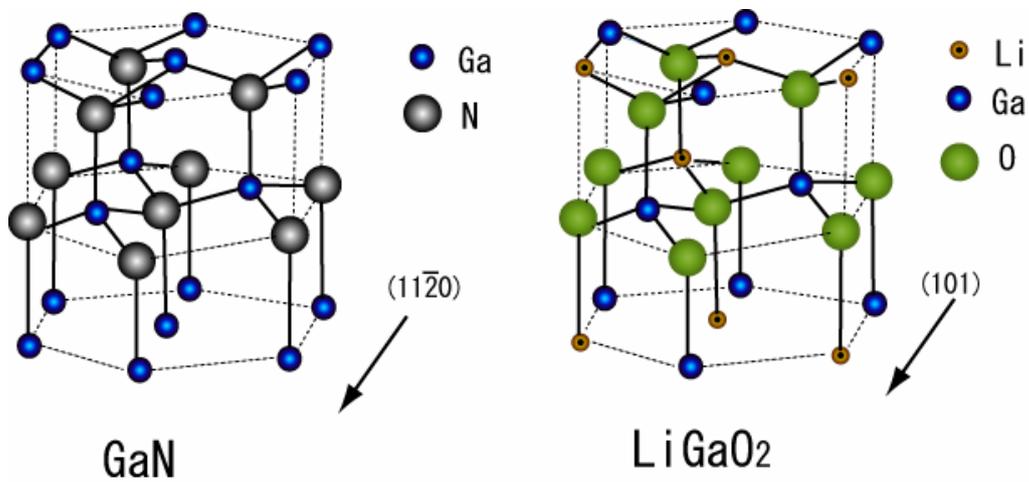


図 3-14 LiGaO<sub>2</sub>と GaNの結晶構造比較<sup>16)</sup>

### 3-4-2 るつぼ

図 3-15 は反応終了後,反応性生物を水により溶解,除去したるつぼの内部写真である.反応温度が高いほど,Li<sub>3</sub>Nのモル比が高いほど,るつぼ内面に茶褐色の生成物が認められた.これは磁製るつぼのるつぼの成分であるSiO<sub>2</sub>,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とLi<sub>3</sub>Nが反応した複合酸化物と考えられる.したがって,Li<sub>3</sub>Nと反応しないグラファイトつぼ等を使用する必要がある.

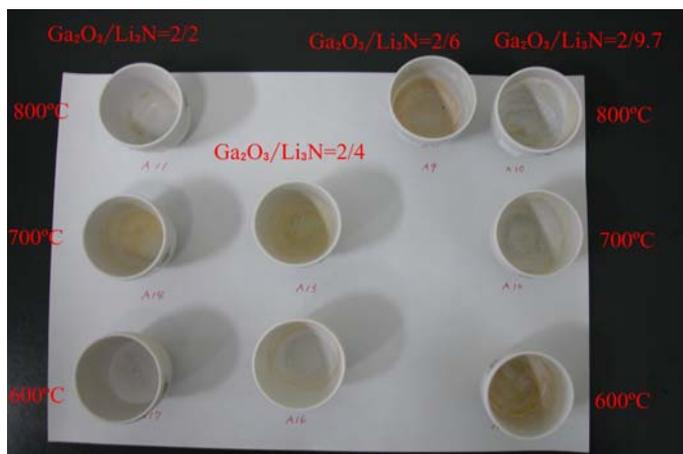


図 3-15 反応終了後のるつぼの内部写真

### 3-4-3 LiGaO<sub>2</sub>新規製造法としての位置づけ

LiGaO<sub>2</sub>の合成に関する従来の手法をまとめると,水熱法においては低温反応であるが,高圧に耐える圧力容器が必要であり,フラックス法, Czochralski法はともに 1000°C以上の高温が必要であるため,環境負荷が高くなる.

我々は環境負荷の低いGaN合成法に関する検討の中で,LiCl,KClから成る比較的低温の熔融塩中でGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とLi<sub>3</sub>Nとを反応させることによりLiGaO<sub>2</sub>が生成することを見出した.水熱法,フラックス法, Czochralski法と比べると格段に温和な反応条件下でLiGaO<sub>2</sub>が合成できる特徴を有することがわかった.

近年, LiGaO<sub>2</sub>はGaNとの格子不整合が 1.7%と小さいためGaN結晶成長用基板として研究されている<sup>9)</sup>.この場合,大面積の結晶が作製できるCzochralski法が採用されているようである.

本合成法でえられたLiGaO<sub>2</sub>は比較的低温,短時間でLiGaO<sub>2</sub>粉末を作製できるので,Czochralski法の原料として有用であると考えられる.

また, LiGaO<sub>2</sub>結晶の大型化については,熔融塩中に生成したLiGaO<sub>2</sub>を徐冷することにより実現できると考える.

#### 参考文献

- 1) Remeika, J. P. and Ballman, A. A., Appl. Phys. Lett., 5, 180-1 (1964).
- 2) Marezio, M., Acta Cryst., 18, 481-4 (1965).
- 3) Miller, R. C., Nordland, W. A., Kolb, E. D. and Bond, W.L., J. Appl. Phys., 41, 3008-11 (1970).
- 4) MacKenzie, J. D., Donovan, S. M., Abernathy, C. R. Pearton, S. J. Holloway, P. H., Linares, R., Zavada, J. and chai, B., J. Electrochem. Soc. 145,2581-85 (1998).
- 5) Matyi, R.J., Doolittle, W. A. and Brown, A. S., J. Phys. D: Appl. phys. 32, A61-4 (1999).
- 6) Seo, S. W., Lee, K. K., Kang, S., Huang, S., Doolittle, W. A., Jokerst, N. M. and Brown, A. S., Appl. Phys. Lett., 79, 1372-74 (2001).
- 7) Shen, J., Johnston, S., Shang, S. and Anderson, T., J. Cryst. Growth, 240,6-13

- (2002).
- 8) Takahashi, H., Fujita, H., Ohta, J., Oshima, M. and Kimura, M., *J. Cryst. Growth*, 259, 36-9 (2003).
  - 9) Kung, P., Saxler, A., Zhang, X., Walker, D., Lavado, R. and Rzeghi, M., *Appl. Phys. Lett.*, 69, 2116-8 (1996).
  - 10) Amano, H., Sawaki, N. and Akasaki, I, *Appl. Phys. Lett.*,48, 353-55 (1986).
  - 11) Nakamura, S., *Jpn. J. Appl.Phys.*, 30, L1705-07 (1991).
  - 12) Lester, S. D., *Appl. Phys. Lett.*, 66, 1249-51 (1995).
  - 13) Marshal, D. J. and Laudise, R. A., *J. Cryst. growth*, 1, 88-92 (1967).
  - 14) Kolb, E. D., Capraso, A. J. and Laudise, R. A., *J. Cryst. Growth*, 8, 354-8 (1971).
  - 15) Tate, I. and Oishi, S., *Nippon Kagaku kaisi*, 2, 200-3 (1977).
  - 16) Ishii, T., Tazoh, Y. and Miyazawa, S., *J. Cryst. Growth*, 186, 409-19 (1998).
  - 17) Schönherr, E., Müller, G. and Winckler, E., *J. Cryst. Growth*, 43, 469-72 (1978).
  - 18) Saitho, Y. and Maruyama,“ T., Kotaino ion dendou”, *Uchida Roukakuho*, (1999).
  - 19) 久保優吾,磯部徹彦,高橋尚光,伊藤茂生,電気化学第 71 回大会学術講演集,3B03,(2004).
  - 20) Yamane, H., Shimada, M., Endo, T. and DiSalvo, F. J. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, 3436-40 (1998).
  - 21) Karpiski, J., Jun, J. and Porowski, S., *J. Cryst. Growth.*, 66, 1-10 (1984).
  - 22) Detchprohm, T., Hiramatsu, K., Itoh, K. and Akasaki, I., *jpn. J. Appl. Phys.*, 31,L1454-56 (1992).
  - 23) Kamler, G., Weisbrod, G. and Podsiadlo, S., *J. Thermal Anal.*, 61, 873-77 (2000).

## 第4章 GaNの合成とその結晶評価

### 4-1 緒言

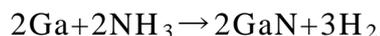
GaNはウルツ鉱型の結晶構造をもち、直接遷移型の広いバンドギャップを有するⅢ-V族半導体であり、青色発光ダイオードやレーザーダイオード用材料として大きな注目を集めている。

GaNは主として有機金属気相成長(MOVPE)法によりサファイア基板上にヘテロエピタキシャル成長により作製されているが、サファイア基板上のGaN薄膜はサファイアとGaN間の大きな格子ミスマッチや熱膨張係数差に起因する多くの欠陥や転位を含んでいる。このミスマッチを緩和するためAlNやGaNを低温バッファ層として基板上に設ける技術が開発されたことにより、GaNの結晶性は大幅に改善され、これに伴って電氣的、光学的特性も向上した<sup>1),2)</sup>。

しかし、GaN薄膜の転位密度は $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ <sup>3)</sup>となお高いため、これらの欠陥に起因する特性低下が認められる。したがって、いっそうの特性向上のためには、これらの欠陥密度の低減化が必要である。

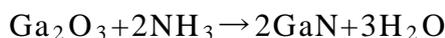
そこで、サファイアに代わるヘテロエピタキシャル成長用基板が研究されたが、GaNバルク単結晶上へのエピタキシャル成長が望ましいことは言うまでもない。これを実現するためには、高品質のGaNバルク単結晶を得ることが必須となる。

バルクGaNの作製に関しては、1932年Johnsonらが金属ガリウム(Ga)をアンモニア(NH<sub>3</sub>)気流中で以下の反応式にしたがってGaN粉末を合成したことに始まる<sup>4)</sup>。



当時、Ⅲ族窒化物のうちBN、AlN、InN、TlNはすでに合成されていたが、GaNは合成されていなかった。これは原料のゲルマン鉱Cu<sub>3</sub>(Fe,Ge)S<sub>4</sub>から高純度Gaを取り出すことが難しかったためと考えられる。GaとNH<sub>3</sub>の反応は700°C以下ではその速度が遅く、GaNの収率を上げるには900~1000°Cで反応させる必要があった。しかし、反応温度が1000°Cでは金属Gaが蒸発し反応管の冷えた部分に凝縮したり、生成したGaNが昇華する問題があった。

LorenzらはGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をNH<sub>3</sub>気流中で反応させることにより以下の反応式にしたがってGaNの作製を試みた<sup>5)</sup>.



600°C以下ではNH<sub>3</sub>の分解が十分に進行しないため反応が進まないが,600~1100°Cの温度範囲では黄色からグレーのGaNが得られた.これは,NH<sub>3</sub>の分解が600°Cから始まり,1000°Cでほぼ完全に起るためと考えられる.しかし1000°Cでグレーに着色するのは,GaNの分解により窒素空孔が生ずるからであろう.

Zetterstrom, EjderらはJohnsonらの方法で得たGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末をNH<sub>3</sub>気流中で加熱する昇華法によりmmサイズのウィスカー,針状,板状,プリズム状Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶を作製することに成功した<sup>6),7)</sup>.昇華速度を上げるために1200°Cあるいはそれ以上にまで昇温したところ,黒色のGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶が生成した.これはGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の分解により窒素空孔を生ずるためと彼らは推定している.このように昇華法では1000~1150°CでGaとNH<sub>3</sub>を反応させることによりGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を作製した後,再び1200°C付近にまで加熱し昇華させるため,生成されたGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が分解する問題点がある.

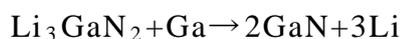
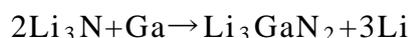
以上のことから,窒素源としてNH<sub>3</sub>を用いる場合には,NH<sub>3</sub>の分解のための1000°Cの高温が必要となるが,この温度では生成されるGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の分解も進行するため,その両者を両立させる反応条件を設定することは難しいと結論されよう.

これに代わって,KarpinskiらはN<sub>2</sub>ガスを利用することを考え,それをGaと直接反応させる高温高压法を試み,mmサイズの板状Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶を作製した<sup>8)-9)</sup>.これは,高温によりN<sub>2</sub>を分解し,高压によりGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の分解を抑制するもので,GaN以外の副生物が生成しない極めて理想的な作製方法である.また,圧力容器中で反応を行うためN<sub>2</sub>の消費量も少ない.本法により最近ではcmサイズのGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶も作製されており,それらの転位密度は10<sup>5</sup> cm<sup>-2</sup>と低い<sup>10)</sup>.しかし,約10,000気圧,約1500°Cという極端な反応条件のため大型耐圧装置が必要であり工業的大量生産には必ずしも適しているとは言えない.

このような高温,高压といった反応条件に頼ることなく,できるだけ低環境負荷下で合成することが望ましいのは言うまでもない.そのために提案された手法の一つがフラックス法<sup>11)-17)</sup>である.Na, K, Ca, Liをフラックスとして用いることにより,GaとN<sub>2</sub>を出発原料に用いながらも,700~800°C,10~100気圧という

高温高压法に比べて比較的マイルドな条件下でGaN結晶の合成が実現された。フラックス法は高温高压法と同様に圧力容器中で反応を行うためN<sub>2</sub>の消費量は少ないメリットがあるものの、反応後に未反応Gaやフラックスの除去が必要であり、GaNを高収率で作製できる方法とは言えない。

以上のGaN作製法では窒素源として気体のNH<sub>3</sub>やN<sub>2</sub>が用いられてきたが、より反応活性なLi<sub>3</sub>Nを窒素源に使用する試みも行われている。SongらはLi<sub>3</sub>Nと金属Gaを反応させることにより以下の反応式にしたがってGaNが得られることを報告している<sup>18),19)</sup>。



Li<sub>3</sub>Nの密度が1.28に対しGaのそれは6.095(29.6°C,液体)のためLi<sub>3</sub>NはGaの上に浮く。したがって、これらの反応はLi<sub>3</sub>NとGaの界面で起こると考えられる。本法では、Li<sub>3</sub>GaN<sub>2</sub>が生成した後、それがさらにGaと反応してGaNが生成する2段階の反応により進むとされる。そのため、得られる生成物中にはGaNと共にLi<sub>3</sub>GaN<sub>2</sub>が含まれることとなり、GaNの収率を上げることは難しいものと考えられる。

Li<sub>3</sub>Nを用いる方法としては、XieらがGaCl<sub>3</sub>とLi<sub>3</sub>Nをベンゼンあるいはトルエン溶媒中で反応させる方法を提案し、実際にナノサイズのGaNが得られることを報告した<sup>20)</sup>。特筆すべきは反応温度が280°Cと低いこととGaNの収率が80%と高いことであるが、ベンゼンやトルエンにGaNが溶解しないため、GaN濃厚溶液からの再結晶によるGaN結晶サイズの拡大は困難と考えられる。

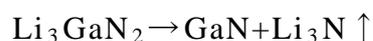
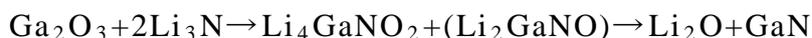
我々は低環境負荷型プロセッシングによる高品質なGaNバルク単結晶の育成を目的として検討を開始したが、そのためには窒素源としてLi<sub>3</sub>Nを用いるのが望ましいと考えた。実験に先立ってガリウム源として考えられ得る金属Ga、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GaCl<sub>3</sub>について熱力学計算<sup>21)</sup>に基づく予備検討をまず行った。その結果、下記に示すように、Li<sub>3</sub>Nと金属GaからGaNを得る反応の室温における生成自由エネルギーは51.1 kJ/molであるのに対し、Li<sub>3</sub>NとGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のそれは-532.6 kJ/mol、Li<sub>3</sub>NとGaCl<sub>3</sub>のそれは-645.6 kJ/molであり、GaCl<sub>3</sub>を用いるのが有利と推測された。





しかし、 $\text{GaCl}_3$ は不安定で取り扱いが難しいことから、本研究ではガリウム源として $\text{Ga}_2\text{O}_3$ を用いることとした。

なお、Kamlerらは $\text{GaN}$ の合成を目的とするものではないものの、 $\text{Li}_3\text{N}$ と $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の反応についてその反応機構を熱重量分析(TG)、示差熱分析(DTA)により解析している<sup>22)</sup>。関連する反応式は下記の通りである。



これらによれば、 $600^\circ\text{C}$ において $\text{Li}_4\text{GaNO}_2$ と $\text{Li}_2\text{GaNO}$ とが生成するが、この $\text{Li}_2\text{GaNO}$ は分解し $\text{GaN}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ となる。すなわち反応成物には $\text{GaN}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_4\text{GaNO}_2$ が含まれることとなる。次に $\text{Li}_4\text{GaNO}_2$ は $850^\circ\text{C}$ で分解し $\text{Li}_5\text{GaO}_4$ と $\text{Li}_3\text{GaN}_2$ となる。さらに $\text{Li}_3\text{GaN}_2$ は $900^\circ\text{C}$ で分解し $\text{GaN}$ と $\text{Li}_3\text{N}$ になるという。しかし、この反応によって生成した $\text{GaN}$ の形態、結晶性に関しては報告されていない。

本研究では、大面積で高品質なバルク $\text{GaN}$ 作製の可能性を探ることを目的として、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ を反応させた場合の種々の反応条件と得られる生成物の関係を報告する。

## 4-2 実験方法

### 4-2-1 使用した試薬

実験に使用した試薬を表 4-1 に示す.

表 4-1 使用した試薬

試薬	構造式	分子量	製造元	純度
酸化ガリウム	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	187.44	キンダ化学	99.99%
窒化リチウム	$\text{Li}_3\text{N}$	34.83	アルドリッチ	不明

### 4-2-2 使用した装置

実験に使用した測定装置を表 4-2 に示す.

表 4-2 使用した測定装置

装置名	製造メーカー・型番
示差熱分析(DTA)	島津製作所 DTA-50
熱重量分析(TG)	島津製作所 TGA-50
X線回折(XRD)	理学電機 RAD-2R
走査型電子顕微鏡(SEM)	日立製作所 S-4300
エネルギー分散型 X線アナライザー(EDX)	堀場製作所 EMAX 6853-H
透過型電子顕微鏡(TEM)	日立製作所 H-800

### 4-2-3 実験操作

窒素ガスで置換したグローブボックス中で種々の $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}$ モル比の混合試料を調製して内径 20 mm,深さ 20 mmのグラファイトるつぼに仕込んだ.次に図 4-1 に示す密閉した石英ガラス管にグラファイトるつぼを収納し,電気炉にセットし,150 cc/minの窒素を通して加熱した.加熱終了後,石英ガラス管を室温まで冷却するつぼをとりだし,生成物を $\text{CuK}\alpha$ 線( $\lambda=0.154183$  nm)を用いた X線粉末回折装置(理学電機製,RAD-2R)により測定した.

複合酸化物の生成を抑制し GaN の最適合成条件を調べる実験では, 図 4-2 に示す反応装置グラファイトるつぼを内径 55 mm のステンレス製圧力容器に収納し, 圧力容器を電気炉にセットした. 次に真空ライン, 窒素ラインをステンレス製圧力容器に接続した. 真空度 26.6 Pa で 1 時間減圧したのち, 0.4 MPa の窒素 (日本酸素製, 純度 99.9995%) で加圧しながら 500~800°C で 70 時間加熱した. 加熱終了後, 圧力容器を室温まで冷却し, るつぼから生成物を取りだした. 生成物は上記と同様の X 線粉末回折装置 (理学電機製, RAD-2R) により測定し, 標準 GaN (和光純薬工業製, 試薬 1 級) と比較した. 表面試料の形態と元素分析はエネルギー分散型 X 線アナライザー (堀場製, EMAX 6853-H) を備えた走査型電子顕微鏡 (日立製作所製, S-4300), 結晶構造は透過電子顕微鏡 (TEM, 日立製作所製 H-800) を用い加速電圧 200 kV でそれぞれ観察した.

