

Si 単結晶の転位観察

金子秀夫* 本間基文*

Observation of Dislocation in Silicon Crystals. By Hideo KANEKO and Motohumi HONMA.

Observation of dislocations which occur in silicon crystals grown by the pulling method was made with an infrared image tube and microscope. Although the dislocations present here are too complex for exact analysis, some interesting qualitative observations were obtained as follows.

- (a) Many of dislocation lines run in the general direction of the growth axis.
- (b) In the center of the crystals the density of dislocations is relatively low.
- (c) Propagation by growth of dislocations is initially present in seed.
- (d) Etch pits on external surface of Cu diffused crystals have special shapes as shown in photograph 9.

(Received June 6, 1961)

1. 緒 言

半導体材料としての Si は高純度でしかも完全な結晶であることが要求される。今日では不純物の制御および結晶製作方法の確立によつて、巨視的に完全な Si 単結晶が得られておる。しかしながら転位や空格子点などの微視的な結晶の不完全性を克服するには至つておらず、さらに微量ガスが半導体 Si の特性におよぼす影響についても不明な点が多い。

最近、Dash¹⁾²⁾³⁾ は転位附近に Cu を析出させた Si 単結晶に赤外線透過して結晶内部の転位を観察している。これまでの転位の検討がエッチピットによる二次元面的な方法によつて行われていたのに対して、この方法では転位の形態自体を直接立体的に観察することが可能である。よつて著者らは、より完全な結晶を作るための一資料を提供する目的を以つて、この方法による Si 単結晶内部の転位観察を行なつた。以下その結果について報告する。

2. 転位の Cu-decoration

Si 単結晶内部の転位を観察するに先立つて、まず Cu-decoration 法の操作および実験条件を検討した。

Dash の報告によれば、Si 単結晶中に拡散して入つた Cu 原子が高温と室温とにおける固溶度の差によつて冷却中に過剰になりコントロール効果によつて転位に沿つて析出し、転位は Cu 原子によつて decorate される。したがつて析出した Cu は赤外線を透過せず Si は透過するので、赤外線暗視装置を用いれば、転位を Cu の影として観察することができる。写真 1 は本研究に用いた赤外線顕微鏡装置である。

* 東北大学工学部金属工学科

1) Dash, W. C. : J. Appl. Phys. **27** (1956), 1193.

2) Dash, W. C. : J. Appl. Phys. **29** (1958), 736.

3) Dush, W. C. : J. Appl. Phys. **30** (1960), 459.

(1) 試料および Cu-decoration の方法

試料には引上げ法によつて得た Si 単結晶を成長方向に垂直または平行な面で切り出した厚さ 2~3 mm の板状のものを、これを第 1 図の系統図にしたがい種々な処理を行なつた。

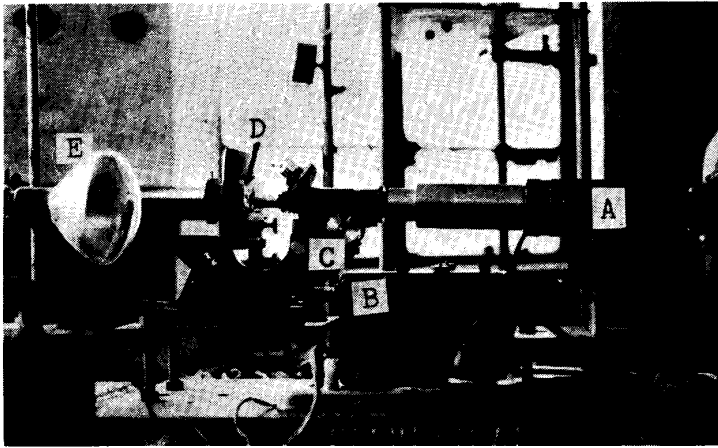
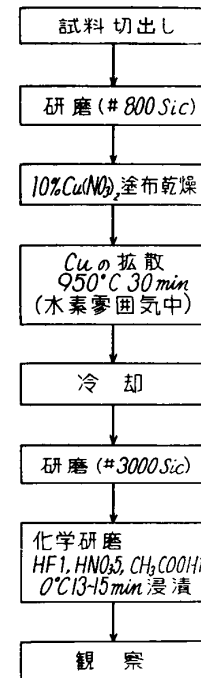


