

GaN結晶成長と結晶加工における課題と進展



Technical Challenges and Progress in GaN Crystal Growth and Processing

住友化学株式会社

ICT & モビリティソリューション研究所

皿 山 正 二

佐 藤 隆

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

ICT & Mobility Solutions Research Laboratory

Seiji SARAYAMA

Takashi SATO

GaN crystals are difficult to grow and process because many defects occur during crystal growth, and damage layers form easily and are difficult to remove during crystal processing. This study addresses the challenges associated with growing and processing GaN crystals, which are caused by their characteristic and properties. Inversion domains, crystal defects generated during crystal growth, are resolved by combining vapor and liquid phase growth. Moreover, damage layers formed during fabrication is removed by chemical mechanical polishing.

はじめに

GaN（窒化ガリウム、ガリウムナイトライド）はバンドギャップ3.4 eVの直接遷移型の半導体材料であり、1990年代以降に青色発光ダイオード（LED: Light Emitting Diode）や白色LED、青紫半導体レーザ（LD: Laser Diode）が実用化され、現在はパワーデバイス用途として研究開発が進められている。

本稿では、他の半導体結晶に対するGaN結晶の特徴からの結晶成長の難しさについて、これまでの結晶成長技術の研究開発経緯を元に説明し、今後の発展が期待されているパワーデバイス用に向けた課題と、当社で取り組んでいる新たな対策について述べる。また、結晶成長で得られたバルクGaN結晶からウェハ状に加

工する結晶加工技術も結晶成長と並んで重要な技術であるが、そのGaN結晶加工も難しく、その理由と、最も重要な加工技術の一つである最終仕上げについても本稿の後半で述べる。

GaN結晶成長

1. GaN結晶の特徴、成長方法

(1) GaN 結晶の特徴

古くからデバイスに応用されている半導体結晶であるGe（ゲルマニウム）、Si（シリコン）、GaAs（ガリウム砒素、砒化ガリウム）あるいはInP（インジウム燐、燐化インジウム）は、Table 1に示すように、融点が約930～1,420 °Cである。それら融点付近での蒸気圧

Table 1 Melting point and vapor pressure of semiconductor crystal materials^{1), 2), 3)}

Semiconductor crystal material	Melting point (°C)	Vapor pressure (atm)	Vapor element
Ge	938	10^{-9}	Ge
Si	1,414	10^{-6}	Si
GaAs	1,238	1	As
InP	1,067	3.85	P
GaN	2,200	6×10^4	N

が、単元素半導体であるGe、Siでは 10^{-9} 、 10^{-6} 気圧と極めて低く、化合物半導体であるGaAs、InPではV族元素の蒸気圧が各々^{おのおの}1, 3.85気圧と単元素半導体よりは高いものの数気圧程度である。これら蒸気圧が人工的に制御可能な値である事が、結晶成長を行う上で融液成長を可能としていると言える。その結果として融液を固体化したインゴットを単結晶として成長させることができ、Siのような大口径で長尺（例えば直径 $\geq \phi 300$ mm × 長さ数m）のサイズのインゴットが得られている。

一方、GaNは窒素の離脱圧が高い⁴⁾ために、融液としては存在しにくく、2,220 °C、 6×10^4 気圧 (6 GPa) で存在が確認されたとの報告³⁾がある。しかし、この温度・圧力では大型結晶の製造は極めて困難であり、GaN結晶では融液から固体結晶化させた実用サイズ（インチサイズ以上の大さき）のインゴットは得られない。

そこで、サファイア基板上でのヘテロエピタキシャル成長（異種の基板上にエピタキシャル成長させる意味であり、エピタキシャル epitaxialとは、epiの「その上」とギリシャ語のtaxyの「整列した」から結晶軸がそろって上方に結晶成長するという意味である）が行われている事が多い。GaNの結晶構造としてはウルツ鉱型の六方晶と閃亜鉛鉱型の立方晶があり、前者が最安定相であり、後者が準安定相である。酸化アルミニウム (Al_2O_3) 単結晶の一つであるサファイアも六方晶の結晶構造であり、後述する各種GaN結晶成長温度1,000 °C以上においても安定である事から、大きな熱膨張係数差 (25%) と格子定数差 (14%) を有している⁵⁾にもかかわらずGaN結晶のヘテロエピタキシャル成長用基板として用いられている。

(2) 各種GaN結晶成長方法

GaN結晶成長の主な結晶成長法をTable 2に示す。GaN結晶成長方法を大別すると気相成長と液相成長がある。

主な気相成長法としてはMOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) 法、HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法、気相合成法がある。MOVPE法はMOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法とも呼ばれ、III族原料として有機金属を、V族原料としてアンモニアガス (NH_3) を用いて基板上にGaN結晶をエピタキシャル成長させる方法である。HVPE法はIII族原料としてGa塩化物を、V族原料としてアンモニアガス (NH_3) を用いて基板上にGaN結晶をエピタキシャル成長させる方法である。気相合成法はIII族原料として加熱した金属Gaを蒸気供給し、V族原料として窒素ガス (N_2) やアンモニアガス (NH_3) を用いてGaN結晶成長させる方法である。MOVPE法は成長速度が数 $\mu m/h$ であるのに対してHVPE法は数百 $\mu m/h$ と高速である。また、MOVPE法ではGa以外にもAlやInの有機金属を用いたAlNやInNおよびそれらの混晶が成長可能である。これらの特徴の違いから、MOVPE法はデバイス作製用の薄膜成長に、HVPE法はGaN基板作製用の厚膜成長に用いられることが多い。気相合成法はIII族原料としてGa蒸気を用いる事から他の手法よりも反応系がシンプルとなるが、結晶品質や成長速度の観点から、実用化されておらず、実用化されている手法としてはMOVPE法とHVPE法である。