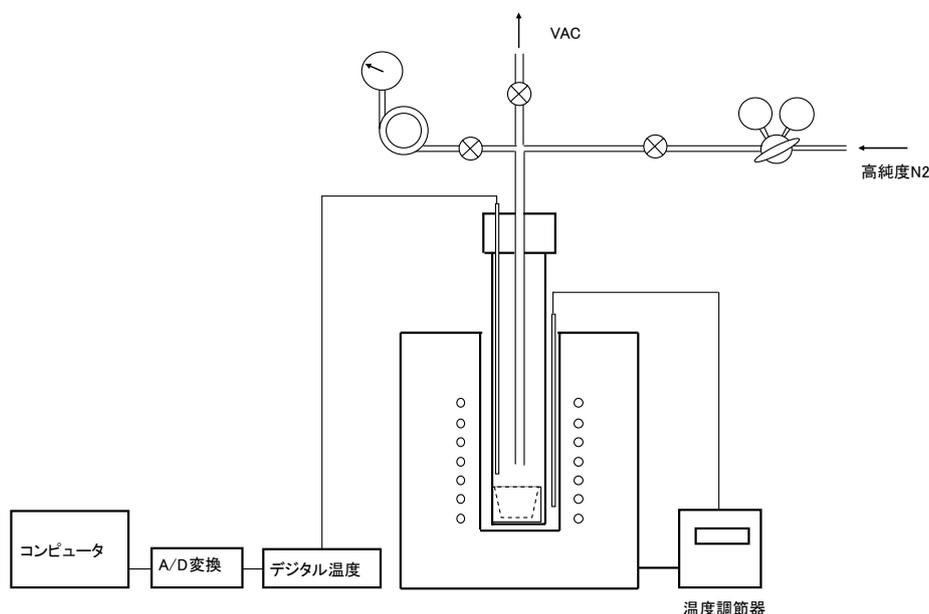


図 4-1 反応装置(3)

## 4-3 結果と考察

### 4-3-1 GaN 合成条件の探索

#### (1)TG-DTA 分析

$\text{Ga}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ 混合物試料のTGおよびDTA曲線を図 4-2 に示す.DTA曲線で認められる  $570^\circ\text{C}$ 付近の発熱ピークは $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ の反応による発熱ピークと考えられる.Kamler<sup>22)</sup>らも強い発熱ピークが  $600^\circ\text{C}$ において認められたと報告している.

TG曲線では  $450^\circ\text{C}$ から  $600^\circ\text{C}$ の間で 2%の重量減少が認められた.これは  $850\sim 1200^\circ\text{C}$ において重量減少が認められたKamlerらの結果と大きく異なる.この重量減少は $\text{Li}_3\text{N}$ が微量の $\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ と反応することによりNが $\text{N}_2$ あるいは $\text{NH}_3$ となって揮発するからと考えられる.我々の実験では試料量が 50 mgであるのに対し,Kamlerらの実験では試料量が 150 mgと多い.そのため,重量減少が相対的に小さく重量減少が高温側へシフトしたものと考えられる.

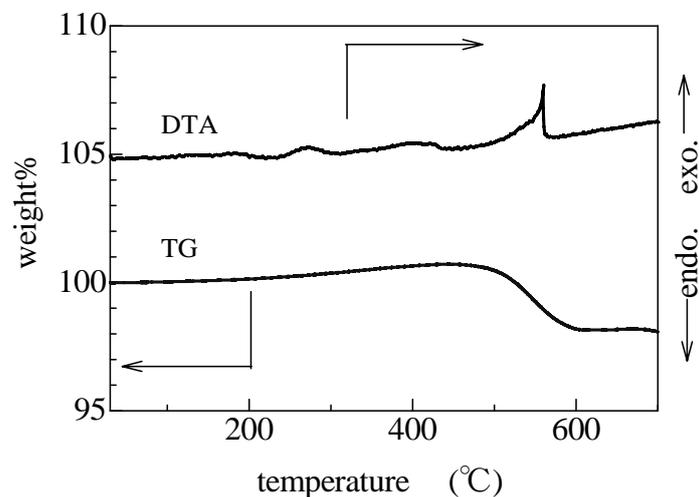


図 4-2  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ 混合物試料のTG-DTA曲線

試料採取量 50mg 昇温速度  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,

雰囲気  $\text{N}_2$  100 ml/min

セル Pt  $\phi 5.0$  mm,H5.0 mm

GaNの生成温度を調べるため,DTA装置内で試料を 450°C,550°C,700°Cまで加熱後,冷却した.その試料のXRDパターンを図 4-3 に示す. 図 4-3(a)に示すように加熱を 450°Cで停止した場合,反応は起らず未反応のLi<sub>3</sub>NとGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が認められた. 図 4-3(b)に示すように加熱を 550°Cで停止した場合,GaNと副生物であるLi<sub>2</sub>O,複合酸化物のLiGaO<sub>2</sub>,Li<sub>5</sub>GaO<sub>4</sub>が生成した.図 4-3(c)に示すように加熱を 700°Cで停止した場合,生成物は 550°Cと生成物は同じであるが,それぞれの回折ピークが強くなり結晶性が向上した.とくにLiGaO<sub>2</sub>,Li<sub>5</sub>GaO<sub>4</sub>の回折ピークが強くなった.

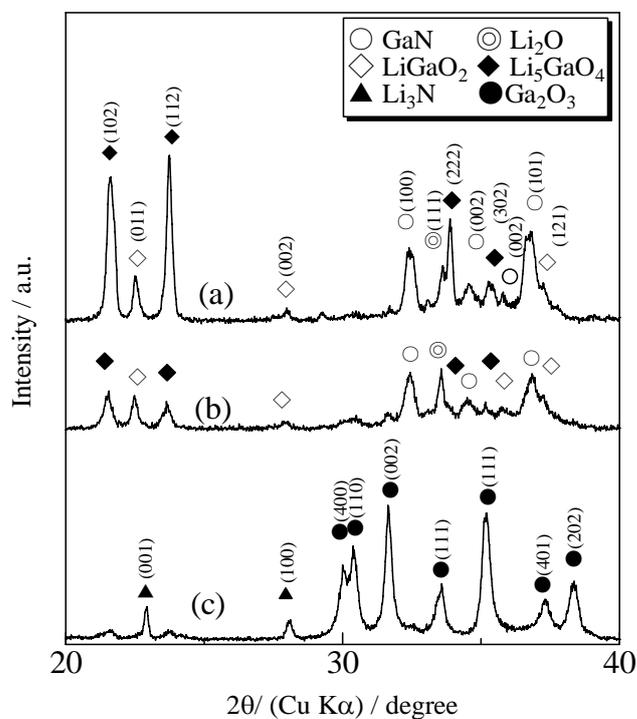


図 4-3 Pt セル内残留生成物の XRD パターン

(a) 700°C 反応停止, (b) 560°C 反応停止

(c) 450°C 反応停止

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Li<sub>3</sub>N のモル比を 2/2,2/4,2/6,2/8 と変化させ,混合した試料を石英ガラス

反応管中で 500°C,17 時間反応させてえらえた生成物の XRD パターンを 図 4-4 に示す.

モル比 2/2 では, GaN(100),(002)の回折ピークは認められるものの GaN(101)の回折ピークは認められなかった. 複合酸化物の  $\text{LiGaO}_2, \text{Li}_5\text{GaO}_4$  が生成し,  $\text{Li}_3\text{N}$  不足のため未反応  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  が認められた.

モル比 2/4 では GaN(100),(002)(101)の主要ピークが認められたが,その回折強度は弱く半値幅も広く結晶性が低い.モル比 2/6 では GaN(100),(002)(101)の主要ピーク強度が強くなり,半値幅も狭く結晶性の向上が認められた.さらにモル比 2/8 では GaN(100),(002)(101)のピーク強度はわずかに強くなった.  $2\theta=30^\circ$  付近に出現したピークは現在のところの不明である.複合酸化物の生成は  $\text{Li}_3\text{N}$  のモル比が大きくなるにつれて  $\text{LiGaO}_2$  から  $\text{Li}_5\text{GaO}_4$  が多くなる傾向が認められた.

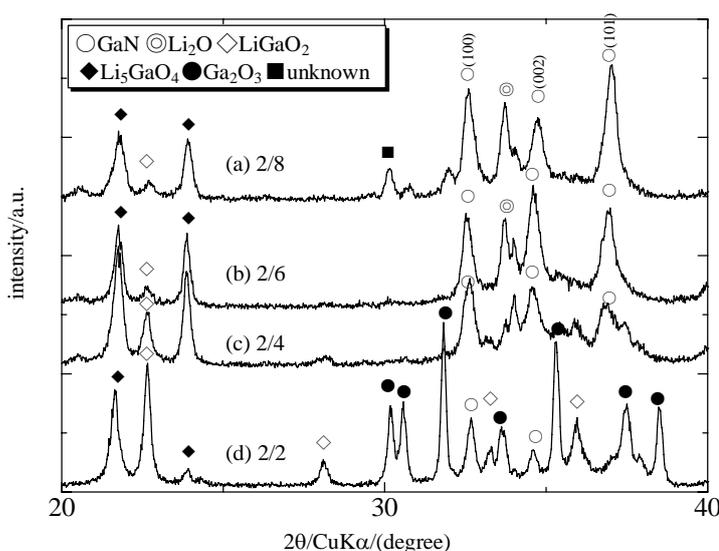


図 4-4 生成物に及ぼす  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}$  モル比の影響

モル比  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N} =$

B18:2/8, B20:2/6, B21:2/4, B22:2/2

反応条件 490°C,17hrs

グラファイトるつぼ

以上,GaNの合成条件についてまとめると,

- ① 微量の $\text{H}_2\text{O}$ と反応する $\text{Li}_3\text{N}$ を補うためには $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}$ のモル比は 2/6 が必要である.
- ② GaNの結晶性を上げるには反応温度は $500^\circ\text{C}$ では不十分であり,それ以上の温度が必要である.
- ③ GaNの収率を上げるには複合酸化物 $\text{LiGaO}_2, \text{Li}_5\text{GaO}_4$ の生成を防ぐ必要がある.

#### 4-3-2 複合酸化物生成原因と GaN 最適合成条件の確立

$\text{Ga}_2\text{O}_3$ に含まれる $\text{H}_2\text{O}$ 水をカールフィシャー法により測定したところ,約0.5%の $\text{H}_2\text{O}$ が含まれていることがわかった.これら粉体に吸着した $\text{H}_2\text{O}$ を除くには加熱による減圧脱水が有効であるが,粉体を常圧に戻すと再び $\text{Ga}_2\text{O}_3$ に $\text{H}_2\text{O}$ が吸着される.従って,操作過程で出発物質に吸着した $\text{H}_2\text{O}$ を減圧除去することが $\text{Li}_3\text{N}$ の消費を抑えるうえで不可欠である.

図 4-5(a)に $\text{Ga}_2\text{O}_3$  2mmolと $\text{Li}_3\text{N}$  6mmolを $650^\circ\text{C}$ ,70時間圧力容器中で反応させて得られた生成物のX線回折パターンを示す.回折パターンはシャープであり,図 4-5(b)に示す市販のGaN粉末の回折パターンと比較すると,明らかにGaNが含まれていることがわかる.回折ピークにはGaN以外に $\text{Li}_2\text{O}$ に帰属されるものも認められる.このことから, $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ から(1)式に従ってGaN及び $\text{Li}_2\text{O}$ が生成されるものと推測される.

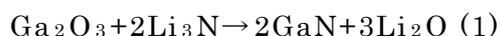


図 4-4(a)には, $2\theta=20\sim 25^\circ$ にGaN及び $\text{Li}_2\text{O}$ に帰属されない小さなピークも見られるが,これらはLiとGaとの複合酸化物である $\text{LiGaO}_2, \text{Li}_5\text{GaO}_4$ によるものと同定された.ガラス反応管中で反応させて得られたものと比べ強度が弱い.

Kamlerらは $\text{Ga}_2\text{O}_3$  1 molと $\text{Li}_3\text{N}$  2 molを窒素雰囲気中 $600^\circ\text{C}$ で反応させると, $\text{Li}_4\text{GaNO}_2$ と $\text{Li}_2\text{GaNO}$ の分解により生じる $\text{Li}_2\text{O}$ とGaNとの混合物が生成すると報告している<sup>22)</sup>.

しかし,我々の実験では窒素酸化物である $\text{Li}_4\text{GaNO}_2$ は検出されなかった.彼らの実験では出発物質や窒素に含まれる微量の $\text{H}_2\text{O}$ や $\text{O}_2$ の除去が不十分なた

めと, $\text{Ga}_2\text{O}_3$  1 molに対し化学量論比の2 molしか $\text{Li}_3\text{N}$ 加えなかったためこれら窒素酸化物が生成したものと考えられる.我々の実験で得られた $\text{LiGaO}_2, \text{Li}_5\text{GaO}_4$ の生成は $\text{Li}_3\text{N}$ と $\text{H}_2\text{O}$ の反応で生成する $\text{LiOH}, \text{Li}_2\text{O}$ に起因すると考えられる.

そこで,  $650^\circ\text{C}$ で反応させるのに先立って  $500^\circ\text{C}$ で3時間の予備加熱を行って得られた生成物のX線回折パターンを図4-5(c)に示すが, それら複合酸化物のピークはほとんど認められない. これは  $500^\circ\text{C}$ では出発物質に含まれる微量の $\text{H}_2\text{O}$ が $\text{Li}_3\text{N}$ と反応し $\text{LiOH}$ として固定されている間に,(1)式の反応が起り $\text{Ga}_2\text{O}_3$ のGa成分は全て $\text{GaN}$ に転換するものと考えられる.次に  $650^\circ\text{C}$ に昇温すると $\text{GaN}$ は変化せず結晶性のみ向上するが,  $\text{LiOH}$ は脱水され $\text{Li}_2\text{O}$ に変化したり, 過剰の $\text{Li}_3\text{N}$ と反応して $\text{Li}_2\text{O}$ に変化する.そのため図4-5(c)のX線回折パターンには $\text{GaN}, \text{Li}_2\text{O}$ からの回折ピークのみで複合酸化物のピークがほとんど認められなかったと考えられる.

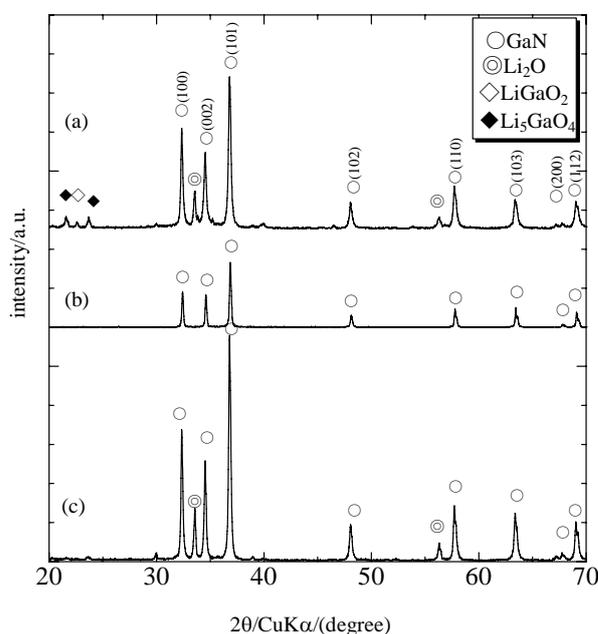


図4-5 生成物に及ぼす予備加熱の効果

(a)予備加熱なし (b)標準 GaN (c)予備加熱あり

以上の結果より,複合酸化物の生成を抑制し,GaN を生成するための最適条件をまとめると次のようになる.

- ① 試料調製過程で含まれるH<sub>2</sub>Oを除くため減圧脱水は不可欠である.
- ② Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に吸着された約 0.5%のH<sub>2</sub>Oは除くことができないため,モル比は化学量論比のGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Li<sub>3</sub>N=2/4 よりLi<sub>3</sub>N過剰のGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Li<sub>3</sub>N=2/6 は必要である.
- ③ 複合酸化物であるLiGaO<sub>2</sub>,Li<sub>5</sub>GaO<sub>4</sub>の生成を抑制するには,500°Cにおける予備加熱が有効である.

### 4-3-3 格子定数及び結晶子径

表 4-3 は上記と同様の反応条件により 500~800°CでえられたX線回折パターンから求めた格子定数と最も回折強度の強いGaN(101)からシェラー式により求めた結晶子径を示したものである.反応温度 500°Cにおける格子定数  $a=0.3185$  nm,  $c=0.5173$  nmは標準GaNの格子定数とほぼ同じである.反応温度 650~750°Cにおいてえられた格子定数  $a=0.3192 \sim 0.3196$  nm,  $c=0.5190 \sim 0.5196$  nmは最も大きな値を示した.GaNの結晶性が最も良好で分解が最も進みにくい温度範囲と考えられる.800°Cでは  $a=0.3183$  nm,  $c=0.5176$  nmと再び小さくなったのは, GaNの分解により結晶性が低下するものと考えられる.また,650~750°CにおいてえられたGaNの格子定数は,サファイア基板上GaN の格子定数  $a=0.3189$  nm,  $c=0.5185$  nm<sup>23)</sup> や LiGaO<sub>2</sub>基板上GaNの格子定数  $a=0.3173$  nm,  $c=0.5066$  nm<sup>24)</sup>に比べ大きくなった.

1227~1627°C,2 GPaの高温高压法でえられたGaNの格子定数は  $a=0.3189$  nm,  $c=0.5186$  nm<sup>9)</sup>であり本法の反応温度 800°CのGaNの格子定数に近い.

フラックス法でえられた板状GaNの格子定数は,  $a=0.3189$  nm,  $c=0.5186$  nm<sup>13)</sup>であり,本法の反応温度 750°Cで作製したGaNの格子定数に近い.

Xieらがベンゼンサーマル法でえた六方晶GaNの格子定数  $a=0.3188$  nm,  $c=0.5176$  nm<sup>20)</sup>は,本法の 500°Cで作製したGaNの格子定数に近い.反応温度が 280°Cと低いためGaNの結晶性が低いためと考えられる.

結晶子径は格子定数と同様,反応温度 650°Cにおいて 41 nmと最大であり, Xieら<sup>20)</sup>のベンゼンサーマル法でえられた 32 nmより大きい.800°Cで 20 nmと小さ

くなったのは生成したGaNが徐々に分解するためと考えられる。

Kをフラックスに用いたフラックス法<sup>15)</sup>やベンゼンサーマル法<sup>20)</sup>では立方晶GaNが生成することが報告されているが,我々の実験では認められなかった。

表 4-3 格子定数及び結晶子径

No	反応温度(°C)	a (nm)	c (nm)	D <sub>101</sub> (nm)
a	500	0.3185	0.5173	9.15
b	650	0.3196	0.5196	41.2
c	700	0.3194	0.5196	37.6
d	750	0.3192	0.5190	38.8
e	800	0.3183	0.5176	20.0
	標準 GaN(和光純薬)	0.3189	0.5185	41.9

#### 4-3-4 SEM による表面形態観察

図 4-6 (a)は,500°C,70 時間加熱してえた生成物の SEM 写真である.約 2 μm の棒状の生成物が観察された.これは 9 nm の結晶子径を有する GaN 微結晶よりなる多結晶体と考えられる。

図 4-6(b)は 500°C,3 時間予備加熱した後 650°C,70 時間反応させてえた生成物の SEM 写真である.3~4 μm の粒子は約 40 nm の GaN 微結晶よりなる多結晶体と考えられる.この生成物は白色であった.エネルギー分散型 X 線アナライザー(EDX)により元素分析を行ったところ,図 4-7 に示すように N のピークが 0.4 keV,Ga のピークが 1.1 keV,9.3 keV に観測され GaN の生成が確認できた。

図 4-6(c)は 500°C,3 時間予備加熱した後 750°C,70 時間反応させてえた生成物の SEM 写真である.結晶子径は(b)と同様であり形態も似通っている。

図 4-6(d)は 500°C,3 時間予備加熱した後 800°C,70 時間反応させてえた生成物の SEM 写真である.3~4 μm の板状結晶が認められた.20 nm の GaN 微結晶よりなる多結晶体と考えられる.この GaN 粉末は濃い灰色であったことから,窒素の

不足に起因すると考えられ GaN の分解が推定できた.そこで生成物を詳しく調べたところ図 4-8 に示すように Ga ドロップレットが認められた.EDX により画面をマッピングしたところ Ga と同定され GaN の分解が確かめられた.