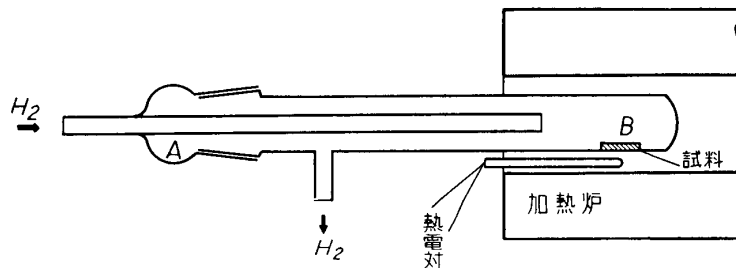
写真 1 赤外線顕微鏡装置

A, B: 赤外線暗視装置
C: 光学顕微鏡
D: 試料
E: 光源



第 1 図 試料処理の系統図

まず金剛砂 (#800) で切りだした結晶を研磨し、両面に 10% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を塗布乾燥し、これを Cu-decoration の試料とする。Cu の Si 中への固溶度⁴⁾、拡散速度⁵⁾ およびその他の予備実験を検討した結果、Cu の拡散処理としては、水素雰囲気中で 950°、30min 加熱が良好であることが判明した。この条件のもとで、第 2 図に示すごとく試料を反応管 (B) に装入し、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ から Cu への分解反応と生成 Cu の Si 中への拡散を行なわせ、しかるのち冷却する。この際、冷却速度の変化にともなつて析出 Cu の状態は異なつてくる。写真 2 は冷却速度を変え



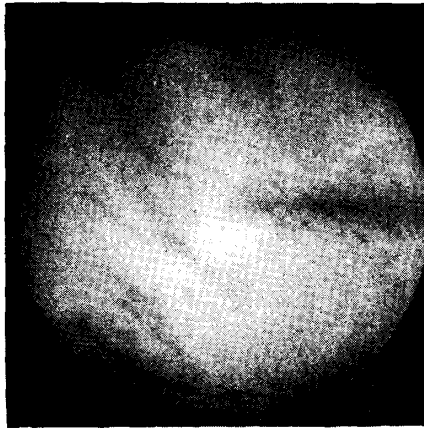
第 2 図 反 応 管

た場合の Cu の析出状態を示す。これから知られるごとく (b) の条件のときもつともはつきりした転位の decoration が得られる。Cu-decoration を終えた試料は赤外線顕微鏡で観察するが、

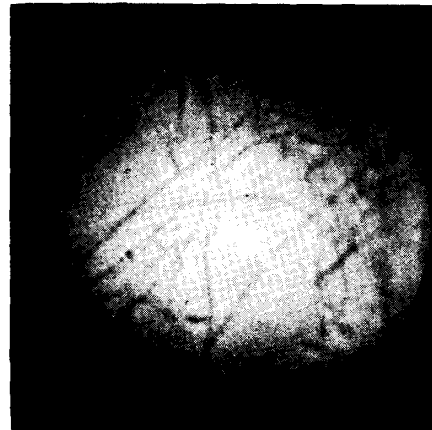
4) Trambore, F. A. : The Bell System Tech. J. 1 (1960), 205.

5) Collins, C. B. and R. D. Carlsen : Phys. Rev. 108 (1957), 1407.

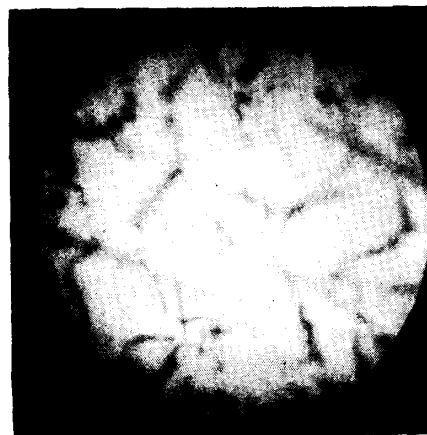
このとき表面処理によつて赤外線透過率が著しく変化するので、機械研磨ののち適当な腐蝕溶液で化学研磨し透過率を増加する必要がある。本研究では金剛砂(#3000)で研磨した試料を 0°C に冷却した混酸(弗酸1容, 硝酸5容, 酢酸1容)中で攪拌しながら13~15min間浸漬する方法