液相成長法としては融液成長と溶液成長があるが、前述したように実用的な温度・圧力下では融液成長は困難である事から溶液成長が用いられている。溶液成

Table 2 Various methods of GaN crystal Growth

Method			Characteristic
Vapor phase growth	MOVPE (Metal organic vapor phase epitaxy)		Thin film GaN crystals grown using a metal organic source and ammonia gas on a substrate
	HVPE (Hydride vapor phase epitaxy)		Thick film GaN crystals grown using a metal chloride source and ammonia gas on a substrate
	Vapor phase composition ⁶⁾		GaN crystals grown using metal Ga vapor and NH_3 , N_2 at ~1,200 °C
Liquid phase growth	Melt growth ³⁾		GaN crystals grown by slow cooling using N_2 at high temperatures and pressures (6GPa, ~2,200 °C)
	Solution growth	High pressure solution growth method ⁷⁾	GaN crystals grown by supersaturation control in metal Ga with dissolved N_2 at high temperatures (1600 °C) and pressures (1–2GPa)
	Flux method ⁸⁾		GaN crystals grown using a mixed melt consisting of metal Ga and alkali metal (mainly Na) with N_2 at a temperature 800–900 °C and a pressure of <10 MPa
Ammono-thermal method ⁹⁾			GaN crystals grown using poly crystals dissolved and regrown in supercritical or subcritical NH_3

長としては高圧溶液法、フラックス法、アモノサーマル法（安熱法とも呼ばれる）がある。高圧溶液法は、高温（1,600 °C）のGaN融液中に超高压（1~2万気圧）の窒素ガス（N₂）から窒素を溶解させてGaN結晶成長させる。フラックス法はアルカリ金属と金属Gaを800~900 °C程度の混合融液にして、その混合融液中に数十気圧の窒素ガスから窒素を溶解させてGaN結晶成長させる。アモノサーマル法は超臨界もしくは亜臨界のアンモニア（数千気圧、数百°C）中に原料となる多結晶GaNを溶解させ再結晶化させる方法である。

これら結晶成長法で、現在GaN基板の製法として実用化されているものは、HVPE法のみであり、アモノサーマル法やフラックス法のGaN基板も市販され始めている。すなわち、実用化の点では気相成長が先行し、液相成長がフォロワーという構図である。さらに高品質化・大面積化に向けて、HVPE法、アモノサーマル法、フラックス法を用いた研究開発が進められている。

2. GaN結晶成長の経緯～GaN基板の実現

前述したようにサファイア基板上へのヘテロエピタキシャル成長がGaN結晶成長には多く用いられており、その結晶成長技術開発の主な経緯をFig. 1に示す。Fig. 1では横軸に年代を取っており、縦にMOVPE法での薄膜成長とHVPE法での厚膜成長の区別を設けている。一般的に薄膜と厚膜の明確な境界はないが、ここでは膜厚10 μm程度をその境界としておく。図中の○内の数字は引用文献番号に対応している。

1969年にHVPE法によりサファイア基板上にGaN結晶厚さ0.25 mm (250 μm) を成長させ光吸収からバンドギャップE_g ~3.39 eVの直接遷移が認められたとの発表¹⁰⁾があった。その後、1971年にやはりHVPE法により厚さ22.4 μmのGaN i-n層を成長させてMIS (Metal Insulator Semiconductor) 型で青色LEDの発表があった。その後はGaN結晶品質の向上が見られず、結晶成

長技術の研究開発が一種の踊り場状態であった¹¹⁾。

この状態を打破したのが、1980年代後半から1990年代にかけての低温バッファ層による高品質結晶成長技術^{12), 13)}やp型ドーパントのドーピング・活性化技術^{14), 15)}等、複数の技術的ブレークスルーであった。それらの技術を応用した結果、青色LEDや白色LED、青紫LD（光出力数mWの低パワー品）が実用化に至った。これらはいずれもMOVPE法によるサファイア基板上の薄膜成長であり、前述したサファイアとGaNとの格子定数差、熱膨張係数差に起因する高密度の貫通転位（ $\geq 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ）がGaN結晶中に存在している。

その後、2000年代になりHVPE法によりGaN基板が製作可能な厚膜成長とヘテロ基板の除去・剥離技術が開発され、複数の自立化したGaN基板の発表がなされた。一つは2001年に発表されたDEEP (Dislocation Elimination by the Epitaxial growth with inverse pyramidal Pits) 法と呼ばれる逆六角錐状のピット（凹部）を形成しながら、その中心に転位を集中させて、その中心以外に低貫通転位密度領域を形成する方法である。その領域の貫通転位密度は $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であり従来のヘテロエピタキシャル成長に比較して3桁低減しており、500 μmの厚さのGaN自立基板が得られた¹⁶⁾。もう一つの発表は2003年に発表されたVAS (Void-Assisted Separation) 法と呼ばれるTiN層を介して熱剥離によりGaN厚膜結晶部を剥離させる方法である¹⁷⁾。このVAS法により全面均一な $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ の貫通転位密度のGaN基板が得られた。

これら貫通転位密度が低減されたGaN基板が実現した事により、青紫LDの高出力化と波長領域の拡大につながり、光ディスクの高速書込用光源やディスプレイ光源として実用化に至った。これらLD用の基板サイズとしてはφ2インチ (50.8 mm) 程度が一般的であり、今後省エネに向けた応用が期待されているパワー電子デバイス用途としては、大口径化に加えて、貫通転位

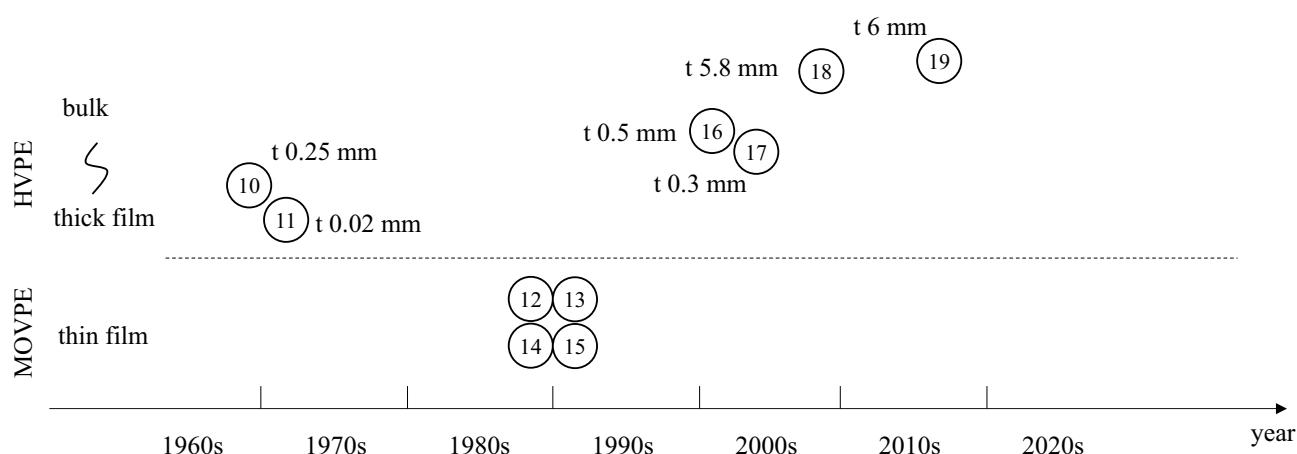


Fig. 1 Transition of GaN crystal growth
(t: GaN crystal thickness)