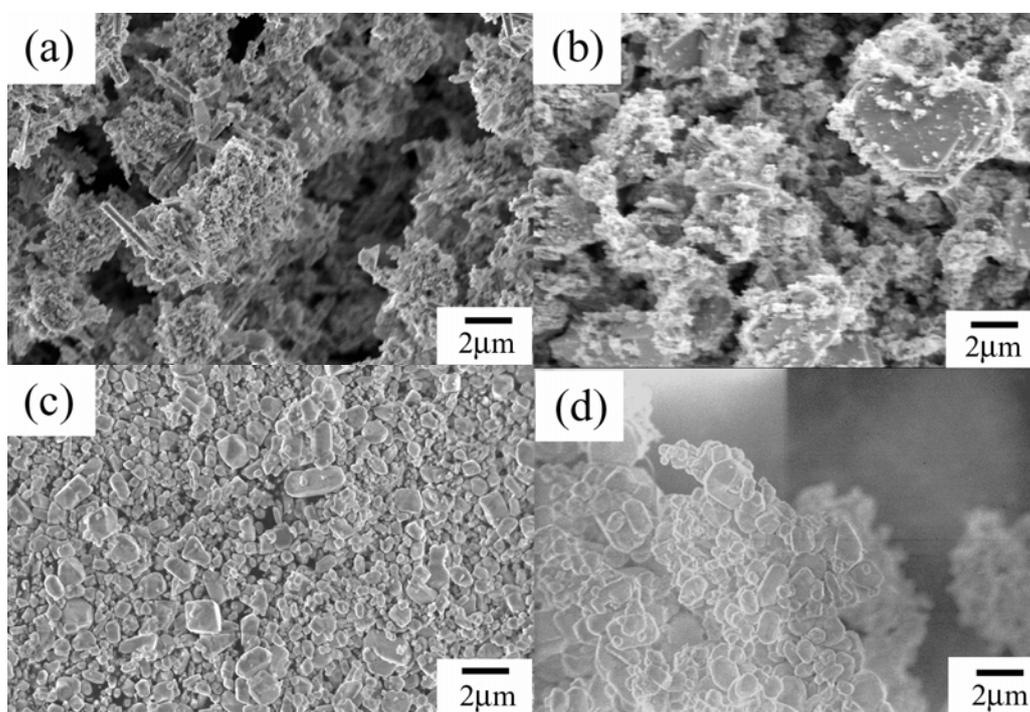


図 4-6 様々な条件で反応させて得られた生成物の SEM 写真

モル比  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2/6$

反応条件(a)500°C,70hrs,(b)500°C,3hrs+650°C,70hrs

(c)500°C,3hrs+750°C,70hrs,

(d) 500°C,3hrs+800°C,70hrs

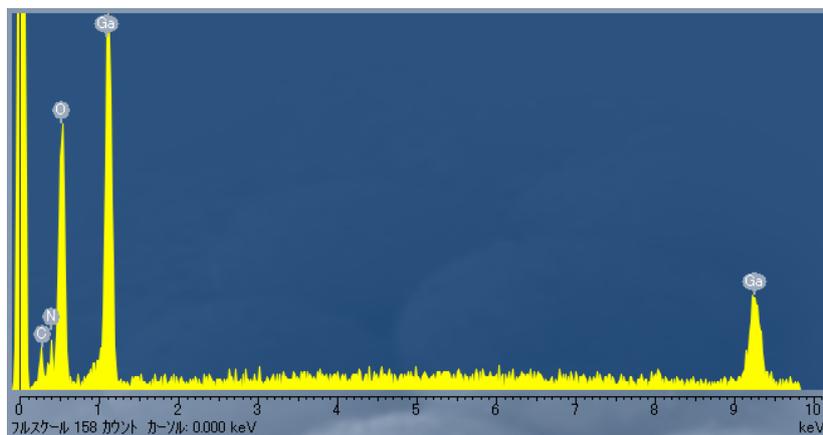


図 4-7 生成物の EDX プロファイル

モル比  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2/6$

反応条件  $500^\circ\text{C}, 3\text{hrs}+650^\circ\text{C}, 70\text{hrs}$ ,

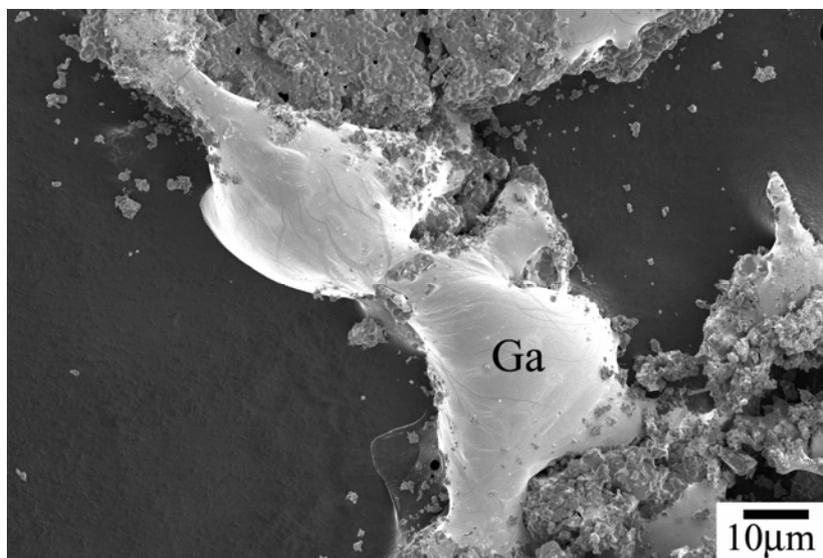


図 4-8  $\text{GaN}$  の分解により生じた  $\text{Ga}$  ドロップレット

モル比  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2/6$

反応条件  $500^\circ\text{C}, 3\text{hrs}+800^\circ\text{C}, 70\text{hrs}$ ,

#### 4-3-5 TEM による構造解析

試料をマイクログリッドに搭載し TEM 観察をおこなった. 図 4-9 (a)に示す試料では約 1  $\mu\text{m}$  の結晶が認められた.次に高分解能 TEM 像(a)と対応する制限視野電子線回折像(b)を図 4-9 (b)は六方晶 GaN の晶帯軸[001]に対応しており,この試片が(001)面から成っていることがわかる. マイクログリッド上の試片の制限視野回折像のうち 12 個中 9 個の試片については晶帯軸[001]に対応しており,この試片が(001)面から成っていることがわかった.

このように TEM で観察した GaN は約 1  $\mu\text{m}$  であり,X線回折パターンから求めた結晶子径約 40 nm に比べはるかに大きい.これはナノサイズの GaN 微結晶が  $\mu\text{m}$  サイズの GaN 結晶を形成しているものと考えられる.今回の実験では反応終了後に徐冷しなかったため GaN の結晶成長はあまり起こらず,ナノサイズの GaN が多くなったものと考えられる.

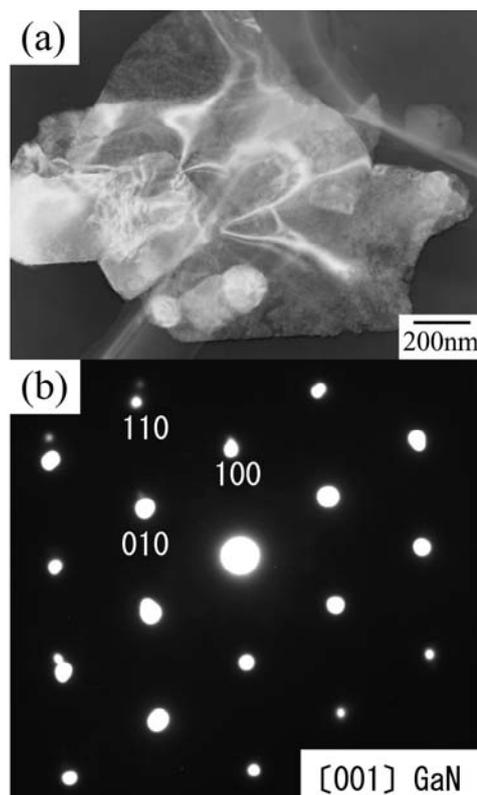


図 4-9 生成物の TEM 写真と SAD 像

モル比  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2/6$

反応条件  $500^\circ\text{C}, 3\text{hrs}+650^\circ\text{C}, 70\text{hrs}$ ,

#### 4-4 まとめ

$\text{Ga}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ とを通常の方法よりマイルドな条件下で反応させることにより, $\text{GaN}$ を作製するための $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}$ モル比,予備加熱温度,反応温度等の最適条件を確立した.生成物には $\text{GaN}$ と $\text{Li}_2\text{O}$ が含まれるが,生成物を水に溶解することにより容易に $\text{Li}_2\text{O}$ を除去することができる.

本法は,環境負荷の少ない方法で  $\text{GaN}$  結晶の生成を可能にするものである. また, $\text{InN}$ , $\text{AlN}$  など他の窒化物の合成への展開も期待できる手法といえる.

#### 参考文献

- 1) Amano, H., Sawaki, N., Akasaki, I. and Toyoda, Y., Appl. Phys. Lett., 48, 353-55 (1986).
- 2) Nakamura, S., Jpn. J. Appl. Phys., 30, L1705-07 (1991).
- 3) Lester, S. D., Ponce, F. A., Craford, M. G. and Steigerwald, D. A., Appl. Phys. Lett., 66, 1249-51 (1995).
- 4) Johnson, W. C., Parsons, J. B. and Crew, M. C., J. Phys. Chem., 36, 2651-54 (1932).
- 5) Lorenz, M. R. and Binkowski, B. B., J. Electrochem. Soc., 109, 24-26 (1962).
- 6) Zetterstrom, R. B., J. Mater. Sci., 5, 1102-04 (1970).
- 7) Ejder, E., J. Cryst. Growth, 22, 44-46 (1974).
- 8) Karpiski, J., Jun, J. and Porowski, S., J. Cryst. Growth., 66, 1-10 (1984).
- 9) Porowski, S., J. Cryst. Growth, 166, 583-89 (1996).
- 10) Inoue, T., Seki, Y., Oda, O., Kurai, S., Yamada, Y. and Taguchi, T., J. Cryst. Growth, 229, 35-40 (2001).
- 11) Yamane, H., Shimada, M., Clarke, S. J. and DiSalvo F. J., Chem. Mater., 9, 413-16

- (1997).
- 12) Yamane. H., Shimada. M., Sekiguchi. T. and DiSalvo, F. J., *J. Cryst.Growth*, 186, 8-12 (1998).
  - 13) Yamane, H., Shimada, M., Endo, T. and DiSalvo, F. J. *Jpn. J. Appl .Phys.*, 37, 3436-40 (1998).
  - 14) Aoki, M., Yamane, H., Shimada, M., Sekiguchi, T., Hanada, T., Yao, T., S. Sarayama, S. and DiSalvo, F. J., *J. Cryst. Growth*, 218, 7-12 (2000).
  - 15) Yamane, H., Kajiwara, T., Sekiguchi, T. and Shimada, M., *Jpn .J. Appl. Phys.*, 39, L146-48 (2000).
  - 16) Yamane, H., Kinno, D., Shimada, M., Sekiguchi, T. and Disalvo, F. J., *J. Mater. Sci.*, 35, 801-08 (2000).
  - 17) Morishita, M., Kawamura, F., Iwahashi, T., Yoshimura, M.,Mori, Y. and Sasaki, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, L565-7 (2003).
  - 18) Song, Y., Wang, W., Yuan, W., Wu, X. and. Chen, X., *J. Cryst. Growth*, 247, 275-78 (2003).
  - 19) Song, Y. T., Chen, X. L., Wang, W. J., Yuan, W. X., Gao, Y.G. and Wu, X., *J. Cryst. Growth*, 247, 327-330(2004).
  - 20) Xie, Y.,Qian, Y.,Wang, W.,Zhang, S. and Zhang, Y., *Science*, 272, 1926-27 (1996).
  - 21) Kubaschewski, O., Alcock,C. B. and Spencer, P. J. “Materials Thermochemistry 6<sup>th</sup> edition”, Pergamon Press. Ltd., Oxford (1993) pp.257-323.
  - 22) Kamler, G., Weisbrod, G. and Podsiadlo, S., *J. Thermal Anal.*, 61, 873-77 (2000).
  - 23) Detchprohm, T., Hiramatsu, K., Itoh, K. and Akasaki, I., *jpn. J. Appl. Phys.*, 31,L1454-56 (1992).
  - 24) Takahashi, H., Fujioka, H., Ohta, J., Oshima, M. and Kimura, M., *J. Cryst. Growth*, 259, 36-39 (2003).

## 第 5 章 InN の合成とその結晶評価

### 5-1 緒言

InN はウルツ鉱型構造をもつ III-V 族化合物半導体の中で最も小さいバンドギャップと有効質量をもち、電子の移動度、ドリフト飽和速度が最も大きい。InN はこれらの特徴から長波長側の発光、受光デバイス、超高周波、超高速電子デバイス用材料として期待されてきた。

InN の作製については、1970 年代からいろいろな方法が試みられてきたが、反応性 RF スパッタリング<sup>1),2)</sup>、RF マグネトロンスパッタリング<sup>3)</sup>、化学気相成長 (CVD : Chemical Vapor Deposition)<sup>4)</sup>、マイクロウェーブ援用 MOVPE<sup>5)~7)</sup> などが報告されている。最近、MOVPE 法<sup>8)</sup>、MBE 法<sup>9~12)</sup> の発展により比較的高品質の単結晶エピタキシャル膜が得られるようになり、バンドギャップが従来報告されていた 1.9 eV よりはるかに小さい 0.9 eV 程度の可能性があることが明らかにされている。

しかし、InN の作製は難しくその研究は III-V 族化合物半導体中で最も遅れていた。その第 1 の理由は、InN が In と N に解離する温度が 600°C ときわめて低いことである。したがって、結晶成長温度を高く設定することができず窒素源の NH<sub>3</sub> の熱分解効率を上げることが難しく窒素不足となりやすいからである。

第 2 の理由は、格子整合する基板材料がないことである。InN とサファイア (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 間の格子不整合は GaN に対するその 16%<sup>13)</sup> よりさらに大きい約 25%<sup>14)</sup> である。この大きな格子不整合が InN に構造欠陥をもたらすのである。この格子不整合を緩和するため、いくつかの研究グループはサファイアに代わる基板材料の探索を行ってきた。土屋らは MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 上に InN を作製したことを報告している<sup>15)</sup> がサファイアに置き換わるまでには至っていない。

理想的には、InN バルク単結晶上へのエピタキシャル成長が望ましいことはいままでもない。しかし、我々の知る限りそのような試みはなされていない。

我々は、反応性の高い窒素源として Li<sub>3</sub>N に着目し、これを Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と 500~800°C で反応させることにより、下記の反応式のようにバルク GaN を合成した。



同様に $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ を反応させることにより $\text{InN}$ が合成できると考えた。 $\text{Li}_3\text{N}$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ の反応に関しては, $\text{Tokarzewski}$ らは $\text{InN}$ の合成を目的とするものではないが,その反応機構を熱重量分析(TG),示差熱分析(DTA)により解析している<sup>16)</sup>. その反応式は下記の通りである.



その結果によれば,400°Cでは $\text{Li}_3\text{N}$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ は反応せず,460°Cでは複合窒素酸化物の $\text{Li}_4\text{InNO}_2$ と $\text{In}$ , $\text{N}_2$ が生成し $\text{InN}$ はえられないという.これは生成した $\text{InN}$ の分解温度が極めて低いため, $\text{InN}$ が $\text{In}$ と $\text{N}_2$ とに分解するためであろう<sup>7)</sup>.

そこで本研究では, $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ を反応させることによる $\text{InN}$ 合成の可能性を調べた.

## 5-2 実験方法

### 5-2-1 使用した試薬

実験に使用した試薬を表 5-1 に示す。

表 5-1 使用した試薬

試薬	構造式	分子量	製造元	純度
酸化インジウム	$\text{In}_2\text{O}_3$	278.63	三津和化学	99.9%
窒化リチウム	$\text{Li}_3\text{N}$	34.83	アルドリッチ	不明

### 5-2-2 使用した測定装置

実験に使用した装置を表 5-2 に示す。

表 5-2 使用した装置

装置名	製造メーカー・型番
示差熱分析(DTA)	島津製作所 DTA-50
熱重量分析(TG)	島津製作所 TGA-50
X線回折(XRD)	理学電機 RAD-2R
透過型電子顕微鏡(TEM)	日立製作所 H-800

### 5-2-3 実験操作

図4-2に示す反応装置(3)を使用し、表5-3に示す配合組成にしたがって、 $\text{N}_2$ を封入したグローブボックス中でグラファイトまたは白金つぼに窒素を封入したグローブボックス中でそれぞれ秤量しよく混合した。つぎに図4-2に示す圧力容器にるつぼを静置した。

つぎに圧力容器を電気炉中にセットし、窒素ガス配管に接続した。上部バルブ配管に真空ホースを接続し、真空ポンプにより26.6Paに達するまで減圧した。減圧反応の場合は上部バルブを閉じた状態で加熱し反応を行った。加圧反応の場合、上部バルブを閉じ右側バルブを開き圧力容器に窒素ガス（日本酸素、純度99.9995%）を導入し0.4Mpaの圧力で加圧した。その後、右側バルブを閉じ加熱し反応をおこなった。

電気炉とるつぼの温度はそれぞれ熱電対により検出し,A/D変換機によりコンピュータに記録した.反応終了後,電気炉の電源を切り室温まで放冷した後,加圧反応容器からるつぼを取り出し生成物をえた.

表 5-3 配合及び反応条件

No	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mmol)	Li <sub>3</sub> N (mmol)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	反応圧力 (Mpa)	るつぼ
F5	2	4	350	3	0.4	Pt
F6	2	4	400	3	0.4	Pt
F4	2	4	440	3	0.4	Pt
F3	2	4	630	3	0.4	Pt
F11	2	4	450	0.5	26.6Pa	Pt
F12	2	5	450	0.5	26.6Pa	Pt
F13	2	6	450	0.5	26.6Pa	Pt
F15	2	5	450	5	26.6Pa	Pt
F16	2	5	450	5	26.6Pa	グラファイト

#### 5-2-4 生成物の評価

##### (1)粉末 X 線回折測定

2-2-4(1)に準じる.

##### (2) 示差熱(DTA),熱重量(TG)分析

2-2-4(2)に準じる. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル比を 2mmol に対し Li<sub>3</sub>Nのモル比を 4,6,8mmol と変化させ窒素雰囲気グローブボックス中でそれぞれ秤量混合し,TG-DTA 測定用に約 50mg試料を採取した.

##### (3) 透過型電子顕微鏡(TEM)

2-2-4(5)に準じる.

## 5-3 結果と考察

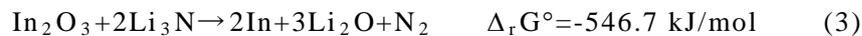
### 5-3-1 加圧反応

図5-1は $\text{In}_2\text{O}_3$  2 mmol,  $\text{Li}_3\text{N}$  4 mmolを白金るつぼ中,0.4Mpaの加圧下でそれぞれ $350^\circ\text{C}$ , $400^\circ\text{C}$ , $440^\circ\text{C}$ , $630^\circ\text{C}$ で反応させてえられた生成物のXRDパターンである. $350^\circ\text{C}$ では反応は起こらず出発物質の $\text{In}_2\text{O}_3$ からの回折ピークが認められた. $400^\circ\text{C}$ では未反応の $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{In}$ の回折ピークが認められた.これは $\text{In}_2\text{O}_3$ が $\text{Li}_3\text{N}$ により $\text{In}$ まで還元されたからと考えられる.

