

ゲルマニウム単結晶の加工層

Damaged Surface Layers on Germanium Single Crystal

長 嶋 直 之*
Naoyuki Nagashima

内 容 梗 概

ゲルマニウム単結晶を、スライスおよびラップした場合に生ずる加工層の厚さを、腐食法、電子回折法、光学顕微鏡による表面の組織変化法および傾斜研磨法によって測定した。われわれの採用した加工条件のもとでの加工層の厚さは、スライス面で約 50μ 、ラップ面で約 40μ であった。また、これらの測定値をいろいろな角度から検討し、加工層の分布を決定した。

1. 緒 言

トランジスタやダイオードに使用する半導体素子は、まず大きな単結晶インゴットよりカッターによってスライスし、ラップしたのち適当な化学処理をして、所定の寸法に仕上げる。この場合、スライスおよびラップという機械的な過程によって、単結晶表面にはいわゆる加工層が発生するが、これは化学研磨で取り除くことが常識となっている。しかし、もし切断やラップ過程で発生する加工層の厚さが正確に知られていないと、最終素子にこの加工ひずみが残ったり、あるいは逆に神経質になりすぎて、必要量以上に化学研磨して、材料をいたずらに消耗する場合がある。したがって、スライスおよびラップ過程で発生する加工層の厚さを正確に知ることは、製品の特性と、材料の経済的な立場からみて、非常に重要な問題である。

一般に半導体素子の化学的処理の問題はきわめてやかましく、したがってそれらの理論や方法などについての報告はきわめて多いが、加工層の厚さやその性質についての報告は案外少ない⁽¹⁾。純粋に結晶学的な立場からこの問題を取り扱った論文には、P. R. Camp⁽²⁾の腐食速度の変化を利用する方法、日本電信電話公社電気通信研究所の小野、三上および鈴木氏⁽³⁾らの電子回折による方法などがある。また、ラップ剤の粒度による加工層の影響については、D. Baker⁽⁴⁾らの方法がある。これは、種々の大きさのラップ剤を用いて試料をラップしたのち、腐食によって加工層を次々に取り去り、そのたびごとに少数キャリアの等価拡散距離を測定し、その値から加工層の厚さを推定している。そのほか、副題的なテーマとして、加工層の厚さの測定をしたものがある⁽⁵⁾⁽⁶⁾が、いずれも各測定者によってその値が異なっている⁽⁷⁾。これは、加工層の厚さが加工条件によって敏感に影響されるためであろう。また、測定法によっても得られる値がかなり異なる。

2. 実 験 方 法

加工層の厚さを測定する方法は、いろいろ考えられるが、次のよ

うに分類することができよう。(1)腐食速度の変化を利用する方法、(2)X線または電子線回折法、(3)光学顕微鏡による腐食像の観察、(4)電磁気的特性の変化を利用する方法。これらの中のいずれの方法を利用するかは、対象とする材料や目的によって選定されるべきであるが、いろいろな角度から検討することが望ましい。

われわれはこれらの測定法のうち、(1)、(2)および(3)の方法を試み、これらを併用して実験を進めた。

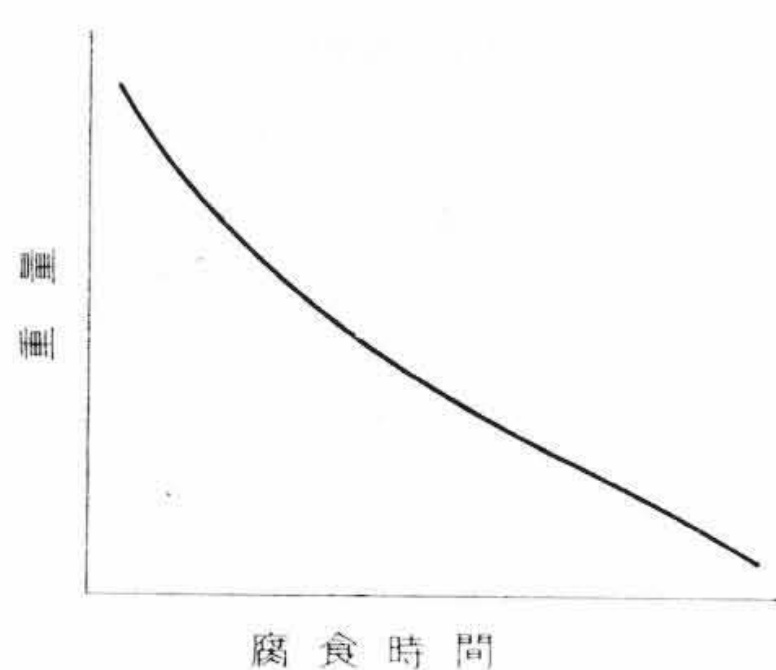
2.1 腐 食 法

加工ひずみを受けた表面層は、一般に腐食されやすいことを利用したもので、表面から腐食していくと、腐食速度が低下し、ついに無ひずみ領域で一定の点に達する。この一定速度になるまでの厚さを求めて加工層の厚さとする。

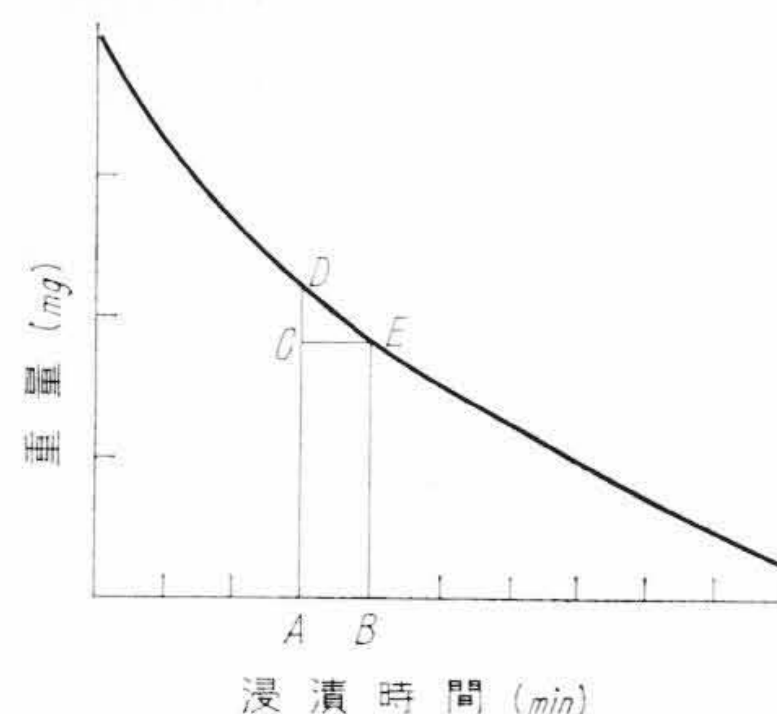
まず腐食液であるが、これはゲルマニウムに対して一様に反応し、しかも腐食速度が小さいものが望ましい。 $\text{HNO}_3\text{-HF}$ 系の液では、その組成をいかに調節しても反応がはげしく、正確な結果をうることができなかった。そこで次に H_2O_2 を用い、ウェハーを浸漬して重量減少量を求めたところ、ゆっくりであるが反応が一様に進むことがわかった。P. R. Camp は $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:4$ の割合の液が良い結果を与えると報告しているので、われわれもその液を使用してみたが少し反応が早すぎるようであった。これらの結果より、 H_2O_2 中に HF を少しずつ加えて最も適当と判断される組成をさがしたところ、30% H_2O_2 200 cc に 50% HF 2 cc を加えたものがよいことがわかった。

この腐食液をビーカーに入れ、かきまぜながら温度を一定に保ち、化学てんびんでひょう量した試料を所定時間浸漬したのち取り出し水洗し、赤外線ランプで乾燥した。これを厚さに換算して腐食層の厚さを求めた。

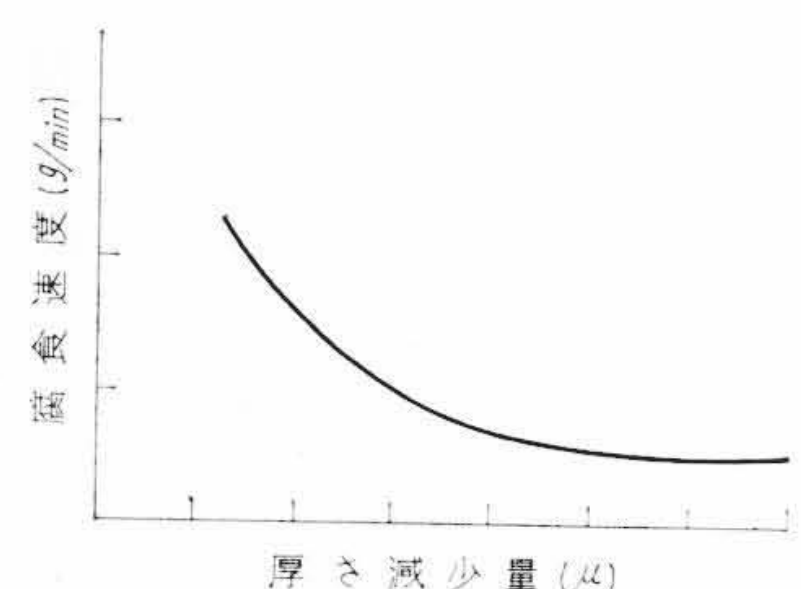
この結果より、重量変化—浸漬時間の関係を表わすと第1図のような曲線が得られる。このよう配が一定となる点までが加工層の厚さに等しいものと考えられる。しかし、このグラフからは腐食によって直接取り除かれた厚さを求めることはできないから、これから腐食速度—腐食層の厚さの関係を求めるために、第1図の曲線にお



第1図 腐食時間と重量変化との関係を示す



第2図 第1図より腐食速度を求めるための手続き。CD/CEがB点における腐食速度(mg/min)となる



第3図 第1図および第3図から求めた腐食厚さと腐食速度の関係を示すグラフ

* 日立製作所武蔵工場

いて、一分ごとの重量減少量を第2図のように、 CD として求め、腐食速度として $CD/CE=ΔW/Δt$ (mg/min)を求め、これをB点における腐食速度とした。B点の腐食層の厚さは、ゲルマニウムの密度を5.36として重量減少量から計算によって求めた。この結果第3図のように、腐食速度の一定となる漸近曲線が得られる。この腐食速度の一定となる点、すなわち曲線が水平になる点が加工層のなくなった点と考えられるから、この点までの厚さが加工層の厚さを示すことになる。

実際の測定にあたっては、腐食層の厚さを正確に知ることが問題である。腐食層の厚さは μ メートルで測ることは可能であるが、再現性が悪い。われわれは前述したような重量減少量から厚さを計算した。しかし、この方法では腐食される面の面積を常に一定にすることが必要である。そのために、はじめ試料の面上に $10\times 10\text{mm}^2$ の一定面積をとり、他の部分および裏面を全部アピエゾソックスで塗布し、赤外線ランプで乾燥し、重量を求め、一定時間腐食したのち水洗し、乾燥させて重量を測るという操作を繰り返した。しかし、この方法ではアピエゾソックスの塗布のやり方によって再現性のある値を出すことが困難で、測定値にばらつきが多く適当でなかった。そのために、一定の面積にウェハーを切断した正方形の試料そのままによって測定することにした。ただこのような方法で測定した試料では、切断した側面の面積が余分に加わり試料端面の腐食の影響によって厚さ計算の際誤差はいる。しかし、次のような評価によって試料端面の影響はほとんど無視できることがわかる。すなわち、厚さ t で一辺の長さ l なる正方形の試料の重量 W は、密度を ρ とすると、 $W=\rho l^2 \cdot t$ である。一定時間腐食して、厚さおよび一辺の長さがそれぞれ δt および δl だけ変化したものとする、その重量変化 δW は、

$$\delta W \doteq \rho (l^2 \delta t + 2 l t \delta l)$$

となる。 l は1cmの程度、 t は 10^{-2} cmの程度であり、また δt および δl は両者とも 10^{-4} cm程度のものであると考え、第二項は第一項の $1/10 \sim 1/100$ となる。したがって δW はほとんど第一項によって決まるから

$$\delta W \doteq \rho l^2 \delta t$$

となる。

以上の考察から明らかなように、試料の厚さに比較して、正方形の一辺が大きければ大きいほど正確な値が期待される。そのためにわれわれは、厚さが等しく、 13×13 、 10×10 および $5\times 5\text{mm}^2$ の大きさの三種の試料を作成して測定した。

2.2 電子線回折法

加工によって乱された表面層で、電子線を回折させると、ひずみのある層からの回折線の像は完全な単結晶の像と異なったものになる。乱された層が取り除かれると、電子回折線の像は完全な単結晶特有の像を示す。したがって、表面からしだいに腐食しながらその都度回折像をとり、単結晶特有の像が得られたならば、その点が求めようとする加工ひずみ層の厚さである。X線によっても同じ現象をうることができるが⁽⁹⁾、X線は試料表面からかなり深く浸透するので、この方法は用いなかった。

電子回折法には、透過法と反射法の二つの方法がある。透過法では、試料を数10ないし数100Å程度の薄膜にしなければならないので、現在の目的に使用することはできない。反射法では、きわめて小さい入射角で電子線を入射させて、反射回折像をうるので厚い試料の表面の研究に適している。われわれの加工ひずみ層の厚さの測定には、この方法を用いた。

腐食層の厚さは前述の腐食法の実験で得られたデータから決定した。すなわち、前述の実験で用いた腐食液を用い、腐食温度を一定に保てば、腐食量と、腐食時間との関係は、一定となり、前述の実

験データはそのまま使用できるものと考えて、これをそのまま用いることにした。

2.3 光学顕微鏡による腐食像の観察

加工層をもつ結晶をそのひずみの分布している面に垂直に切断し、その断面の顕微鏡組織を直接観察するものである。すなわち、加工ひずみ層のある結晶を適当な方法で切断し、その切口を鏡面仕上げしたのち、腐食液を用いて組織を出現させ、結晶が変形して、組織変化を生じている層の厚さを求める。しかるに、加工ひずみのある層はきわめて薄く、垂直切断で直接観察することは困難であるから、傾斜研磨法によってその傾斜面を観察し、乱れ層の厚さを求めた。

実際に、傾斜させて研磨すると、きわめて薄い加工層の端が削りとられるおそれがある。そのために、傾斜研磨する前に、加工層のある表面を銅メッキで保護し、さらに、その上を樹脂でおおい、これを適当な治具に取り付け研磨作業を行なった。

また、表面の腐食像も有効な知識を提供してくれる。すなわち、加工層のある表面の腐食像と、加工層が除かれた表面の腐食像とでは、その様子が非常に異なったものとなる。腐食像は使用する腐食液によって異なるが、同一の腐食液を使用して、徐々に表面の加工層を除いていくと、ついにその腐食像が変化しなくなる点がある。われわれは、この方法を電子線回折の実験と同時に行なった。

3. 実験試料

試料はn形ゲルマニウムで、比抵抗として $2.6 \sim 2.8 \Omega\text{cm}$ のものを使用した。これを(111)面に平行に切断した面と、さらにこれらの面をラップしたものをを用いた。切断にはカッターの回転速度4,000 rpm、ラップは1,000番のカーボランダムを使用した。

4. 実験結果

4.1 腐食法による結果

4.1.1 切断面の加工層の厚さ

前述の試料をまず、腐食法によって求めた。腐食時間に対する重量減少量を三種の大きさの試料について、それぞれ第4図ないし第6図の(a)に示し、またこのグラフを微分したもの、すなわち厚さに対する腐食速度を第4図ないし第6図の(b)に示した。

これらの結果から腐食速度が一定となる点は5ないし6 μ であることがわかった。

4.1.2 ラップ面の加工層の厚さ

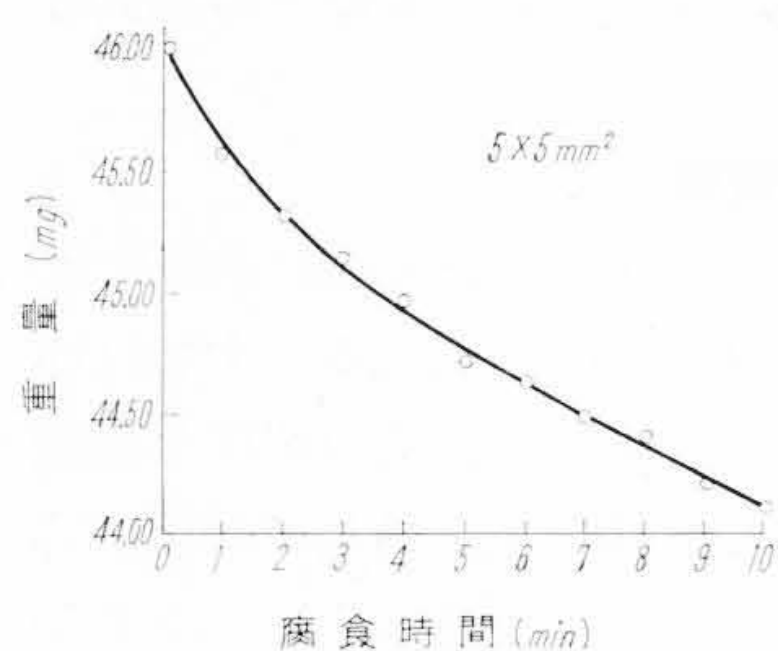
前項の実験は、ゲルマニウム単結晶を切断した場合の加工層の厚さを測定したものである。切断後ただちに40 μ ラップした試料の結果を第7図(a)および(b)に示した。これらの実験にも三種の大きさの試料を用いたが、結果は全部同じであったので、その一つの例を示した。この場合も腐食速度が一定となる点は5ないし6 μ であった。

