



## 量産型 HVPE 成膜装置向け GaCl<sub>3</sub> 供給技術の開発

### Development of GaCl<sub>3</sub> Supply Technology for Mass-Production Halide Vapor-Phase Epitaxy System

内藤 一樹\*

NAITO Kazuki

山口 晃\*

YAMAGUCHI Akira

清水 裕大\*

SHIMIZU Yudai

有村 忠信\*

ARIMURA Tadanobu

渡邊 幸喜\*\*\*

WATANABE Koki

小関 修一\*\*

KOSEKI Shuichi

低炭素化社会実現に不可欠のパワーデバイスでは、電力ロス低減のために電力変換効率の向上が図られており、シリコン (Si) よりバンドギャップやバリガ指数等の材料物性面で優れた炭化ケイ素 (SiC)、窒化ガリウム (GaN) および酸化ガリウム (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) といった次世代半導体材料の実用化が期待されている。特に Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は基板を安価に製造可能であり、市場競争力の高いデバイスになると見込まれている。しかし高性能で低価格な Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> デバイスを実現するには成膜コスト低減が課題であり、この解決には高速成長かつ高純度成膜が可能な金属塩化物を原料とする HVPE (Halide Vapor-Phase Epitaxy) 法を用いた量産型 HVPE 成膜装置の実現が必要である。

本稿では、量産型 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HVPE 成膜装置の実現に向けて、原料となる三塩化ガリウム (GaCl<sub>3</sub>) を供給する GaCl<sub>3</sub> ジェネレータの試作・評価を実施したので報告する。具体的には金属 Ga と塩素ガスによる 2 段階反応を用いて GaCl<sub>3</sub> を生成した結果、GaCl<sub>3</sub> 生成量は量産型 HVPE 成膜装置 (6 inch×7 枚炉) に必要と想定される供給量 (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成膜時においては 7000 μmol/min 以上) を達成したことである。また金属 Ga 充填容器の構造やガス条件の最適化により、金属 Ga と塩素ガスの反応効率を 99% 以上に高めることに成功した。

Silicon carbide (SiC), gallium nitride (GaN), and gallium oxide (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), which have wide band-gap and big Baliga's Figure of Merit compared with silicon (Si), are required to improve the power conversion efficiency of power devices for the low carbon society. Especially, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is good material because of low cost substrate can be manufactured. Reduction of the growth cost is a major issue for the spread of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> devices, and we think that development of a mass-production system using HVPE method with capability of high-speed and high-purity growth is necessary for reduction of the growth cost of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

In this paper, we report on the trial production and evaluation of the GaCl<sub>3</sub> generator that supplies metal chloride (GaCl<sub>3</sub>) as source material for mass-production HVPE system. As a result of generating GaCl<sub>3</sub> using two-step reaction with Ga metal and chlorine gas, it was confirmed that the amount of GaCl<sub>3</sub> reaches more than 7000 μmol/min required for Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> growth in the HVPE system (6 inches x 7). By optimizing the structure of the container filled with Ga metal and gas flow conditions, we succeeded in increasing the reaction efficiency between Ga metal and chlorine gas to 99% or more.

#### 1. はじめに

我が国の電力消費量は年間 1 兆 kWh に上るが、このうち大きな割合を占めるのは動力、照明、通信機器等で

ある。これらの省エネルギー化を推進するためには、パワーエレクトロニクス技術の発達が必要であり、現在主流の Si 系デバイスに加え、SiC や GaN、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等のワイドギャップ半導体デバイスが注目されている<sup>1-8)</sup>。

\* R&amp;D ユニット つくば研究所 電子機材技術部 装置開発課

\*\* R&amp;D ユニット つくば研究所 電子機材技術部

\*\*\* 大陽日酸 CSE 株式会社 エンジ統括部 設計部

これら次世代の半導体材料の成膜方法としては分子線エピタキシ (MBE) 法, 昇華法, パルスレーザー堆積 (PLD) 法, 有機金属気相成長 (MOCVD) 法, ハライドあるいはハイドライド気相成長 (HVPE) 法などがある。現在, 発光ダイオード (LED) や半導体レーザー (LD) 等の光デバイス, 携帯電話基地局の増幅器向けの電子デバイス製造には主に MOCVD 法が用いられている。近年の IT 社会の急速な普及や省エネルギー化促進のため, 半導体デバイスの高性能化, 低コスト化, 高効率化の需要が高まっており, 成膜方法として Figure 1 に示す GaN 基板製造装置に採用されている成長速度の速い HVPE 法が注目されている<sup>9),10)</sup>。