密度低減等の結晶品質向上と、さらには低コスト化が必要とされている。

3. GaN基板のパワー電子デバイス用途に向けた課題

一般的にGaNの結晶成長はc面と垂直な $<0001>$ 軸(+c軸)方向にエピタキシャル成長させて結晶を厚くしていく。この時、結晶端部にはc面以外の成長面(ファセット)として $|10\bar{1}1|$ 面や $|10\bar{1}2|$ 面等の半極性面が現れる。これら半極性面はc軸に対して斜め方向の角度(例えば $|10\bar{1}1|$ 面ではc面に対して約62°)を有しているため、厚膜化に伴いc面の面積が縮小する。結晶厚さを厚くすることで、一つの結晶から取れる基板数は増加させる事ができ低コスト化につながるが、面積は縮小するため、大口径化と低コスト化にはトレードオフの関係があるとも言える。

HVPE法での厚膜化によりGaNバルク結晶が得られたとの発表が2009年にあり¹⁸⁾、このc軸方向の結晶厚さは5.8 mmであった。当社では前述のVAS法を用いて作製したGaN基板を販売しており、このVAS法の成長条件を適正化する事でc軸方向の結晶厚さ6 mmのGaN結晶¹⁹⁾を得ている。

HVPE法により結晶を+c軸方向に厚くしていく際、部分的に極性が反転した領域(Ga極性面が主面に対して部分的にN極性面が表出する領域で、Inversion

Domain: IDとも呼ばれる)が発生する場合がある¹⁹⁾。この極性反転した領域では、N極性面(-c面)とGa極性面(+c面)との成長速度差に伴うピットが形成され、極性反転領域周辺には高濃度の不純物が取り込まれる。これらピットや高濃度不純物領域の大きさはμmオーダー～mmオーダーであり、その上にデバイスを作製するとデバイス特性の不安定化や電流リークの原因となる。

この極性反転領域が発生し、+c面と-c面が混在している領域をCMP (Chemical Mechanical Polishing: 化学機械研磨) 加工し、CSI (Coherence Scanning Interferometry) 法により形状評価した結果をFig. 2に示す。CSI法の評価には走査型白色干渉顕微鏡を使用した。表面側(+c面)を左列に、裏面側(-c面)を右列に示す。上段(Fig. 2 (a), (b))に平面微分画像を、中段(Fig. 2 (c), (d))には平面微分画像の破線部の断面プロファイルを示し、この評価結果から考えられる断面模式図を下段(Fig. 2 (e))に示した。CMPによるMRR (Material Removal Rate) は+c面よりも-c面の方が速いため、+c面と-c面の除去量が異なることで凹凸が形成される。Fig. 2 (a)と(c)から表面の大部分は+c面であり、極性反転領域の-c面が表出している領域はピット形状であることが分かる。これに対してFig. 2 (b)と(d)から裏面の大部分は-c面であり、極性

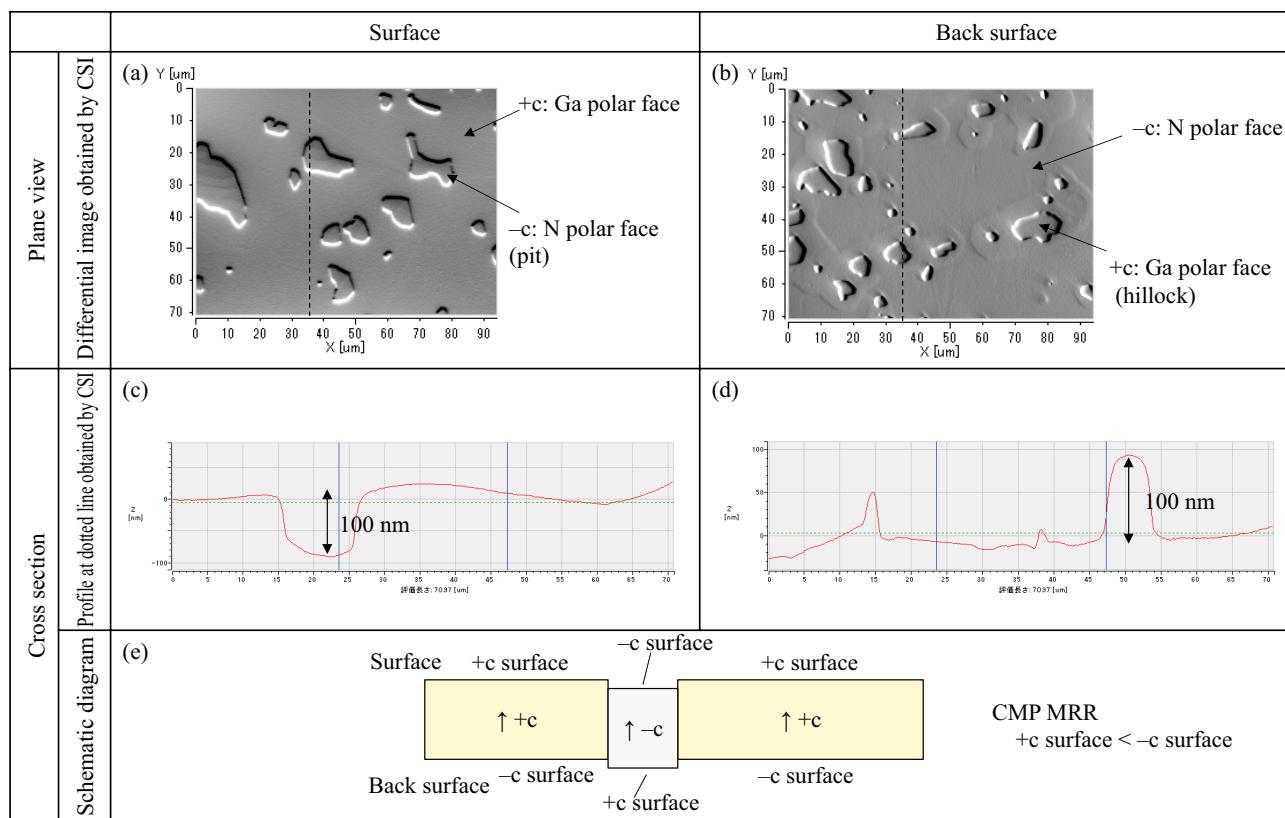


Fig. 2 Surface and back surface of the GaN crystal after processing (CMP)
(CSI: coherence scanning interferometry)