4.2 電子線回折法および腐食像観察による測定

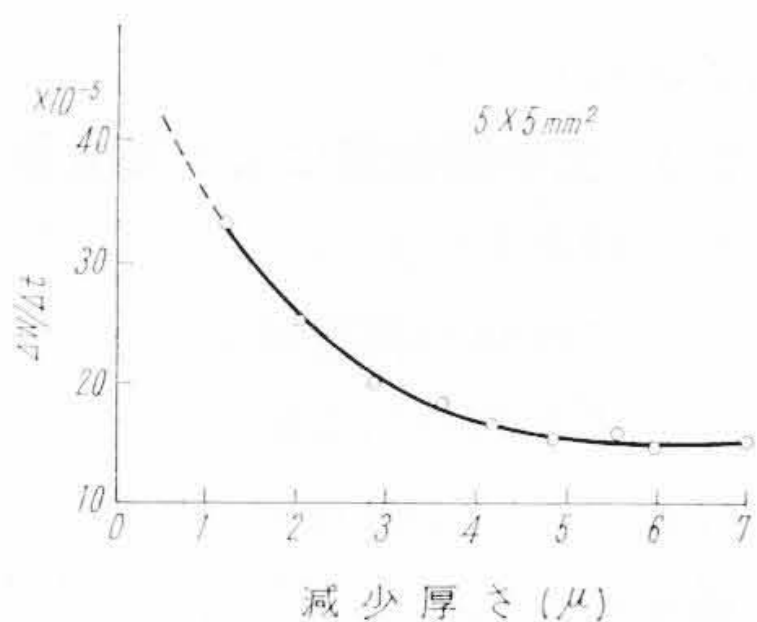
前述したように、電子回折像は、加工層が取り除かれるに従って、それぞれの特長を示すことが期待される。また、それぞれの段階における試料表面の光学顕微鏡による腐食像も有効なものであるから、われわれは、これら二つの方法を対応させながら実験を行なった。

試料はあらかじめ、電子線回折および光学顕微鏡の実験を行なう回数だけ数をそろえ、腐食法の実験で得られたデータを利用して腐食層の厚さを決め、それぞれに対応する時間腐食して求めたものである。

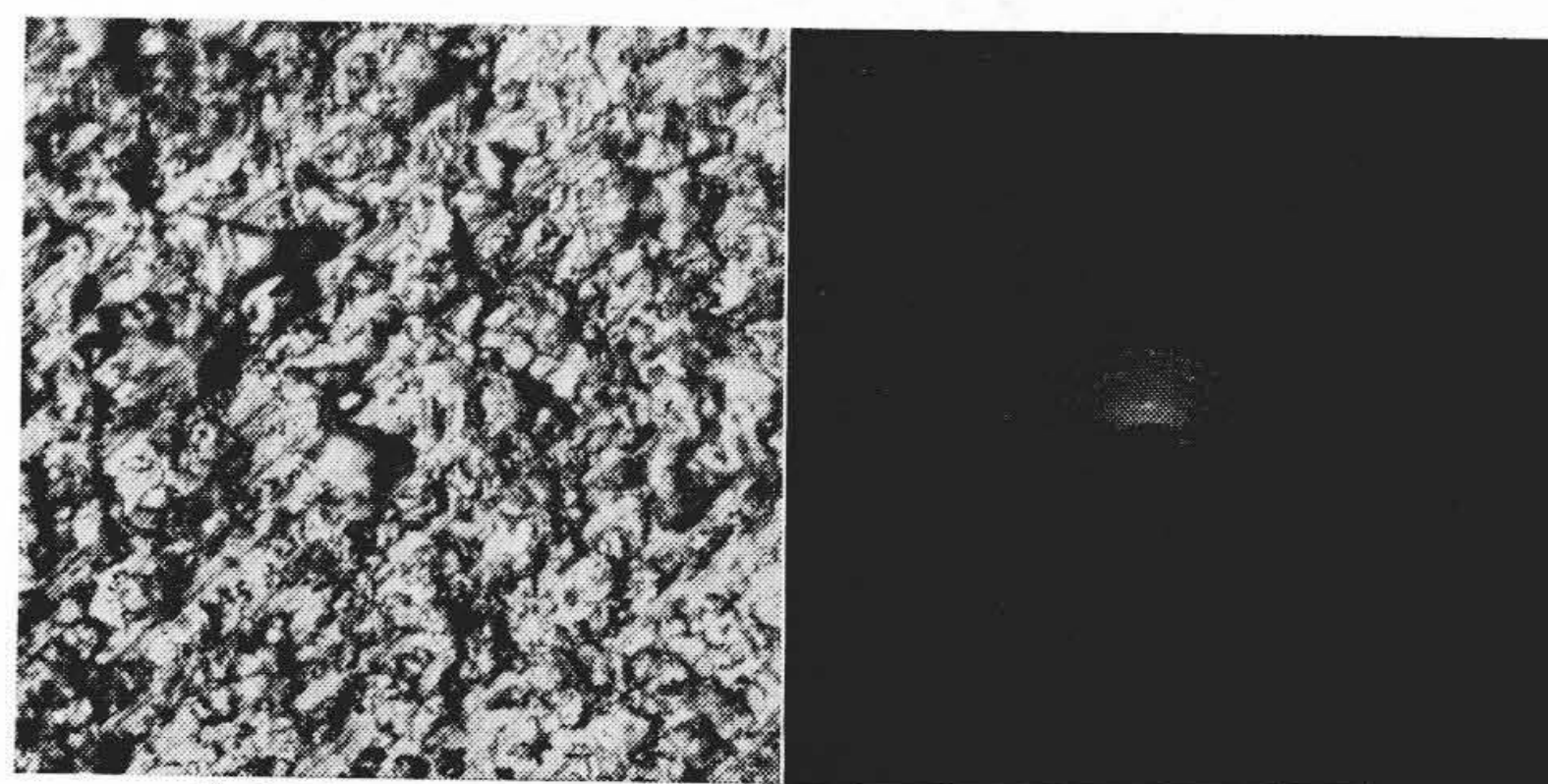
試料は、一定時間腐食後、腐食液から取り出して、ただちに純水およびアルコールで洗浄し、乾燥後、まず光学顕微鏡で表面の腐食



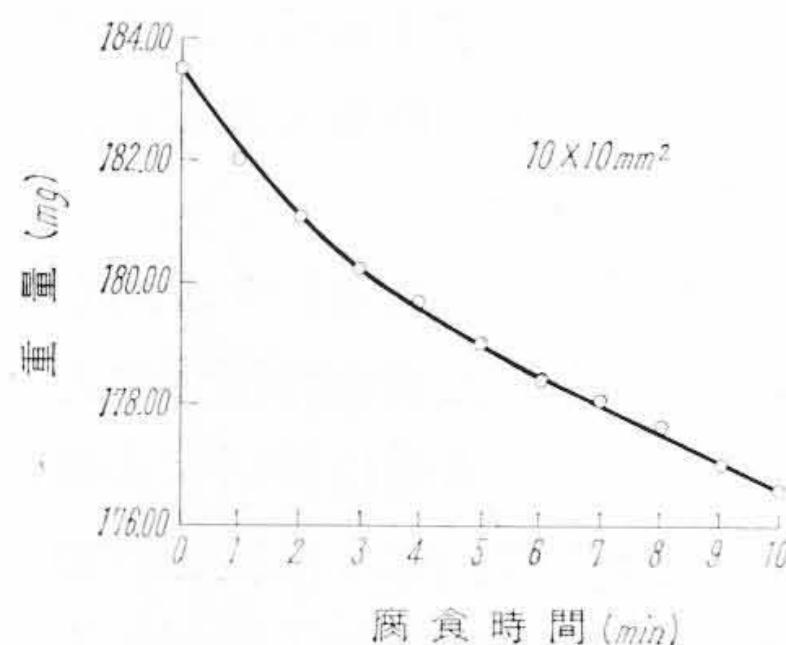
第 4 図 (a) スライス面の腐食時間に対する重量減少量 試料 $5 \times 5 \text{ mm}^2$



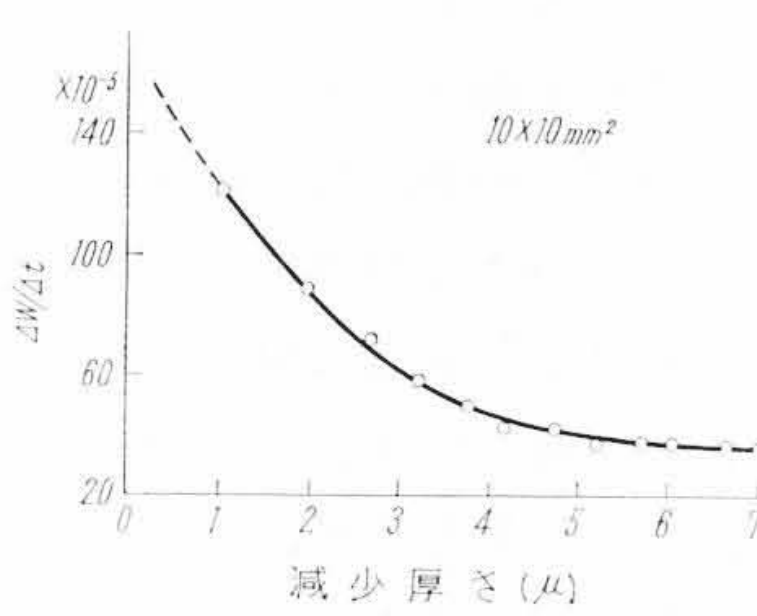
第 4 図 (b) スライス面の腐食層の厚さに対する腐食速度 腐食速度が一定となる点は $5 \sim 6 \mu$ である。試料 $5 \times 5 \text{ mm}^2$



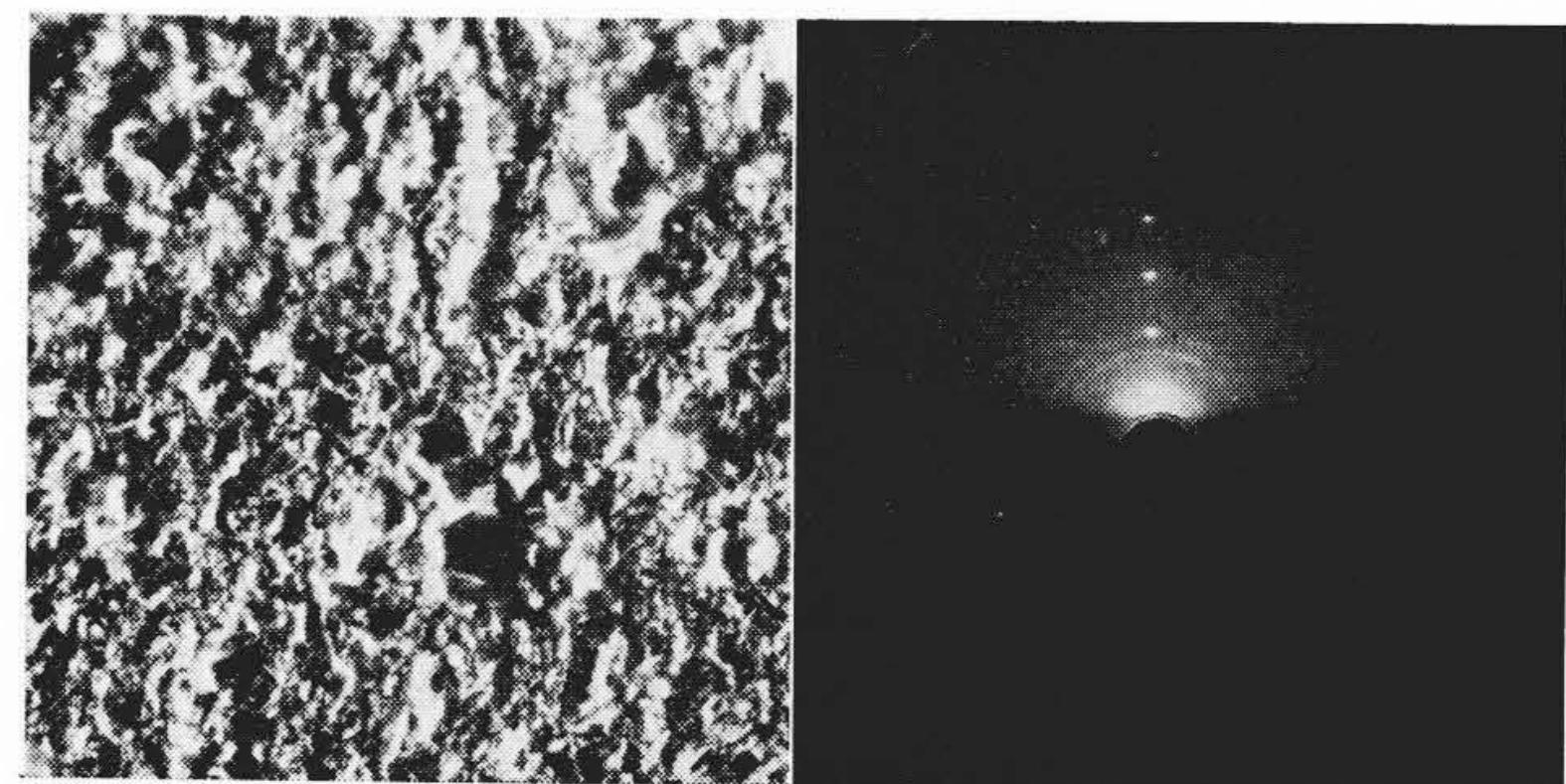
第 8 図 スライス面 多結晶構造を示す ($\times 270$)



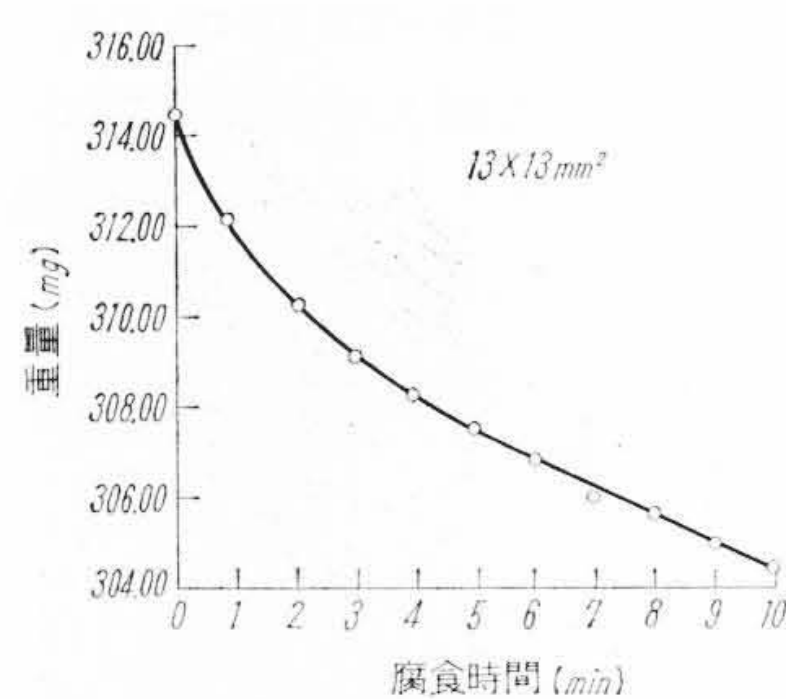
第 5 図 (a) スライス面の腐食時間に対する重量減少量 試料 $10 \times 10 \text{ mm}^2$



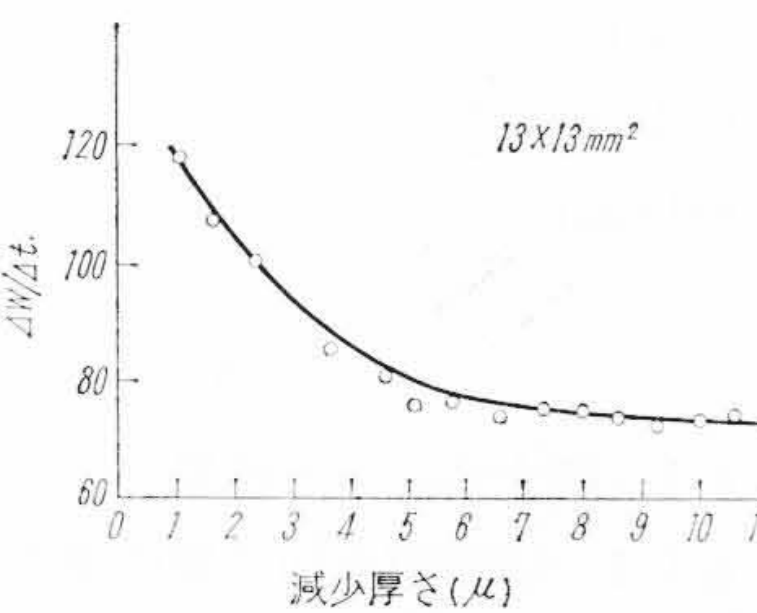
第 5 図 (b) スライス面の腐食層の厚さに対する腐食速度 腐食速度が一定となる点は $5 \sim 6 \mu$ である。試料 $10 \times 10 \text{ mm}^2$