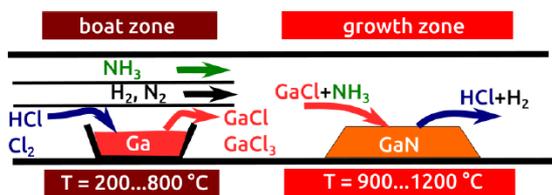


Figure 1 Schematic diagram of conventional HVPE reactor.

HVPE 法は金属塩化物 (GaCl, GaCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, InCl<sub>3</sub> 等) を用いた成膜方法であり, 他の成膜法と比べて原料コストが低い, 高純度成膜が可能, GaN やガリウム砒素 (GaAs) の成膜においては成長速度が速い (100 μm/hr 以上) といった利点がある。一方で, 小口径 (2 inch または 4 inch) 単枚相当のものしか実用化されておらず, 成膜コスト低減のためには大口径 (6 inch または 8 inch) 複数枚対応の量産型 HVPE 成膜装置の実現が不可欠である。

装置の大型化を阻害する要因は, 金属塩化物生成部と成膜部が同じ反応炉内部に共存した原料内部供給方式であることに起因している<sup>10)</sup>。従来の HVPE 装置において基板の大口径複数枚化に対応させるためには, 石英部材で構成された複雑な金属塩化物生成部やガスノズルも大型化が必要となる。しかし石英部材は加工の観点から大型化は困難であり現実的ではない。そこで金属塩化物生成部と成膜部を独立分離させ, 外部から金属塩化物を供給する外部供給方式が考案されている<sup>11)</sup>。実際, GaCl<sub>3</sub> の固体を外部供給方式で気化供給する HVPE 法により, GaN 成膜の報告がなされている<sup>12)</sup>。しかし固体 GaCl<sub>3</sub> は金属 Ga に比べ高価で, 吸湿性が高く原料充填時の水分混入が問題となることから, 量産成膜装置へは展開されていない。また金属 Ga と塩素系ガスの 2 段階反応により GaCl<sub>3</sub> を生成させる従来の GaCl<sub>3</sub> ジェネレータは, 金属 Ga と塩素系ガスの反応が十分ではなく所望の供給量が得られないこと, 横型フローのため反応領域を拡大するとフットプリントが大

きくなり装置全体のサイズが大型化してしまうことが課題となっている。量産型 HVPE 成膜装置の GaCl<sub>3</sub> ジェネレータとしては, GaCl<sub>3</sub> の大量供給を可能とする反応の高効率化と, ジェネレータの小型化が求められる。

一方で, HVPE 法による 2 inch または 4 inch 基板上の Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成膜および単層構造のデバイスであるショットキーバリアダイオードはノベルクリスタルテクノロジー社にて実証, 製品化されており<sup>13)</sup>, 量産化による成膜コスト低減が課題となっている。

そこで Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の量産型 HVPE 成膜装置の実用化に向けて, GaCl<sub>3</sub> の大量供給および小型化を目的とした GaCl<sub>3</sub> ジェネレータの開発を行った。本稿では, 金属 Ga と塩素系ガスの反応により GaCl<sub>3</sub> を生成する商業用途の GaCl<sub>3</sub> ジェネレータを試作し, GaCl<sub>3</sub> の生成量や反応効率を調査したので報告する。

## 2. GaCl<sub>3</sub> ジェネレータの開発

GaCl<sub>3</sub> ジェネレータは金属 Ga と塩素系ガス (Cl<sub>2</sub> や HCl) を 800°C 以上で反応させることで GaCl<sub>3</sub> を生成する 2 段階反応方式を採用した<sup>14)</sup>。1 段階目の反応 (Zone 1) で GaCl を生成し, 2 段階目の反応 (Zone 2) で GaCl<sub>3</sub> を高純度で生成する反応である。

