

## 低圧酸性アモノサーマル法による GaN 単結晶成長技術の開発

Development of GaN Single Crystal Growth Technology  
by Low-Pressure Acidic Ammonothermal Method栗本 浩平\*  
Kouhei Kurimoto博士(工学) 包 全喜\*  
Dr. Quanxi Bao三川 豊\*\*  
Yutaka Mikawa工学博士 石黒 徹\*\*\*  
Dr. Tohru Ishiguro博士(工学) 秩父 重英\*\*\*  
Dr. Sigefusa Chichibu

## 要 旨

ガリウムナイトライド(GaN)は高周波デバイスやパワーデバイスへの適用が期待されている半導体材料であるが、普及のためには大口径、高品質なバルク GaN 単結晶を成長させる技術の確立が求められている。

著者らのグループは低圧酸性アモノサーマル(LPAAT)法による GaN 単結晶成長技術の開発に取り組んできた。LPAAT 法は鉱化剤に  $\text{NH}_4\text{F}$  に用いることで圧力約 100 MPa で結晶成長させることが可能で圧力容器(オートクレーブ)の大口径化が可能になる。当初は小片シード用のオートクレーブを用いた原理確認から始まり、2 インチシードの成長実験を経て最近では 4 インチシードを投入可能な中型のオートクレーブを導入し、4 インチ単結晶の均一成長を実証できた。また LPAAT 法は格子方位の平坦性などの結晶学的品質について元のシードの品質を引き継ぐことが分かり、高品質なシードを使用することで高い結晶性を保ったまま結晶の大型化が可能であることを確認した。

## — Synopsis —

Gallium nitride (GaN) is a semiconductor material used to create high-frequency devices and power devices. Thus, it is expected to establish a technology for growing bulk GaN single crystals with large-diameter and high-quality.

In this study, we report our latest progresses on the GaN single crystal growth technology called Low-Pressure Acidic Ammonothermal (LPAAT) method. The LPAAT method, which uses  $\text{NH}_4\text{F}$  as a mineralizer, can grow GaN single crystals at a pressure about 100 MPa. Therefore, the inner diameter of the autoclave can be made larger than that in a conventional method. Initially started by confirming the principle using an autoclave for small seeds, we recently introduced a large autoclave that can set 4-inch seeds, and enable us to uniform growth 4-inch bulk GaN single crystals. In addition, by using the LPAAT method, GaN single crystals can inherit crystallographic quality such as flatness of the lattice orientation from seed. Therefore, we demonstrated that it is possible to increase the size of crystals while maintaining high crystallinity by using high quality seeds.

\*: 新事業推進本部 フォトニクス事業室  
Photonics Business Office  
New Business Promotion Headquarters

\*\* : 三菱ケミカル(株)  
Mitsubishi Chemical corporation

\*\*\* : 東北大学多元物質科学研究所  
Institute of Multidisciplinary Research  
for Advanced Materials, Tohoku University

## 1. 緒言

近年、世界中で環境問題への関心が高まり、特に地球温暖化対策として温室効果ガスの削減および低炭素化が進められている。そのためには各分野において省エネルギー化を進める必要があり、エネルギーロスを改善する技術開発が求められている。産業界での省エネルギー化のためには各分野で用いられている半導体デバイスの高性能化が必要不可欠である。従来より半導体に使用される材料としてはシリコン(Si)があらゆる分野、特にパワーデバイス分野で主役であったが、電力変換効率などの性能面で発展の限界を迎えつつある。

次世代の半導体材料の候補の一つとして、ガリウムナイトライド(GaN)が挙げられる。GaNはこれまでに自動車用ヘッドライトやプロジェクターなどの高輝度・高出力レーザーダイオード(LD)や一部の高輝度・高演色性の発光ダイオード(LED)などのオプティカルデバイス用途としてはすでに実用化が開始されている材料ではあるが、今後は高周波デバイスやパワーデバイスなどのパワーエレクトロニクス分野への適用が期待されている。GaNの各物性値をSiと比較したものを示す(表1)。ワイドギャップ半導体であるGaNはバンドギャップがSiの約3倍で、絶縁破壊電界 $E_c$ は約10倍も大きい。 $E_c$ は高周波デバイスの出力やパワーデバイスの限界性能など、デバイスの理論上の動作限界を決める最も基本的なパラメータで一般的にバンドギャップが大きい材料ほど高くなる。