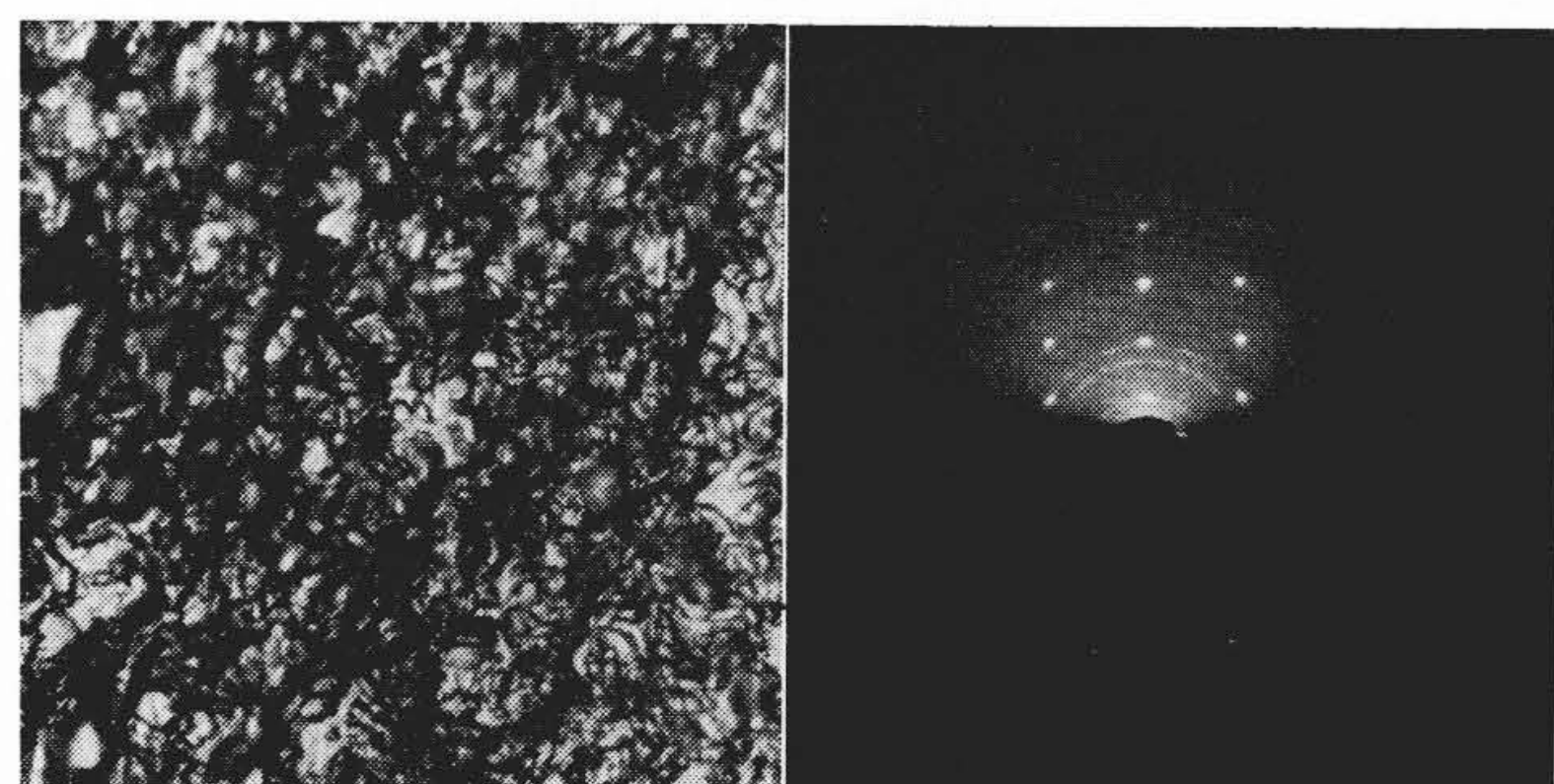
第 9 図 1.1μ 腐食 多結晶構造を示すが単結晶からの回折斑点も見える ($\times 270$)



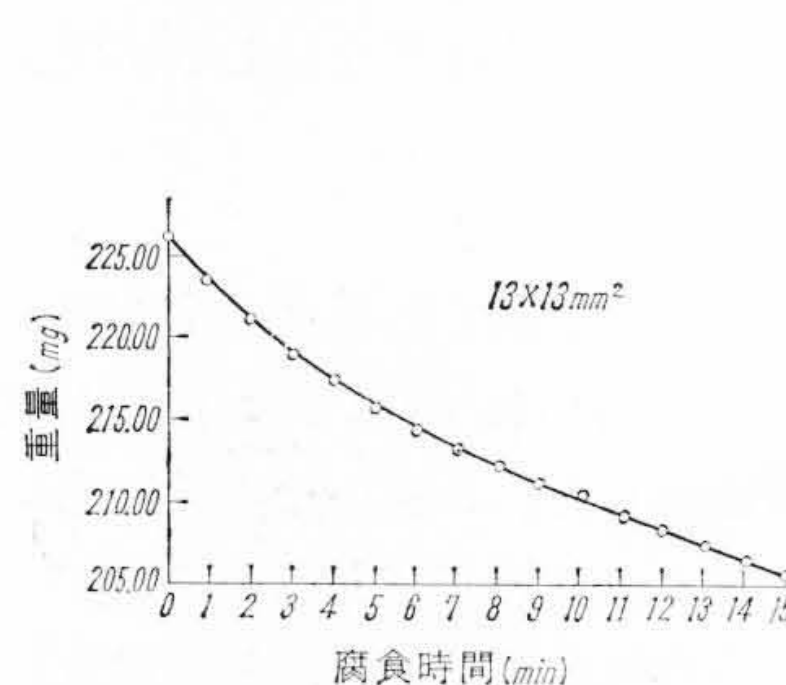
第 6 図 (a) スライス面の腐食時間に対する重量減少量 試料 $13 \times 13 \text{ mm}^2$



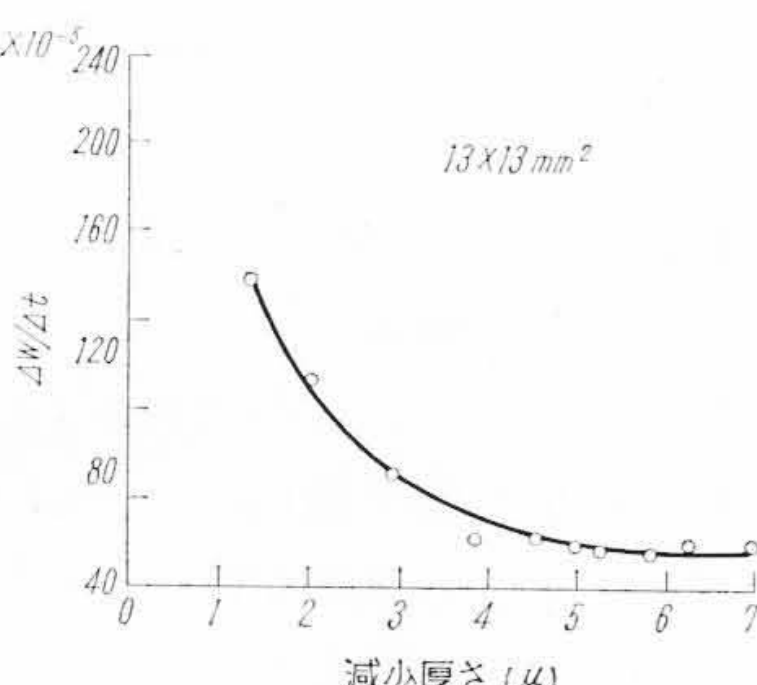
第 6 図 (b) スライス面の腐食層の厚さに対する腐食速度 腐食速度が一定となる点は $5 \sim 6 \mu$ である。試料 $13 \times 13 \text{ mm}^2$



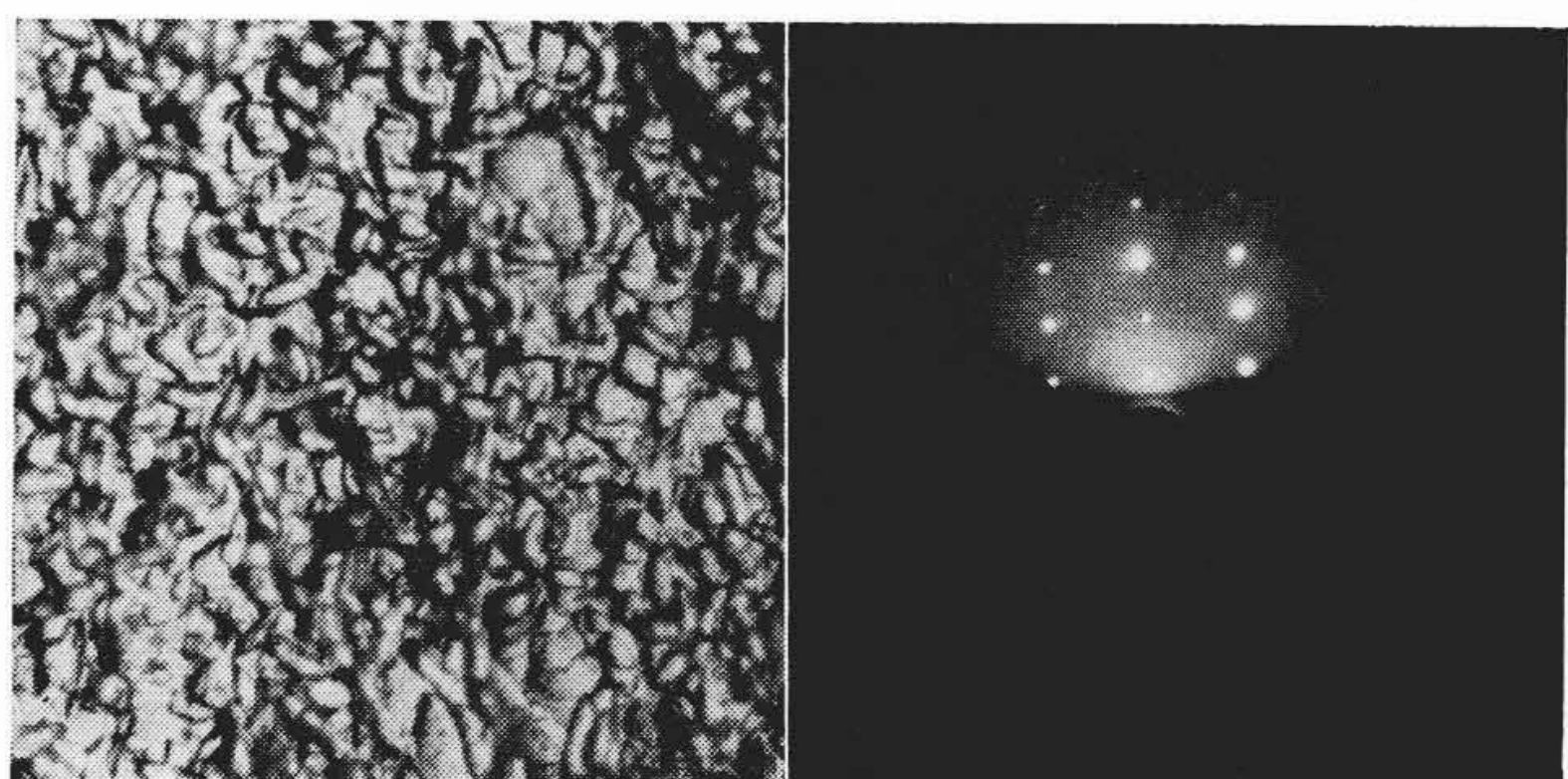
第 10 図 2.8μ 腐食 いくらか多結晶層はとり除かれ単結晶面が著しくなっている ($\times 270$)



第 7 図 (a) ラップ面の腐食時間に対する重量減少量 試料 $13 \times 13 \text{ mm}^2$



第 7 図 (b) ラップ面の腐食層の厚さに対する腐食速度 腐食速度が一定となる点は $5 \sim 6 \mu$ である。試料 $13 \times 13 \text{ mm}^2$



第 11 図 4.1μ 腐食 多結晶層はとり除かれモザイク構造があらわれている ($\times 270$)

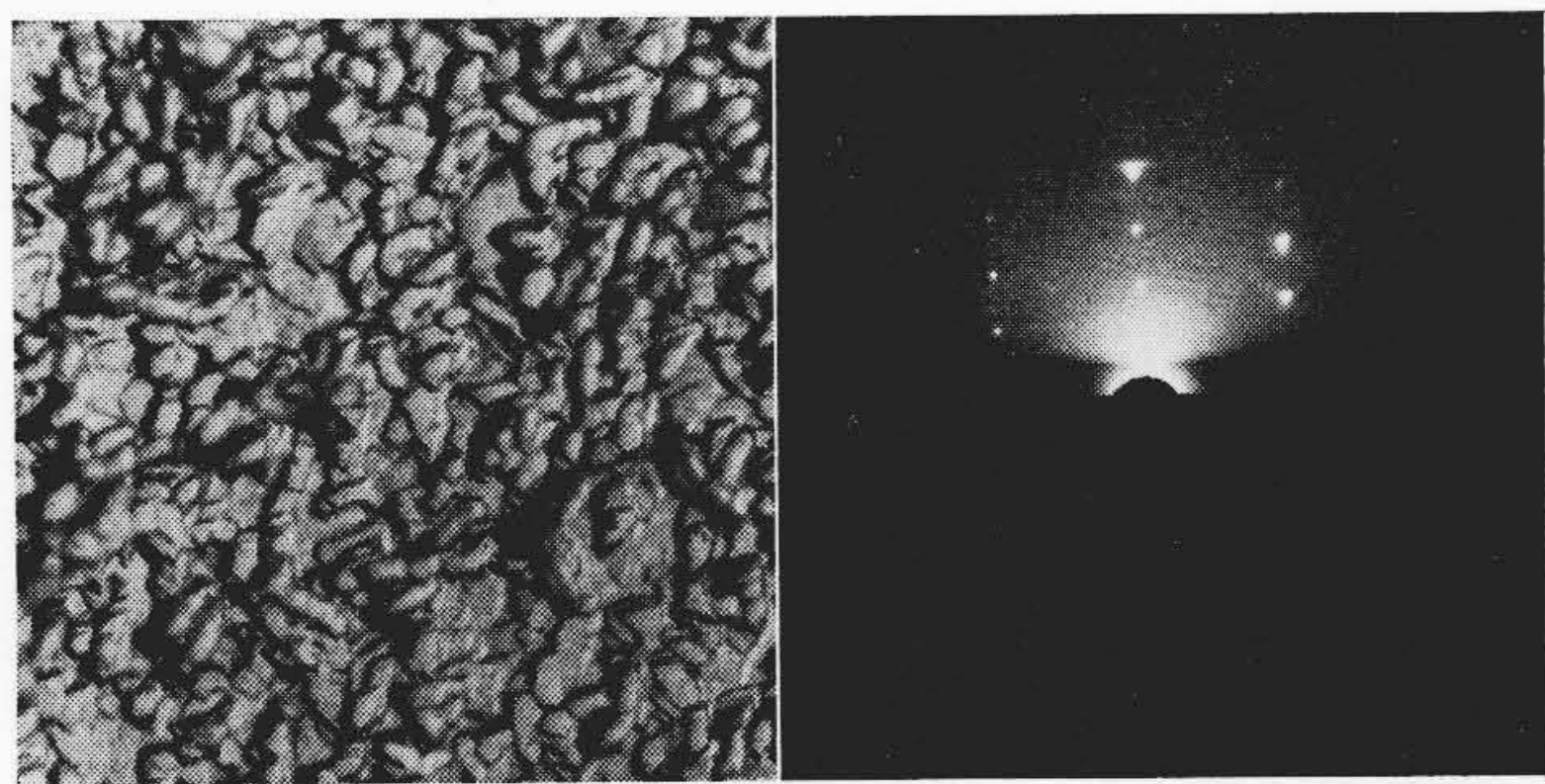
像を撮影し、次にその試料を電子線回折の実験に用いた。腐食量は、前述のとおり大体の値はわかっていたが、厳密を期するため、腐食前後の重量変化によって計算した。

電子線回折像は、電子線の試料結晶への入射方向によって異なるために、すべての試料について、電子線の入射方向をそろえる必要がある。電子回折像を理解しやすくするためには、たとえば回折斑点がなるべく多く出るとか、あるいは規則正しい配列をするようなものが望ましい。その条件を満足するために、われわれは電子線の入射方向を $\langle 110 \rangle$ にほぼ平行になるように試料をセットして実

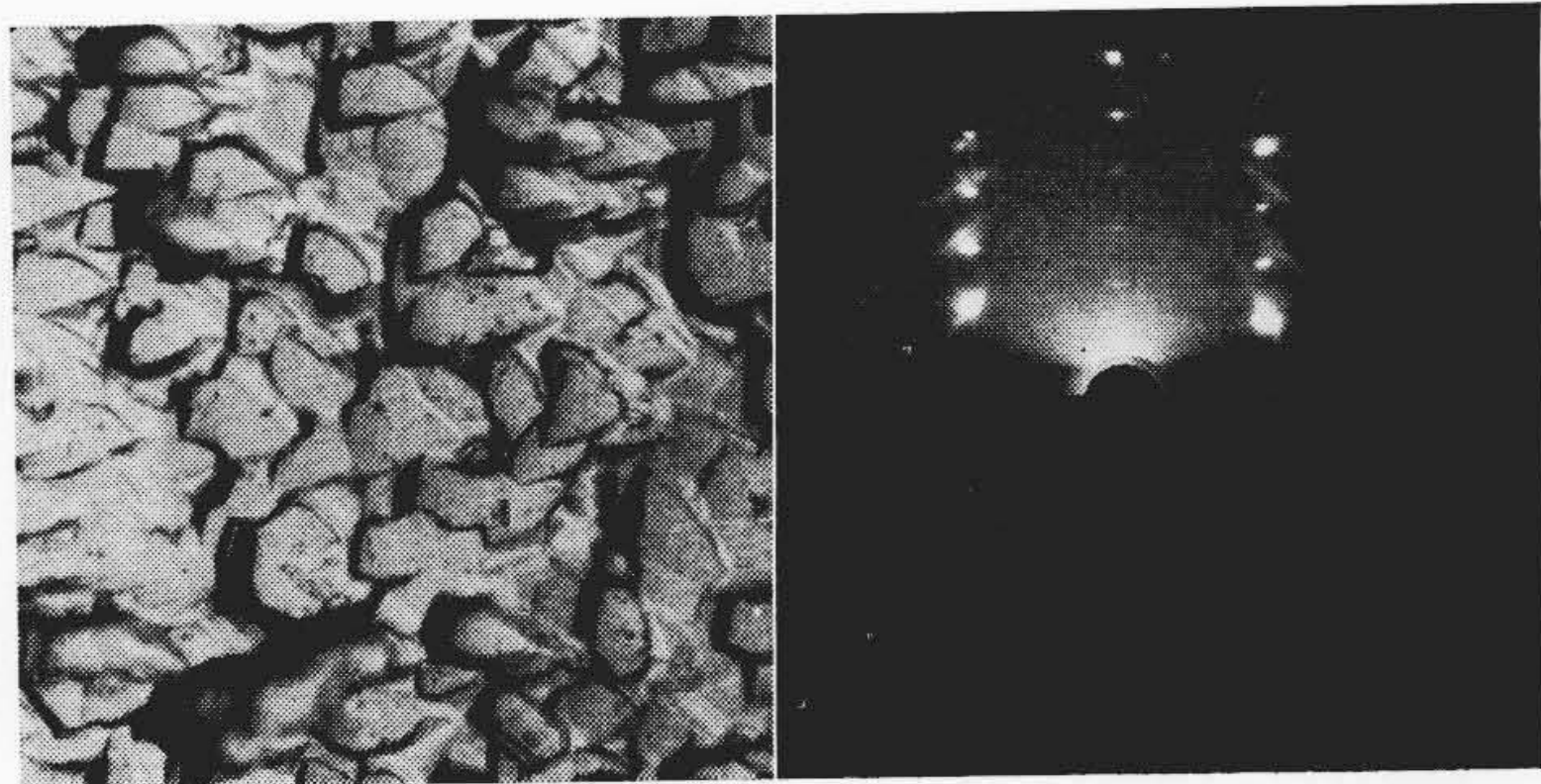
験を行なった。

第 8 図から第 23 図までは、切断面をしないで腐食した場合の表面の光学顕微鏡による腐食像およびその表面から得られた電子回折像、第 24 図から第 38 図までは、ラップ面のそれらである。表面の腐食像は 270 倍である。