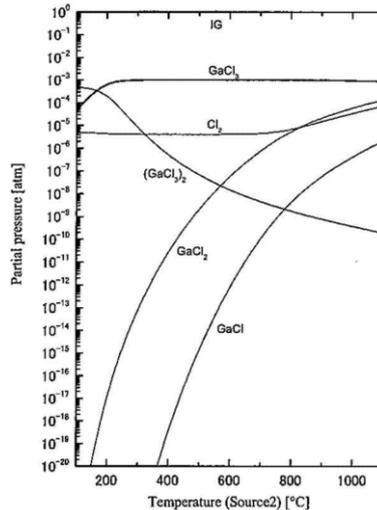


Figure 2 Equilibrium partial pressures of gaseous species in (Ga-Cl<sub>2</sub>)-Cl<sub>2</sub> reaction.

Figure 2 に (Ga-Cl<sub>2</sub>)-Cl<sub>2</sub> 反応系における反応温度と平衡分圧の関係を示す<sup>14)</sup>。(Ga-Cl<sub>2</sub>)-Cl<sub>2</sub> 反応系では, 広い温度範囲にわたって高純度な GaCl<sub>3</sub> を生成することが可能である。これは Zone 2 に金属 Ga が存在せず, Zone 1 で生成された GaCl が Zone 2 で供給した Cl<sub>2</sub> と選択的に反応することによる。また GaCl<sub>3</sub> は 200°C 程度で安定して存在するため, 比較

の低温で成膜反応炉に配管で輸送できることが GaCl<sub>3</sub> を使う利点である。

前述した(Ga-Cl<sub>2</sub>)-Cl<sub>2</sub> 反応系を用いて開発した GaCl<sub>3</sub> ジェネレータの外観写真と構造を Figure 3 に示す。GaCl<sub>3</sub> ジェネレータの主な仕様を Table 1 に示す。石英管の内部に金属 Ga が充填された容器

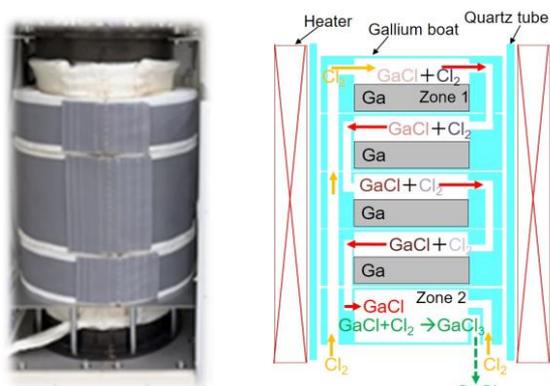


Figure 3 Photo and cross sectional view of the GaCl<sub>3</sub> generator.

(ボートと呼ぶ) を 1~4 段積載可能とした構造である。石英管の外側には加熱用のマントルヒーターを設置している。導入ガスが上段のボートから下段のボートへ流れていく直列多段式ボートを採用した。まず金属 Ga を充填した Zone 1 で金属 Ga-Cl<sub>2</sub> ガスの反応により GaCl が生成され、Zone 2 に GaCl が輸送される。Zone 2 のボートに Cl<sub>2</sub> を再度添加することで、GaCl-Cl<sub>2</sub> ガスの反応が起こり、GaCl<sub>3</sub> が生成される。生成された GaCl<sub>3</sub> ガスは接続された配管を通り成膜反応炉へ供給される。

直列多段式ボートを採用しているため GaCl<sub>3</sub> ジェネレータのフットプリントは 500×500 mm と、実験用途で採用されている 2 段階反応方式を用いた横型フローの GaCl<sub>3</sub> ジェネレータと比べ約半分の小型化を実現した。GaCl<sub>3</sub> ジェネレータの小型化により、成膜装置におけるガス供給ユニット内に複数台搭載することも可能となった。また金属 Ga と Cl<sub>2</sub> ガスの接触時間を稼ぐため、ボート内部には複数の

Table 1 Specifications of the GaCl<sub>3</sub> generator.