半導体材料のデバイス特性の性能を示す指標として、これら物性値から算出される種々の指標が提案されているが<sup>(1)~(3)</sup>、中でもよく用いられているBaligaの性能指数(BFM)は以下の式で求めることができる。

$$BFM = \epsilon \mu_e E_c^3 \quad (1)$$

ここで $\epsilon$ は比誘電率、 $\mu_e$ は電子移動度である。(1)式よりSiを1としたときGaNのBFM値は950程度となり、パワーデバイスへの応用に対してかなり高いポテンシャルを有している半導体材料であることがわかる。また高周波動作の限界を示す指標として、Baliga高周波指数(BHFM)があり、これは以下の式で求めることができる。

$$BHFM = \mu_e E_c^2 \quad (2)$$

BFMと同じくSiに対するGaNの数値を比較するとおおよそ100倍となり、GaNは高周波デバイスとしても優れたポテンシャルをもった材料であることが示されている。

表1 GaNとSiの諸物性の比較

材料	GaN	Si
バンドギャップ $E_g$ [eV]	3.39	1.12
比誘電率 $\epsilon$	9.5	11.9
電子移動度 $\mu_e$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	900~1200	1350~1500
絶縁破壊電界 $E_c$ [×10 <sup>6</sup> V/cm]	3.3	0.3
飽和ドリフト速度 $V_s$ [×10 <sup>7</sup> cm/s]	2.5~2.7	1.0
Baliga性能指数 (対Si)	~950	1
Baliga高周波指数 (対Si)	~100	1

このようにGaNを半導体材料として用いることでデバイスの性能向上による省エネルギー社会への貢献が期待されているが、現在市販されているGaN基板は主にハイドライド気相成長法(HVPE)<sup>(4)~(6)</sup>で製造されている。本手法はサファイア、GaAs等の異種基板上へ成長させるため格子不整合による高密度の転位発生が避けられないという課題がある。高密度転位およびそれに伴うひずみ、反りはデバイス特性に影響を及ぼすとされており、GaNの物性を活かすデバイスの実現には転位密度が極めて低いバルクのGaN単結晶から切り出す、無ひずみで反りのない大口径GaN基板が強く求められている。

GaNは自然界に存在しない材料であるため、高品質なバルクGaN単結晶を製造するために多数の研究機関、企業において様々な結晶成長法が報告されてきた。その例として、気相法のHVPE法に加えて、液相法の高圧窒素法<sup>(7)</sup>、Naフラックス法<sup>(8)~(11)</sup>、アモノサーマル法などがある。これら成長法で報告されている温度、圧力の条件の範囲を示す(表2)。これら成長法のなかでも著者らは、アモノサーマル法に着目して長年にわたり開発を続けてきた<sup>(12)</sup>。本報ではこれまでの研究成果についてまとめた。

表2 バルクGaN単結晶の成長条件

	成長方法	温度(°C)	圧力(MPa)
気相	HVPE法	1000-1070	0.1(1 atm)
液相	高圧窒素法	1500-2000	1000-2000
	Naフラックス法	800-900	4-10
	アモノサーマル法	500-700	100-600

## 2. アモノサーマル法による単結晶成長

アモノサーマル法はソルボサーマル法に分類される結晶成長法であり、超臨界 NH<sub>3</sub> を溶媒として用いた GaN 単結晶成長技術である。ソルボサーマル法の結晶成長の原理は、オートクレーブと呼ばれる压力容器内の上部にシード、下部に原料、中間部には対流を制御するためのバッフル板を設置し、溶媒と鉍化剤を充填し、外部ヒーターで上下温度差をつけることで溶解度差や対流を利用して結晶成長させるものである(図1)。鉍化剤は原料を溶媒中に溶解させる役割を持っている溶解度調整剤で、添加することで一般的には実験温度が高いほど溶解度が上昇する「正」の溶解度曲線を持つ(図2)。