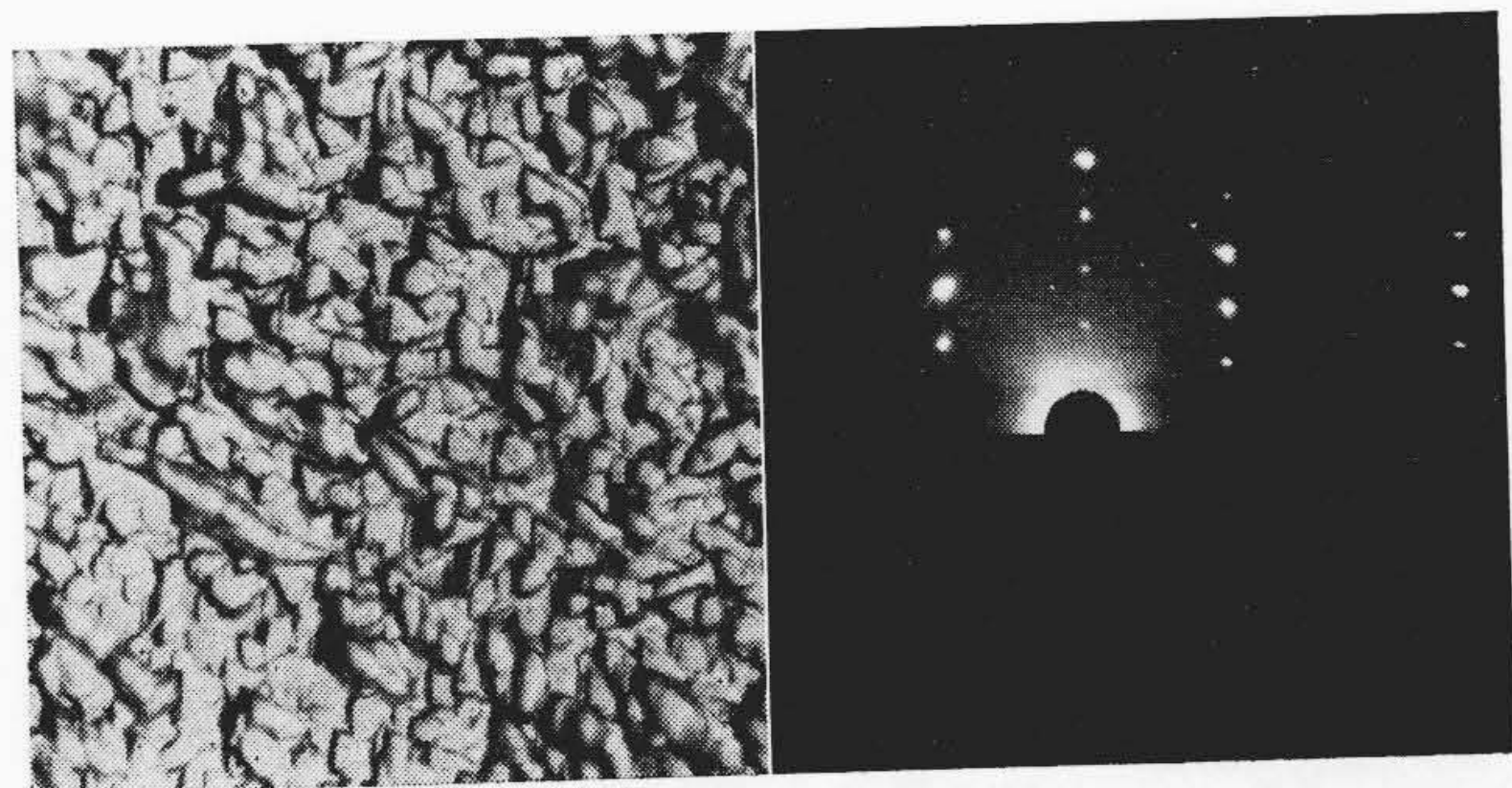
これらの写真から明らかなように、表面の腐食像が非常に乱れている間は、電子回折像は Debye 環を与えるが、表面の凹凸が規則正しくなるにつれて、回折斑点が現われ、しだいに菊池線が明瞭になる。



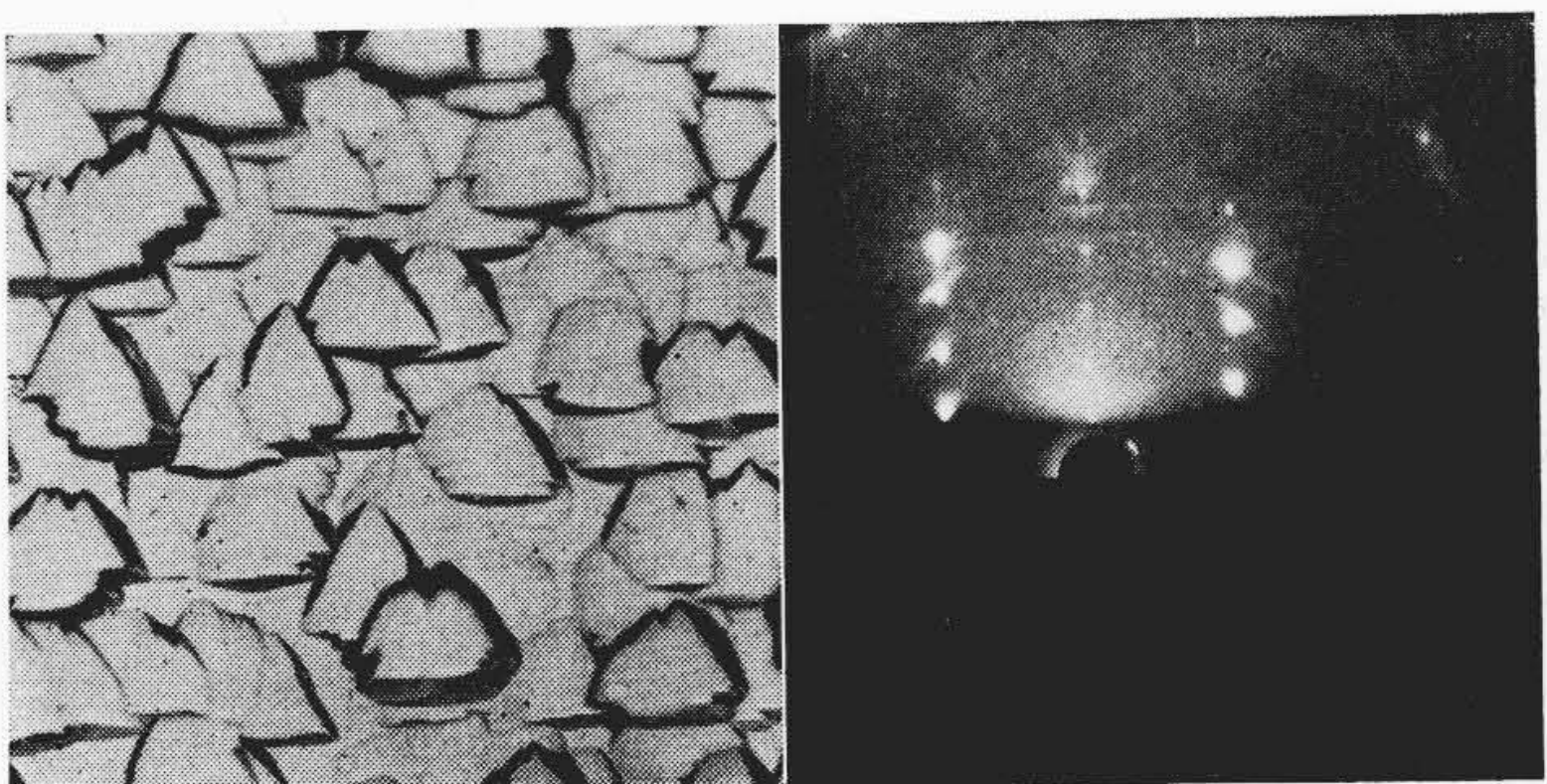
第12図 5.3 μ 腐食 菊池線がわずかに認められる
腐食像も大分規則的になっている ($\times 270$)



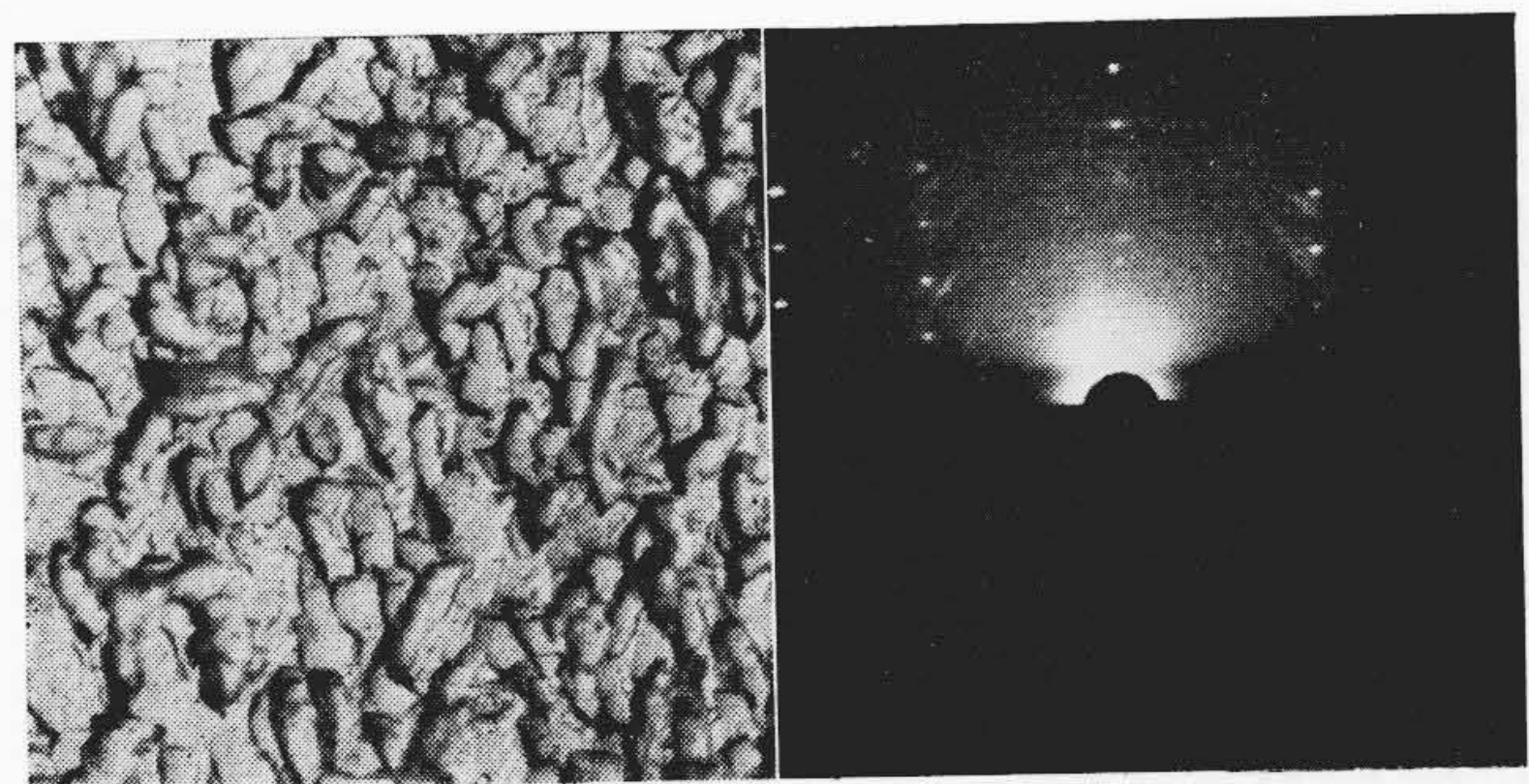
第17図 14 μ 腐食 ($\times 270$)



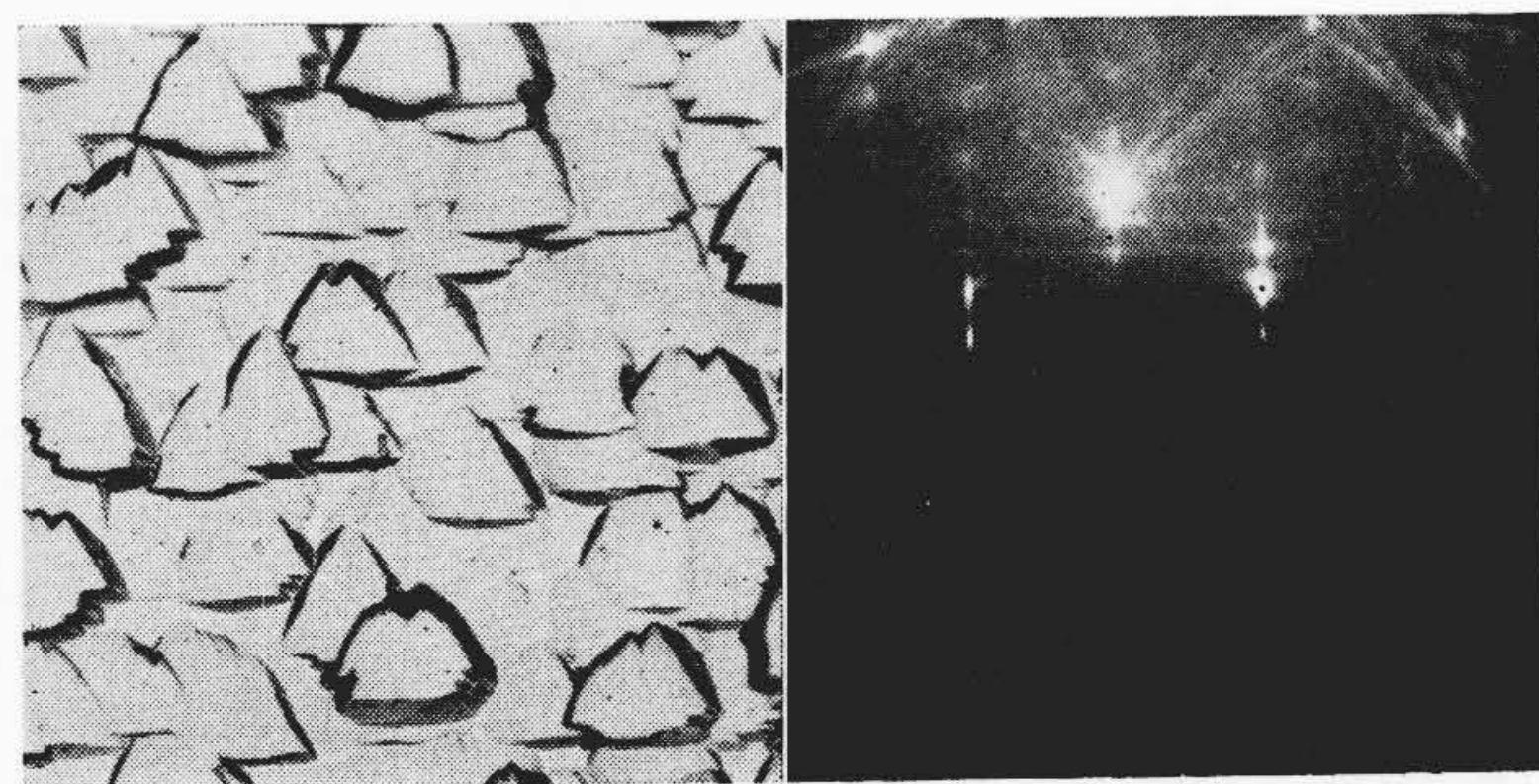
第13図 6.4 μ 腐食 ($\times 270$)