	Specification
Reaction	$Ga + 1/2Cl_2 \rightarrow GaCl$ (Zone 1) $GaCl + Cl_2 \rightarrow GaCl_3$ (Zone 2)
Source zone	Multi series graphite boat
Reactor	Vertical quartz reactor
Heater	3-zone electric furnace
Amount of Ga metal	3 kg/boat
Size	500×500×1300(H) mm

拡散板を配置させた。なお開発した GaCl<sub>3</sub> ジェネレータについては、現在特許出願中である。

### 3. 実験

開発した GaCl<sub>3</sub> ジェネレータを使用した実験内容の概要を説明する。Figure 4 に GaCl<sub>3</sub> ジェネレータの全体フロー図を示す。ガス供給系は GaCl 生成用 Cl<sub>2</sub> ライン、GaCl<sub>3</sub> 生成用 Cl<sub>2</sub> ライン、石英管パーズライン、および Ga クリーニング用 H<sub>2</sub> ラインを設けている。各種ガスの流量はマスフローコントローラにより制御され、ボート内部に供給される。

まず開発した GaCl<sub>3</sub> ジェネレータの反応炉内温度分布測定を実施した。上部フランジから K 熱電対を挿入し、熱電対位置を変えることで、石英反応管内の上下方向の温度分布を確認した。次に金属 Ga を充填した GaCl 生成用ボート 1 段、GaCl<sub>3</sub> 生成用ボート 1 段をそれぞれ用いて、GaCl<sub>3</sub> の生成を実施した。GaCl<sub>3</sub> 生成には金属 Ga (純度 7N, DOWA エレクトロニクス製) および Cl<sub>2</sub> ガス (99.999%, JFP 製) を使用した。生成条件を Table 2 に示す。GaCl<sub>3</sub> 生成用の Cl<sub>2</sub> 流量は、GaCl 生成用 Cl<sub>2</sub> 流量の 2 倍 (理論最適値) とした。GaCl<sub>3</sub> 生成用 Cl<sub>2</sub> を流し始めた後に GaCl 生成用 Cl<sub>2</sub> を流し、排気配管内部で初期に生成された GaCl が不均化反応 ( $3 GaCl \rightarrow GaCl_3 + 2 Ga$ ) で分解することを防止した。生成された GaCl<sub>3</sub> は 200℃ に加温された配管内部を通過し、室温以下に冷却されたトラップで捕集した。また GaCl<sub>3</sub> ジェネレータを大気開放する前に、窒素真空置換を行う目的でロータリーポンプを設置した。

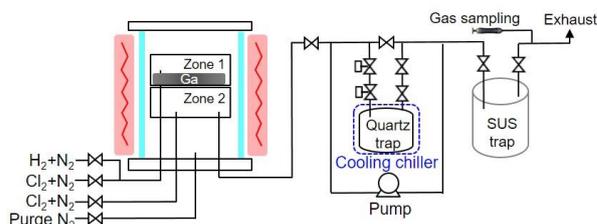


Figure 4 Experimental system diagram of the GaCl<sub>3</sub> generator.

金属 Ga の重量変化量および投入した Cl<sub>2</sub> 流量から、GaCl<sub>3</sub> の生成量を見積った。見積もられた生成量と理論生成量から金属 Ga と Cl<sub>2</sub> ガスの反応効率を算出した。金属 Ga 上のガス総流量 (N<sub>2</sub>+Cl<sub>2</sub>) や投入する Cl<sub>2</sub> 流量に対する GaCl<sub>3</sub> 生成量の確認を行った。

GaCl<sub>3</sub> ガスが生成されることを目視で確認するため、

冷却された石英トラップ内部に、生成した GaCl<sub>3</sub> ガスを流通させた。石英トラップで固化回収した粉末の XRD 測定を実施し、物質同定を行った。GaCl<sub>3</sub> 生成中

Table 2 Process condition of the GaCl<sub>3</sub> generator.