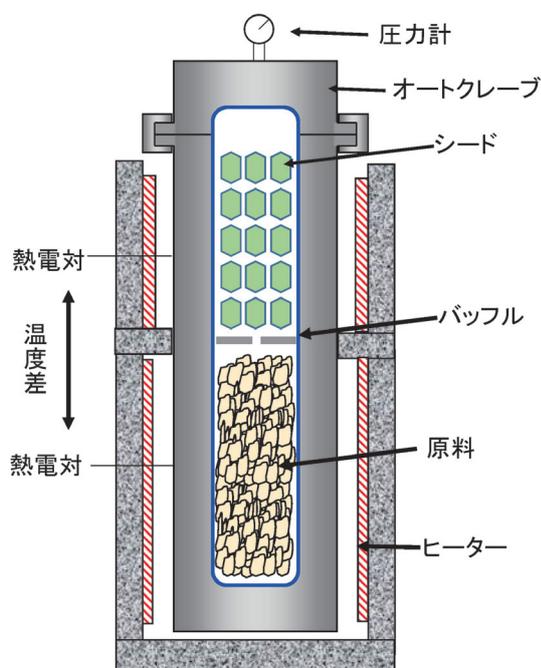


図1 ソルボサーマル法概略図

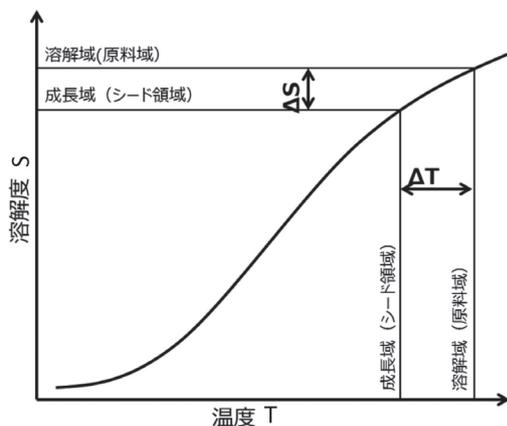


図2 溶解度曲線の概念図

鉍化剤の種類・濃度により溶解度および溶解度曲線の勾配が変化するため、安定な成長を実現するために適切な鉍化剤種類および濃度の設定が重要である。正の溶解度曲線の場合、下部原料域の温度を上部シード領域よりも高く設定することで溶解度差 $\Delta S$ に相当する量をシード上に析出させることができる。従って溶解度差 $\Delta S$ は温度差 $\Delta T$ により制御可能である。上下温度差によって発生する熱対流により連続的に原料供給が行われることで継続的な結晶成長を実現している。

ソルボサーマル法では溶媒に超臨界水を用いたハイドロサーマル法(水熱合成法)<sup>(13),(14)</sup>による人工水晶の成長技術が実用化されており、半世紀以上の生産実績がある。水熱合成法を用いた人工水晶では、温度 350 ~ 400°C、圧力 100 ~ 150 MPa の条件で高さ 14 m、内径 650 mm の大型の低合金鋼製オートクレーブが使用され、1回の成長における生産量は 2000 kg 以上であり、量産に適した技術であることが実証されている(図3)。また、ソルボサーマル法は成長環境が平衡状態に近いために結晶成長時に熱ひずみが導入されず高い結晶性が得られることも大きな特徴である。

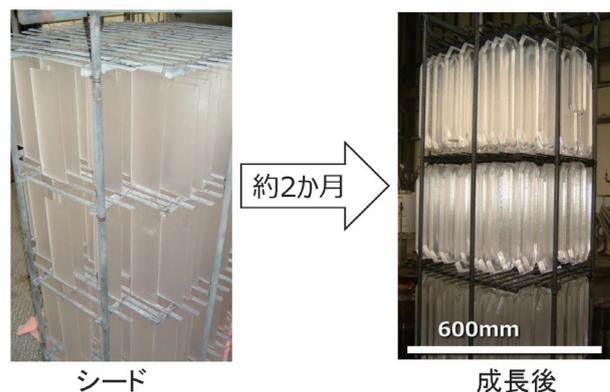


図3 水熱合成法による人工水晶成長

アモノサーマル法は表3に示す各種温度、圧力の成長条件を用いた手法の開発が進められている。水熱合成法を大きく上回る温度圧力条件であるため、一般に使用されるオートクレーブ構造材料である低合金鋼は高温における設計強度の制約により使用することができず、高温強度に優れた Ni 基超合金が用いられる。しかし Ni 基超合金の大型铸塊の製造にあたっては、铸造過程で発生する偏析部の晶出相や析出相が局所的な材料強度の不均一をもたらす、供用中の信頼性を低下させる。従って鋼と同程度の大型铸塊を製造することが原理的に困難であり、製造可能なオートクレーブサイズが制限される。さらに GaN 単結晶成長時の圧力条件が高いとオートクレーブの安全設計基準から肉厚を厚くする必要があり大口径化にも制約がある。

表3 各種アモノサーマル法の代表的な温度、圧力条件

		温度(°C)	圧力(MPa)
塩基性アモノサーマル法		500-600	200-400
酸性	高温高圧酸性アモノサーマル法 (e.g. SCoRA)	700	~600
	酸性アモノサーマル法 (e.g. SCAAT™)	500-650	150-250
	低圧酸性アモノサーマル(LPAAT)法 (e.g. SCAAT™-LP)	500-650	50-120

アモノサーマル法において原料 GaN は超臨界 NH<sub>3</sub> にほとんど溶解しないため、溶解を促進するために鉍化剤を添加する。鉍化剤にアルカリアミドを用いるものを塩基性アモノサーマルといい、主に Unipress 社 (Ammono 社)、SixPoint 社等で研究開発が行われている。塩基性アモノサーマル法では 2 インチサイズで曲率半径数百 m、転位密度 10<sup>3</sup>cm<sup>-2</sup> 台の高品質な単結晶が報告されている<sup>(15)</sup>が、成長速度が 50μm/day 前後と比較的遅い。また成長圧力が 200 ~ 500 MPa と極めて高いため、前述の通り装置の大型化が難しく結晶の大口径化が困難という課題がある。

一方、鉍化剤にハロゲン化アンモニウムを用いるのが酸性アモノサーマル法であり、Soraa 社の SCoRA (Scalable Compact Rapid Ammonothermal)<sup>(16)</sup>、三菱ケミカル社の SCAAT™ (Super Critical Acidic Ammonia Technology) などがある。SCAAT™ については近年、高品質な 2 ~ 4 インチの GaN 結晶の成長に成功している<sup>(17)</sup>が、成長に必要な圧力が約 200 MPa と高いため、塩基性アモノサーマル同様、オートクレーブの肉厚を厚くする必要があり製作可能なオートクレーブの内径の制限から 4 インチを超える GaN 単結晶の成長は困難である。