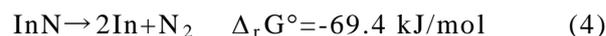
$440^\circ\text{C}$ では未反応 $\text{In}_2\text{O}_3$ の回折ピークは減少し, $\text{In}$ と $\text{Li}$ の複合酸化物である $\text{Li}_3\text{InO}_3$ の回折ピークと $\text{In}$ の強い回折ピークが認められた.複合酸化物 $\text{Li}_3\text{InO}_3$ は $\text{In}_2\text{O}_3$ に含まれる水と $\text{Li}_3\text{N}$ とが反応し $\text{LiOH}$ が生成し,さらに $\text{In}_2\text{O}_3$ と反応し生成するものと考えられる. $\text{In}$ の回折ピークがさらに強くなったのは $\text{In}_2\text{O}_3$ の還元がさらに進んだためと考えられる. $630^\circ\text{C}$ では未反応 $\text{In}_2\text{O}_3$ はなくなり $\text{In}$ , $\text{Li}_3\text{InO}_3$ が生成した.いずれの反応温度でも $\text{InN}$ の生成を確認できなかった.

そこで, $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ の反応の可能性を熱力学的観点より検証するため,標準反応自由エネルギーを計算した.表5-1に示す熱力学データの標準反応エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ ,標準反応エントロピー $S^\circ$ を(1)式にそれぞれの値を代入して標準反応自由エネルギー $\Delta_r G^\circ$ を求めた.ここで $T$ は298.15Kである.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \quad (1)$$



$\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ の反応については,反応式(2),(3)の反応が競争的に起こると考えられるが, $\text{InN}$ の生成より金属 $\text{In}$ が生成する反応がやや支配的と考えられる.



また,(4)のように生成した $\text{InN}$ は $\text{In}$ と $\text{N}_2$ に徐々に解離すると考えられる.したがって, $\text{InN}$ をえるには金属 $\text{In}$ の生成を抑制する工夫と生成した $\text{InN}$ の解離を抑える工夫がそれぞれ必要である.

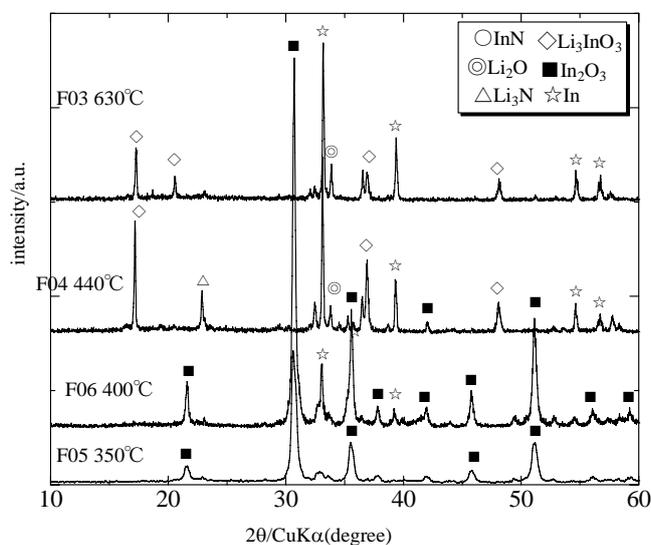


図 5-1 生成物に及ぼす反応温度の影響

モル比  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2/4$

反応温度 F05:350°C, F06:400°C,

F04:440°C, F03:630°C

反応時間 3hrs

第 4 章で  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  と  $\text{Li}_3\text{N}$  を加圧下で反応させることにより  $\text{GaN}$  が得られることを明らかにした.しかし,金属  $\text{Ga}$  の生成は加圧下 800°C において反応させたときのみ確認している.そこで,表 5-1 の熱力学データを用いて同様に標準反応自由エネルギー  $\Delta_r G^\circ$  を求め  $\text{InN}$  の場合と比較した.



$\text{Ga}_2\text{O}_3$  の場合,  $\text{In}_2\text{O}_3$  と異なり (5) 式の反応が優先的に起こり金属  $\text{Ga}$  の生成は  $\text{GaN}$  分解温度 800°C より低い温度では起こらないものと考えられる.  $\text{GaN}$  の解離も標準反応自由エネルギー  $\Delta_r G^\circ$  がプラスであり自発的には起こらない.したがって, (5) 式の反応式のように  $\text{GaN}$  と  $\text{Li}_2\text{O}$  が生成するものと考えられる.

表 5-4 使用した熱力学データ<sup>17)</sup>

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/deg mol)
Li <sub>3</sub> N	- 164.8	62.6
Li <sub>2</sub> O	- 597.9	37.7
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 1089.1	84.9
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 925.9	107.9
GaN	- 109.6	29.7
InN	- 138.1	43.5
In	0	57.8
Ga	0	40.8
N <sub>2</sub>	0	191.3
NH <sub>3</sub> (g)	- 45.9	192.4
H <sub>2</sub> O(g)	- 241.8	188.8

### 5-3-2 減圧反応とモル比の影響

金属InNの発生とInNの分解を抑えるため低温,短時間で減圧反応を試みた.図5-2はIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 mmolとLi<sub>3</sub>Nをそれぞれ4 mmol,5 mmol,6 mmolを白金るつぼ中で減圧下,450°C,30分反応させてえられた生成物のXRDパターンである.

Li<sub>3</sub>N 6mmolでは反応は起こらなかった.これは過剰のLi<sub>3</sub>Nを反応させるための熱量が不足していたためと考えられる.

Li<sub>3</sub>N 4 mmolでは未反応のLi<sub>3</sub>N,未反応のIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,金属In,複合酸化物のLi<sub>3</sub>InO<sub>3</sub>がえられたが,InN (103)以外の回折ピークは認められなかった.

Li<sub>3</sub>N 5mmolでは未反応のIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が最も少なく金属Inからの回折強度が最も強い.InN(100), InN(002), InN(103)と推定される回折ピークが認められた.しか

し,InN(101)は認められなかった.これはIn(101)の回折ピークと重なっているためと考えられる.

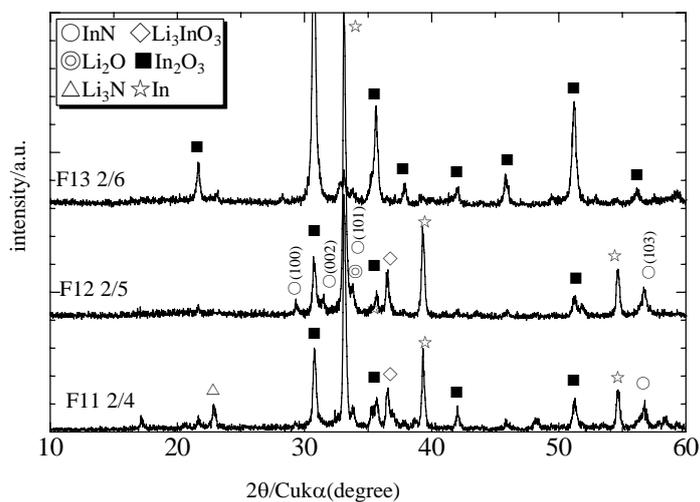


図 5-2 生成物に及ぼす減圧反応の影響

モル比  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2/4, 2/5, 2/6$

反応条件  $450^\circ\text{C}, 0.5\text{hrs}$

反応圧力  $26.6\text{Pa}$  Pt るつぼ

回折角  $25\sim 40^\circ$ で10回スキャンを行ったXRDパターンを図5-3に示す.回折強度は弱いですが六方晶  $\text{InN}(100), \text{InN}(002)$ と考えられる回折ピークが認められた.

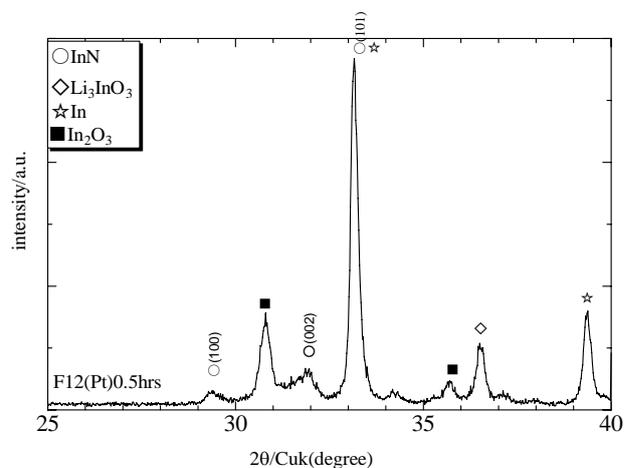


図 5-3 図 5-2 の拡大図

計算により求めた InN の格子定数を表 5-5 に示す. 格子定数  $a=0.3508$  nm,  $c=0.5611$  nm は Tansley らの値<sup>2)</sup> や久保田らの値<sup>3)</sup> よりやや小さいが, 無機化合物・錯体辞典の値<sup>18)</sup> に近く InN が生成していると推定できる.

表 5-5 生成した InN の格子定数比較

	$a$ (nm)	$c$ (nm)
F12	0.3508	0.5611
Tansley ら <sup>2)</sup>	0.3548	0.5760
久保田 ら <sup>4)</sup>	0.3540	0.5705

### 5-3-3 るつぼの影響

減圧反応により InN が生成している可能性があるため,  $\text{In}_2\text{O}_3$  2 mmol と  $\text{Li}_3\text{N}$  を 5 mmol とを白金るつぼ, グラファイトるつぼ中で減圧下,  $450^\circ\text{C}$ , 5 時間それぞれ反応させた. 生成物の XRD パターンを図 5-4 に示す. グラファイトるつぼ中で反応させてえられた生成物には InN(100), InN(002), InN(110), InN(103) の回折ピークが認められた. InN(101) の回折ピークは In(101) の回折ピークと重なっていると考えられる. グラファイトるつぼ中での反応はマイルドで InN の分解が起こりにくいものと考えられる.

一方, 白金るつぼ中で反応させてえられた生成物には InN(103) と推定される回折ピーク以外認められなかった. 白金の触媒作用で一旦生成した InN が分解するためと考えられる.

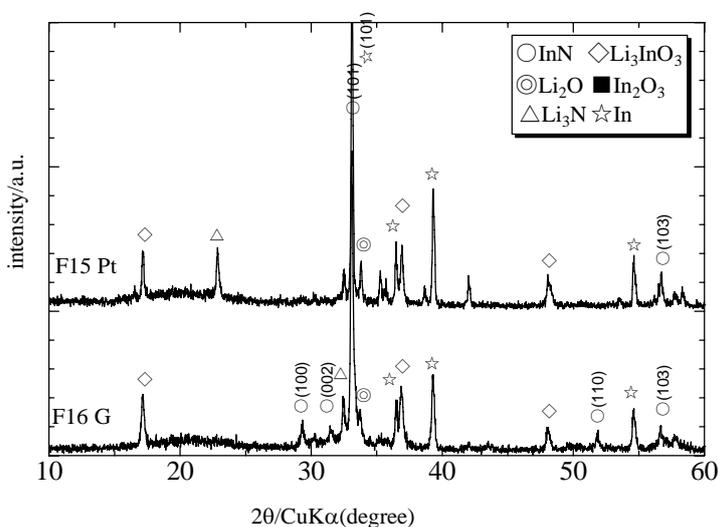


図 5-4 生成物に及ぼするつぼの影響

モル比  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2/5$

反応温度  $450^\circ\text{C}$  反応時間 5hrs

反応圧力 26.6Pa るつぼ: Pt, グラファイト

表 5-6 に計算で求めた格子定数を示す。格子定数 $a=0.3524 \text{ nm}$ ,  $c=0.5669 \text{ nm}$ は無機化合物・錯体辞典の値<sup>17)</sup>に一致した。このことによりグラファイトるつぼ中における $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ の反応はマイルドに進むと考えられる。しかし、反応のメカニズムについては現在のところ不明である。

Baiらは、キシレン中において $\text{Li}_3\text{N}$ と $\text{InCl}_3$ を  $240^\circ\text{C}$ という低温で反応させることにより六方晶 $\text{InN}$ と立方晶 $\text{InN}$ が得られることを報告している<sup>18)</sup>。その反応式は下式のように表される。



この反応で得られた 六方晶  $\text{InN}$  の格子定数は, $a=0.3548 \text{ nm}$ ,  $c=0.5687 \text{ nm}$  であり我々の得た値に近い。しかし、我々の実験では立方晶  $\text{InN}$  は認められなかった。

表 5-6 生成した  $\text{InN}$  の格子定数比較

	a(nm)	c(nm)
F16	0.3524	0.5669
Tansleyら <sup>2)</sup>	0.3548	0.5760
久保田ら <sup>4)</sup>	0.3540	0.5705

#### 5-3-4 熱分析

##### (1) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2/4$ の反応

反応過程に関する情報を得るためにまず, $\text{In}_2\text{O}_3$  2 mmolと $\text{Li}_3\text{N}$  4 mmolの混合物試料を用い,そのTGおよびDTA曲線を求めた。

DTA曲線によれば,図 5-5 に示すように  $530^\circ\text{C}$ にブロードな発熱ピークと  $580^\circ\text{C}$ に鋭く小さな吸熱ピークが認められた。この結果はTokarzewskiらの結果とほぼ同じであるが,彼らの実験では発熱ピークが大きい<sup>6)</sup>。これは混合物試料が我々の実験の 50 mgに対し 201 mgと多いため発熱量が大きくなったためと考えられる。

TG 曲線によれば, $450^\circ\text{C}$ 付近から約 5%の重量減少が認められた。Tokarzewski

らの結果では,500°C 付近から約 7%の重量減少が報告されている。

これら反応のメカニズムを探るため,図 5-6 に示すTG-DTA測定後,白金セルを冷却し残留生成物のX線回折測定を行った.図 5-7 に示すX線回折(XRD)パターンからはInNに帰属される回折ピークは認められず,Li<sub>2</sub>O,金属In, 複合酸化物であるLiInO<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub>InO<sub>3</sub>に帰属されると思われる回折ピークがあらわれた。

また未反応のIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>も認められた.Tokarzewskiらの実験<sup>18)</sup>ではIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Li<sub>3</sub>Nをモル比 1/2 で反応させた場合,Li<sub>4</sub>InNO<sub>2</sub>,金属In,N<sub>2</sub>が生成したと報告されているが,本実験ではLi<sub>4</sub>InNO<sub>2</sub>の生成は確認されなかった.我々の実験ではこの複合窒素酸化物が生成しなかったのは,O<sub>2</sub>の少ない高純度N<sub>2</sub>気流中で実験を行ったことによるものではないかと考えている。

TG-DTAによる分析の結果から, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Li<sub>3</sub>Nを反応させた場合,500°C以下においてすでにInNは生成しているものと考えられる.TG曲線において 450°Cから重量減少が始まるのは,生成したInNが分解するためと推定される.生成したInNが完全に分解すると仮定すると,約 11%の重量減少が起るはずである.しかし,我々の実験では約 5%の重量減少しか観測されていないところから, 500°C以下においてはInNが存在する可能性があると考えられる。

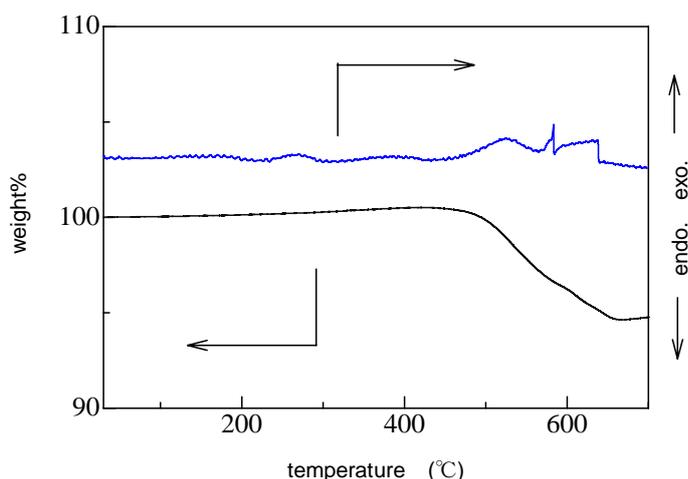


図 5-5 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Li<sub>3</sub>N=2/4 の TG,DTA 曲線

試料量 50mg 昇温速度 5°C/min

雰囲気 N<sub>2</sub> 100ml/min

試料容器 Pt セル φ 5.0mm,H5.0mm

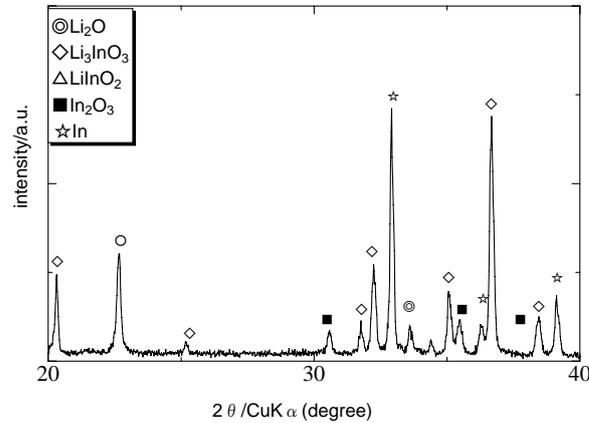


図 5-6 Pt セル内残留生成物の XRD パターン

(2)  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2/6$  の反応

$\text{In}_2\text{O}_3$  2 mmol,  $\text{Li}_3\text{N}$  6 mmolを混合しTGおよびDTA測定を行った結果を図 5-7 に示す.DTA曲線では約  $630^\circ\text{C}$ で吸熱ピークが確認された.TG曲線では約  $450^\circ\text{C}$  から重量減少が始まり, $600^\circ\text{C}$ で終了するまで約 7.7%重量減少が見られた.生成した $\text{InN}$ が分解すると考えられる.

図 5-5 の  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2/4$  の場合と異なり  $630^\circ\text{C}$ 付近で重量減少を伴う吸熱ピークがみられた.