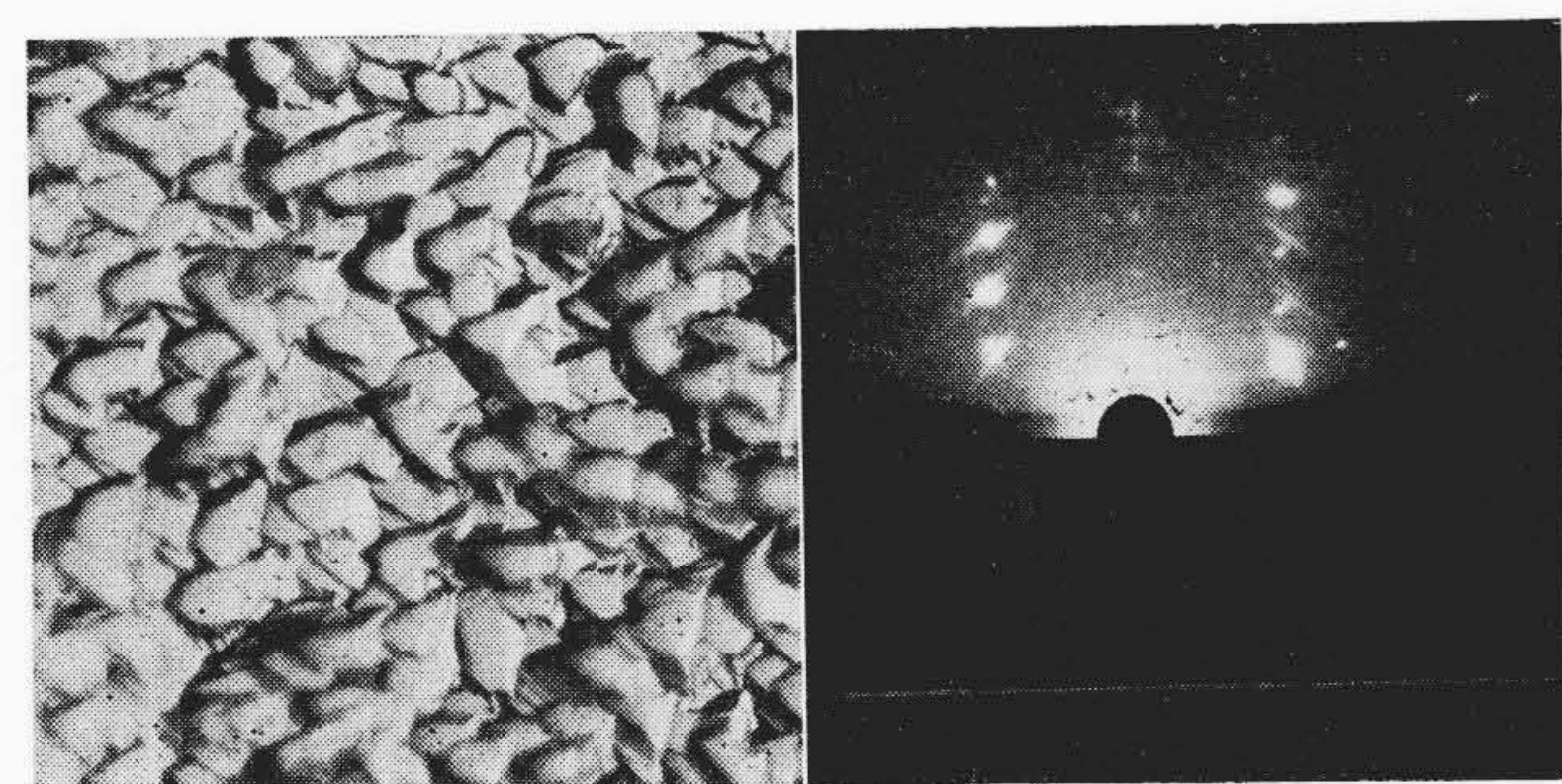
第18図 26 μ 腐食 菊池線が非常に顕著に
なっている ($\times 270$)



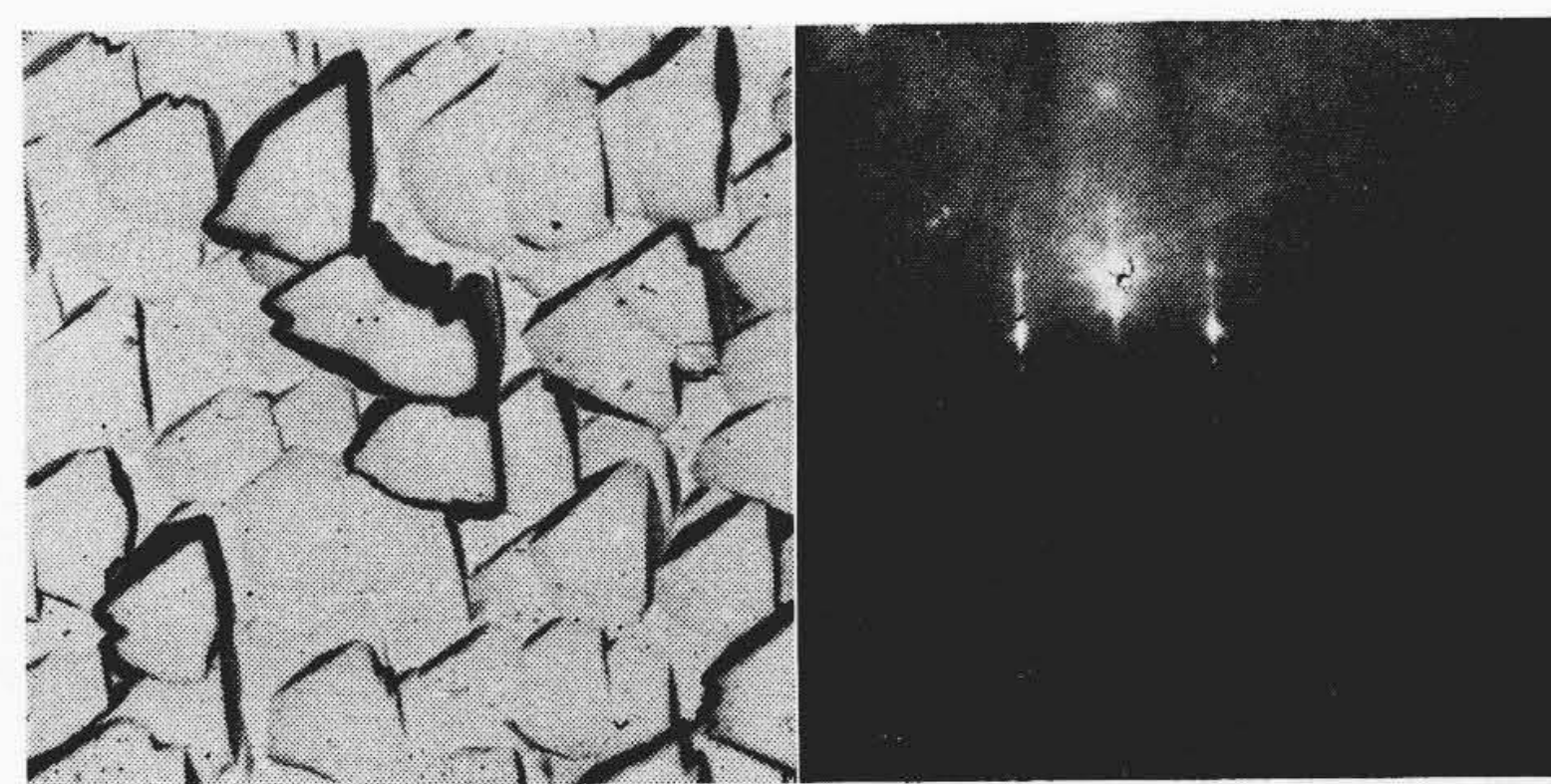
第14図 7.7 μ 腐食 ($\times 270$)



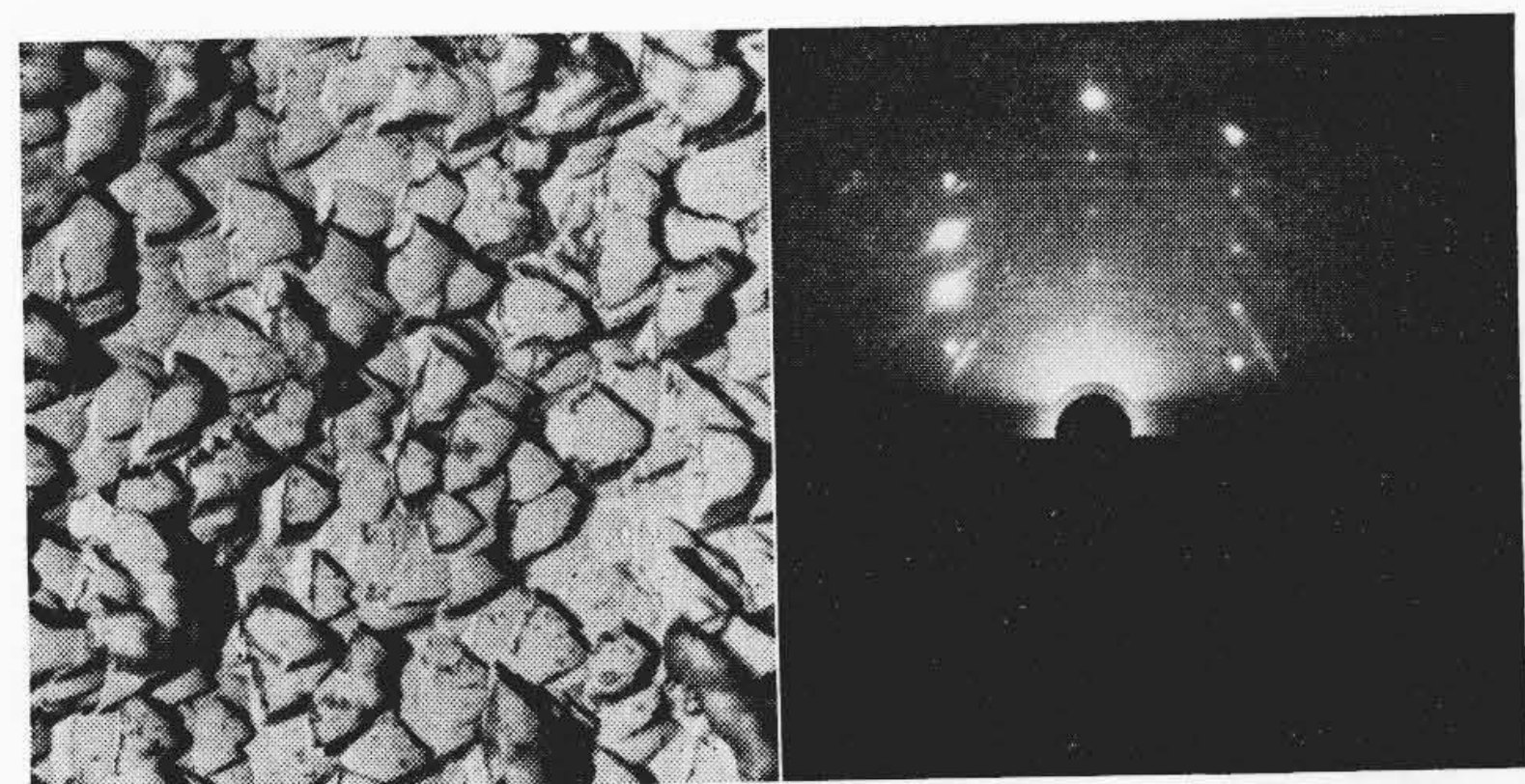
第19図 27 μ 腐食 ($\times 270$)



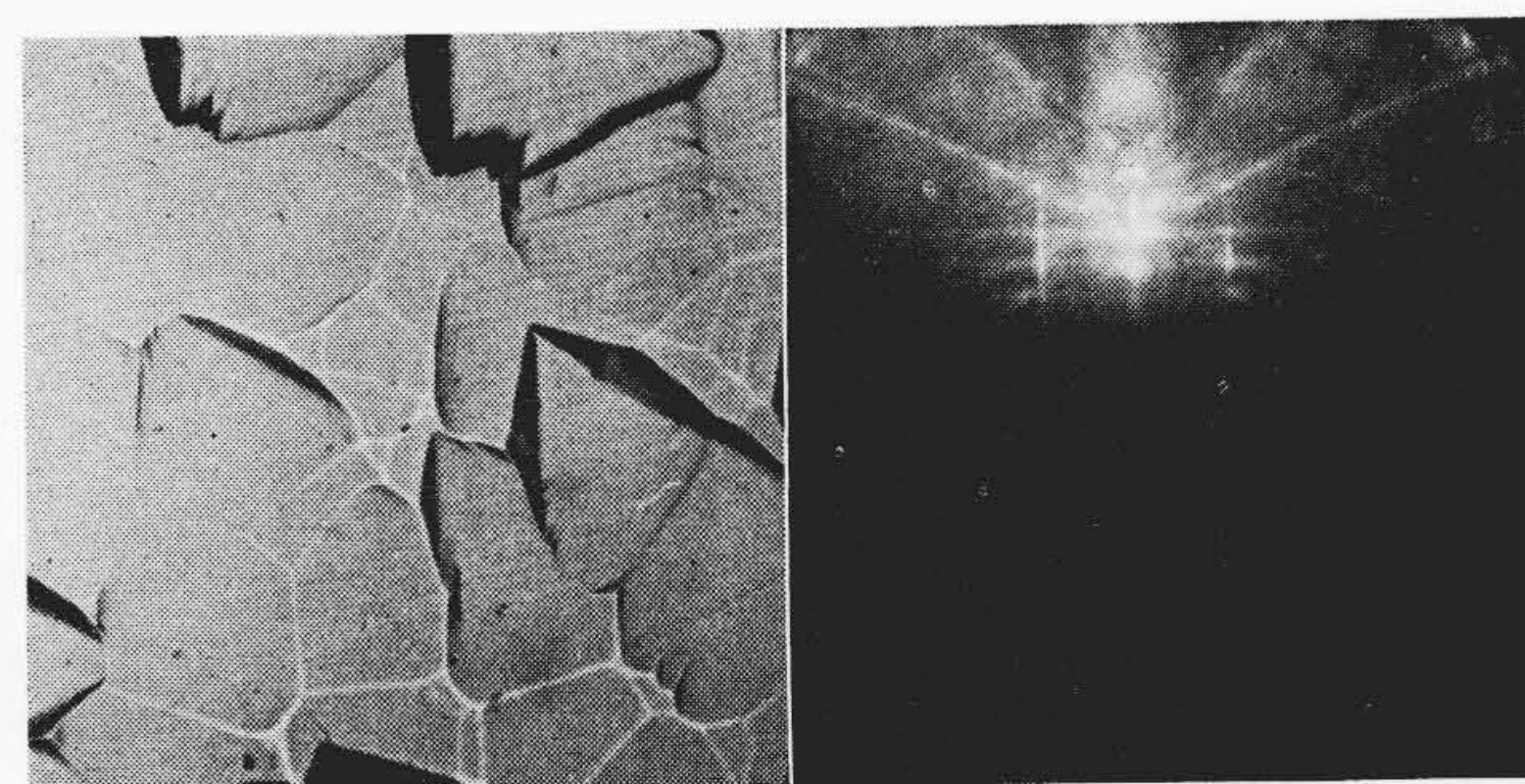
第15図 9 μ 腐食 ($\times 270$)