その課題を解決すべく著者らのグループが 10 年以上にわたり開発してきた技術が低圧酸性アモノサーマル (LPAAT : Low-pressure acidic Ammonothermal) 法である<sup>(18)</sup>。LPAAT 法は鉍化剤に NH<sub>4</sub>F を採用し、成長条件を最適化することで、成長時の圧力が従来の酸性アモノサーマル法と比べて低い約 100 MPa で GaN 結晶を成長させることが可能<sup>(19)</sup>で、この技術を商標として SCAAT™-LP と称する。本技術は他のアモノサーマル法よりも低圧で成長が可能であるため、オートクレーブの肉厚を従来より薄く設計することができる。つまり LPAAT 法で高品質 GaN 単結晶を成長できれば 6 インチ以上の大口径単結晶の量産が可能になると期待される。

### 3. LPAAT 法による GaN 単結晶成長

LPAAT 法では鉍化剤に NH<sub>4</sub>F を用いることで、一般的な酸性アモノサーマル法とは GaN の溶解度挙動が異なる。通常は図 2 に示すような結晶成長温度が高いほど溶解度が上昇する一般的な「正」の溶解度曲線を持つが、LPAAT 法では結晶成長温度領域 (500-650°C) で溶解度曲線の勾配が「負」となる。つまり図 2 の溶解度曲線が右肩下がりとなり、温度の上昇とともに GaN の溶解度が低下する。従って、図 1 に示すシードと原料の位置関係が上下逆となり、上部に原料、下部にシードを設置することとなる。シードと原料の配置以外はソルボサーマル法と同様の成長メカニズムであり、温度差による過飽和度と熱対流による原料輸送が結晶成長の駆動力となっている。以下に、LPAAT 法による GaN 単結晶成長技術の開発について述べる。

#### 3.1 小片シード用オートクレーブを用いた検討

まず、15mm 角程度の小片シードが入るオートクレーブを用いて LPAAT 法の基礎検討を実施した。結晶成長速度や品質に影響を与えるパラメータとして鉍化剤濃度、成長温度 (原料域と成長域間温度差)、圧力などが挙げられる。そこでまず結晶成長速度に及ぼす各パラメータの影響について系統的に調査した。圧力の調整についてはオートクレーブへの NH<sub>3</sub> 充填量を変動させることにより行った。鉍化剤は NH<sub>4</sub>F の粉末を使用するが、他の実験との比較のため投入量 (mol) をオートクレーブの有効容積 (ℓ) で割って基準化 (mol/ℓ) した。原料には GaN 多結晶、シードには HVPE で作製した GaN 基板 (HVPE シード) や SCAAT™ で作製した GaN 基板 (SCAAT™ シード) の小片 (15 × 15mm 程度) を用いた。なお LPAAT 法の特徴として (0001) 面 (*c* 面) だけでなく、(10-10) 面 (*m* 面) 及び (11-20) 面 (*a* 面) への成長も可能なため、SCAAT™ シードは *c* 面シードと *m* 面シードを用いた。

最初に温度、鉍化剤濃度を同一とし、成長圧力を 50 ~ 180 MPa に変動させ成長実験を行った結果を図 4 に示す。50 ~ 80 MPa と比較して 100 ~ 120 MPa の方が成長速度が速くなる傾向であった。成長圧力が大きい場合オートクレーブに充填する NH<sub>3</sub> 量が多いため、成長中の窒化ポテンシャルが増大する。その結果、反応中間体の Ga-F 結合から GaN への変換を促進し、成長速度を向上させる要因となっていると考えられる。次に温度と成長圧力を同一とし、鉍化剤濃度のみ 0.18 ~ 0.78 mol/ℓ に変えて成長実験を行った結果を図 5 に示す。鉍化剤濃度が高くなるとほぼ直線的に成長速度は速くなり、*m* 面シードで両面で 1 mm/day の成長速度も達成された。

この結果は鉍化剤濃度が高いと原料溶解量も多くなり、シードへの原料供給が促進されることを示しており、今回の実験条件では成長は原料輸送に律速されていることを示唆している。

以上から、運転圧力、鉍化剤濃度が結晶成長速度に及ぼす影響を理解することができた。実際の成長条件はオートクレーブ毎に各パラメータを最適に組み合わせ、品質と成長速度を両立させる必要がある。図6に小片シード用オートクレーブで成長させた GaN 結晶の例を示す。本オートクレーブを用いた実験にて LPAAT 法の基本原理の確認は完了した。