Parameter	Setting Value
Reaction Pressure	Atmospheric Pressure
Reaction Temperature	850°C/boat temp.
Reaction Time	60 min. Cl <sub>2</sub> : 25 – 200 sccm
Total Gas flow	N <sub>2</sub> : 950 – 2975 sccm
Purge Gas in quartz tube	N <sub>2</sub> : 2000 sccm

に排気配管内のガスを検知管(ガステック製, 測定範囲 0.5~8 ppm)により直接サンプリングし、未反応 Cl<sub>2</sub> 濃度を確認した。また金属 Ga 充填用ボート内のガス流れをシミュレーションにて可視化し、ボート内部に設置された拡散板の有効性を検証した。

#### 4. 結果および考察

##### 4.1 GaCl<sub>3</sub> ジェネレータの温度特性

GaCl<sub>3</sub> 生成実験を行う前に、GaCl<sub>3</sub> ジェネレータ内部の温度分布測定を行った (Figure 5 参照)。GaCl<sub>3</sub> ジェネレータ内部に熱電対を挿入し上下方向の温度分布を測定した。ボート内部温度が 850°Cにおいて、金属 Ga ボートが載置されている領域(反応領域)の温度分布は Δ5°C程度であり、良好な温度分布となっている。この結果から、断熱材が設計通りに機能しており、反応領域は十分に広い温度安定領域内にあるため、金属 Ga を充填したボートの段数を増やし生成量をさらに増やすことが可能となる。直列多段式ボートにすることで、設置面積を増やさずに金属 Ga の表面積を増やせる点が、この GaCl<sub>3</sub> ジェネレータの利点である。

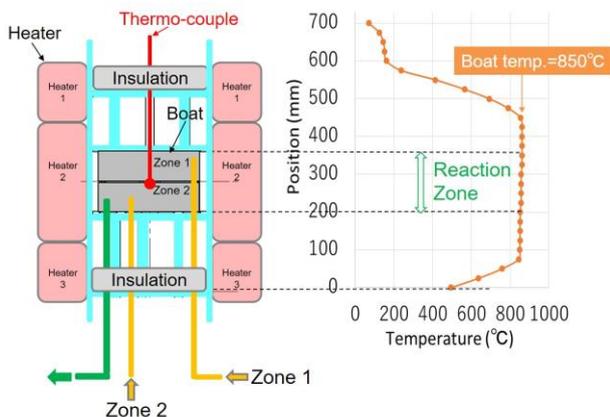


Figure 5 Temperature distribution of the GaCl<sub>3</sub> generator.

##### 4.2 GaCl<sub>3</sub>の生成確認

石英トラップ内部で捕集された GaCl<sub>3</sub>の様子を Figure 6 に示す。石英トラップ下部に白色粉末化した GaCl<sub>3</sub> が堆積していることを目視で確認した。GaCl<sub>3</sub> ジェネレータを出た直後の配管内部、および石英トラップ内部に堆積した粉末中には金属光沢を有する金属 Ga は目視確認されなかったことから、生成された塩化ガリウムは全て GaCl<sub>3</sub> だと考えられる。得られた粉末について、粉末 XRD 測定を実施した結果 (Figure 7 参照)、結晶構造から計算された回折パターンと良い一致を示し、粉末が GaCl<sub>3</sub> であることを同定した。



Figure 6 Photos of GaCl<sub>3</sub> solidified in a quartz trap.

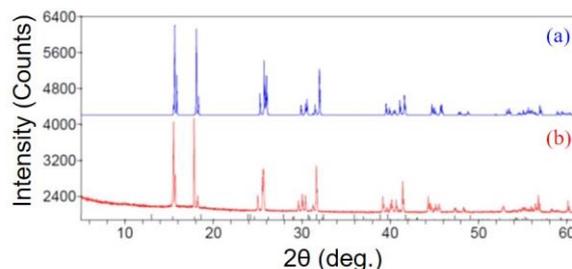


Figure 7 XRD data of solidified powder in a quartz trap.

(a) Calculated GaCl<sub>3</sub> data from crystal structure.