図 5-8 の XRDパターンより, $\text{In}_2\text{O}_3$ が未反応のまま存在していることが確認された.図 5-6 の場合と同様の物質が生成していることが確認できるが, $\text{In}$ の回折ピークが強くみられた。

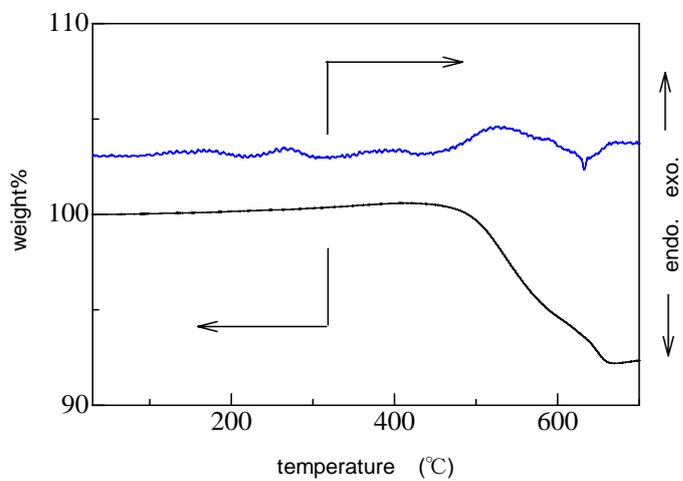


図 5-7  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2/6$  の TG,DTA 曲線

試料量 50mg 昇温速度 5°C/min

雰囲気  $\text{N}_2$  100ml/min

試料容器 Ptセル  $\phi 5.0\text{mm}, H 5.0\text{mm}$

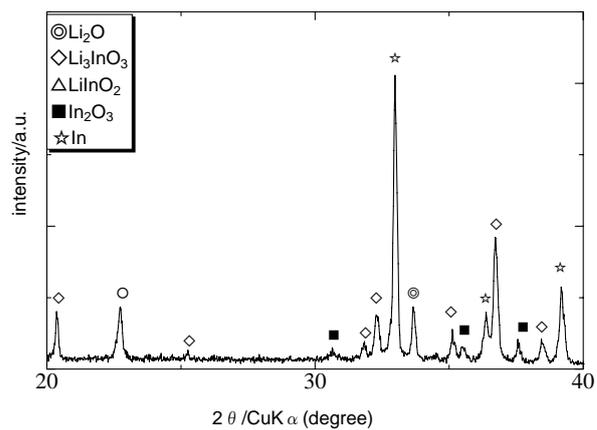


図 5-8 Ptセル内残留性生物の XRD パターン

### (3) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2/8$ の反応

$\text{In}_2\text{O}_3$  2 mmol,  $\text{Li}_3\text{N}$  8 mmolを混合しTGおよびDTA測定を行った。得られた結果を図 5-9 に示す。DTA曲線では約 630°Cで吸熱ピークがみられた。次にTG曲線では約 450°Cから重量減少が始まり,600°Cで終了するまでに約 8%重量減少が見られた。生成した $\text{InN}$ が分解するためと考えられる。

図 5-7 に示す $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2/6$ の場合と同様に,重量減少を伴う吸熱ピークが図 3-11 においても見られた。この場合吸熱ピークは 630°C付近にみられ,図 5-5 の場合よりもやや高温側にシフトしている。しかし,図 5-10 に示したXRDパターンから, $\text{In}$ の回折ピークは確認されなかった。この原因は現在のところ不明である。

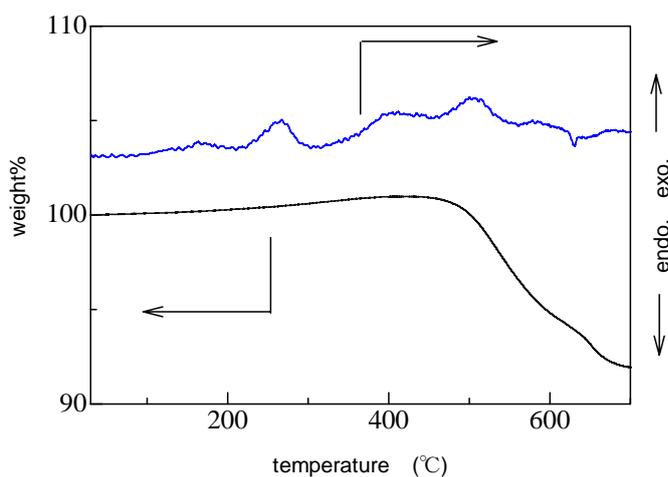


図 5-9  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2/8$  のTG,DTA曲線

試料量 50mg 昇温速度 5°C/min  
雰囲気  $\text{N}_2$  100ml/min  
Ptセル  $\phi 5.0\text{mm}, \text{H}5.0\text{mm}$

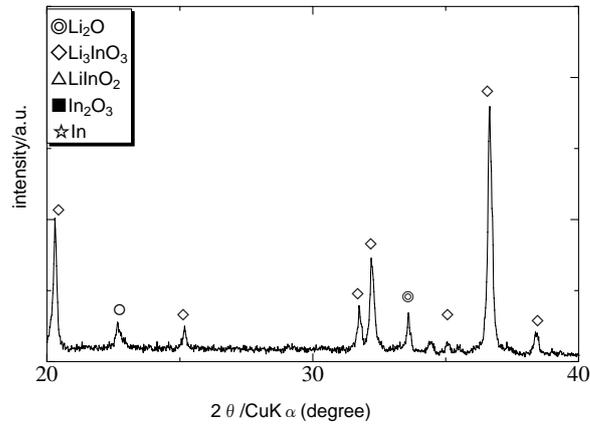


図 5-10 Pt セル内残留性生物の XRD パターン

### 5-3-5 TEM による構造解析

次に, InN の生成を確かめるために上記実験で得られた試料の TEM による観察を行った. 図 5-11(a) に高分解 TEM 像, 図 5-11(b) に制限視野回折像を示す. 高分解 TEM 像からは数十 nm の微粒子の集合体が観察された. 制限視野回折像に現れている内側のリングから求めた面間隔  $d$  は 0.177 nm であり, 外側のリングから求めた  $d$  は 0.295 nm であり, それぞれ六方晶(110)面, 六方晶(100)面からの回折に相当するものであり, 六方晶 InN の生成を示している.

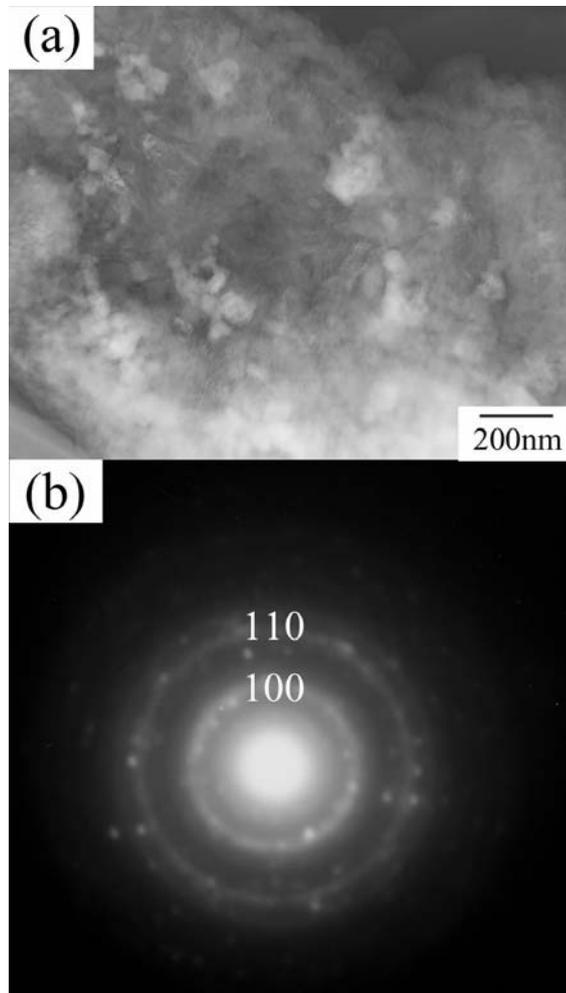


図 5-11 生成物の TEM 写真と SAD 像

#### 5-4 まとめ

##### (1) InN の生成

$\text{In}_2\text{O}_3$  2 mmol と  $\text{Li}_3\text{N}$  を 5 mmol をグラファイトのつぼ中で減圧下、 $450^\circ\text{C}$ 、5 時間反応させたところ多結晶 InN の生成が確認できた。その格子定数は  $a=0.3524$  nm,  $c=0.5669$  nm であり、Tansley, 久保田らのスパッタリング法によりヘテロエピ

タキシャル結晶成長で作製されたInNの格子定数より小さい。

行ったすべての実験で金属Inが生成した。熱力学的にはInNの生成より金属Inが生成する反応がやや優勢であるが、生成したInNは金属InとN<sub>2</sub>に解離するためと考えられる。

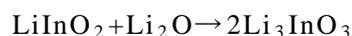
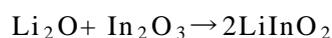
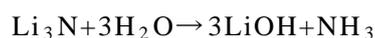
TokarzewskiらはIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とLi<sub>3</sub>Nをモル比 1:2 で反応させその反応機構の解明を示差熱分析(DTA),熱重量分析(TG)を用いて行っている<sup>18)</sup>。その結果によれば,320°Cでは In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とLi<sub>3</sub>N重量減少をともなわない弱い吸熱ピーク,400°Cに弱い発熱ピークが認められたが,生成物のX線回折結果からはIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とLi<sub>3</sub>Nが検出され反応が進んでいないと報告している。400°Cでは反応が進まないのは図 5-1 に示す我々の結果と同じである。

480°Cでは小さな重量減少をともなう発熱ピーク,580°Cでは 6.8%の重量減少をともなう強い発熱ピークが認められ,生成物はLi<sub>3</sub>InNO<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub>InO<sub>3</sub>,In,Li<sub>2</sub>OがえられInNはえられないと報告している。図 5-6 に示すわれわれの結果でも 460°Cから重量減少がはじまり,580°Cに小さな発熱ピークと 3.5%の重量減少が認められ,生成物としてInLi<sub>3</sub>InO<sub>3</sub>,In,Li<sub>2</sub>Oがえられたが, Li<sub>3</sub>InNO<sub>2</sub>はえられていない。

## (2)複合酸化物の生成

図 3-2 に示す反応装置(2)によりIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とLi<sub>3</sub>Nを反応させた場合,複合酸化物としてLi<sub>3</sub>InO<sub>3</sub>のみしかえられないが,熱分析後の生成物にはLi<sub>3</sub>InO<sub>3</sub>とLiInO<sub>2</sub>がえられた。この違いを議論する。複合酸化物の生成原因はLi<sub>3</sub>NとH<sub>2</sub>Oの反応によって生成するLi<sub>2</sub>OがIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応するためと考えられる。

Li<sub>3</sub>NとH<sub>2</sub>Oが反応する場合は,まずLiOHが生成し,600°C以上でLi<sub>2</sub>Oとなり,In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応することによりLiInO<sub>2</sub>が生成するものと考えられる。さらにLi<sub>2</sub>Oと反応することによりLi<sub>3</sub>InO<sub>3</sub>まで反応が進むものと考えられる。



反応装置(2)では,反応温度を一定に保つためLi<sub>2</sub>OとIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の反応が十分おこ

るため $\text{Li}_3\text{InO}_3$ のみがえられたものと考えられる。

一方,熱分析では室温から  $700^\circ\text{C}$ まで昇温してゆくため $\text{Li}_2\text{O}$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ の反応が不十分であり, $\text{LiInO}_2$ と $\text{Li}_2\text{O}$ が反応し $\text{Li}_3\text{InO}_3$ がえられるものと考えられる。複合酸化物の生成を抑えるためには出発物質の脱水と複合酸化物と過剰の $\text{Li}_3\text{N}$ と反応による還元が有効と考える。

### (3) るつぼ

グラファイトるつぼ中で反応させてえられた生成物には, $\text{InN}(002)$ ,  $\text{InN}(100)$ ,  $\text{InN}(110)$ ,  $\text{InN}(103)$ の回折ピークが認められた。グラファイトるつぼ中での反応はマイルドで $\text{InN}$ の分解が起こりにくいものと考えられる。 $\text{Li}_3\text{N}$ がグラファイトにインターカレートされることが考えられるが,詳しいメカニズムについては現在のところ不明である。

参考文献

- 1) Tansley, T. I. and Foley, C. P., *J.Appl.Phys.*59, 3241(1986).
- 2) Hovel, H. J. and Cuomo, J. J., *Appl.Phys.Lett.*20, 71(1972).
- 3) Kubota, K., Kobayashi, Y. and Fujimoto, K., *J.Appl.Phys.*66, 2984(1989).
- 4) Inushima, T., Mamutin, V. V., Vekshin, V. A. V.Ivnov, S. Sakon, T. and Motokawa, S., *J. Cryst. Growth*, 227, 481(2001).
- 5) A. Wakahara and A. Yoshida, *Appl.Phys.Lett.*54, 709(1989).
- 6) Wakahara, A., Tsuchiya, T., and Yoshida, A., *J.Cryst.Growth.*99, 385(1990).
- 7) Guo, Q.X. Yamamura, T., Yoshida, A and Itoh, N., *J.Appl.Phys.*75,4927(1994).
- 8) Yamaguchi, S., Kariya, M., S.Nitta, T.Takeuchi, C.Wetzel, H.Amano and Akasaki, I. *J.Appl.phys.*85,7682,(1999).
- 9) H. Lu, W. J. Schaff, J. Hwang, H. Wu, W. Yeo, A. Pharkya and E. Eastman, *Appl. Phys. Lett.* 77, 2548, (2000).
- 10) Y.Saito, N. Teraguchi, A. Suzuki, T. Araki and Y. Nanishi, *Jpn.J.Appl.Phys.* 40, L91 (2001).
- 11) M.Higashiwaki and T.Matsui, *Jpn.J.Appl.Phys.*41, L 540(2002).
- 12) Y.Nanishi, Y.Saito and T.yamaguchi, *Jpn.J.Appl.Phys.*42,2549(2003).
- 13) Kung, P., Saxler, A., Zhang, X., Walker, D., Lavado, R. and Razeghi, M., *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2116-8 (1996).
- 14) Lu, H., Schaff, W. J., Hwang, J., Wu, H., Koley, G. and Eastman, E., *Appl. Phys. Lett.* 79, 1489, (2001).
- 15) Tsuchiya, T., Ohnishi, M., Wakahara, A. and Yoshida, A., *J. Cryst. Growth*, 220, 191(2000).
- 16) A. Tokarzewski and S. Podsiadlo, *J.Thermal Anal.*52,481 (1998).
- 17) Kubaschewski, O., Alcock, C. B. and Spencer, P. J. "Materials Thermochemistry 6<sup>th</sup> edition", Pergamon Press. Ltd., Oxford (1993) pp.257-323.
- 18) 中原勝儼著: "無機化合物・錯体辞典" (講談社サイエンティフィック, 1997).

## 第 6 章 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の合成とその結晶評価

### 6-1 緒言

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶は,その組成を制御することによりバンドギャップを広く変化させることができるため,可視から紫外領域までの発光デバイス用半導体材料として注目されてきた.

最も早く  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の作製を試みたのは長村らである<sup>1)</sup>.彼らは減圧下において, GaとInモル比を変化させた混合物を電子ビームにより溶解し,dc放電により発生したプラズマにより化学的に活性化した $\text{N}_2$ と反応させた.生成した窒化物の一部をサファイア基板あるいは熔融石英上に昇華させるヘテロエピタキシャル成長により  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ を作製し, 混晶組成と光学特性,熱アニールの関係について報告した.

その後,有機金属気相成長(MOVPE)法が確立されるとIn/Gaのモル比の制御が容易となったことから,高品質な  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の作製が可能となり高輝度青色発光ダイオード( $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ )や高輝度緑色発光ダイオード( $\text{In}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$ )が次々と実用化されてきた<sup>2)</sup>.しかし,波長 520nm以上( $X=0.45$ 以上)の波長を有する赤やオレンジ色のLEDは市販されていないようである.

その第1の理由は結晶中における窒素の欠陥である.MOVPE法では窒素源として通常 $\text{NH}_3$ が使用されるが,その分解には約 1000°C前後の高温が必要である.In含有量の多い  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  を作製するにあたっては,分解温度が約 600°Cといわれる<sup>3)</sup> $\text{InN}$ の分解を抑えるため結晶成長温度を下げる必要がある.そうした場合には $\text{NH}_3$ の分解効率が低下するため高品質な  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 結晶の作製が難しいとされている.

第2の理由は,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ とサファイア基板の格子不整合に起因する欠陥により高品質な結晶の作製が難しいからである.サファイア基板を用いた場合,その上に成長するエピタキシャル膜の格子不整合の誤差は, $\text{GaN}$ とサファイアにおいて約 16%<sup>4)</sup>とかなり大きく,  $\text{InN}$ とサファイアにおいては約 25%<sup>5)</sup>とさらに大きくなる.したがって,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ をサファイア基板上に成長させる場合, $x = 0.45$ 以上にモル比を高くすると,格子不整合に起因する結晶品質の悪化が避けられ

ない。

そのため,サファイアに代わる成長用基板として種々の材料が研究されてきたが<sup>6)</sup>,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ バルク単結晶上へのエピタキシャル成長が望ましいことは言うまでもない.しかし,我々の知る限り,そのような試みはなされていない.

我々は,反応性の高い窒素源として $\text{Li}_3\text{N}$ に着目し,これを $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と  $500\sim 800^\circ\text{C}$ で反応させることにより,下記の反応式のようにバルク GaNを合成する方法の提案を行った<sup>7)</sup>.



その方法は他の窒化物の合成にも適用できると考え, $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ の反応によるInNの合成に着目した. $\text{Li}_3\text{N}$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ の反応に関しては,InNの合成を目的とするものではないもののTokarzewskiらが試みており,その反応機構を熱重量分析(TG),示差熱分析(DTA)により解析している<sup>8)</sup>.その反応式は下記のように書かれている.



その結果によれば, $400^\circ\text{C}$ では $\text{Li}_3\text{N}$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ は反応せず, $460^\circ\text{C}$ では複合窒素酸化物の $\text{Li}_4\text{InNO}_2$ とIn及び $\text{N}_2$ が生成しInNは得られないとされている.これは生成したInNの分解温度が極めて低いため,InN がInと $\text{N}_2$ とに分解するためと考えられる.

本研究では,InNの合成を目的として, $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ との反応を調べ,さらに $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ 混合物と $\text{Li}_3\text{N}$ を反応させることにより $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の合成を試みた.

最終的には大面積で高品質なバルク $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 単結晶作製の可能性を探ることを目的とするが,それに先立って本論文では,まず $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{Ga}_2\text{O}_3$ との混合物を $\text{Li}_3\text{N}$ と反応させた場合に起る反応について,原料の混合比,反応圧力,反応温度等の反応条件と得られる生成物の関係について調べた結果を報告する.

## 6-2 実験方法

### 6-2-1 使用した試薬

実験に使用した試薬を表 6-1 に示す.

表 6-1 使用した試薬

試薬	構造式	分子量	製造元	純度
酸化ガリウム	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	187.44	キシダ化学	99.99%
酸化インジウム	$\text{In}_2\text{O}_3$	278.63	三津和化学	99.9%
窒化リチウム	$\text{Li}_3\text{N}$	34.83	アルドリッチ	不明

### 6-2-2 使用した測定装置

実験に使用した装置を表 6-2 に示す.

表 6-2 使用した測定装置

装置名	製造メーカー・型番
X 線回折(XRD)	理学電機 RAD-2R
走査型電子顕微鏡(SEM)	日立製作所 S-4300
エネルギー分散型 X 線アナライザー (EDX)	堀場製作所 EMAX 6853-H
透過型電子顕微鏡(TEM)	日立製作所 H-800

### 6-2-3 実験操作

窒素ガスで置換したグローブボックス中で表 6-3 に示す配合組成にしたがって  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  と  $\text{In}_2\text{O}_3$  を予めよく混合した後,  $\text{Li}_3\text{N}$  とさらに混合し, 内径 20 mm, 深さ 20 mm の白金るつぽに仕込んだ. この白金るつぽを内径 55 mm のステンレス製圧力容器に収納し, 圧力容器を電気炉にセットした. 次に真空ライン, 窒素ラインをステンレス製圧力容器に接続した. 真空度 26.6 Pa で 1 時間減圧したのち 500~800°C で 70 時間加熱し反応させた. 加圧反応の場合, 同様に 0.4 MPa の窒素 (日本

酸素製,純度 99.9995 %) で加圧しながら反応させた.加熱終了後,圧力容器を室温まで冷却し,るつぼから生成物を取り出した.

反応機構の解析のために示差熱分析,熱重量分析を行ったが,それには DTA-50(島津製作所製),TGA-50(島津製作所製)をそれぞれ用い,高純度窒素ガス雰囲気中(100ml/min)において測定した.昇温速度 5°C/min,測定セルは白金製セル(φ5.2mm,H5.0mm)を使用した.

生成物はCuKα線(λ = 0.154183 nm)を用いた X 線粉末回折装置 (理学電機製,RAD-2R) により測定した.表面試料の形態は走査型電子顕微鏡(日立製作所,S-4300),結晶構造は透過電子顕微鏡(TEM,日立製作所H-8100)を用い加速電圧 200 kVでそれぞれ観察した.

表 6-3 配合組成及び反応条件

In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mmol)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mmol)	Li <sub>3</sub> N (mmol)	反応温度 (°C)	反応時間 (hrs)	反応圧力 (Mpa)	るつぼ
0	2.0	6	430 & 650	3 & 70	0.0266	Pt
0.25	2.0	6	430 & 650	3 & 70	0.0266	Pt
0.5	1.75	6	430 & 650	3 & 70	0.0266	Pt
0.75	1.5	6	430 & 650	3 & 70	0.0266	Pt

## 6-3 結果と考察

### 6-3-1 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の合成

第4章では $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ から $\text{GaN}$ が形成されることを明らかにし,第5章では同様な系を用いて $\text{InN}$ の形成も認められたことから,それらの混晶 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の合成も同様に期待できる.

まず, $\text{In}_2\text{O}_3$ , $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , $\text{Li}_3\text{N}$ を表 6-1 に示す組成比で反応させた.その結果得られた生成物のXRDパターンを図 6-1 に示す.

図 6-1(a)は $\text{Ga}_2\text{O}_3$  2 mmol及び  $\text{Li}_3\text{N}$  6 mmolを  $500^\circ\text{C}$ ,3 時間予備加熱したあと, $650^\circ\text{C}$ ,70 時間反応させて得られた生成物のXRDパターンである.前報で述べたように複合酸化物に帰属される回折ピークは認められず, $\text{GaN}$ と副生物の $\text{Li}_2\text{O}$ のみが得られた.図 6-1(b)は $\text{In}_2\text{O}_3$  0.25 mmolを加えた場合のXRDパターンであるが,(a)の場合に加えて金属 $\text{In}$ による回折ピークがみられる.(c),(d)のように $\text{In}_2\text{O}_3$ を増やすと,金属 $\text{In}$ の回折ピークは消失して $\text{Li}_3\text{InO}_3$ , $\text{LiGaO}_2$ , $\text{Li}_5\text{GaO}_4$ 等の複合酸化物が生成した.