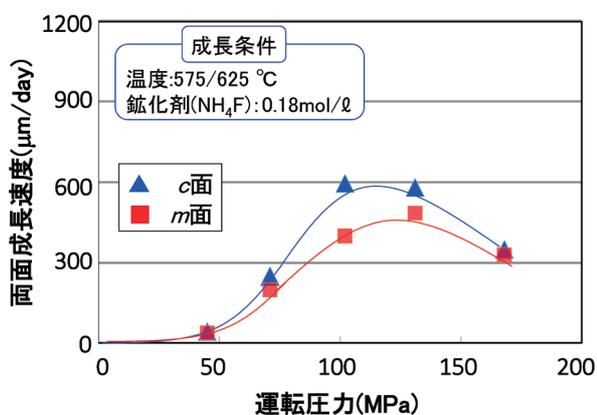


図4 両面成長速度の成長圧力依存性

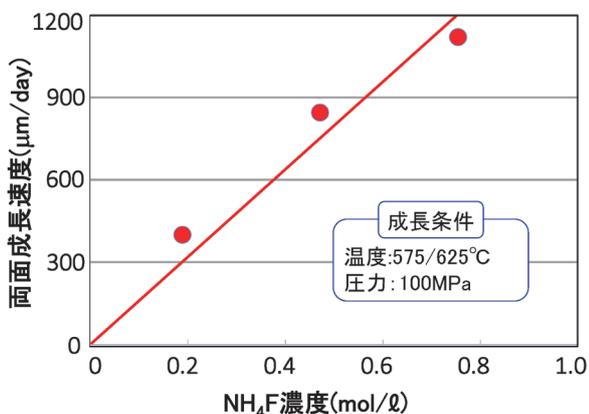


図5 両面成長速度の鉍化剤濃度依存性 (m面シード)

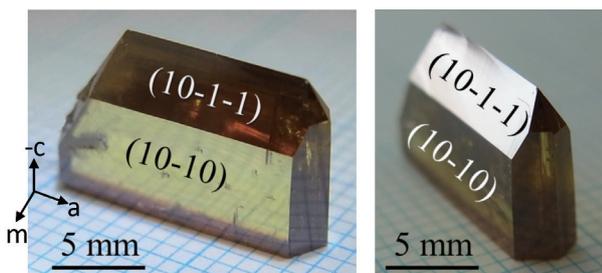


図6 m面 SCAAT™ シードに成長させた LPAAT GaN 単結晶

### 3.2 2インチ対応オートクレーブを用いた検討

小片シード用オートクレーブを用いた LPAAT 法の基礎検討を踏まえ、大口径化の検討に入った。そこで2インチシードに対応可能な小型オートクレーブを導入した(図7)。

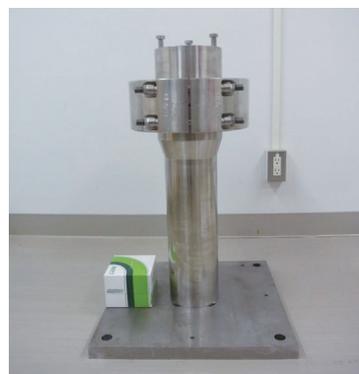


図7 2インチシード対応オートクレーブの外観写真

オートクレーブの最高使用圧力を従来の酸性アモニウム法によるオートクレーブより低い 125 MPa として設計、構造材料には日本製鋼所が開発した大型化が可能な Ni-Fe 超合金であるアロイ 706 改<sup>(20)</sup>を適用し、設計から製造まで一貫して行った。

このオートクレーブで2インチの c 面 HVPE シードや長辺2インチ(10 mm × 40 mm)の m 面 SCAAT™ シードを用いて LPAAT 法で成長実験を行った<sup>(21)</sup>。その結果、HVPE シードの全面に均一成長し、2インチシード上への成長も問題なく行えることが確認された(図8)。次に m 面 SCAAT™ シード上への成長実験を行った。このシードは X 線ロックイングカーブ(XRC)測定の結果、半値全幅は約 25 arcsec で HVPE シードに比べて高い結晶性を有している。実験の結果、成長速度は 340 μm/day で透明度の高い単結晶が得られた(図9)。この成長後の単結晶を XRC 測定による結晶性の評価を行ったところ、各反射面での半値全幅は 28 arcsec 以下(図10)、a 軸方向のオフ角分布は約 ± 0.01° 以下と格子反りのほぼない平坦な高品質結晶であることを確認した。(図11)。