(a) 水 冷



(b) 反応管A部にて空冷



(c) 反応管B部に装入したまま空冷

写真2 冷却方法と decoration 状態(視野の直径 2 mm)

を用いた。この際、容器に接する部分に波状の模様が生じ透過率を劣化させるので、ビニールなどで吊下げて、これを防止する必要がある。また研磨途中で溶液から引上げ再び浸漬することは表面に縞模様の曇りを生じるのでさけなければならない。

3. 転位の観察

以上の方法を用い引上げ法によつて得られた Si 単結晶内部の転位観察を試みた。以下その結果について報告する。

(1) 成長方向と平行な面でみられる転位の状態

写真3は $\langle 111 \rangle$ 方向に成長させた単結晶について、中心部を成長方向と平行に 3 mm の厚さに切りだし試料の形状と観察点を示し、写真4, 5にそれぞれの観察点における転位の状態を示した。これから次のことが認められる。

(a) 結晶中心部の転位分布は外周部に比べて低い。

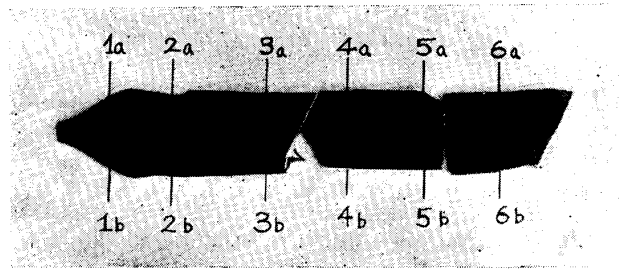


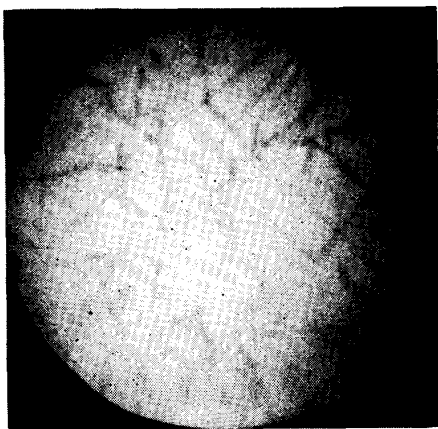
写真3 試料の形状および観察点



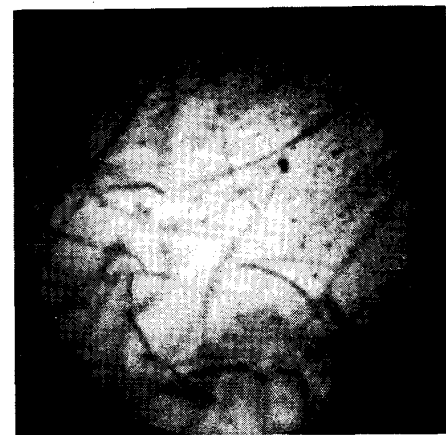
1 a



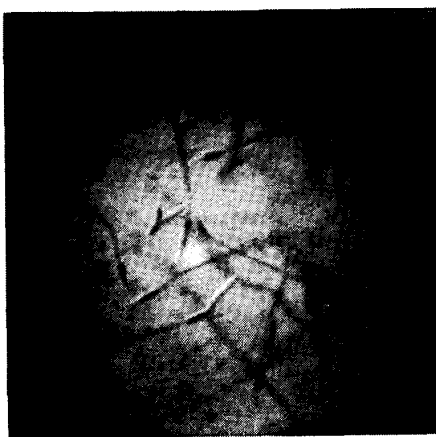
2 a



3 a



4 a



5 a



6 a

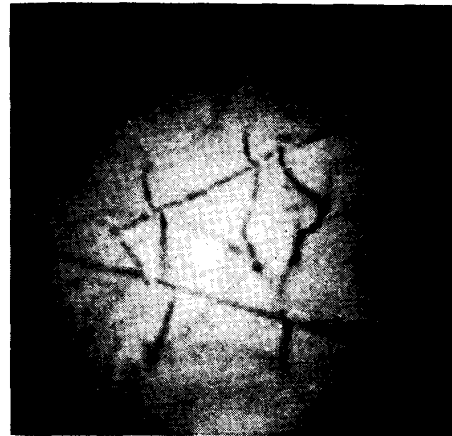
成長方向 →

写真4 成長方向と平行な面で観察された転位(中心部), 視野の直径 2 mm

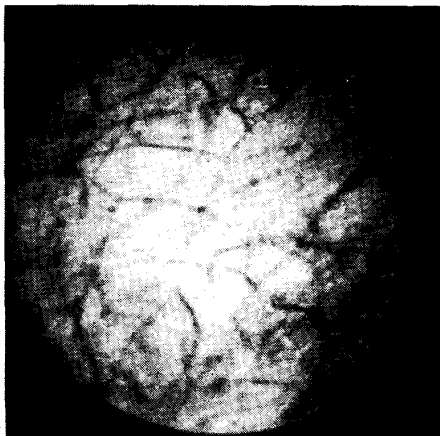
- (b) 転位の配列は無秩序であるが、成長方向および約 45° の方向に走行しているものが多い。
 (c) 末端部にいくにしたがい転位は増加している。