これら複合酸化物の生成には反応系に微量含まれると考えられる $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{O}_2$ が $\text{Li}_3\text{N}$ と反応することによって生成すると思われる $\text{Li}_2\text{O}$ の関与が推測される.

そこで, $\text{Ga}_2\text{O}_3$  と $\text{In}_2\text{O}_3$  の混合物と $\text{Li}_2\text{O}$ を  $500^\circ\text{C}$ ,3 時間反応させ得られた生成物のXRDパターンを図 6-2 に示す. $\text{Ga}_2\text{O}_3$  と $\text{In}_2\text{O}_3$  は $\text{Li}_2\text{O}$ と反応し $\text{LiGaO}_2$ , $\text{Li}_5\text{GaO}_4$ , $\text{LiInO}_2$ , $\text{Li}_3\text{InO}_3$ などの複合酸化物が生成した.このように,これら複合酸化物は $\text{Li}_3\text{N}$ と $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{O}_2$ が反応して生成する $\text{Li}_2\text{O}$ と $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , $\text{In}_2\text{O}_3$ との反応により生成することが明らかになった.

$\text{GaN}$ と $\text{InN}$ の混晶の組成に関して注目すべきは,図 6-1(b),(c),(d)に見られる $36.8^\circ$ , $36.6^\circ$ , $36.6^\circ$ 付近の回折ピークである.それらを詳しく見ると図 6-1(a)の $\text{GaN}$ の場合に比べて低角側にシフトしているように見える.そこで,図 6-1 に示すXRDパターンから $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ と見られる (101)面の面間隔を求め,Vegard則に従うと仮定した場合の $x$ の値を計算した結果を表 6-4 に示す.加えた $\text{In}_2\text{O}_3$ のモル比とは大きく異なるものの, $\text{Ga}_2\text{O}_3$ のmol比に対して $\text{In}_2\text{O}_3$ の値が大きくなるにつれて $x$ の値も大きくなっており, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ が生成したものと考えられる.

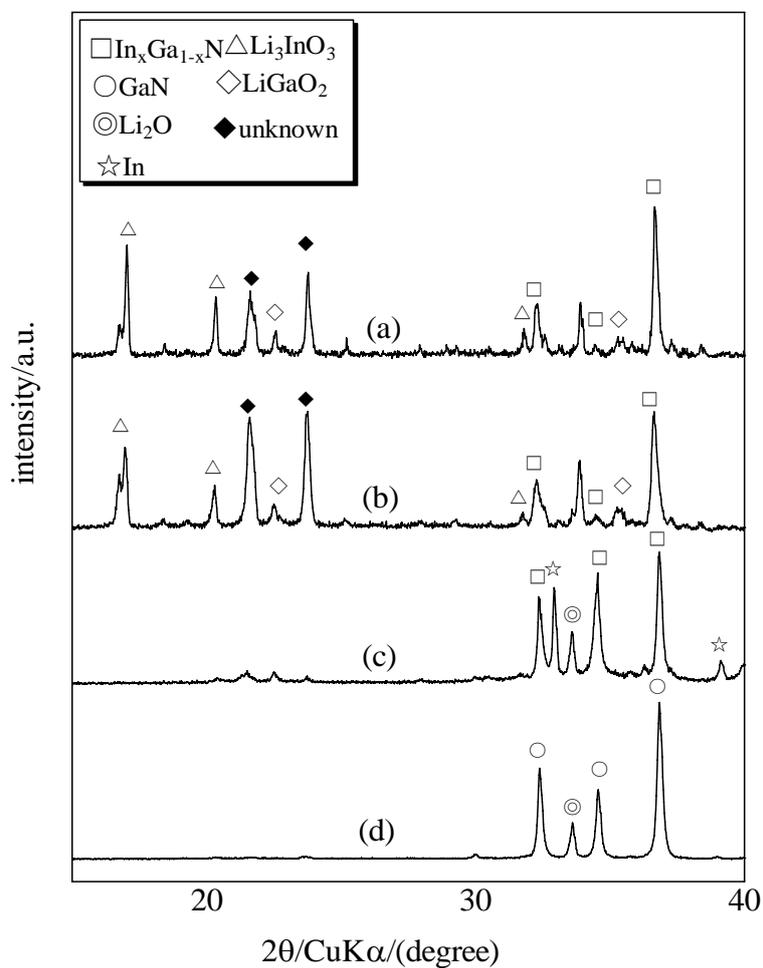


図 6-1 XRD パターンに及ぼす原料組成比（モル比）の影響

モル比 (a)  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N} = 0.75/1.5/6$

(b)  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N} = 0.50/1.75/6$

(c)  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N} = 0.25/2/6$

(d)  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N} = 0/2/6$

反応条件  $500^\circ\text{C}, 3\text{hrs} + 650^\circ\text{C}, 70\text{hrs}$

反応圧力 26.6 Pa Pt るつぼ

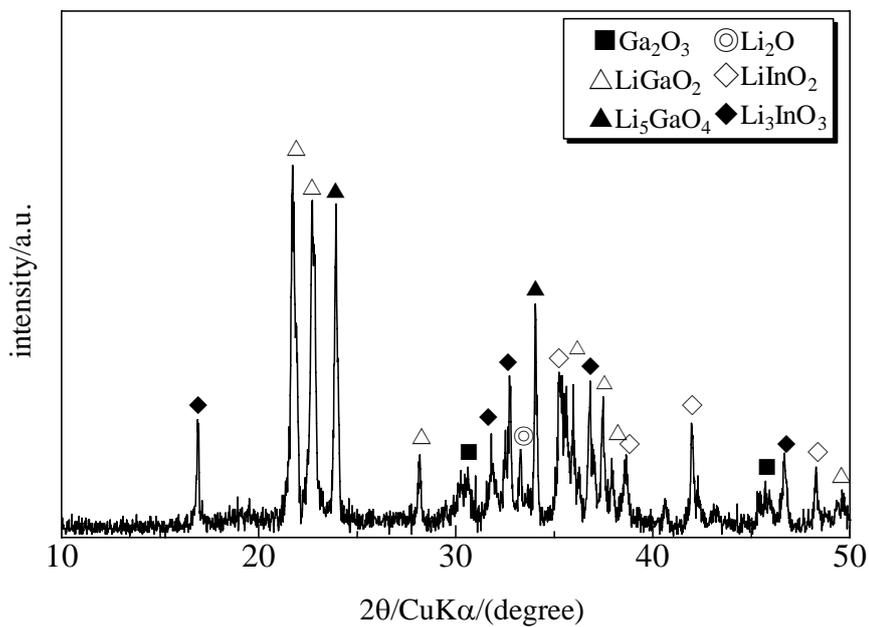


図 6-2 複合酸化物の生成を示す XRD パターン

表 6-4 XRD データから計算した x の値

In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mmol)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mmol)	x values (101)
0	2.0	0
0.25	2.0	0
0.50	1.75	0.02362
0.75	1.5	0.0331
2.0	0	1

### 6-3-2 TEM による構造解析

$\text{In}_2\text{O}_3$  0.25 mmol と  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  2 mmol の混合物と  $\text{Li}_3\text{N}$  6 mmol を反応させて得た試料の高分解TEM像と制限視野回折像を図 6-3 に示す. 制限視野回折像より六方晶であることがわかった. また, 回折スポットの中心からの距離  $r$  は  $\text{GaN}$  に比べ縮小しており六方晶  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  の回折スポットと考えられる. 入射スポットからの (100) 面の回折スポットまでの距離は,  $\text{GaN}$  は約  $r=9.62(\text{nm})$ ,  $\text{InN}$  は約  $r=8.76(\text{nm})$  であり, 図 7(b) のそれは約  $r=9.45(\text{nm})$  である. それらから面間隔  $d$  を求めると,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  の  $x$  は 0.2 と計算される. XRD パターンから求めた  $x$  の値が 0 であることから, 得られた  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  の  $\text{In}$  組成は不均一であると考えられる.

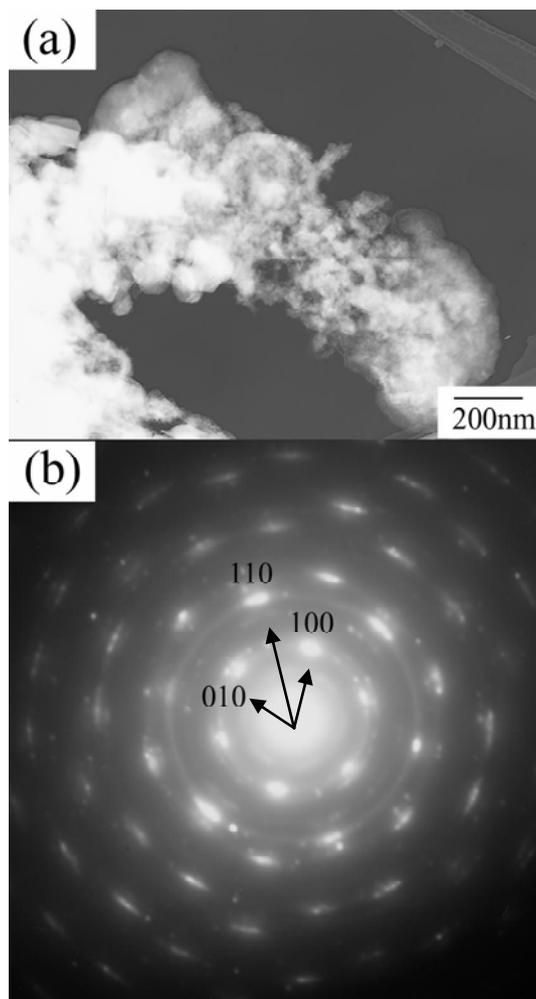


図 6-3 生成物の TEM 写真と SAD 像

## 6-4 まとめ

第 4 章においては  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  と  $\text{Li}_3\text{N}$  との反応により  $\text{GaN}$  微結晶が得られることを明らかにしたが,同様な手法により  $\text{In}_2\text{O}_3$  と  $\text{Li}_3\text{N}$  との反応により  $\text{InN}$  の形成が確認された.

これらの結果に基づいて,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  との混合物と  $\text{Li}_3\text{N}$  との反応により  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  の合成を試みたところ, X線回折及び電子線回折のデータよりその生成が確認された. 格子定数の値が Vegard 則に従うとして X線回折における回折ピークのシフトから見積もられた  $x$  の値は 0.03 であった. 電子線回折データから同様に見積もられた  $x$  の値 0.2 のものも見られたことから,  $x$  の値の異なる  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  の生成が推測される.

参考文献

- 1) Osamura, K., Naka, S. and Murakami, Y., *J. Appl. Phys.*, **46**, 3432-37 (1975).
- 2) Nakamura, S., Senoh, M., Iwasa, N., Nagahama, S., Yamada, T. and Mukai, T., *Jpn. J. Appl. phys.* **34**, L1332-35 (1995).
- 3) Guo, Q., Kato, O. and Yoshida, A. *J. Appl. Phys.*, **73**, 7969-71 (1993).
- 4) Kung, P., Saxler, A., Zhang, X., Walker, D., Lavado, R. and Razeghi, M., *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2116-8 (1996).
- 5) Lu, H., Schaff, W. J., Hwang, J., Wu, H. and Koley, G., *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1489-91 (2001).
- 6) Nakamura, S., Senoh, M., Nagahama, S., Iwasa, N., Yamada, T., Matsushita, T., Kiyoku, H. and Sugimoto, Y., *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2105-07 (1996).
- 7) Mabuchi, A., Iwase, Y., Yasuda, E., Sugiura, T. and Minoura, H., *J. Ceram. Soc. Japan*, **113**, 291-296 (2005).
- 8) Tokarzewski, A. and Podsiadlo, S., *J. Thermal Anal.*, **52**, 481-88 (1998).

## 第7章 AlNの合成とその結晶評価

### 7-1 緒言

窒化アルミニウム(AlN)はウルツ型構造を持つⅢ-V族化合物半導体であり、優れた熱伝導性、高い電気絶縁性を有することから半導体素子基板に使われており、ピエゾ効果を有する<sup>1),2)</sup>。

一般にAlNは反応性イオンビーム蒸着<sup>3)</sup>、反応性蒸着<sup>4)</sup>、イオンインプラネーション<sup>5)</sup>、イオンプレーティング<sup>6)</sup>、反応性MBE<sup>7)</sup>、CVD法<sup>8,9,10)</sup>、昇華法<sup>11~15)</sup>、スパッタリング法<sup>16~22)</sup>等で作製されている。基板としては、サファイア、Si、ホウケイ酸ガラス等が使用されておりGaN、InNと同じである。

第4章で述べたように、GaNは主として有機金属気相成長(MOVPE)法によりサファイア基板上にヘテロエピタキシャル成長により作製されているが、サファイア基板上のGaN薄膜はサファイアとGaN間の大きな格子ミスマッチや熱膨張係数差に起因する多くの欠陥や転位を含んでいる。このミスマッチを緩和するためAlNやGaNを低温バッファ層として基板上に設ける技術が開発されたことにより、GaNの結晶性は大幅に改善された<sup>23,24)</sup>。

しかし、GaN薄膜の転位密度は $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ <sup>25)</sup>となお高いため、さらなる特性向上のためには、これらの欠陥密度の低減化が必要である。そこで、サファイアに代わるヘテロエピタキシャル成長用基板が研究された。

バルクAlN単結晶はGaNに対して2.4%の格子不整合と小さな熱膨張係数差を有しているため、GaNヘテロエピタキシャル成長用の基板として適している。また、転位やクラックを避けるためには重要なファクターである格子整合するためAlNはAl濃度の高いAlGaN混晶を成長させる良好な基板でもある。

第4章で述べたように、反応性の高い窒素源としてLi<sub>3</sub>Nに着目し、これをGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と500~800°Cで反応させることによりGaNを合成した。同様にLi<sub>3</sub>NとIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を減圧下で反応させることにより多結晶InNを合成できることを明らかにした。

そこで、本章ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とLi<sub>3</sub>Nと反応させた場合、AlNの合成可能性を探るためそれらの反応条件と得られる生成物の関係を調べたので報告する。

## 7-2 実験方法

### 7-2-1 使用した試薬

実験に使用した試薬を表 7-1 に示す.

表 7-1 使用した試薬

試薬	構造式	分子量	製造元	純度(%)
$\alpha$ -酸化アルミニウム	$\text{Al}_2\text{O}_3$	101.96	昭和電工, UA-5053	99.995
窒化リチウム	$\text{Li}_3\text{N}$	34.83	アルドリッチ	不明

昭和電工製 $\alpha$ -酸化アルミニウムは $\text{Al}_2\text{O}_3$  99.995%以上と極めて高純度であり, かつ粒径がサブミクロンの均一な超微粉である.

### 7-2-2 使用した装置

実験に使用した測定装置を表 7-2 に示す.

表 7-2 使用した測定装置

示差熱分析(DTA)	島津製作所 DTA-50
熱重量分析(TG)	島津製作所 TGA-50
X線回折(XRD)	理学電機 RAD-2R

### 7-2-3 実験操作

図4-1に示す反応装置(3)を使用し,表7-3に示す配合組成にしたがって, $\text{N}_2$ を封入したグローブボックス中でグラファイトまたは白金つぼに窒素を封入したグローブボックス中でそれぞれ秤量しよく混合した.つぎに図4-1に示す圧力容器にるつぼを静置した.

つぎに圧力容器を電気炉中にセットし,窒素ガス配管に接続した.上部バルブ配管に真空ホースを接続し,真空ポンプにより26.6Paに達するまで減圧した.圧力容器に $\text{N}_2$ ガス(日本酸素,純度99.9995%)を導入し0.4Mpaの圧力で加圧した.その後,右側バルブを閉じ加熱し反応をおこなった.

電気炉とるつぼの温度はそれぞれ熱電対により検出し,A/D変換機によりコンピュータに記録した.反応終了後,電気炉の電源を切り室温まで放冷した後,加圧

反応容器からるつぼを取り出し生成物をえた。

表 7-3 配合組成

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mmol)	Li <sub>3</sub> N (mmol)	反応温度(°C)	反応時間 (hr)	反応圧力(Mpa)	るつぼ
2	6	500	3	0.4	Pt
2	6	630	3	0.4	Pt
2	6	660	19	0.4	Pt

#### 7-2-4 生成物の評価

(1) 示差熱(DTA),熱重量(TG)分析

2-2-4(2)に準じる。

(2) 粉末 X 線回折測定

2-2-4(1)に準じる。

## 7-3 結果と考察

### 7-3-1 熱分析

$\text{Al}_2\text{O}_3$  2mmolと $\text{Li}_3\text{N}$  6mmolの混合試料のTG-DTA曲線を図 7-1 に示す.DTA曲線からは約  $610^\circ\text{C}$ に発熱ピークが認められた.これは $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ が  $600^\circ\text{C}$ 付近で反応していることを示している.TG曲線からは約  $550^\circ\text{C}$ までに 1.5%重量が増加し,その後  $600^\circ\text{C}$ までに 1.6%重量減少した.さらに  $650^\circ\text{C}$ から  $700^\circ\text{C}$ までに約 0.9%重量減少が見られた.これは  $550^\circ\text{C}$ までは試料に $\text{O}_2$ や $\text{H}_2\text{O}$ が吸着し重量が増加するが, $550^\circ\text{C}$ を超えると $\text{N}_2$ が揮発するため減少するものと考えられる.

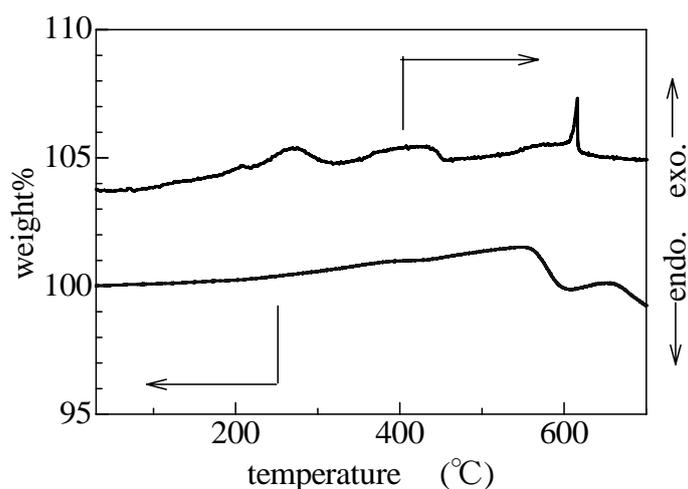


図 7-1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2mmolと $\text{Li}_3\text{N}$  6mmolの混合試料の  
TG-DTA曲線

試料採取量	50g
昇温速度	$5^\circ\text{C}/\text{min}$
雰囲気	$\text{N}_2$ 100l/min
Ptセル	$\phi 5.0\text{ mm}, \text{H}5.0\text{ mm}$

DTA測定後のPtセル内に残留した生成物のX線回折パターンを図 7-2 に示す。610°Cにおいて発熱ピークが見られるが、XRDパターンより生成物は複合酸化物の $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ 、 $\text{AlLiO}_2$ であった。

図 7-1 において 610°C付近で重量減少を伴う発熱ピークがみられたが、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ を用いた場合と異なり図 7-2 より窒化物の生成は確認できなかった。DTA測定後の試料は $\text{AlLiO}_2$ 等の酸化物の回折ピークが確認された。これは $\text{Li}_3\text{N}$ の分解により $\text{Al}_2\text{O}_3$ とLiが反応して $\text{LiAlO}_2$ 等の酸化物が生成すると考えられる。

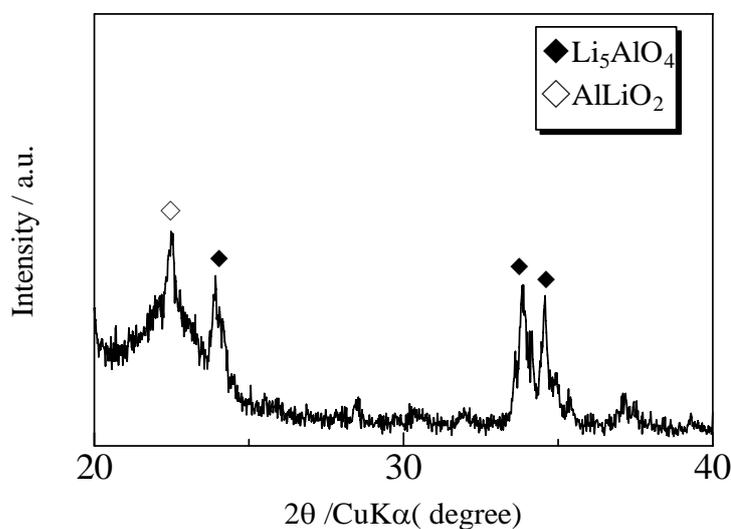


図 7-2 Pt セル内残留生成物の XRD パターン

### 7-3-2 反応温度の影響

$\text{Al}_2\text{O}_3$  2mmolと $\text{Li}_3\text{N}$  6 mmolを混合し 0.4 MPa加圧下、それぞれ 500°C、600°Cで反応させて得られた生成物のX線回折パターンを図 7-3 に示す。未反応の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ と副生物の $\text{Li}_2\text{O}$ 、窒化物の $\text{Li}_3\text{AlN}_2$ からの回折ピークは認められたが、(1)式のように $\text{AlN}$ は得られなかった。



Lapinskiらは $\text{Al}_2\text{O}_3$  2mmolと $\text{Li}_3\text{N}$  6 mmolを混合し $\text{N}_2$ 雰囲気下加熱したところ、550~750°Cに発熱ピークが認められ、600°Cにおいて(1)式の交換反応が起こると推定している<sup>22)</sup>。また 700°Cでは $\text{AlN}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ と少量の $\text{LiAlO}_2$ が生成するという。

本実験ではPtセル内残留物から $\text{LiAlO}_2$ が見つかっているが, $\text{AlN}$ はえられていない.得られた $\text{Li}_3\text{AlN}_2$ はさらに何らかの分解反応により $\text{AlN}$ には変化すると考えられるが,現時点では不明である.