以上、LPAAT 法における大口径化を検討した結果、LPAAT 法では高品質なシードを使用することで、格子

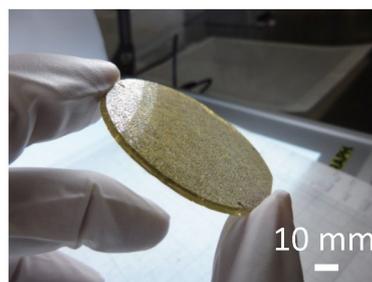


図8 2インチ HVPE シード上に成長させた c面 LPAAT GaN 単結晶

方位の平坦性などの結晶学的品質を損なわずに成長させることが可能で、高い結晶性を保ったまま大型化が可能であることを実証した。



図9 2インチ長 SCAAT™ シード上に成長させた *m* 面 LPAAT GaN 単結晶

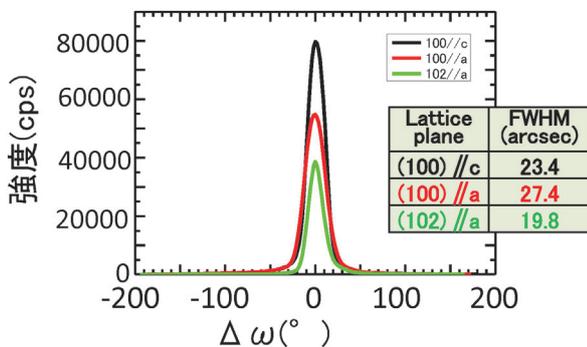


図10 2インチ長 SCAAT™ シード上に成長させた *m* 面 LPAAT GaN 単結晶の XRC 測定結果

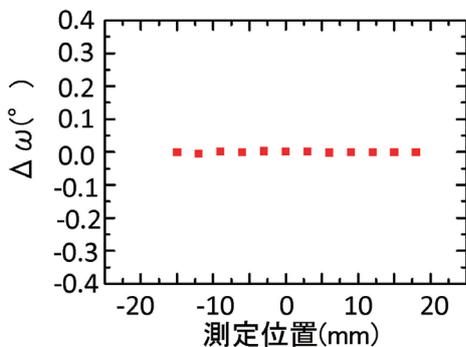


図11 2インチ長 SCAAT™ シード上に成長させた *m* 面 LPAAT GaN 単結晶のオフ角分布測定結果 (100//a)

### 3.3 4インチ対応オートクレーブを用いた検討

さらなる結晶の大口径化を目指し、4インチのシードを投入することが可能なオートクレーブを導入した(図12)。2インチ対応オートクレーブと同様に、構造用材料にはアロイ 706 改を適用し、日本製鋼所にて設計から製造まで一貫して行った。最高使用圧力については設計強度に安全裕度を考慮して 150 MPa とした。

このオートクレーブで4インチの *c* 面 HVPE シードを用いて LPAAT 法で成長実験を行った結果、シード全面に均一成長し LPAAT 法は結晶の大口径化に対して有効であることが確認できた(図13)。



図12 4インチシード対応オートクレーブの外観写真

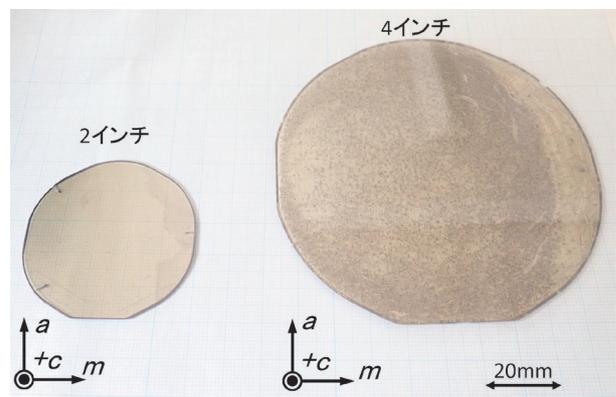


図13 4インチシード対応オートクレーブにて2インチ及び4インチ HVPE シード上に成長させた *c* 面 LPPAT GaN 単結晶

4インチ対応オートクレーブでは容積が大きくなったことで投入できる原料の量も増え、2週間～3週間程度の長期間の成長実験も可能になった。そこで小片の *c* 面、*m* 面 SCAAT™ シードを長時間成長させ、成長後でも平坦で高品質なバルク結晶であることが確認できた(図14)。内容積が大きくなると一回の成長実験で投入できるシードの数も増えるため、小さいオートクレーブと比較して成長速度は全体的に遅くなる傾向がある。しかし今回の *c* 面シードにおける *-c* 面(000-1)方向の成長速度の平均は約 120 μm/day であり、オートクレーブが大きくなっても工業化の目安の 100 μm/day 以上の成長速度は達成可能である。

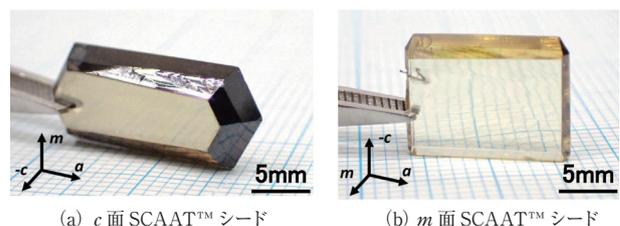


図14 SCAAT™ シード上に長期間成長させた LPAAT GaN 単結晶

これまでの検討から高品質なシードを用いた場合、LPAATにてシードの性質を引き継いだまま成長させることができることが明らかとなった。そこで本オートクレーブに2インチ程度の大きさのc面 SCAAT™ シードを入れて2週間の結晶成長を行った(図15)。成長後の厚みが約3 mm以上で大部分で透明であることを確