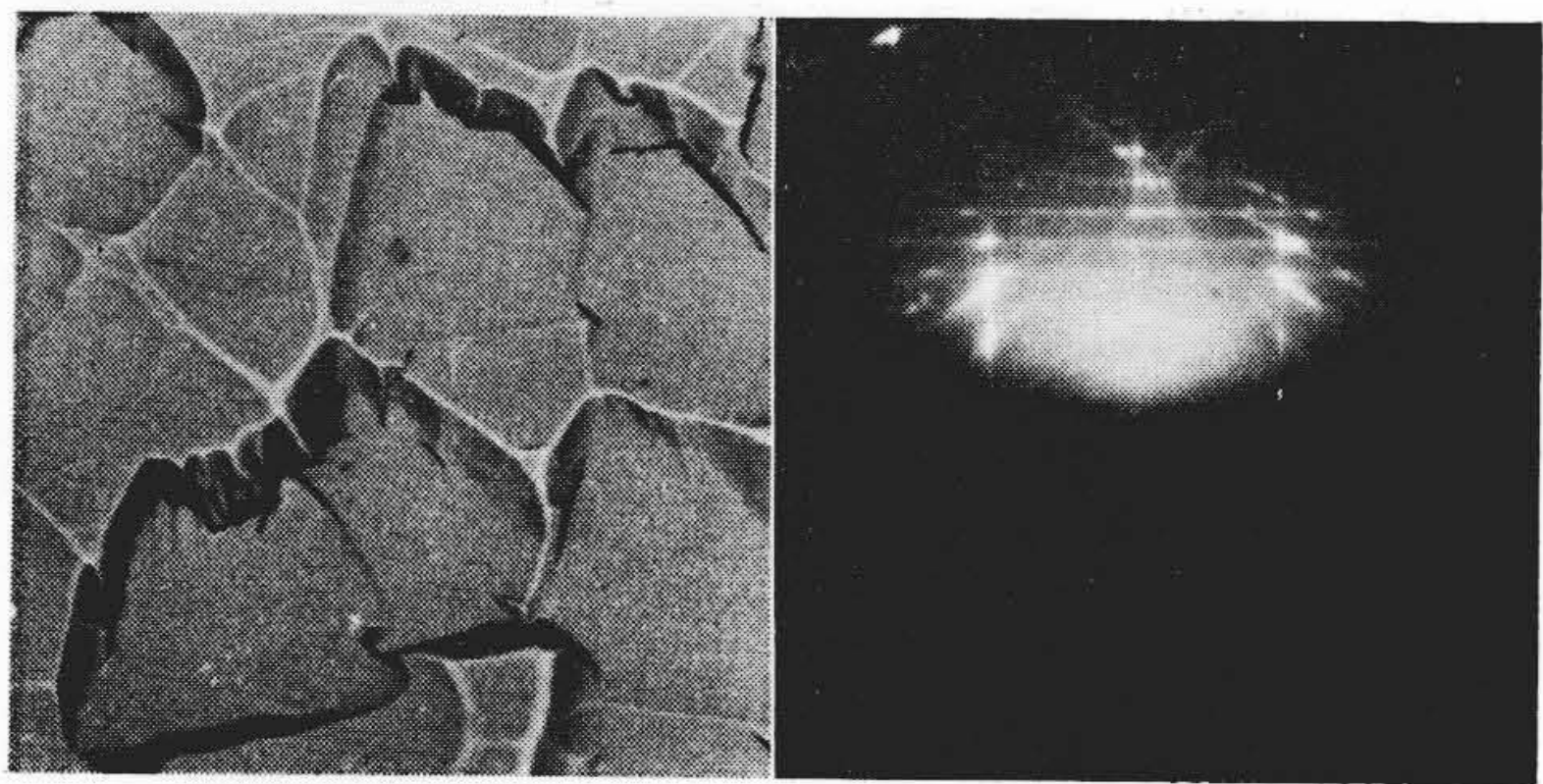
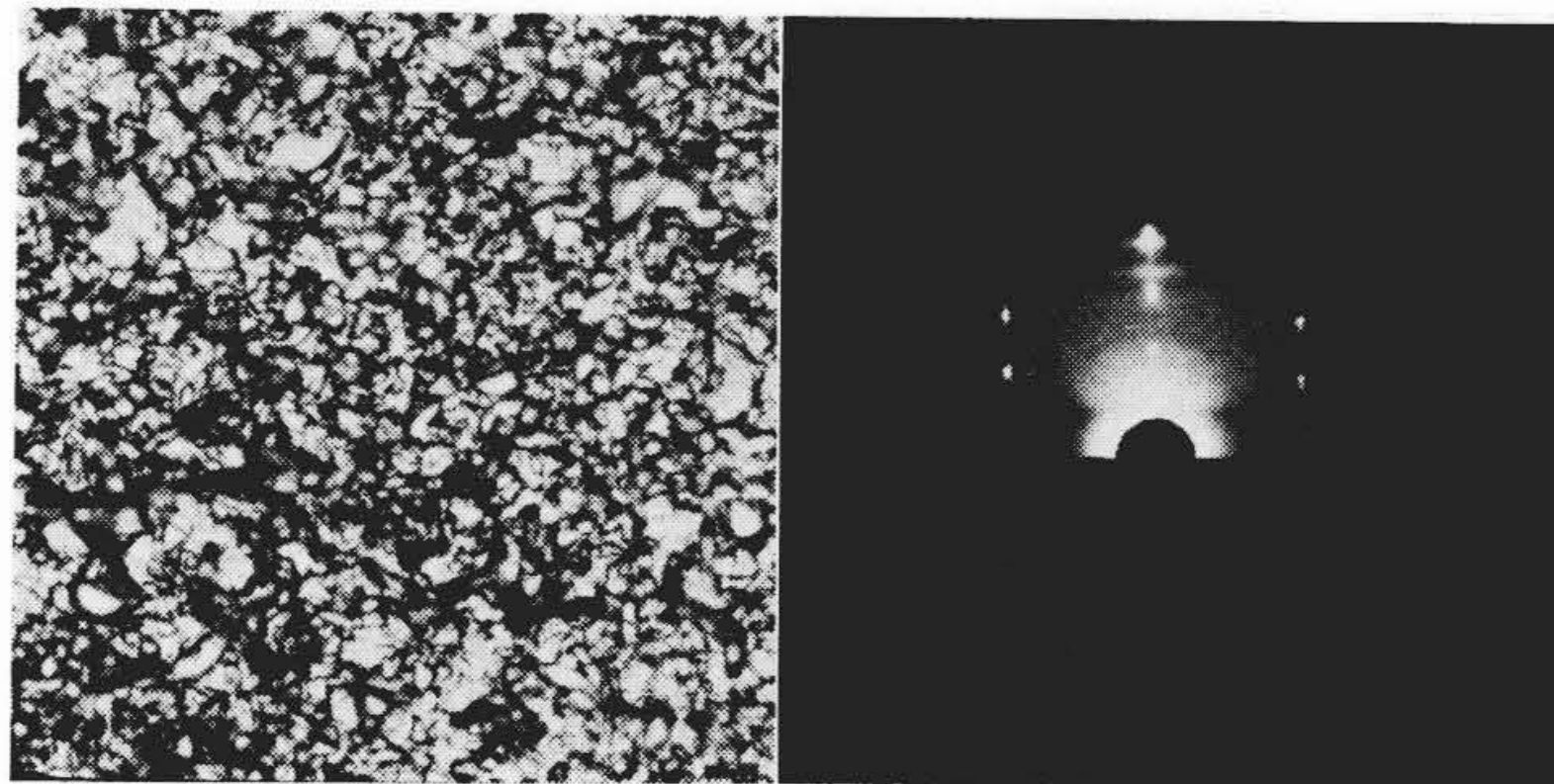
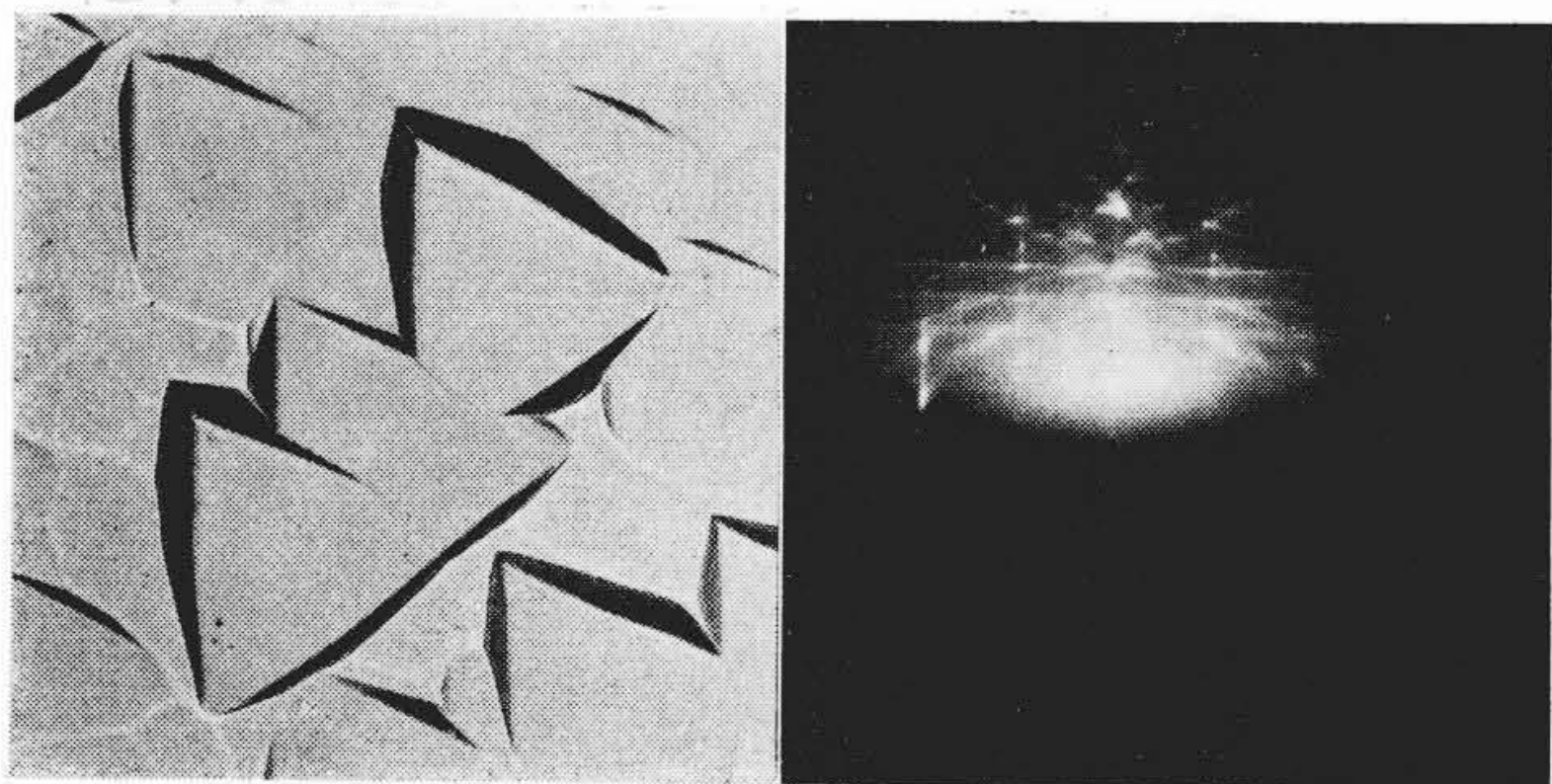
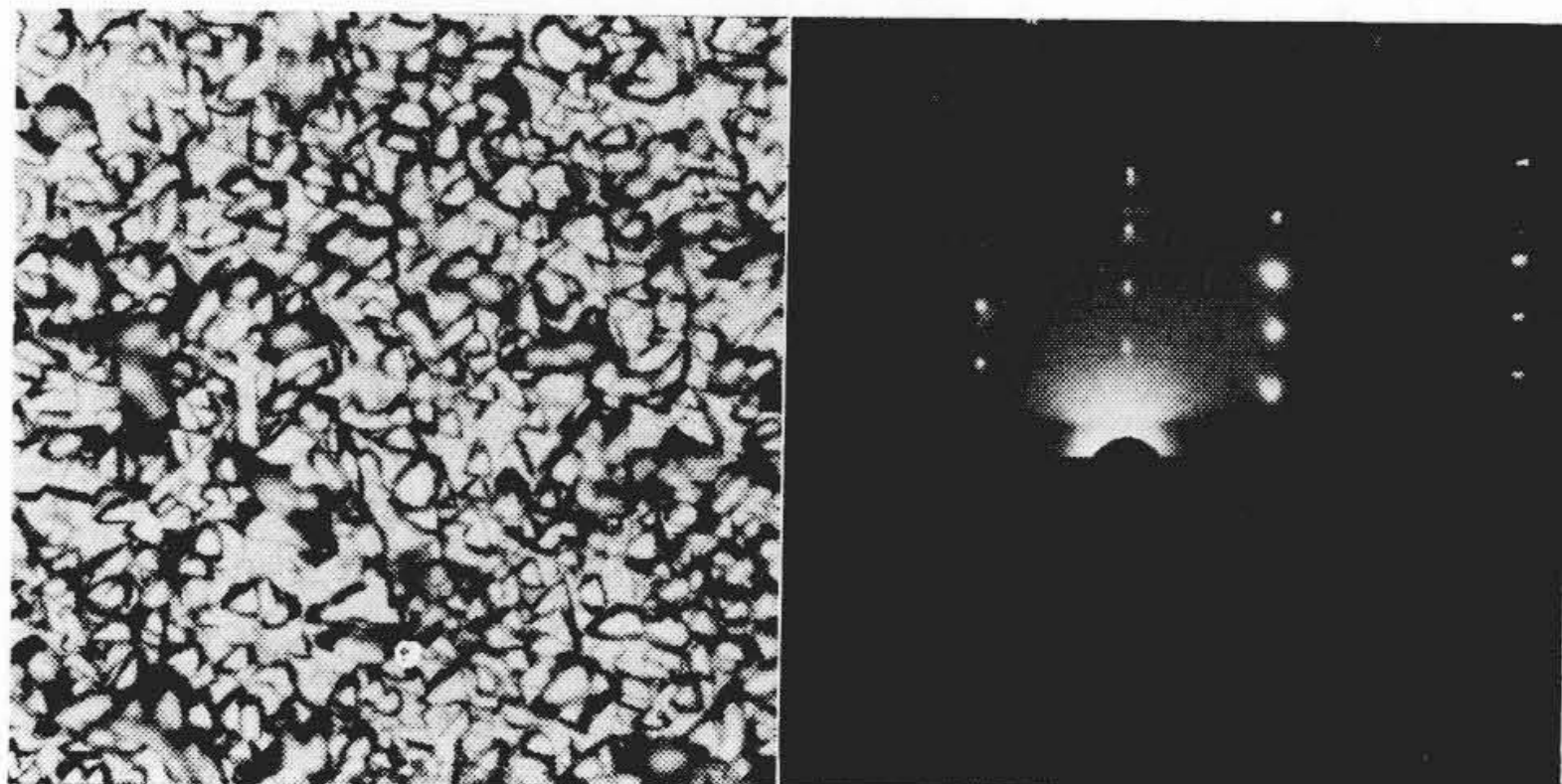
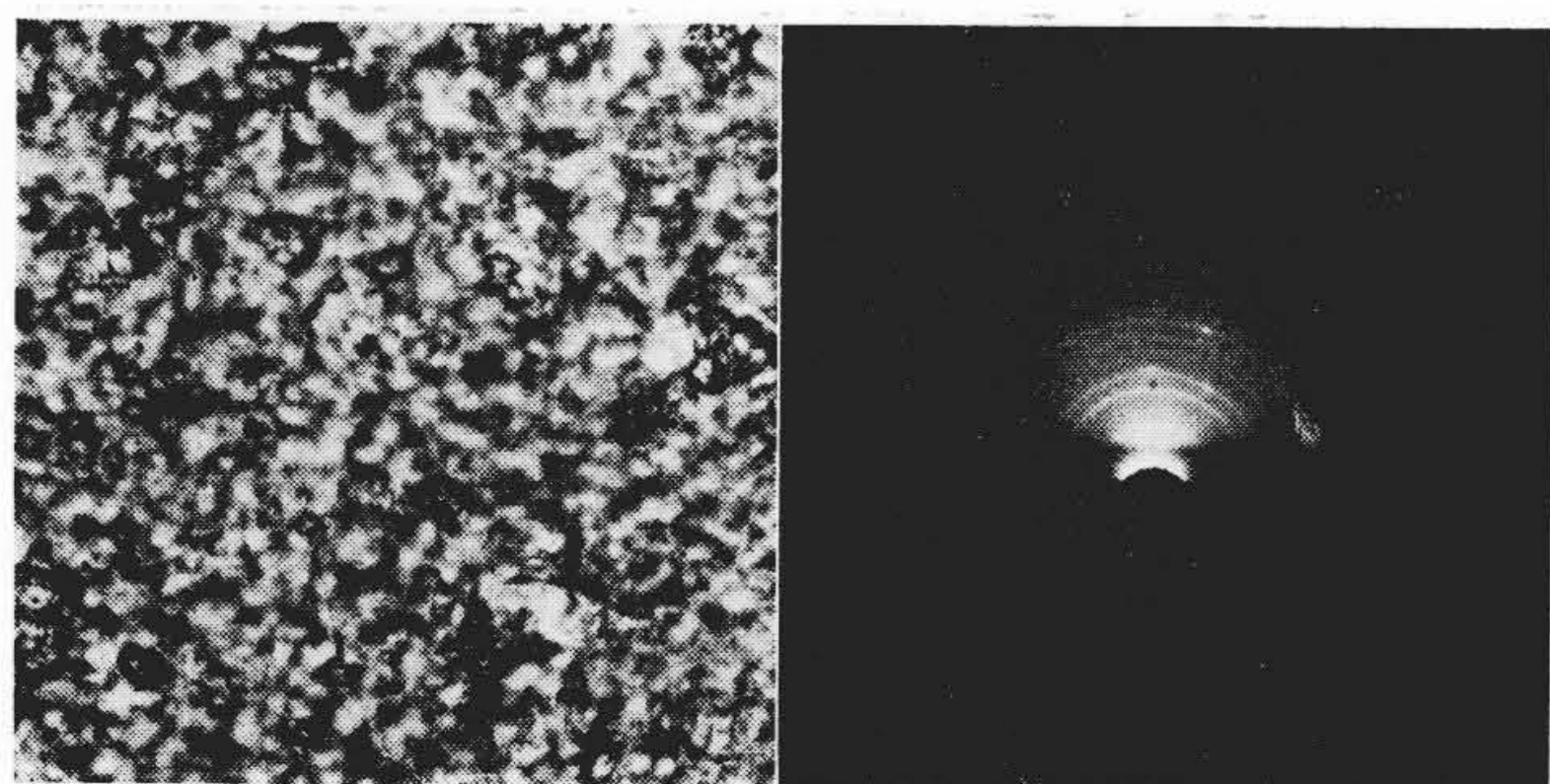