(b) Measurement result of powder trapped in quartz trap.

##### 4.3 GaCl<sub>3</sub> ジェネレータの生成特性

Zone1 に流す Cl<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> の総流量と金属 Ga-Cl<sub>2</sub> ガスの反応効率の関係性を調査した (Figure 8)。この時 GaCl 生成用の Cl<sub>2</sub> 流量を 25 sccm に固定し、GaCl<sub>3</sub> 生成用の Cl<sub>2</sub> 流量はその 2 倍(理論最適値)に設定した。なお GaCl 生成用ボートは 1 段のみ使用した。総流量が 3000 sccm の場合は金属 Ga-Cl<sub>2</sub> ガスの反応効率は約 80%だが、総流量を 1000 sccm に低減することで反応効率を 99%以上に改善することができた。実際総流量が 1000 sccm の場合、GaCl<sub>3</sub> 生成中に GaCl<sub>3</sub> ジェネレータの出口ガスをガス検知管で直接サンプリングした結果、未反応 Cl<sub>2</sub> 濃度は 1 ppm 以下と極微量であった。従来の横型フローの GaCl<sub>3</sub> ジェネレータにおける反応効率の実績が 80~90%前後であることを考慮すると<sup>15)</sup>、開発した GaCl<sub>3</sub> ジェネレータは高効率であることが分かる。

Zone1 の総流量を 1000 sccm, 1500 sccm, 3000 sccm に固定し, Cl<sub>2</sub> 流量と GaCl<sub>3</sub> 生成量の関係を調査した結果を Figure 9 に示す。Cl<sub>2</sub> 流量と GaCl<sub>3</sub> 生成量には比例関係があり, Cl<sub>2</sub> 流量増加に対する良好な制御性が得られた。Cl<sub>2</sub> 流量を増加させることで量産型 HVPE 成膜装置に必要な GaCl<sub>3</sub> 供給量 (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成膜装置 6 inch×7 枚炉において必要と想定される供給量である 7000 μmol/min 以上) を確保できる見込みを得た。特に金属 Ga 上を流れる総流量が小さいほど, 生成される GaCl<sub>3</sub> の量が多いことが分かる。金属 Ga 液面上の総流量を少なくすることで流速が低下し, Cl<sub>2</sub> の滞留時間が長くなったことが要因と考えられる。金属 Ga と Cl<sub>2</sub> ガスの反応効率を高めることで GaCl<sub>3</sub> 生成量を増やし, かつ未反応 Cl<sub>2</sub> ガスが成膜反応炉へ供給され成膜が阻害されることを予防することができる。

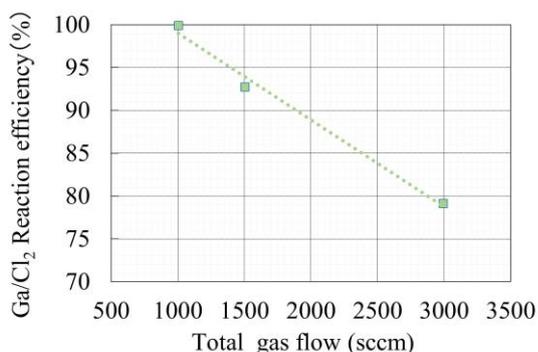


Figure 8 Reaction efficiency of Ga metal and Cl<sub>2</sub> gas.

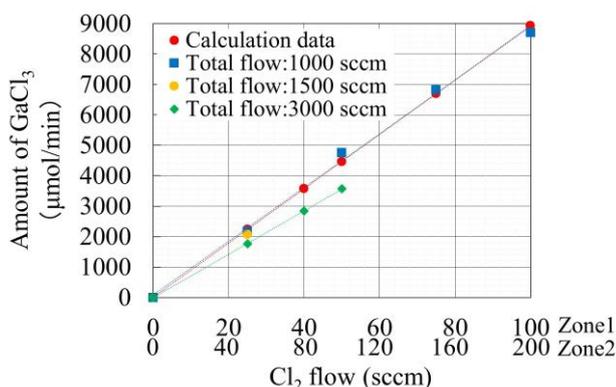


Figure 9 Relationship between Cl<sub>2</sub> flow rate and amount of GaCl<sub>3</sub> generation.