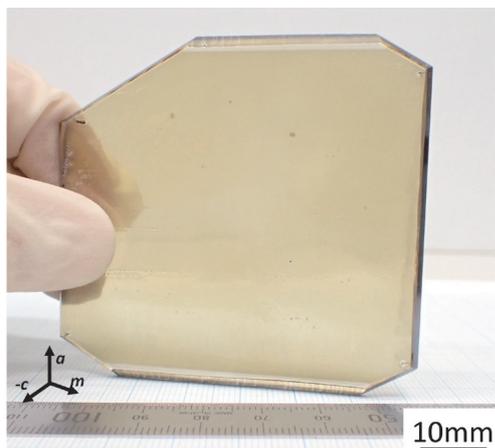


図15 2インチ SCAAT™ シード上に長期間成長させたc面 LPAAT GaN 単結晶

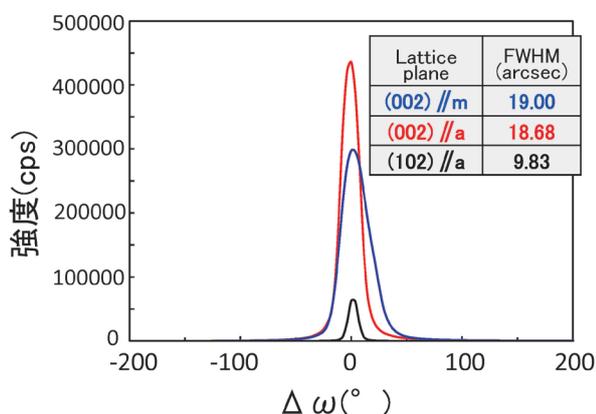


図16 2インチ SCAAT™ シード上に長期間成長させたc面 LPAAT GaN 単結晶のXRC測定結果

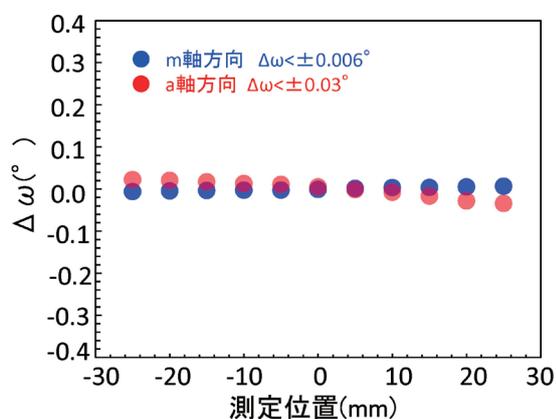


図17 2インチ SCAAT™ シード上に長期間成長させたc面 LPAAT GaN 単結晶のオフ角分布測定結果

認し、成長速度は102 μm/dayであった。この結晶のXRC測定評価として各反射面での半値全幅は20 arcsec以下(図16)、a軸方向のオフ角分布は約±0.03°以下、m軸方向は±0.006°と格子反りのほぼない平坦な高品質結晶であることを確認した(図17)。

#### 4. 結 言

低圧酸性アモサル(LPAAT)法の開発経緯を示した。小片シード用オートクレーブでの基礎原理の確認から始まり、2インチ対応オートクレーブの実験を経て、4インチ対応オートクレーブを用いた結晶成長実験を行い、4インチシード上へ均一成の実証が完了した。LPAAT法は格子方位の平坦性などの結晶学的特性は元のシードの特性を引き継ぐことが分かり、高品質なシードを使用することで高い結晶性を保ったまま結晶を成長させることが可能であると言える。またLPAAT法は従来の酸性アモサル法と比べて成長圧力が約100 MPaと低圧なので、大口径のオートクレーブを設計、製造することが可能であり生産性の向上に寄与できる。今後も結晶サイズの大口径化(6インチ化)に向けて検討を進めていく。

#### 謝 辞

本研究の一部は、東北大学「ビジネス・インキュベーション・プログラム」及び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)の助成事業(JPNP10022, JPNP12004)で実施されました。また研究の遂行にあたり多大なご協力を頂きました東北大学の小島一信准教授、嶋紘平助教、富田大輔助教(現名古屋大学准教授)、三菱ケミカルの齊藤真氏及び関係各位に心から感謝申し上げます。