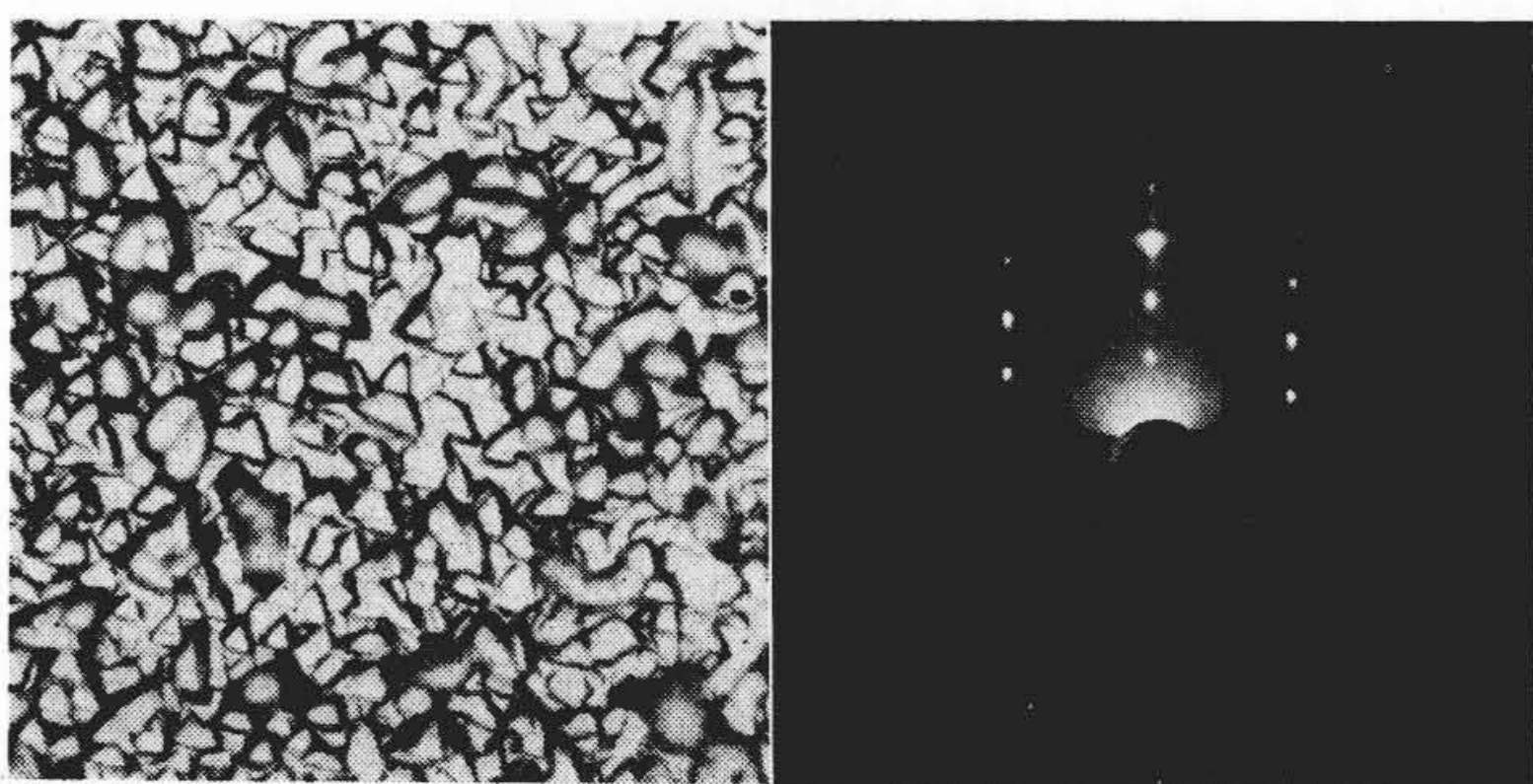
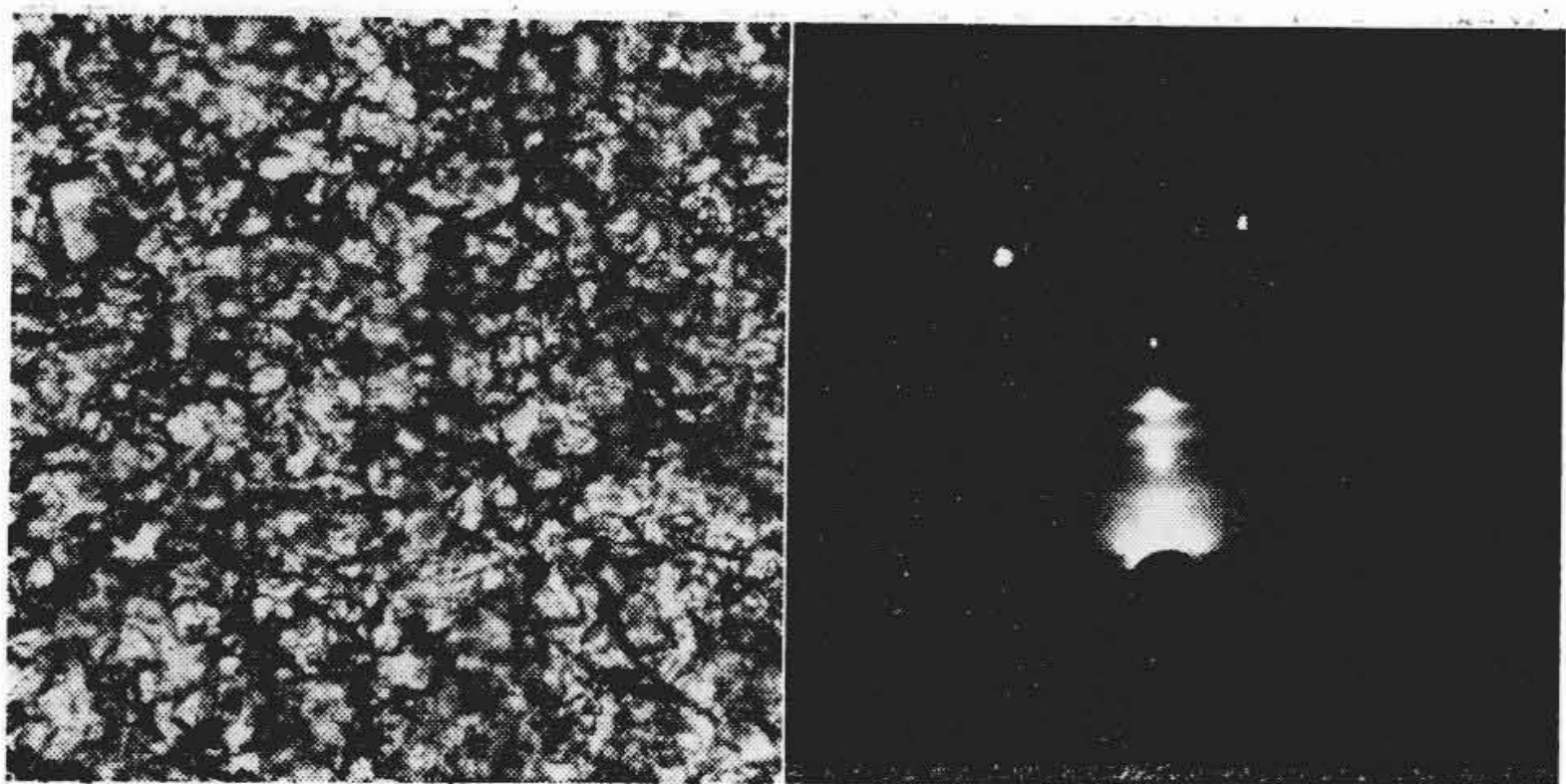
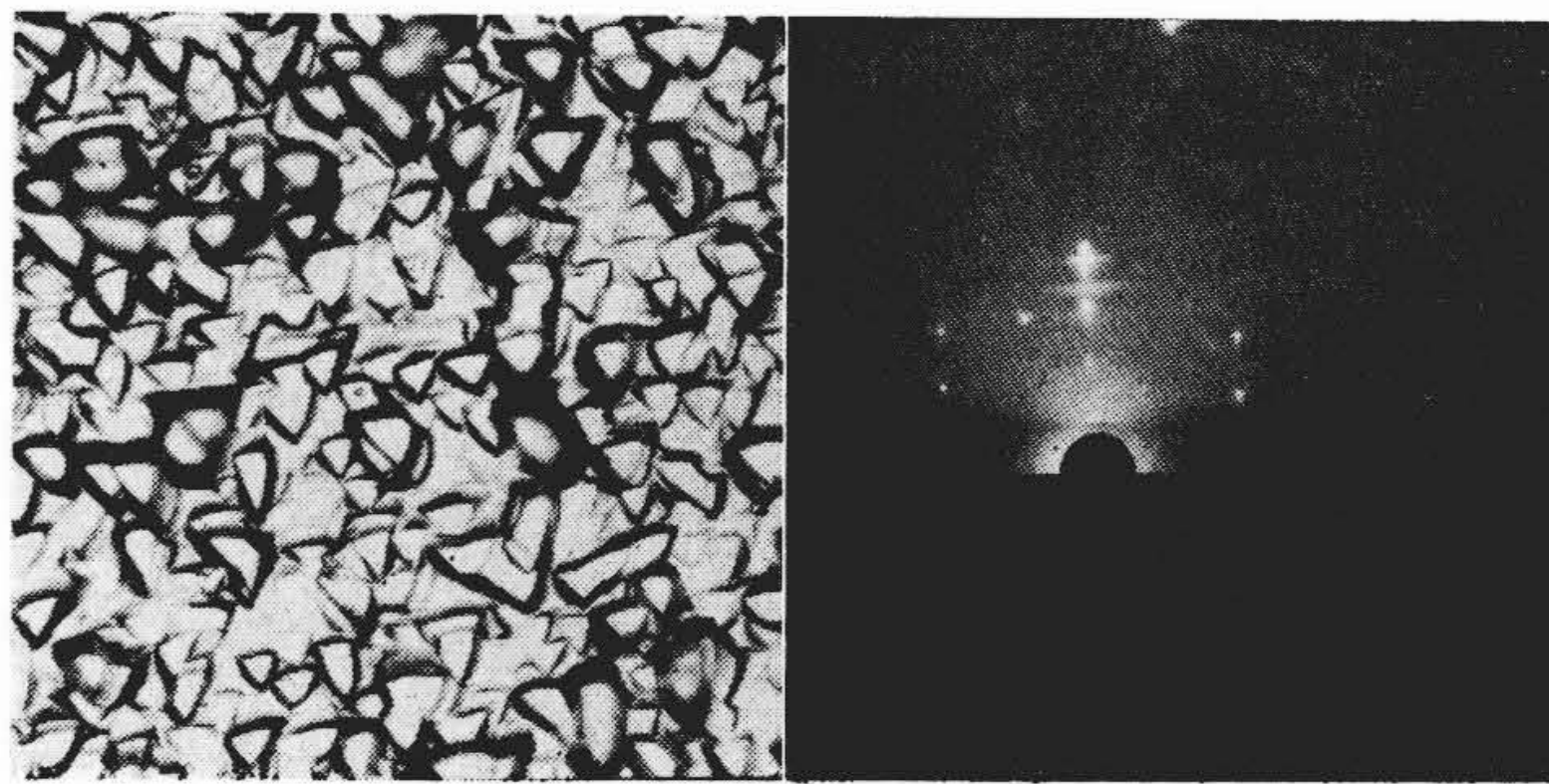
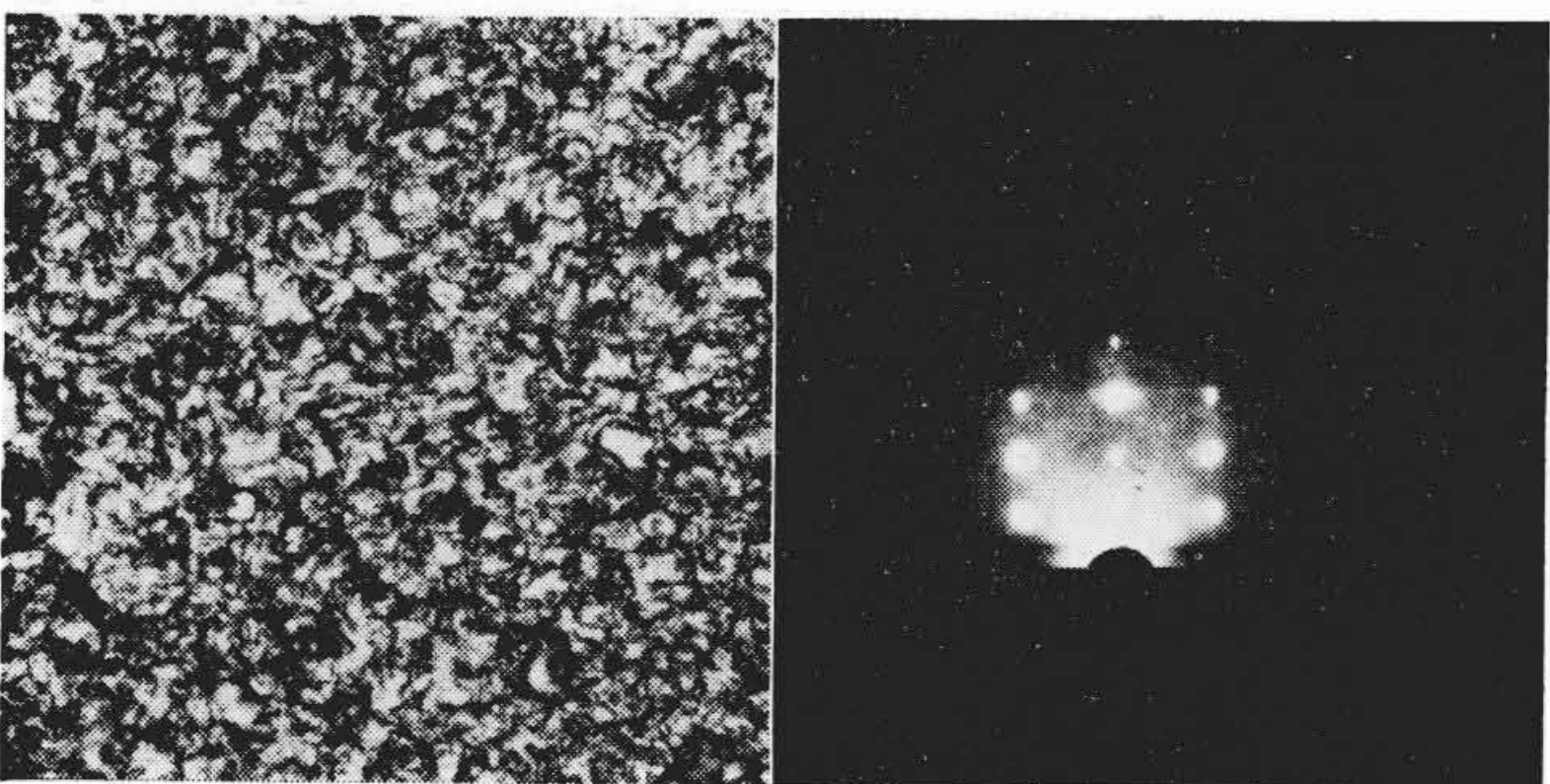
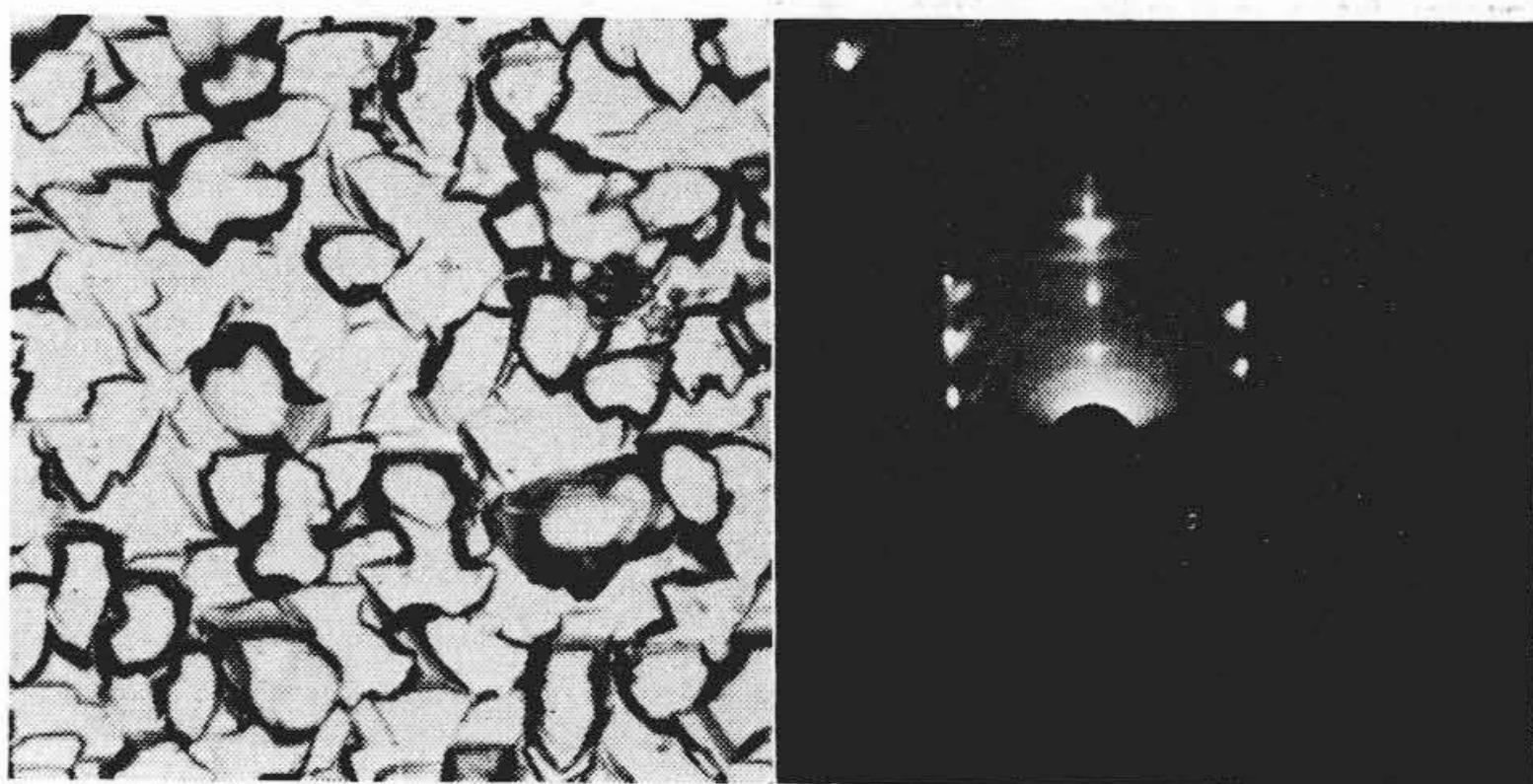
第20図 29 μ 腐食 ($\times 270$)