反転領域の+*c*面が表出している領域はヒロック形状であることが分かる。Fig. 2 (a)~(d)の左列と右列は表裏面の同一領域を観察したものでは無いが、後述するようにGa極性面でN極性面が発生すると、その極性反転領域は解消されず結晶を貫通する方向に成長が継続される。これらの事からFig. 2 (e)であると推察される。

この極性反転領域は大面積化・厚膜化する際に問題となるため、HVPE法の成長条件を適正化することにより改善できるとの報告¹⁹⁾がある。次節ではHVPE法とフラックス法を組み合わせることで、新たにこの極性反転領域を解消した事例を報告する。

4. HVPE法とフラックス法の組み合わせによる極性反転領域の解消

当社では1節で述べた各種結晶成長法の内、HVPE法とナトリウム(Na)を用いたフラックス法(Naフラックス法)の技術を保有しており、本節ではそれらを組み合わせる事で極性反転領域を解消した結果につ

いて述べる。

HVPE法により作製した極性反転領域を有するGaN基板の写真と断面模式図をFig. 3に示す。Fig. 3 (a)はGaN基板全体の上面写真であり、黒く点在している箇所に極性反転領域が存在し、ピット形状となってている。Fig. 3 (b)と(c)はそれぞれピットの上面SEM像および断面SEM像である。これらの写真からGaN基板全面に亘ってピットが存在しており、そのピットのサイズは数十μmから数百μmの大きさであることが分かる。これらピットは逆多角錐(6角錐あるいは12角錐)状であり、その角錐頂点はN極性面である-c面となっている(Fig. 3 (d))。HVPE法で結晶成長を行った場合、極性反転領域が残り続けるため、ピットが消失する事はない。一方、Naフラックス法ではHVPE法とは異なり、極性反転したN極性面上にGa極性面を成長可能である。

Fig. 4は極性反転領域を有するHVPE結晶を加工して平坦化した後にNaフラックス法によりGaN結晶成長

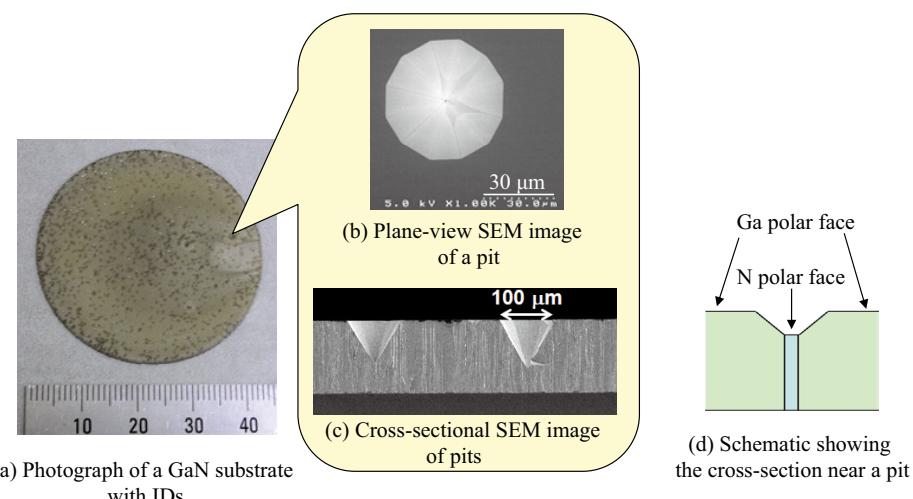


Fig. 3 Photograph showing a GaN substrate with inversion domains (IDs). Plane view and cross sectional SEM images

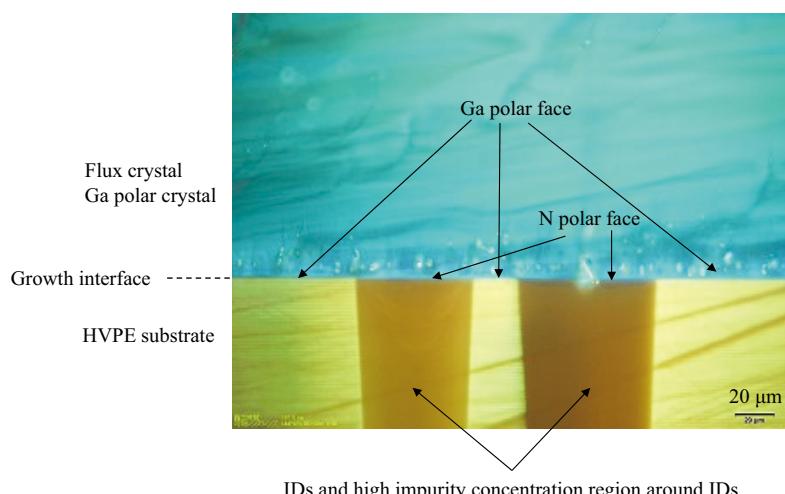


Fig. 4 Cross-sectional fluorescence microscopy image of an GaN crystal with IDs (flux crystal on a HVPE substrate)

させた積層構造の断面蛍光顕微鏡像である。この像の下側がHVPE結晶であり、正面がGa極性で黄色に見えており、極性反転領域とその周辺の高不純物濃度領域が茶色に見えている。この断面像では二カ所の極性反転領域があるが、その上に成長したNaフラックス結晶側は全て水色一色のGa極性面となっていることが分かる（Naフラックス結晶でも非極性面で成長した場合には、高不純物濃度領域が形成され、蛍光像の色も水色ではなくダーク化する）。またHVPE結晶の極性反転領域を起点とするピットも形成されずに成長している。なお、HVPE結晶とNaフラックス結晶の境界部である成長界面のフラックス結晶側に白色の微小領域が点在しているが、これはインクルージョンと呼ばれるNaが内包された領域である。このインクルージョンの存在が極性反転領域上でもGa極性の結晶が成長する要因と考えられる。