今回開発した GaCl<sub>3</sub> ジェネレータのボート内部には複数の拡散板を設けて, 金属 Ga-Cl<sub>2</sub> ガスの反応効率を高める工夫を行っている。Figure 10 に拡散板を設けた場合のガス流れのシミュレーション結果を示す。先端に屈曲部を有する拡散板をボート内部に挿入することで, 上下方向にガスの循環流が形成されてい

ることが分かる。循環流形成により生成された GaCl が金属 Ga 液面上に滞留することを防ぎ, 金属 Ga と Cl<sub>2</sub> ガスの反応効率を高めている<sup>16)</sup>。

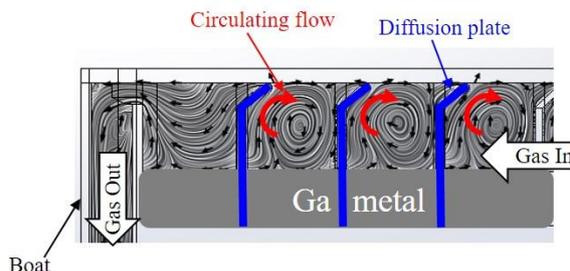


Figure 10 Structure of diffusion plate and simulation result of circulating flow in Ga boat.

## 5. まとめ

本開発では高純度な GaCl<sub>3</sub> を安価に供給可能と考えられる「金属 Ga と Cl<sub>2</sub> ガスの 2 段階反応」による生成方式を採用した量産成膜装置向け外部供給型 GaCl<sub>3</sub> ジェネレータの試作・評価を行った。

GaCl<sub>3</sub> ジェネレータを用いた GaCl<sub>3</sub> 生成量調査においては, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6 inch 単枚の成膜に必要なとされる 1000 μmol/min を大きく上回り, 6 inch 複数枚の量産型 HVPE 成膜装置に必要な供給量を得られることが分かった。また Ga 重量減少量やガス検知管を用いた未反応 Cl<sub>2</sub> 濃度測定より, 金属 Ga と Cl<sub>2</sub> ガスの反応効率は 99% 以上と高い効率であることが分かった。直列多段式ボートを採用した縦型 GaCl<sub>3</sub> ジェネレータのフットプリントは実験用途で採用されている横型のジェネレータに比べ省スペース化ができ, 量産型 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HVPE 成膜装置のガス供給系に組み込むことが可能となった。今後は量産型 HVPE 成膜装置の反応炉へ供給するための GaCl<sub>3</sub> 供給技術の確立, および GaCl<sub>3</sub> ジェネレータの更なる小型化を図る。また HVPE 法における成膜原料となる AlCl<sub>3</sub> 等の生成にも適用できるようジェネレータの汎用性向上・標準化を実施していく。今後は Figure 11 のように大口径複数枚対応の成膜炉とジェネレータを接続した, 外部供給方式の量産型 HVPE 成膜装置を設計製作し, 上市する予定である。

当社は低損失で省エネルギー化に有望な材料である Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MOCVD 装置の開発にも着手した<sup>17)</sup>。パワーデバイスにはトランジスタ等の複雑な構造形成が必要なものがあり, これらの製造には薄膜界面での急峻性が得やすい MOCVD 法が適している。当社は HVPE 法および MOCVD 法を用いた Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の量産型成膜装置を実現し, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> パワーデバイス普

及による省エネルギー化促進に貢献できると考えている。

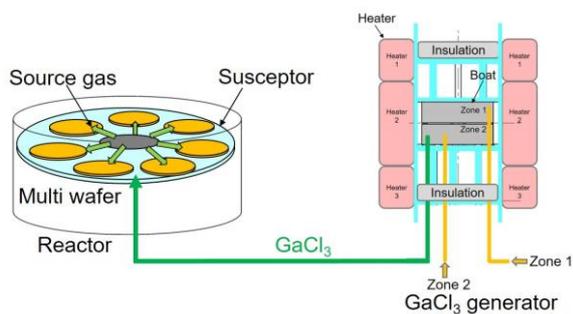


Figure 11 System of mass-production HVPE using external source supply.