## 参考文献

- (1) 吉田清輝: “GaN を用いた電子デバイス”, 応用物理, 第 68 卷 (1999) 第 7 号, pp. 787-792
- (2) B. J. Baliga: “Power semiconductor device figure of merit for high-frequency applications”, IEEE Electron. Device Lett., Vol. 10 (1989), pp. 455-457
- (3) B. J. Baliga: “Semiconductors for high - voltage, vertical channel field - effect transistors”, J. Appl. Phys., Vol. 53 (1982), pp. 1759
- (4) H. P. Maruska and J. J. Tietjen: “The preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN”, Appl. Phys. Lett., Vol. 15 (1969), pp. 327-329
- (5) K. Fujito, S. Kubo, H. Nagaoka, T. Mochizuki, H. Namita, and S. Nagao: “Bulk GaN crystals grown by HVPE”, J. Cryst. Growth., Vol. 311 (2009), pp.3011-3014
- (6) H. M. Foronda, A. E. Romanov, E. C. Young, C. A. Robertson, G. E. Beltz, and J. S. Speck: “Curvature and bow of bulk GaN substrates”, J. Appl. Phys., Vol. 120 (2016) , p. 035104 1-7
- (7) M. Bockowski, P. Strak, I. Grzegory, B. Lucznik, and S. Porowski: “GaN crystallization by the high-pressure solution growth method on HVPE bulk seed.”, J. Cryst. Growth., Vol. 310 (2008), pp 3924-3933
- (8) Y. Mori, M. Imade, K. Murakami, H. Takazawa, H. Imabayashi, Y. Todoroki, K. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, and T. Sasaki: “Growth of bulk GaN crystal by Na flux method under various conditions”, J. Cryst. Growth., Vol. 350 (2012), pp. 72-74
- (9) M. Imade, M. Imanishi, Y. Todoroki, H. Imabayashi, D. Matsuo, K. Murakami, H. Takazawa, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori: “Fabrication of low-curvature 2 in. GaN wafers by Na-flux coalescence growth technique”, Appl. Phys. Express., Vol. 7 (2014), pp. 035503 1-4
- (10) M. Imanishi, Y. Todoroki, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori: “Dramatic reduction of dislocations on a GaN point seed crystal by coalescence of bunched steps during Na-flux growth”, J. Cryst. Growth., Vol. 427 (2015), p. 87-93
- (11) T. Yamada, M. Imanishi, K. Nakamura, K. Murakami, H. Imabayashi, D. Matsuo, M. Honjo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori: “Crack-free GaN substrates grown by the Na-flux method with a sapphire dissolution technique”, Appl. Phys. Express., Vol. 9 (2016), pp. 071002 1-4
- (12) 秩父重英: “酸性鉱化剤の気相合成によるアモノサーマル法成長 GaN 単結晶の高純度化”, 応用物理, 第 81 卷 (2012) 第 6 号, pp. 502-505
- (13) A. C. Walker: “Hydrothermal Synthesis of Quartz Crystals”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 36 (1952) No. 8, pp. 250-256
- (14) 伴野靖太郎, 畑中基秀, 三川豊: “人工水晶の育成 (800mmφID × 14m L オートクレーブを用いて)”, 日本製鋼所技報, 第 48 号 (1993), pp. 52
- (15) R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, R. Kucharski, M. Zajac, M. Rudzinski, R. Kudrawiec, W. Strupinski, and J. Misiewicz: “Ammonothermal GaN substrates: Growth accomplishments and applications”, Phys. Status Solidi A., Vol. 208 (2011), pp. 1489-1493
- (16) D. Ehrentraut, R. T. Pakalapati, D. S. Kamber, W. Jiang, D. W. Pocius, B. C. Downey, McLaurin, and M. P. D' velyn: “High Quality, Low Cost Ammonothermal bulk GaN substrates”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 52 (2013), pp. 08JA01 1-4
- (17) Mikawa, T. Ishinabe, Y. Kagamitani, T. Mochizuki, H. Ikeda, K. Iso, T. Takahashi, K. Kubota, Y. Enatsu, Y. Tsukada, and S. Izumisawa: “Recent progress of large size and low dislocation bulk GaN growth”, Proc. of SPIE, 11280 (2020), 1128002
- (18) 石黒 徹, 包 全喜, 横山 千昭, 富田 大輔, 秩父 重英, 茅野 林造, 植田 睦男, 齊藤 真, 鏡谷 勇二: “窒化物単結晶の製造方法”, 特許第 6192956 号 (2017)
- (19) Q. Bao, M. Saito, K. Hazu, K. Furusawa, Y. Kagamitani, R. Kayano, D. Tomida, K. Qiao, T. Ishiguro, C. Yokoyama, and S. F. Chichibu: “Ammonothermal Crystal Growth of GaN Using an NH<sub>4</sub>F Mineralizer”, Cryst. Growth Des., Vol. 13 (2013), pp. 4158-4161
- (20) 高澤 孝一, 前田 榮二, 佐藤 慎也, 波多野 隆司, 高橋 達也: “耐水素脆化特性に優れたNi 基合金および耐水素脆化特性に優れたNi 基合金材の製造方法”, 特許第 5599850 号 (2014)
- (21) D. Tomida, Q. Bao, M. Saito, R. Osanai, K. Shima, K. Kojima, T. Ishiguro, and S. F. Chichibu: “Ammonothermal growth of 2 inch long GaN single crystals using an acidic NH<sub>4</sub>F mineralizer in a Ag-lined autoclave”, Appl. Phys. Express., Vol. 13 (2020), pp. 055505 1-5