Fig. 5は極性反転領域上にピットを有するHVPE結晶上にNaフラックス法により結晶成長させたGaN結晶の断面蛍光顕微鏡像である。HVPE結晶には極性反転に伴うピットが形成されている。**Fig. 3**から、このピッ

トは逆多角錐形状であり、**Fig. 5**で観察されているのは、その逆多角錐の断面である。このピットの直上にNaフラックス結晶が成長しており、その領域の蛍光色はダーク化していることから、不純物濃度が高くなっていることが考えられる。さらに、その直上にはNaフラックス結晶がGa極性面で成長しており、その蛍光色は水色～薄い黄色となっている。**Fig. 5 (b)**にて、Naフラックス結晶の非極性面成長した領域（蛍光像がダーク化した領域）は、成長界面より上に進むにつれて縮小している事が分かる。これはNaフラックス成長の成長速度が半極性面よりもGa極性面の方が速いことを示しており、Ga極性面が半極性面を覆いかぶさるように成長（Over Growth）することで、極性反転領域を解消できると考えられる。

以上のように極性反転領域とピットの有無にかかわらず、Naフラックス成長により全面Ga極性面の成長が可能であると言え、HVPE法での極性反転領域の短所をNaフラックス法と組み合わせる事で解消することができる。

Fig. 6に極性反転領域を有するHVPE結晶上にNaフラックス法でGa極性面の成長を行った結晶表面の貫

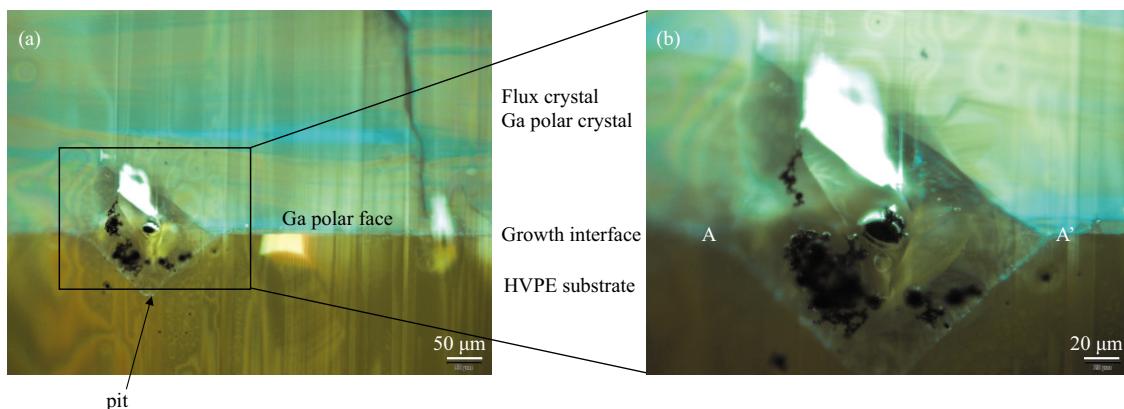


Fig. 5 Cross-sectional fluorescence microscopy images of a GaN crystal with an ID and a pit (flux crystal on a HVPE substrate)

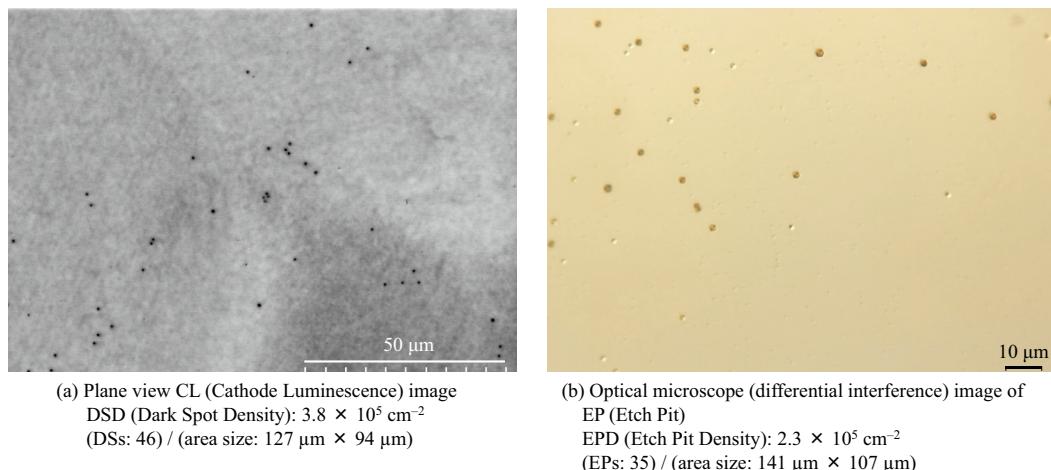


Fig. 6 Threading dislocation density (TDD) evaluation of the +c plane surface of the flux crystal (flux crystal on a HVPE substrate with an ID)

通転位密度評価結果を示す。貫通転位密度評価はCL (Cathode Luminescence) 法とEP (Etch Pits) 法の二つの手法で行った。Fig. 6 (a)にCL像をFig. 6 (b)にエッチピット形成後の微分干渉顕微鏡像を各々示す。CLでは結晶欠陥である転位は非発光となり観察面である+c面を貫通する方向の貫通転位はダークスポットとして観察される。その観察エリアサイズとダークスポット数から貫通転位密度を算出する事ができる。

Fig. 6 (a)ではダークスポット密度に対応する貫通転位密度は $3.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ と算出される。また、単結晶中に存在する結晶欠陥の一つである転位は転位が存在していない領域に対してエッティング速度が速く、その結晶材料に適したエッチャントを選択する事で転位を顕在化する事ができる。GaN結晶の場合は高温の溶融アルカリ (KOH: 水酸化カリウム + NaOH: 水酸化ナトリウム) でエッティングする事で転位を顕在化でき、エッティングした面に貫通する方向の転位はエッチピットとなる。CL同様にエッチピット数と観察エリアからエッチピット密度に対応する貫通転位密度を算出する事ができる。Fig. 6 (b)のエッチピット密度に対応した貫通転位密度は $2.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であった。これらCLとエッチピットのいずれにおいても貫通転位密度は 10^5 cm^{-2} 台前半であり、HVPE成長のVAS法で得られるGaN結晶の貫通転位密度 10^6 cm^{-2} 台前半に比較して約1桁低減できていた。