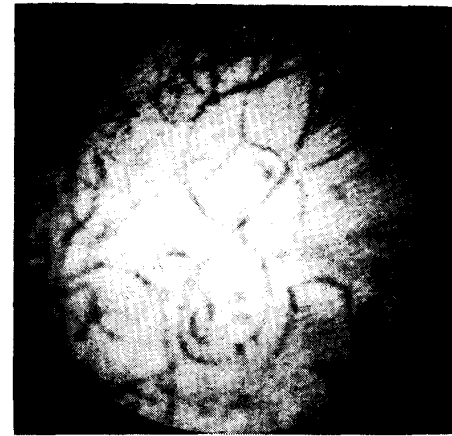
1 b



2 b



3 b

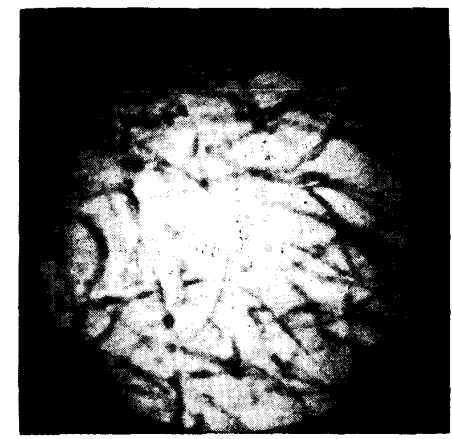


4 b



5 b

成長方向 →



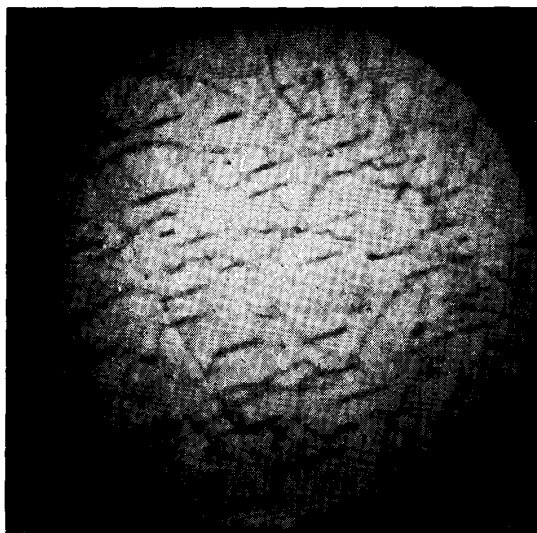
6 b

写真5 成長方向と平行な面で観察された転位(外周部), 視野の直径 2 mm

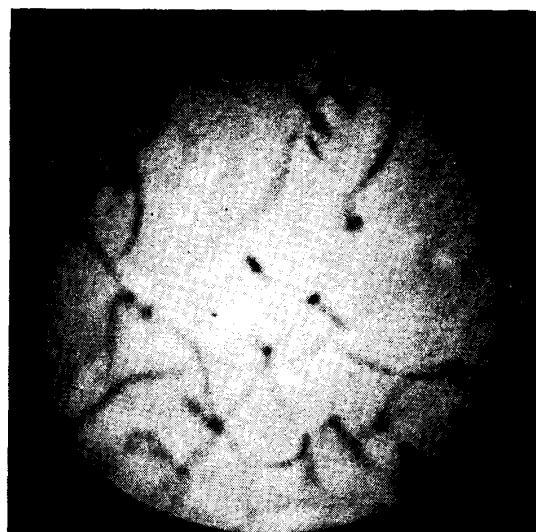
(2) 成長方向と垂直な面に見られる転位の状態

写真6は $\langle 111 \rangle$ 方向に引上げた単結晶を成長方向と垂直な面で厚さ 3 mm に切り出した試料の転位の状態を示す。これから知られるごとく、転位は短かく、成長方向と平行な面で見られ

た長い転位は少ない. これは転位の多くが成長方向に走行していることを示している.



視野の直径 5 mm



視野の直径 2 mm

写真 6 成長方向と垂直な面の転位

(3) シードから所定の径に至るまでの導入部に見られる転位の状態

写真7は $\langle 111 \rangle$ 方向に成長させた単結晶について, シードから所定の径までを成長方向と平行に厚さ 2 mm に切り出した試料の形状および観察点を示し, 写真8にそれぞれの観察点における転位の状態を示す. これから次のことが認められる.