## 6. 謝辞

本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の戦略的省エネルギー技術革新プログラムの支援を受けて行われたものである。

## 参考文献

- 1) S. P. DenBaars, D. Feezell, K. Kelchner, S. Pimputkar, C. C. Pan, C. C. Yen, S. Tanaka, Y. Zhao, N. Pfaff, R. Farrell, M. Iza, S. Keller, U. Mishra, J. S. Speck, S. Nakamura, *Acta Mater.*, 61, 945. (2013).
- 2) A. M. Armstrong, A. A. Allerman, A. J. Fischer, M. P. King, M. S. van Heukelom, M. W. Moseley, R. J. Kaplar, J. J. Wierer, M. H. Crawford, J. R. Dickerson, *Electronics Lett.*, 52 (13), 1170. (2016).
- 3) I. C. Kizilyalli, A. P. Edwards, O. Aktas, T. Prunty, D. Bour, *IEEE Trans. Electron Dev.*, 62 (2), 414. (2015).
- 4) P. Kruszewski, P. Prystawko, I. Kasalynas, A. Nowakowska-Siwinska, M. Krysko, J. Plesiewicz, J. Smalc-Koziorowska, R. Dwilinski, M. Zajac, R. Kucharski, M. Leszczynski, *Semicond. Sci. Technol.*, 29 (7), 075004. (2014).
- 5) J. Freedman, T. Egawa, Y. Yamaoka, A. Ubuakata et al., "Normally-off Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlGaN/GaN MOS-FET on 8"-Si with low leakage and high break down", *Appl. Phys. Express* 7 041003. (2014).
- 6) K. Hamada, et al., *IEEE Trans. ED*, Vol. 62, No. 2, pp.278. (2015).
- 7) T. Onuma, K. Sasaki, T. Yamaguchi, T. Honda, A. Kuramata, S. Yamakoshi, and M. Higashiwaki, "Selective observation of transverse optical phonons of Au modes to evaluate free charge carrier parameters in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate and homoepitaxial film" *Appl. Phys. Lett.*, in press (2021).
- 8) M. H. Wong, H. Murakami, Y. Kumagai, and M. Higashiwaki, "Enhancement-mode  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> current aperture vertical MOSFETs with N-ion-implanted blocker," *IEEE Electron Device Lett.* vol. 41, no. 2, pp. 296-299 (2020).
- 9) J. A. Freitas Jr., J. C. Culbertson, N. A. Mahadik, T. Sochacki, M. Iwinska, M. S. Bockowski, *J. Cryst. Growth*, 456, 113. (2016).
- 10) Vladislav Voronenkov, Natalia Bochkareva, Andrey Zubrilov, Andrey Leonidov, Yuri Shreter, *J. Phys., Conf. Ser.* 1410 012004, (2019).
- 11) 特許第 5656184 号「三塩化ガリウムの噴射方式」
- 12) Nao Takekawa, Machi Takahashi, Mayuko Kobayashi, Ichiro Kanosue, Hiroyuki Uno, Kikuro Takemoto, and Hisashi Murakami, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58 SC1022 (2019).
- 13) M.J.Tadger, N.A.Mahadik, J.A.Freitas, E.R.Glaser, A.D.Koehler, L.E. Luna, B.N. Feigelson, K.D. Hobart, F.J. Kub, A.Kuramata, *Gallium Nitride Materials and Devices XIII* 10532, 1053212.
- 14) 特許第 5787324 号「三塩化ガリウムガスの製造方法及び窒化物半導体結晶の製造方法」
- 15) 公開特許公報 平 2-196093 「化合物半導体気相成長用反応器」
- 16) 国際公開番号 WO2018/212303「気液反応装置, 反応管, 及び成膜装置」
- 17) Ken Goto, Kazutada Ikenaga, Nami Tanaka, Masato Ishikawa, Hideaki Machida, and Yoshinao Kumagai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 60, 045505 (2021).