この技術を用いて大口径化の一環として、極性反転領域を有するHVPE基板上にフラックス成長し結晶加工したφ4インチ用のGaN結晶をFig. 7に示す。クラックや割れもなく、全面Ga極性面のGaN結晶が得られた。



Fig. 7 φ 4 in (~101.6 mm) +c plane surface of a flux crystal on a HVPE substrate with IDs

GaN基板加工

半導体デバイスを作製するためには、前章で述べたインゴットやバルク結晶からウェハ形状に結晶加工する必要がある。前章の1節で述べたようにSiやGaAs等は融液成長により大型のインゴットを得る事ができ

るが、GaNでは厚さ数mmのバルク結晶が作られており、それら形状が大きく異なる。そのため、SiやGaAs等で培われて来た結晶加工技術²⁰⁾をそのまま適応できない事に加えて、下記の3項目がGaN結晶の基板加工を難しくしていると考えている²¹⁾。

- (a) 物性起因：機械的・化学的特性による要因
- (b) 結晶成長起因：ヘテロエピタキシャル成長による要因
- (c) 結晶構造・結晶面起因の要因

各項目の詳細については引用文献21に記載しているが、本稿では、この内の(a)に関連した基板加工の最終仕上げに用いられる化学機械研磨 (CMP) について次節以降で述べる。

1. GaN結晶のCMPでの課題

通常、GaN基板上にデバイスを作製する場合、その多くは安定面であるGa極性面上にMOVPE法により、そのデバイス構造に適したGaN系 (GaN, InN, AlN、およびそれらの混晶) 薄膜をエピタキシャル成長させる。そのため、いかにエピタキシャル成長に適した表面状態に仕上げられるかがGaN基板加工の最終工程で重要とされている。その表面状態は厳密には各MOVPEの装置・成長条件で異なると考えられるが、最大公約数的 (どのMOVPEの装置・成長条件が用いられたとしても要求される必要条件) には、結晶加工で発生する加工変質層、即ち結晶加工により単結晶が機械的ダメージを受けて、後述する単結晶の乱れ、結晶欠陥が生じた層を最終仕上げで除去する事が必須と考えられている。これは、加工変質層が残存していると、その上にデバイス用エピタキシャル成長やデバイス作製した際に、縦方向に加工変質層から結晶欠陥が引き継がれて、それが電流リークの原因となりデバイスを劣化させてしまうためである。

一般的に単結晶材料をスライス、研削、研磨等の各種機械加工する事で、その単結晶表面近傍に加工変質層が発生するが、それは表面から深さ方向に向かって一様ではない。表面に最も多くのダメージが生じており、深さ方向に向かって徐々にそのダメージが小さくなっている。一例として加工変質層の最表面に非晶質層が、そこから深さ方向に向かって順に、多結晶質層、モザイク層、クラック層、歪層があり、その下側には加工変質層が生じていない結晶領域があるとの報告²²⁾がある。Fig. 8にNaフラックス法により成長したGaN結晶の表面 (Ga極性面) をダイヤモンド砥粒により機械研磨した後の結晶表面近傍の断面TEM (透過型電子顕微鏡) 像を示す。表面から数100 nmの深さに渡り結晶格子の乱れが観察されており、より表面に近い方が、その乱れは大きい事が見て取れる。GaN結晶の加工においても、他の結晶材料と同様に非晶質層、

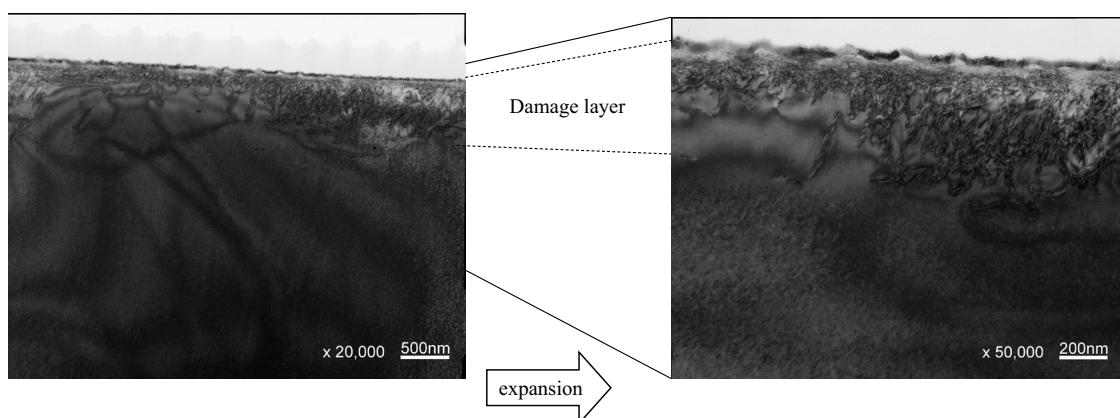


Fig. 8 Cross-sectional transmission electron microscopy (TEM) image of a GaN crystal prepared by flux growth after mechanical polishing

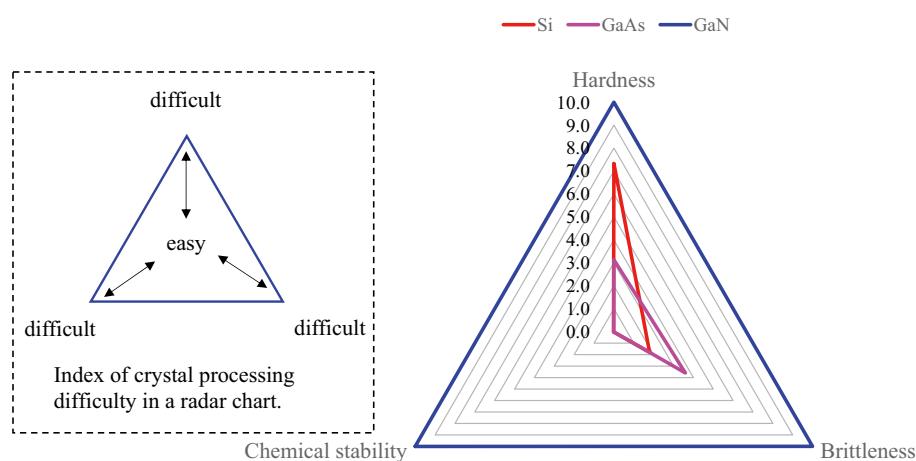


Fig. 9 Radar chart showing GaN vs. Si and GaAs crystals about three key indicators for crystal processing.