- (a) シード内部の規則正しい転位は成長結晶に移行しその配列は乱れている.
- (b) 所定の径に到した部分では中心部の転位は減少しておる.

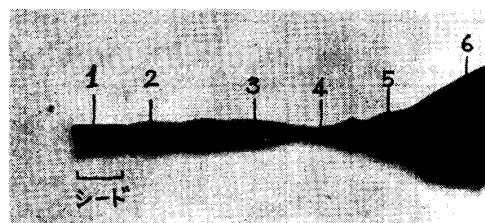


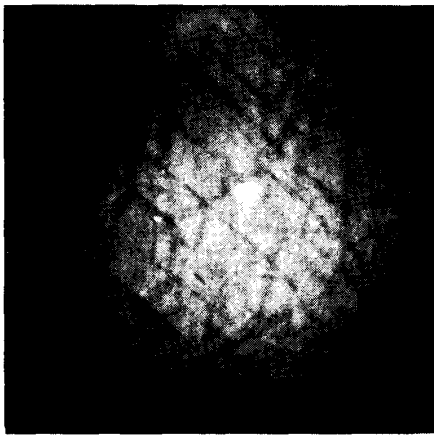
写真 7 試料の形状および観察点

(4) 考 察

以上の観察より Si 単結晶内部の転位の状態を考察しよう.

結晶成長の際の転位はシード内部の転位から続いているものと表面から入りこんでいるものに分けられる. これらの転位の多くは成長方向と同一方向に走行しておる. また一部の転位は結晶成長にともなつて外周部に流れ, あるいは外周部から中心部に入りこんでいる状態が見られる. Dash が引上げ条件を変えて転位の消滅を試みておるが, 本研究の観察からも引上げ条件の検討がより転位のすくない結晶の製作を可能にすることを示しておる.

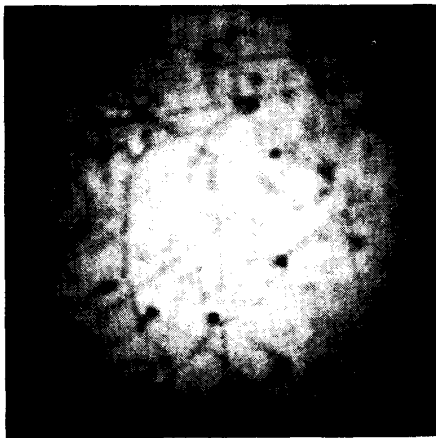
写真9は Cu-decoration を行なつた試料のエッチピットを示す. 転位附近に析出した Cu の結晶内部から表面に続き, その形状は十文字あるいは板状で規則正しい配列をしているのが見られる. これから観察された転位は単一の転位であるより集合した状態であると考えられる.