また,Lapinskiらは $\text{AlN}$ と $\text{Li}_2\text{O}$ が反応し $\text{Li}_2\text{AlNO}$ が生成すると報告している<sup>26)</sup>が,我々の実験では認められていない.出発物質の $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ が未反応で認められることから反応は $\text{Li}_3\text{N}$ と $\text{Ga}_2\text{O}_3$ に比べ遅いため反応時間の延長が必要と考える..

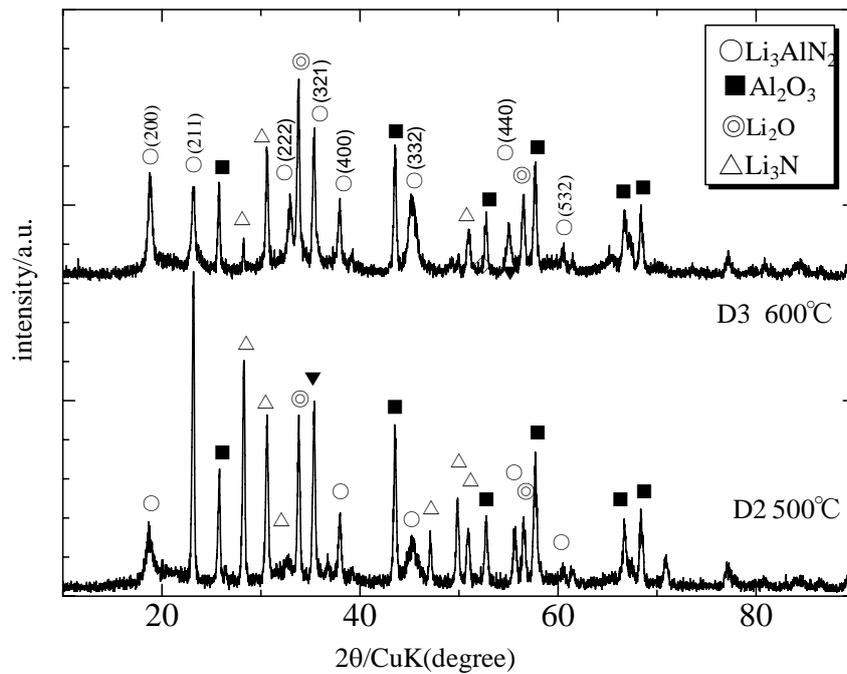


図 7-3 生成物に及ぼす反応温度の影響

モル比	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2/6$
反応温度	D2:500°C,3hrs D3:630°C,3hrs
反応圧力	0.4 MPa
Pt りつば	

### 7-3-3 反応時間の影響

$\text{Al}_2\text{O}_3$  2mmolと $\text{Li}_3\text{N}$  6 mmolを混合し 0.4 MPa加圧下,660°C,19hrs反応させて得られた生成物のX線回折パターンを図 7-4 に示す.未反応 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ は減少したが反応は完結していない.生成物は図 7-3 と同じく未反応の $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ と副生成物の $\text{Li}_2\text{O}$ ,窒化物の $\text{Li}_3\text{AlN}_2$ からの回折ピークが認められた.

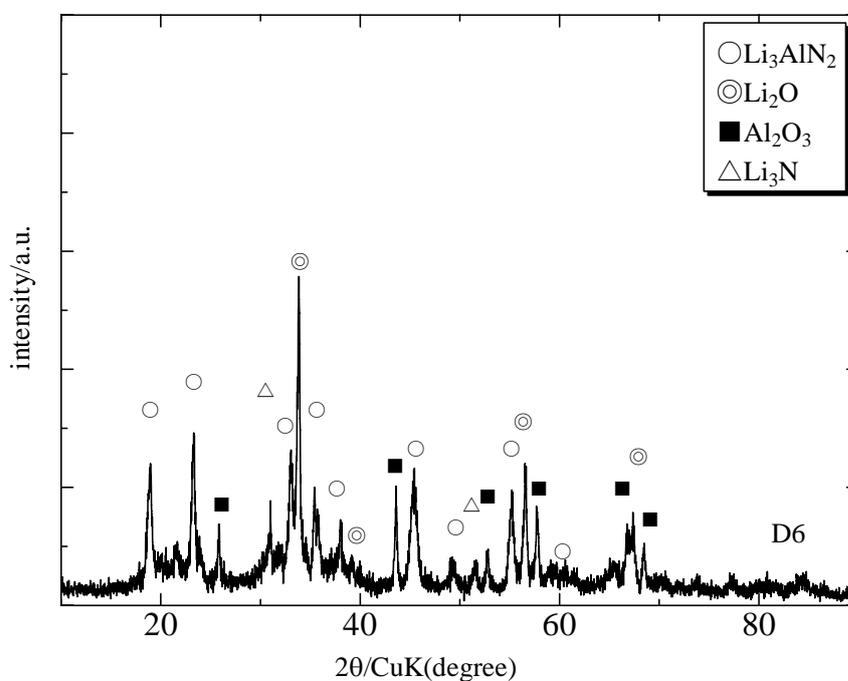


図 7-4 生成物に及ぼす 反応時間の影響

モル比  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}=2/6$

反応条件 660°C,19hrs

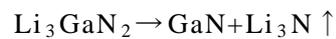
反応圧力 0.4 MPa

Pt るつぼ

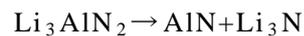
## 7-4 まとめ

### (1) $\text{Li}_3\text{AlN}_2$ の生成

$\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ を加熱反応させることにより窒化物の $\text{Li}_3\text{AlN}_2$ を合成できたが $\text{AlN}$ はえられなかった。 $\text{Li}$ を除くには $600^\circ\text{C}$ 以上で $\text{Li}_3\text{AlN}_2$ を分解することにより $\text{AlN}$ がえられるものと考えられる。我々の実験では得られていないが、Kamlerらは $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ を反応させえられた $\text{Li}_3\text{GaN}_2$ を $900^\circ\text{C}$ で分解することにより下式のように $\text{GaN}$ がえられるという<sup>27)</sup>。



このような反応が起るとすれば $\text{Li}_3\text{AlN}_2$ は分解し $\text{AlN}$ がえられるものと考えられる。そのためのさらなる反応条件の検討が必要である。



### (2) $\text{AlGaN}$ 混晶の合成可能性

$\text{Ga}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ とを混合したのち $\text{Li}_3\text{N}$ と加熱反応させることにより $\text{AlGaN}$ 混晶を合成するにあたって予想されることは、両者の反応速度の違いである。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ の反応は $\text{Ga}_2\text{O}_3$ のそれと比べ遅いため $\text{Al}_2\text{O}_3$ が未反応で残り $\text{Li}_3\text{AlN}_2$ が生成すると考えられる。したがって、反応温度は何段階にわたり変える必要があると推定できる。また、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{AlN}_2$ を混合し $\text{Li}_3\text{N}$ と加熱反応させることも考えられる。

## 参考文献

- 1) O'Clock, Jr. G.D. and Duffy, M.T. Appl.Phys.Lett.23, 55(1973).
- 2) Shiosaki, T., Yamamoto, T., Oda,T. and Kawabata, A., Appl.Phys.Lett.36,643 (1980).
- 3) Harper, J. M. E. Cuomo, J.J. and Hentzell, H. T.G., J. Appl. Phys. 43, 547 (1983).
- 4) Yoshida, S., Misawa, S. and Itoh, A., Appl.Phys.Lett.,26,461(1975).
- 5) N.Lieske and R.Hezel, J.Appl.Phys.52,5806(1981).
- 6) Mmurayama, Y., Kashiwagi, K. and Kikuchi, M. j.Vac.Sci.Technol.17, 796(1980).
- 7) Yoshida, S. , Misawa, S., Fujii, Y., Takada, S. , Hayakawa, H. , H. Gonda, H. and A. Itoh, j.Vac.Sci.Technol.16,990(1979).
- 8) Yim,W.M., Stofko, E.J. Zanzucchi, P.J. Pankove, J.I. Ettenberg, M. and Gilbert, L.,J.Appl.Phys.44,292(1973).
- 9) Komiyama, H. and Osawa, T. , Jpn.J.Appl.Phys.24,L795(1985).
- 10) Someno, Y., Sasaki, M. and Hirai, T. Thin Solid Films.202, 333(1991).
- 11) Slack, G.A. and McNELLY, T.F., J.Cryst.Growth, 34,263(1976).
- 12) G.A.Slack and T.F.McNELLY,J.Cryst.Growth,42,560(1977).
- 13) Dryburgh, P.M., J.Cryst.Growth,125,65(1992).
- 14) Tanaka, M., Nakahata, S. Sogabe, K., Nakano, H. and Tobioka, M. Jpn.J.Appl.Phys.36, L1062,(1997).
- 15) Segal, A.S., Karpov, S. Yu., Makarov, Yu. N., Mokhov, E.N., Roenkov, A.D., Ramm, M.G. and Vodakov, Yu. A. , J. Cryst. Growth, 211, 68 (2000).
- 16) Shuskus, A.J., Reader, T.M. and Paradis, E.L. Appl. Phys. Lett. 24, 155(1974).
- 17) Obuchi, F.S. and Russell, P.E.,J. Vac.Sci.Technol, A,5, 1630(1987).
- 18) Huffman,G.L., Fahline, D.E., Messier, R. and Pilione, L.J., J.Vac.Sci.Technol, A,7,2252 (1989).
- 19) Meng, W.J., Sell, J.A., Perry, T.A., Rehn, L.E. and Bald, P.M. , J.Appl.Phys.75, 3446 (1994).
- 20) Penza, M., Riccardis, M.F.De, Mirengi, L., Tagliente, M.A. and Verona, E. , Thin Solid Films, 259, 154 (1995).

- 21) Wu, L., Chen, P.C., Wu, S., Song, H.T. and Chure, M.C., Jpn. J. Appl. Phys., 39, L545-547(2000).
- 22) Aita, C.R., J.Appl.Phys.53,1807-1808(1982).
- 23) Amano, H., Sawaki, N., Akasaki, I. and Toyoda, Y., Appl. Phys. Lett., 48, 353-55 (1986).
- 24) Nakamura, S., Jpn. J. Appl. Phys., 30, L1705-07 (1991).
- 25) Lester, S. D., Ponce, F. A., Craford, M. G. and Steigerwald, D. A., Appl. Phys. Lett., 66, 1249-51 (1995).
- 26) Lapinski, Z. and Podsiadlo, S., J. Thermal Anal., 32, 49-53 (1987).
- 27) Kamler, G., Weisbrod, G. and Podsiadlo, S., J. Thermal Anal., 61, 873-77 (2000).

## 第 8 章 総括と今後の展望

### 8-1 総括

#### 8-1-1 GaN

$\text{Ga}_2\text{O}_3$ に含まれる水分を除去したのち $\text{Li}_3\text{N}$ と反応させることにより,MOVPE法に比べて低温で $1\mu\text{m}$ 程度の六方晶GaNが合成できた.しかし,ミリメートルあるいはセンチメートルサイズの大面積バルクGaN結晶はまだ得られていない. $\text{Ga}_2\text{O}_3$ に化学量論比より多い $\text{Li}_3\text{N}$ と反応させると結晶が拡大しているところから, $\text{Li}_3\text{N}$ とLiが共晶系が浴として働いている可能性があるためさらなる研究が必要である.

#### 8-1-2 LiGaO<sub>2</sub>

フラックス中において $\text{Li}_3\text{N}$ と $\text{Ga}_2\text{O}_3$ を反応させると,フラックスに含まれる微量の $\text{H}_2\text{O}$ の作用によりLiGaO<sub>2</sub>が生成することが明らかとなった.LiGaO<sub>2</sub>結晶の大型化については,フラックス中に生成したLiGaO<sub>2</sub>を徐冷することにより結晶を大きくできるものと考えられる.

#### 8-1-3 InN

$\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ をグラファイトるつぼ中で減圧下において反応させたところ,多結晶InNの生成した.

しかし,すべての実験で金属Inの生成が認められた.熱力学的にはInNの生成より金属Inが生成する反応がやや優勢であるが, $\text{N}_2$ 雰囲気中では生成したInNは金属Inと $\text{N}_2$ に解離するためと考えられる.MOVPE法ではInNの分解温度が $600^\circ\text{C}$ と低いため,成長温度を $500^\circ\text{C}$ と低く設定されるが, $\text{NH}_3$ の分解効率は低いにもかかわらずInNが生成する.このことから, $\text{NH}_3$ 雰囲気中で $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_3\text{N}$ を反応させることにより金属Inの生成を抑制しつつInNの生成量を増加させる可能性があると考えられる.

#### 8-1-4 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

$\text{In}_2\text{O}_3$  と  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  をあらかじめ混合したのち,  $\text{Li}_3\text{N}$  と反応させることにより  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  が生成した可能性がある. しかし,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$  の配合比に対して  $x$  の値が一桁小さく混晶が生成しているか疑問がある. 金属  $\text{In}$  が生成しない条件があることから,  $\text{NH}_3$  雰囲気中で  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$  と  $\text{Li}_3\text{N}$  を反応させることにより  $x$  の大きな混晶が生成する可能性があるものと考えられる.

#### 8-1-5 $\text{LiAlN}_2$

$\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Li}_3\text{N}$  を反応させることにより  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  が容易に合成できた. これから  $\text{Li}$  を除くには反応条件を最適化と反応させる  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の選定が必要と考えられる.

## 8-2 今後の展望

### 8-2-1 GaN 結晶成長

図 8-1 に示すように,物質の形態には「液体」,「気体」,「固体」の三つがあり,温度と圧力によりこれらの状態はお互いに可逆的变化によりその姿形を変える. バルク結晶成長は「液相」と「固相」の相変態である.

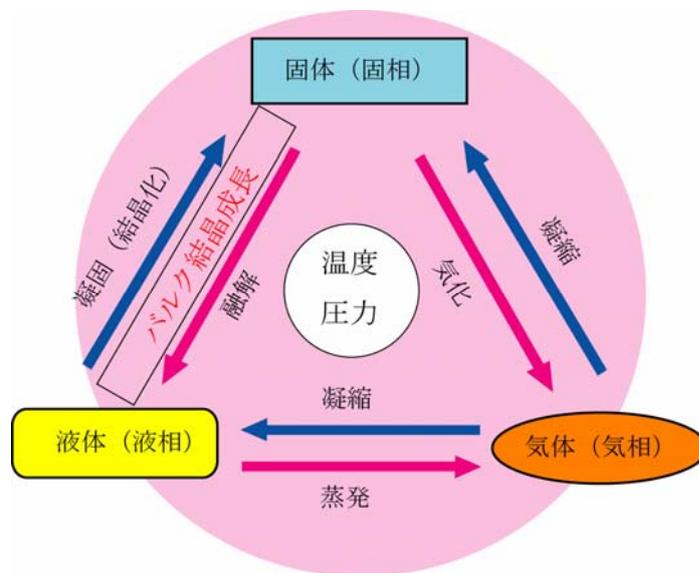


図 8-1 物質の形態と状態変化

視点を変えると,結晶の成長は気体,液体(溶液,融液)などの**不規則**な構造をもつ相からの成長と,結晶粒の集合体(多結晶体)や非晶質のような固相からの成長(**再結晶**)に大別される.現在,大半のエレクトロニクスやオプトエレクトロニク応用の単結晶は前者による成長・育成である.