多結晶質層、モザイク層、クラック層、歪層が存在している事が示唆される。

このGaN結晶における加工変質層除去を難しくしている要因としても、前述の「(a) 物性起因：機械的・化学的特性による要因」があると考えている。この機械的・化学的特性について、GaNに対してSiとGaAsとを比較、グラフ化したものを見るとFig. 9に示す²¹⁾。Fig. 9は硬度と脆性と化学的安定性に関して、GaNを10として規格化し、SiとGaAsの値をプロットしたレーダーチャートである。硬度は各半導体結晶のビッカース硬度を、脆性は加工モード変化の臨界深さの逆数を、化学的安定性はCMPのMRRの逆数を用いている。従って、CMPを含めた結晶加工は、レーダーチャートの原点に近い程、容易であると言える。

具体的な数値について次に述べる。ビッカース硬度は、Siの1000数十HV、GaAsの470 HVに対してGaNは1,000数百～2,000 HVとより高硬度である。脆性については、加工負荷を増加させる事で加工モードが延性モードから脆性モードに遷移し、その深さを加工モードの臨界深さと言われており、これが浅い程、脆性が高いと言

える。その臨界深さは、Siの1 μm、GaAsの0.5 μmに対してGaNでは180 nmと深い。CMPのMRRはSiやGaAsの数百nm/min～数μm/minに対してGaNでは数nm/minと、1/数百～1/1,000と桁違いに遅いと言える。

以上を定性的に述べるとGaNは他の材料に比べて、高硬度のために機械加工でのMRRが遅く、脆性からより加工変質層が生じやすく、化学的安定性が高い事から前工程で発生した加工変質層をCMPで除去する速度も遅い。これらが加工コスト上昇の一因であるとも言える。

2. GaN結晶のCMPによる加工変質層除去

GaN結晶のCMPでの素過程としては、下記の二つの段階があると考えられる。

- (1) GaN表面を酸化して酸化ガリウムを形成する。
- (2) 酸化ガリウムより硬度の高い砥粒で酸化ガリウムを除去する。

(1) は塩基性や酸性のスラリーを用いてGaN表面を酸化して酸化ガリウムを形成する工程である。このスラリーには、ルブリカント（液体）と砥粒（固体）が含まれており、ルブリカントは後述するCMPパッドと

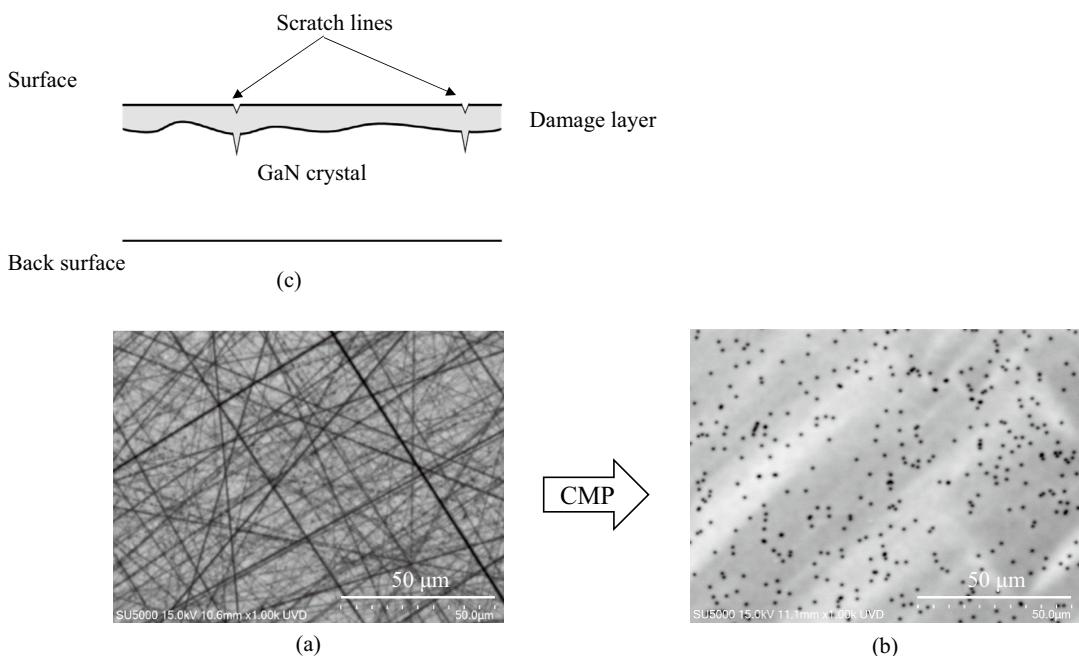


Fig. 10 Plane-view CL image of a GaN crystal (a) before and (b) after CMP, and (c) Cross-sectional schematic of the GaN crystal before CMP.