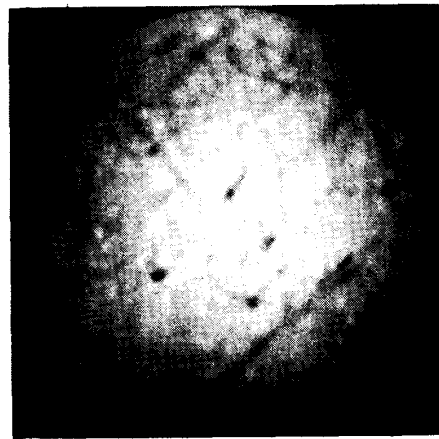
1



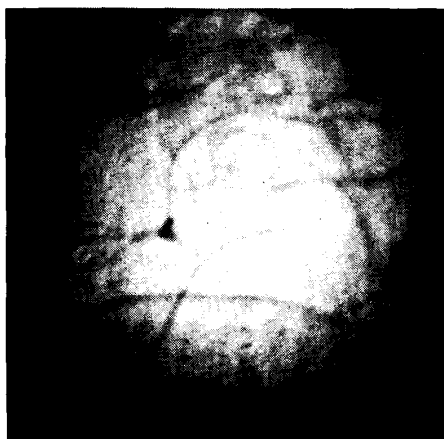
2



3

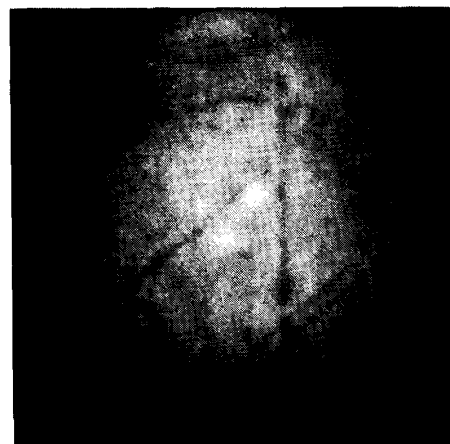


4



5

成長方向 →

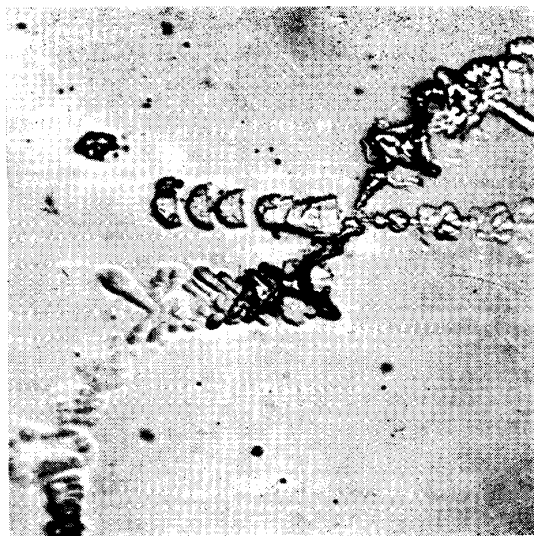


6

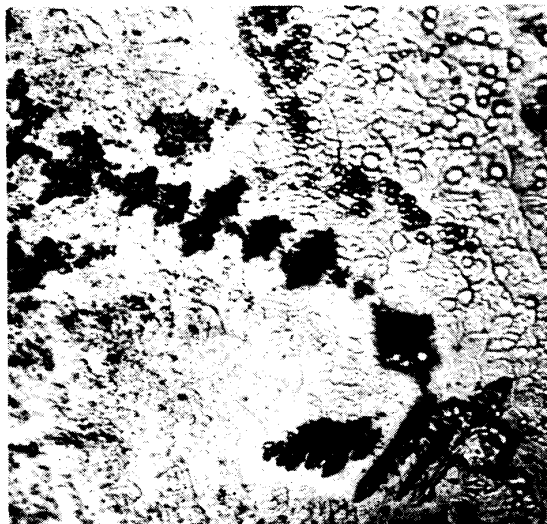
写真8 シードから所定の径までの転位(視野の直径2mm)



×240



×960



×960



×960

写真9 Cu-decoration を行なった Si 単結晶の腐蝕面

終りに臨み本研究の遂行に当り, 実験に協力された松沢秀美工学士に深謝する.