本研究におけるGaN合成では,原料は固体の $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , $\text{Li}_3\text{N}$ である.図 4-6 に示すSEM写真では明らかに原料の $\text{Ga}_2\text{O}_3$ に比べ大きくなっている.とくに反応温度を $500^\circ\text{C}$ から $800^\circ\text{C}$ まで上げてゆくと結晶の拡大が見られる.これは液相状態が存在することを示唆している.この理由は図 8-2 に示すように $\text{Li}_3\text{N}$ とLiが共晶系を取るからと考えられる<sup>1)</sup>.これは単純な共晶系であり,共晶組成は純リチウム

にきわめて近いところにある。リチウムに富んだ液体は、高温でかなりの量の窒素をおそらく $N^{3-}$ イオンとして溶解する。 $Li_3N$ は調和融解(congruent melting)する。これは融点において $Li_3N$ は正確に同組成の融体と平衡することを意味している。

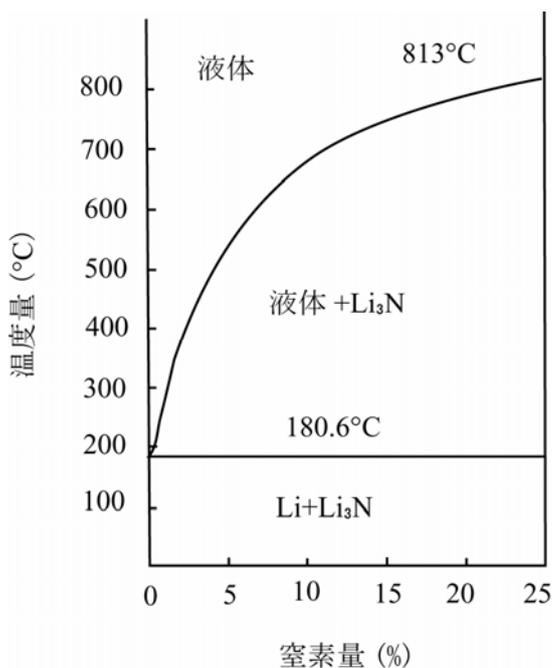


図 8-2 リチウム-窒素系状態図

$Li_3N$ とLiが共晶系をとる温度範囲において $Ga_2O_3$ と反応すれば反応物の一部は融解しており、冷却することによりGaNが凝固により結晶化すると考えられる。GaNのバルク結晶成長にはこの $Li_3N$ とLiが共晶系と $Ga_2O_3$ の関わりを明らかにすることが必要である。

なお、表 8-1 には代表的な結晶成長法を分類し示した。

表 8-1 結晶成長法の分類 <sup>2)</sup>

液相成長	融液成長	チョクラルスキー法(溶融引上げ法) ブリッジマン-ストックバーガー法 ベルヌーイ法(火炎溶融法) 浮遊融体移動(TFZ)法 スカル溶融融法 ステパノフ法(EFG,ベデスタル) キロポーラス法	
	溶液成長	トップシード法(TSSG)法 フラックス法(溶媒法) 水熱合成法 液相成長法(LPE)	
気相成長	蒸発相成長	物理輸送法(PVT)	レイリー法 ハイパー法 真空蒸着法 分子線ビーム(MBE)法 レーザーアブレーション法
	混合ガス成長	化学輸送法(CVT)	有機金属分解法(MOVPE) ハライド/クロライド輸送法
固相成長	多結晶相成長	粒成長法	固相エピ成長法(SPE)
	非晶質成長	再結晶法	

## 8-2-2 蛍光体

第 1 章で述べた各光源の変遷から述べたように、今後省エネルギーの点で白色 LED がますます増えるものと予想される。それには図 8-3 に示す紫外 LED と R,G,B 蛍光体の組み合わせによる図 8-4 に示す構造の白色 LED が性能とコストの点で有利と考えられる。

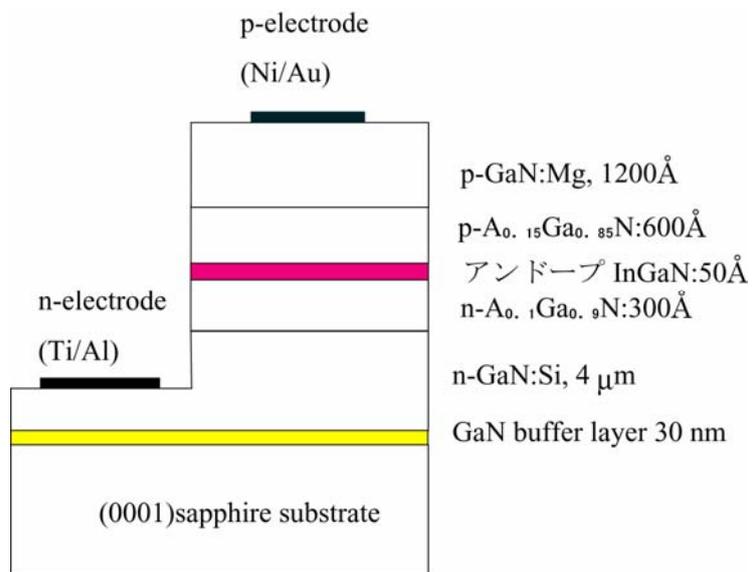


図 8-3 紫外LEDチップの断面図 3)

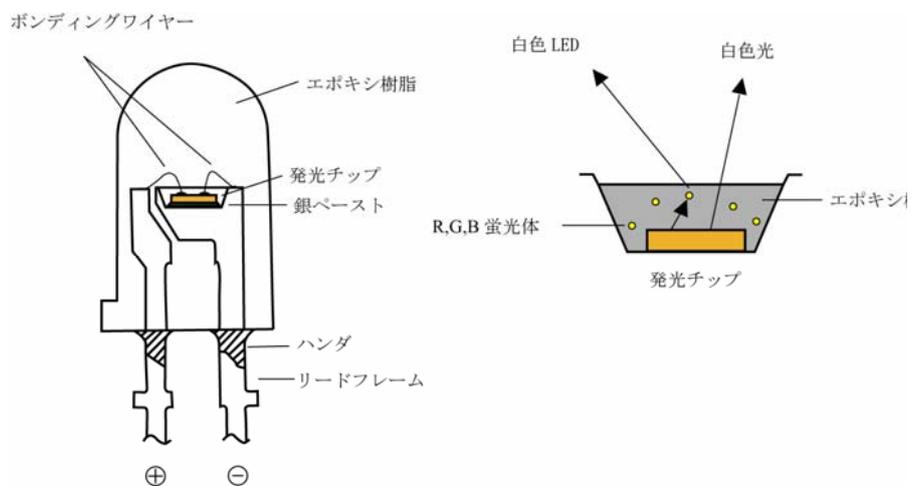


図 8-4 白色 LED の構造

白色 LED は紫外線により蛍光体を励起するものであり、蛍光灯の発光原理と同じである。蛍光灯に使われる蛍光体としては、従来からハロリン酸カルシウムが用いられてきた。この蛍光体は発光効率がよく安価で安定であるなどの特徴を有するが、演色性、高負荷安定性など不十分であった。

この演色性改良のため狭帯域発光を示す希土類蛍光体が開発されたことにより、図 8-5 に示す高効率演色性をもつ三波長形蛍光体ランプが実用化されたのである。

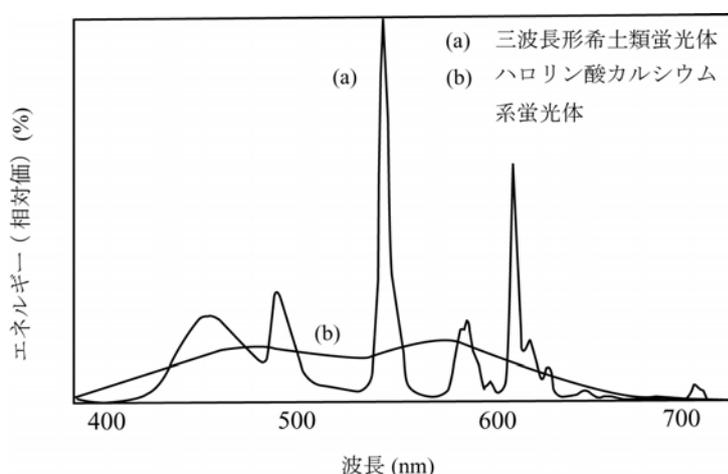


図 8-5 ランプ用蛍光体の発光スペクトル<sup>2)</sup>

蛍光ランプ用の希土類蛍光体は狭帯域発光であり、紫外線劣化が少なく高温高負荷特性にもすぐれている特徴をもち、表 8-1 に示すように各種ランプに使用されている。

このように希土類蛍光体はすぐれた高温高負荷安定性が良好なため各種複写機、ファクシミリ用蛍光ランプや高圧水銀ランプの演色性改善などに用いられている。

表 8-2 ランプ用蛍光体<sup>4)</sup>

付活剤	母体組成	発光色	用途
Eu <sup>2+</sup>	Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	青紫	複写機用ランプ
	(Sr,Ca) <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> )C <sub>12</sub>	青	三波長形ランプ

	BaMg <sub>2</sub> Al <sub>16</sub> O <sub>27</sub> 2SrO•0.84P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> •0.16B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ba,Ca,Mg) <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Sr <sub>4</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>25</sub>	青 青緑 青緑 青緑	三波長形ランプ 高演色性ランプ 高演色性ランプ 高演色性ランプ
Eu <sup>3+</sup>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Y(P,V)O <sub>4</sub>	赤 赤	三波長形ランプ 高圧水銀ランプ
Se <sup>3+</sup> Tb <sup>3+</sup>	LaPO <sub>4</sub> MgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> GdMgB <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	緑 緑 緑	三波長形ランプ 三波長形ランプ 三波長形ランプ

各種蛍光体を紫外線励起白色LEDに用いる場合の問題点は紫外線の励起波長である。蛍光灯の励起波長は 253.7 nmを主体とする短波長紫外線であるのに対し、白色LEDの励起源であるAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N紫外LEDの発光波長は 370 nm前後と長波長である。

このため、表 8-1 に示す蛍光体を紫外LEDに使うと励起波長が長波長なため発光効率が低くなる。紫外LEDの波長を短くするためには現在、Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nであるxの値を大きくするためには、Al含有量を上げる必要があるが結晶成長が困難なようである。励起紫外線の波長を短くするとLEDの封止樹脂であるエポキシ樹脂の劣化が激しくなる問題が生じる。したがって、長波長の紫外線により効率よく発光する蛍光体の開発が不可欠である。

原らはGaN系化合物が高い発光効率や材料の信頼性の点で優れている点に着目し、気相合成法によりGaN系微結晶粒子を作製したのち、希土類・遷移金属をドーピングすることにより蛍光体を作製した<sup>5)</sup>。しかし、これら元素は固体中の内殻電子遷移による特有な光学特性を示すことが知られているが、GaN系材料中における特性については多くの元素で明らかになっていないという。このようにGaN系蛍光体は優れた蛍光特性を秘めた材料であるにもかかわらず研究は緒についたばかりである。

図 8-6 はモル比Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Li<sub>3</sub>N=2/6 の混合物をそれぞれ反応温度 650, 700, 750, 800°Cで反応させて得た生成物に 365 nmの紫外線を照射した時の蛍光で

ある.反応温度が高いほど長波長の蛍光を発しているが,不純物準位は不明である.今後,不純物準位がどの元素によるかの解明が必要である.

GaN 系微結晶の作製に関して,本研究による方法は粉末原料を混合し反応させるため付活剤となる元素の添加も簡単である.

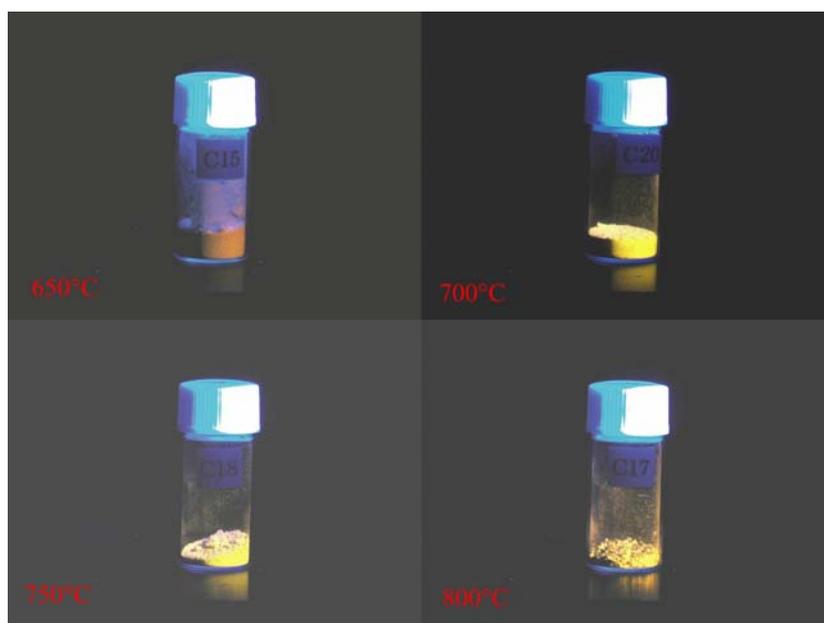


図 8-6 反応温度と蛍光

### 8-2-3 光触媒

光触媒反応を起こすことが知られている物質は多くあるが,実際に使われているのはほとんど酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )である.その理由としては以下の点あげられる.

- (1)  $\text{TiO}_2$ は広い範囲の物質を酸化還元することができ,とく酸化力が強いことから有機化合物の分解に利用できる.
- (2)  $\text{TiO}_2$ は自己溶解性がなく光安定性が高い.
- (3)  $\text{TiO}_2$ に光が当たると光触媒反応を起こすが,光がなければ  $100^\circ\text{C}$ 以下の温度では何も反応が起こらない.これは生体に対しても安全であることを意味しており食品添加物としても認められている.

(4)チタンのクラーク数は 0.46%であり 100 種類以上ある元素の中で 10 位にランクされており入手が容易である.

(5)  $\text{TiO}_2$ は光のうち人間の目が感じる可視光は吸収せず,紫外光だけを吸収する.そのため,粉末では白,コーティングした薄膜の状態では無色透明である.そのため,表面にコーティングしたり,別の材料として混合して使う場合でも元の材料の色が変化しないといメリットがある.

図 8-7 に示すように,  $\text{TiO}_2$ はバンドギャップが 3.2 eVであり,これは光の波長に換算すると約 390~400 nmになる.したがって,  $\text{TiO}_2$ が光触媒活性を示すには 400 nm以下の紫外光の照射が不可欠であり,太陽エネルギーの一部しか利用できないという問題点がある<sup>6)</sup>.

光触媒活性を可視光照射下で実現する試みは 1980 年代から行われてきた.最初は, $\text{V}^{5+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ などの着色した遷移金属イオンなどのカチオン種をドーピングする方法がとられてきた<sup>7,8)</sup>.しかし,含浸法や共沈法などの化学的方法で遷移金属をドーピングすると,  $\text{TiO}_2$ の $\text{Ti}^{4+}$ の位置に遷移金属イオンがドーピングされず,遷移金属イオンが電子とホールの再結合サイトとなり可視光応答性を示さないという.

遷移金属イオンのドーピングにはイオン注入法<sup>9)</sup>があるが,プロセスのコスト面から工業的利用が困難であった.

$\text{TiO}_2$ へアニオン種をドーピングする試みとしては,1986 年に $\text{NO}_x$ を酸化チタンにドーピングすることにより可視光応答性が得られることが報告された<sup>9)</sup>.

その後,  $\text{TiO}_2$ の格子酸素の一部を窒素と置換すると $\text{TiO}_2$ のバンドギャップが狭まり,可視光照射下で高い光触媒活性を示すことが報告された<sup>10)</sup>.

それは窒素中でスパッタにより $\text{TiO}_2$ を窒化する方法,アナターゼ型 $\text{TiO}_2$ をアンモニア気流中で窒化する方法が行われた.

$\text{TiO}_2$ の窒素以外のアニオンドーピングとしては,SやCのドーピング,NとFの共ドーブがあげられる.

今後,  $\text{TiO}_2$ のアニオン種ドーピングが,可視光応答型 $\text{TiO}_2$ 触媒の主流となると考えられる.

$\text{Li}_3\text{N}$ を窒素源として $\text{TiO}_2$ を窒化する方法やGaNやInNの混晶によるバンドギ

ギャップを狭める方法は可視光応答型TiO<sub>2</sub>触媒実現の可能性を秘めている。

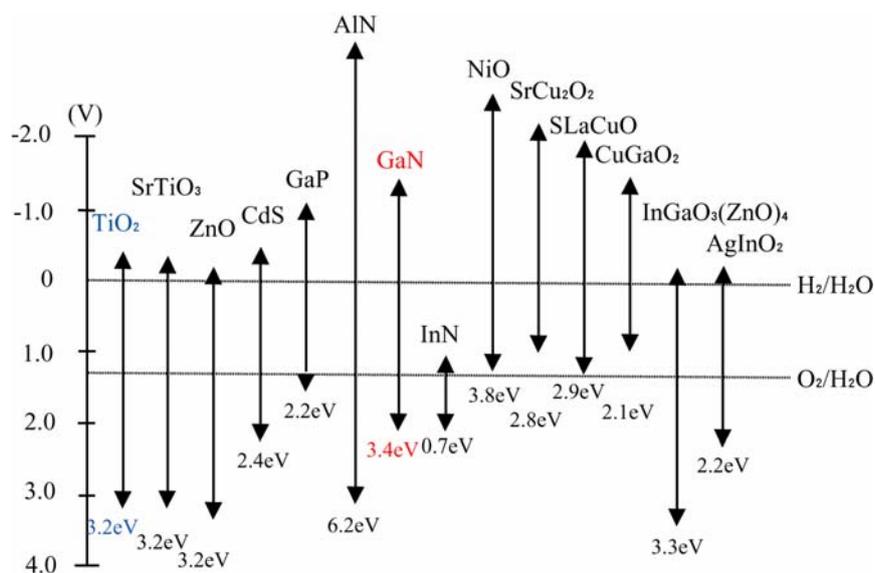


図 8-7 窒化物系材料の光触媒効果

#### 参考文献

- 1) Saitho, Y. and Maruyama, T., "Kotaino ion dendou", Uchida Roukakuho, (1999).
- 2) 宮澤信太郎責任編集：“メルト成長のダイナミクス” p4,(共立出版 2002).
- 3) 川上養一,藤田茂夫,unpublished.
- 4) 足立吟也監修：“希土類物語” p50-51,(産業図書 2001).
- 5) Hara, K., Matsuno, Y. and Matsuo, Y., Jpn. J. Appl. Phys.,40, L242-244(2001).
- 6) 安保重一監修，“高機能な酸化チタン光触媒” p316-317(NTS 2004).
- 7) Fox, M. A. and Dulay, M.T., Chem. Rev., 93,341(1993).
- 8) Herrmann, J. M., Disdier, J. and Pichat, P., Chem.Phys.Lett.,108,618(1984).

- 9) Anpo, M., Ichihashi, Y., Yamada, Y., Yamashita, H., Yoshinari, T. and Suzuki, Y. *Proc. Electrochem. Soc.*, 331, 97-20 (1997).
- 10) Asahi, R., Morikawa, T. and Taga, Y., *Science*, 293, 269, (2001).

## 謝辞

本研究は、岐阜大学大学院工学研究科 箕浦秀樹教授のご指導のもとに遂行されたものであります。その間、箕浦先生におかれましては、各種学会、国際会議へ参加され大変ご多忙中にもかかわらず、ご指導とご鞭撻を賜り心より感謝申し上げます。

3年間の研究生活におきまして、有用なるご助言、ご指導賜りました杉浦隆助教授、吉田司助教授にも同じく心より感謝申し上げます。特に、杉浦隆助教授には結晶学の初歩からご指導いただき本論文をまとめることができました。厚くお礼申し上げます。

また、大矢豊教授には XRD、アルミナ材料について有用なご助言をいただきましたあわせて厚くお礼申し上げます。

本論文の作成にあたり、有用なご助言を賜りました岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻 守富寛教授、野々村修一教授に深く感謝申し上げます。

学外実習の場を提供いただいた北川工業株式会社真空コンポーネント事業部新事業部長 真部勝英氏に深く感謝します。

熱分析を担当してくださいました岩瀬悠理子氏(現:中部テクノ)、InGaN 混晶の研究を担当してくださいました安田英二氏(現:オーツカ株式会社)に感謝を申し上げます。

最後に、会社を退職し本研究を始めることを理解し支援してくれた妻馬淵たつ子、娘の暁子、景子、貴子に感謝します。

## 著者略歴

まぶち あきら

馬淵 彰

昭和 24 年 (1949 年)11 月 10 日生

### [学歴]

昭和 43 年(1967 年) 3 月 愛知県立瑞陵高等学校普通科 卒業

昭和 43 年(1967 年) 4 月 岐阜大学工学部工業化学科 入学

昭和 47 年(1971 年) 3 月 岐阜大学工学部工業化学科 卒業

昭和 47 年(1971 年) 4 月 岐阜大学大学院工学研究科修士課程工業化学専攻入学

昭和 49 年(1973 年) 3 月 岐阜大学大学院工学研究科修士課程工業化学専攻修了

平成 1 年(1989 年)5 月 新潟大学工学部化学工学科 研究生

～8 月

平成 13 年(2001 年)12 月 岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム  
専攻 研究生

平成 14 年(2002 年)～3 月

平成 14 年(2002 年) 4 月 岐阜大学大学院工学研究科博士後期課程環境エネルギーシステム  
専攻 入学

平成 17 年(2005 年) 3 月 岐阜大学大学院工学研究科博士後期課程環境エネルギーシステム  
専攻 修了

### [学会]

昭和 63 年～ 応用物理学会 会員

平成 5 年～ 高分子学会 会員

[職歴]

1973年(昭和49年)4月 豊田合成株式会社 入社

2001年(平成13年)12月 豊田合成株式会社 退社

[研究歴]

昭和46年4月～昭和49年3月 Cu(111)膜の電気化学的挙動に関する研究

昭和49年9月～昭和62年12月 ポリウレタン材料の研究・開発

昭和63年1月～平成1年12月 GaN気相成長におけるガス反応解析に関する  
研究(新潟大学研究生)

平成2年1月～平成4年12月 フロンを使用しないポリウレタン発泡成形法  
の研究・開発

平成5年1月～平成9年3月 構造用接着剤の研究・開発

平成9年4月～平成13年11月 発光ダイオード用封止材の研究・開発

平成13年12月～現在 III族窒化物のバルク合成に関する研究

[その他]

平成15年4月～ 岐阜大学 工学部 リサーチアシスタント

平成16年3月