砥粒と結晶材料の間の潤滑剤としての機能も有している。(2)では各材料の硬度が、下式を満たす事で、酸化ガリウムのみが砥粒により機械的に除去され、GaN結晶にはこのCMP工程で新たな加工傷を発生させずに済む事となる。

酸化ガリウム < 砥粒 < GaN

加工変質層が完全に除去される適切な加工量でCMPを終える事で、加工変質層のないGaN結晶表面を得る事ができる。

われわれは砥粒としてコロイダルシリカと酸性のルブリカントからなる酸性スラリーを用いて、CMP条件を適正化する事で、加工変質層のないGaN結晶表面を得る事ができた。ここでコロイダルシリカと同じ組成 (SiO_2) である石英のビッカース硬度は900 HV以上であり、ストイキオメトリの酸化ガリウム (Ga_2O_3) の650～770 HVよりも硬く、GaNの1,000数百～2,000 HVよりも柔らかい。CMPパッドの一般的な材質として、発泡ウレタン、不織布、スエードの三種類があるが、この内のスエードパッドを使用した。

その結果をFig. 10に示す。Fig. 10 (a)はCMP前、すなわち最終機械研磨を終えた後のGaN結晶表面のCL平面像である。多数の直線状の黒線（ダークライン）が観察されている。このダークラインの太さとグレースケールの階調度合いがさまざまである事が分かる。また、これらダークライン間のフィールド領域もグレー状に観察されている。前節で述べた加工変質層の内の非晶質層～多結晶層～モザイク層～クラック層は、単結晶性の乱れが生じており、直接遷移型のGaNでも非発光再結合中心が優位となり、電子線照射をし

てもダークラインやダークエリア、グレースケールの発光となっていると考えられる。これらの事から表面全面に亘って加工変質層が存在しており、その内の加工傷が深く生じている領域ではよりダークなエリア、ラインとなって観察されている事が予想される。これらを断面模式図として表した物がFig. 10 (c)である。数百nmと考えられる深さの加工変質層が、表面全面に亘って存在しており、その深さは場所によって異なり、所々スクラッチラインと呼ばれる深い加工傷が存在している事を示唆している。この加工変質層を有するGaN結晶表面に対して前述のCMP工程を行い、そのCMP後のCL平面像をFig. 10 (b)に示す。Fig. 10 (b)には、(a)に見られるようなダークラインやダークエリアは観察されていない。Fig. 10 (b)には黒点（ダークスポット）が観察されるが、これは結晶成長時に生じたc軸方向の貫通転位が非発光再結合中心であり、その貫通転位が表面に現れている事を示している。換言するとCMP後のGaN結晶表面には貫通転位に起因するダークスポットのみ観察され、それ以外のフィールド領域は発光領域となっており、線状や面状の加工変質層はない事を示していると言える。すなわち直接遷移型の貫通転位を有するGaN結晶では、加工変質層が結晶表面近傍に存在していると、CL平面像ではダークラインやダークエリアが観察され、貫通転位に起因するダークスポットとフィールド領域のコントラストが十分えられず、ダークスポットが観察されにくい。一方、加工変質層が除去される事により貫通転位に起因するダークスポットとフィールド領域のコントラストが十分に確保されて、明瞭に観察される事となる。

おわりに

GaN結晶は他の半導体結晶とは異なり、融液成長が困難な事から気相成長を中心に技術が進展し、その結果、複数の技術革新が生まれ、現在の発光デバイスの発展につながったと言える。今後、パワー電子デバイス用途で特に高注入電流密度を必要とする縦型デバイスでは、結晶成長起因の縦方向の結晶欠陥低減が必要であり、その欠陥の一つである極性反転領域をHVPE法と液相成長の一つであるNaフラックス法を組み合わせることで解決する事を本稿で示した。

また、GaN結晶は、その物性や結晶成長起因による特徴等により、他の半導体結晶と比べても結晶加工が難しく、加工変質層が発生しやすく除去しにくい材料と言える。加工変質層があると、その上にデバイス用エピタキシャル成長やデバイス作製した場合に、結晶欠陥が縦方向に引き継がれて、電流リークの原因となる事から、加工変質層を完全に除去する事が必要である。本稿では結晶加工の内の最終仕上げであるCMPにより加工変質層のないGaN結晶表面を得る事を示した。

以上述べたようにGaNは結晶成長と結晶加工のいずれ観点においても「難材料」であると言える。一方、GaN結晶に対しては、より一層の高品質化・大口径化・低コスト化が必要とされており、そのためにも結晶成長と結晶加工の両技術の継続的な技術革新が求められる。われわれは成長と加工を技術の両輪と捉えて技術開発を進めて「難」を克服し、将来の社会ニーズに応えて行きたい。

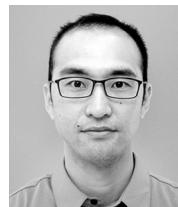
引用文献

- 1) 鈴木 隆 ほか, レーザー研究, 1, 176 (1973).
- 2) 山口 勉功 ほか, 日本金属学会誌, 53, 1140 (1989).
- 3) W. Utsumi *et al.*, Nature Materials, 2, 735 (2003).
- 4) J. Karpinski *et al.*, J. Cryst. Growth, 66, 1 (1984).
- 5) T. Detchprohm *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 31, L1454 (1992).
- 6) H. Shin *et al.*, J. Cryst. Growth, 236, 529 (2002).
- 7) S. Porowski and I. Grzegory, J. Cryst. Growth, 178, 174 (1997).
- 8) H. Yamane *et al.*, Chem. Mater., 9, 413 (1997).
- 9) D. R. Ketchum and J. W. Kolis, J. Cryst. Growth, 222, 431 (2001).
- 10) H. P. Muraska and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett., 15, 327 (1969).
- 11) J. I. Pankove *et al.*, RCA Review, 32, 383 (1971).
- 12) I. Akasaki *et al.*, J. Cryst. Growth, 98, 209 (1989).
- 13) S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., 30, L1705 (1991).
- 14) H. Amano *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 28, L2112 (1989).
- 15) S. Nakamura *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 30, L1708 (1991).
- 16) K. Motoki *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 40, L140 (2001).
- 17) Y. Ohshima *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 42, L1 (2003).
- 18) K. Fujito *et al.*, J. Cryst. Growth, 311, 3011 (2009).
- 19) 藤倉 序章 ほか, 住友化学, 2018, 38 (2018).
- 20) 田島 道夫 ほか, “シリコン結晶技術－成長・加工・欠陥制御・評価－”, 日本学術振興会第145委員会技術の伝承プロジェクト編集委員会 (2015), p. 148.
- 21) 皿山 正二 ほか, “次世代半導体用の難加工結晶材料のための超精密加工技術”, R&D支援センター (2024), p. 97.
- 22) 松永 正久 ほか, “エレクトロニクス用結晶材料の精密加工技術”, サイエンスフォーラム (1985), p. 579.

PROFILE



皿山 正二 *Seiji SARAYAMA*
 住友化学株式会社
 ICT & モビリティソリューション研究所



佐藤 隆 *Takashi SATO*
 住友化学株式会社
 ICT & モビリティソリューション研究所
 テーマリーダー