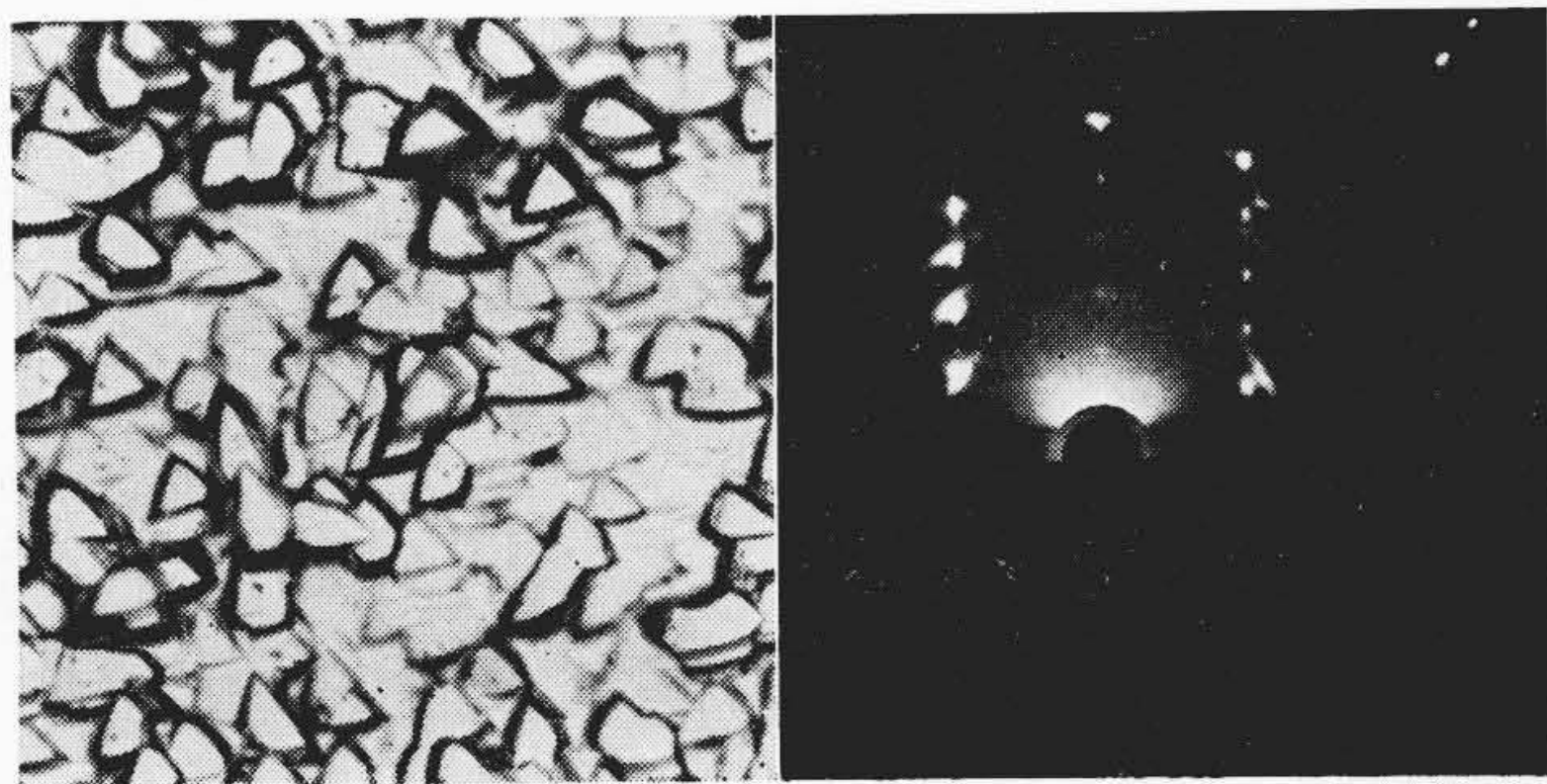
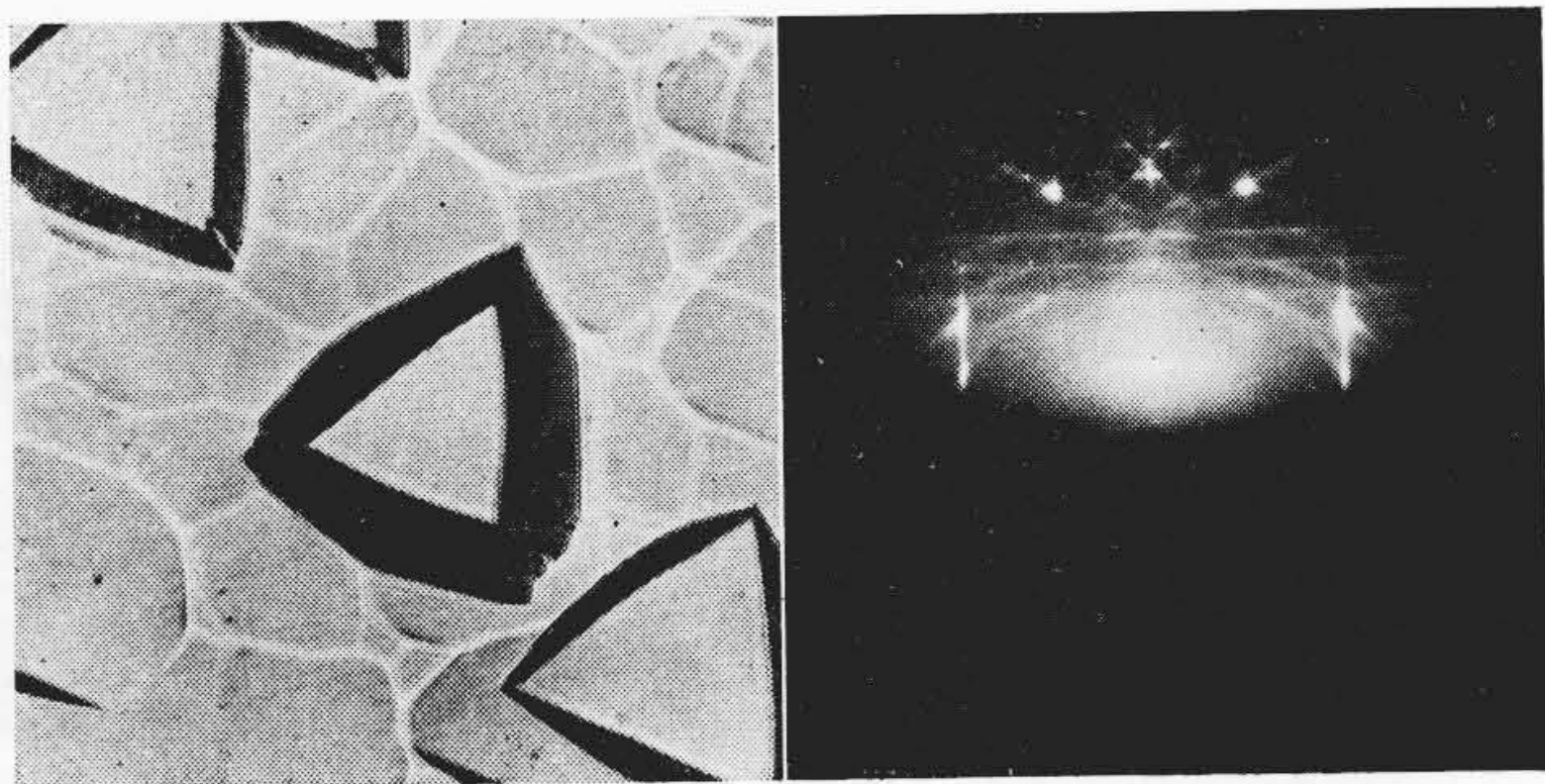
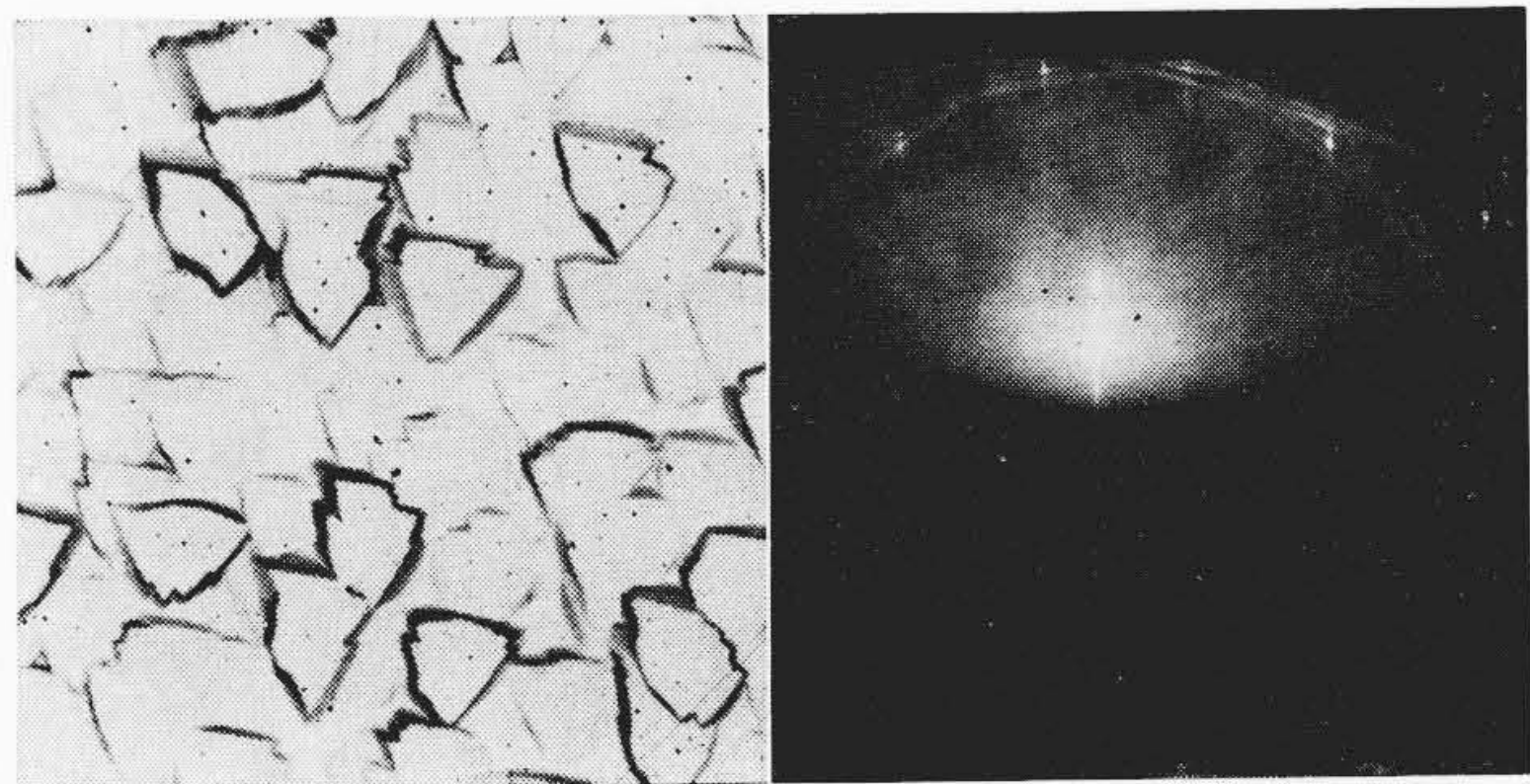
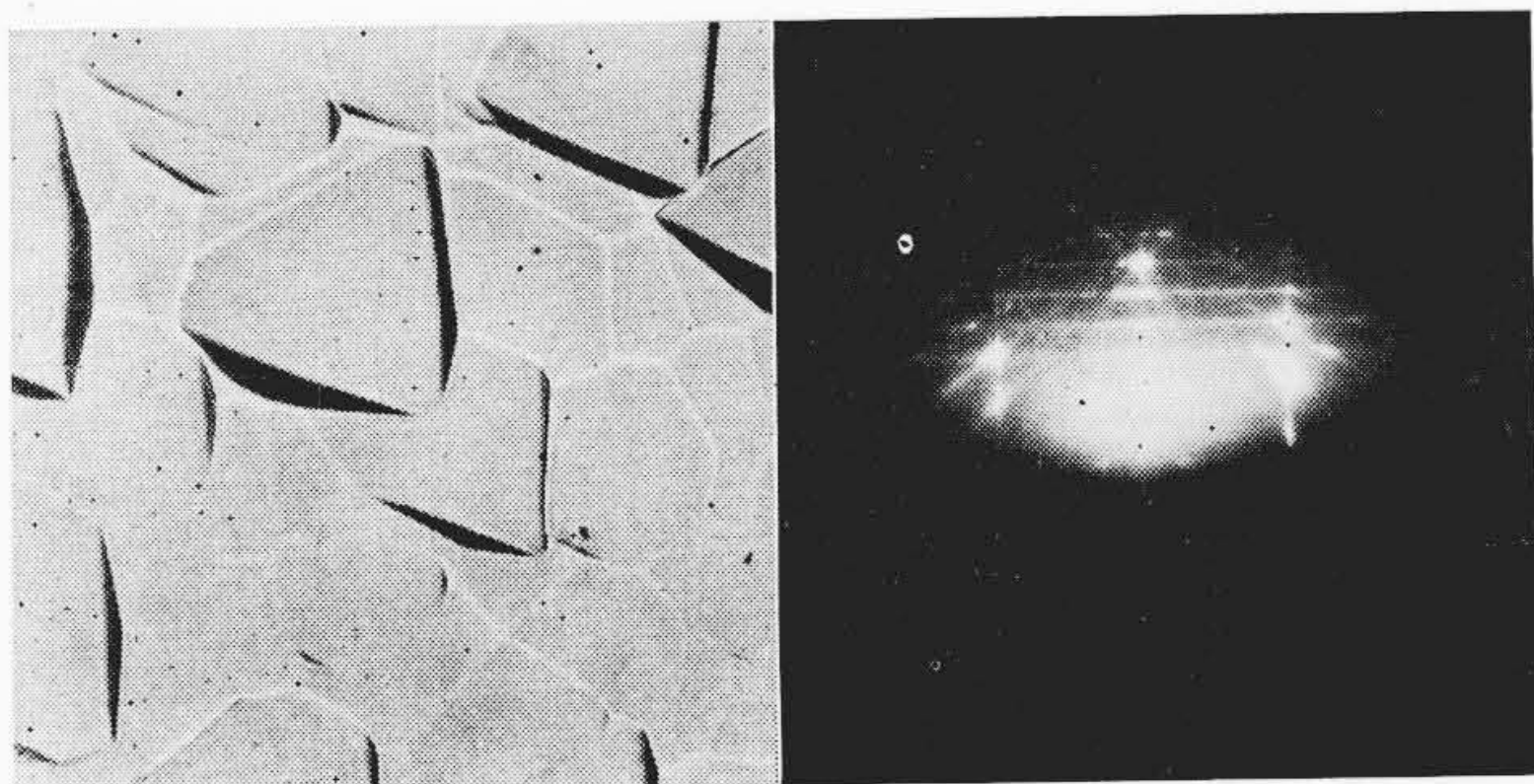
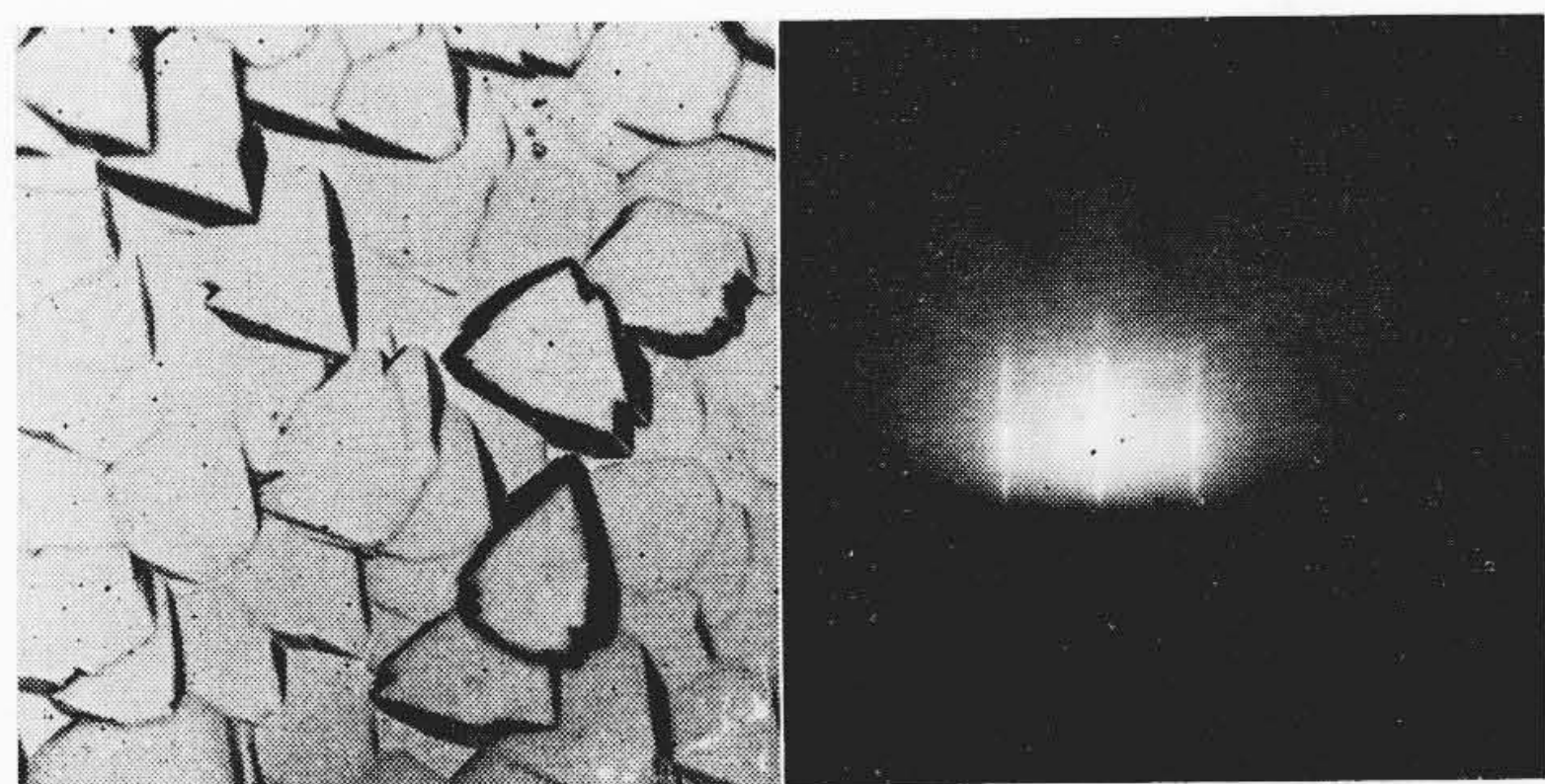
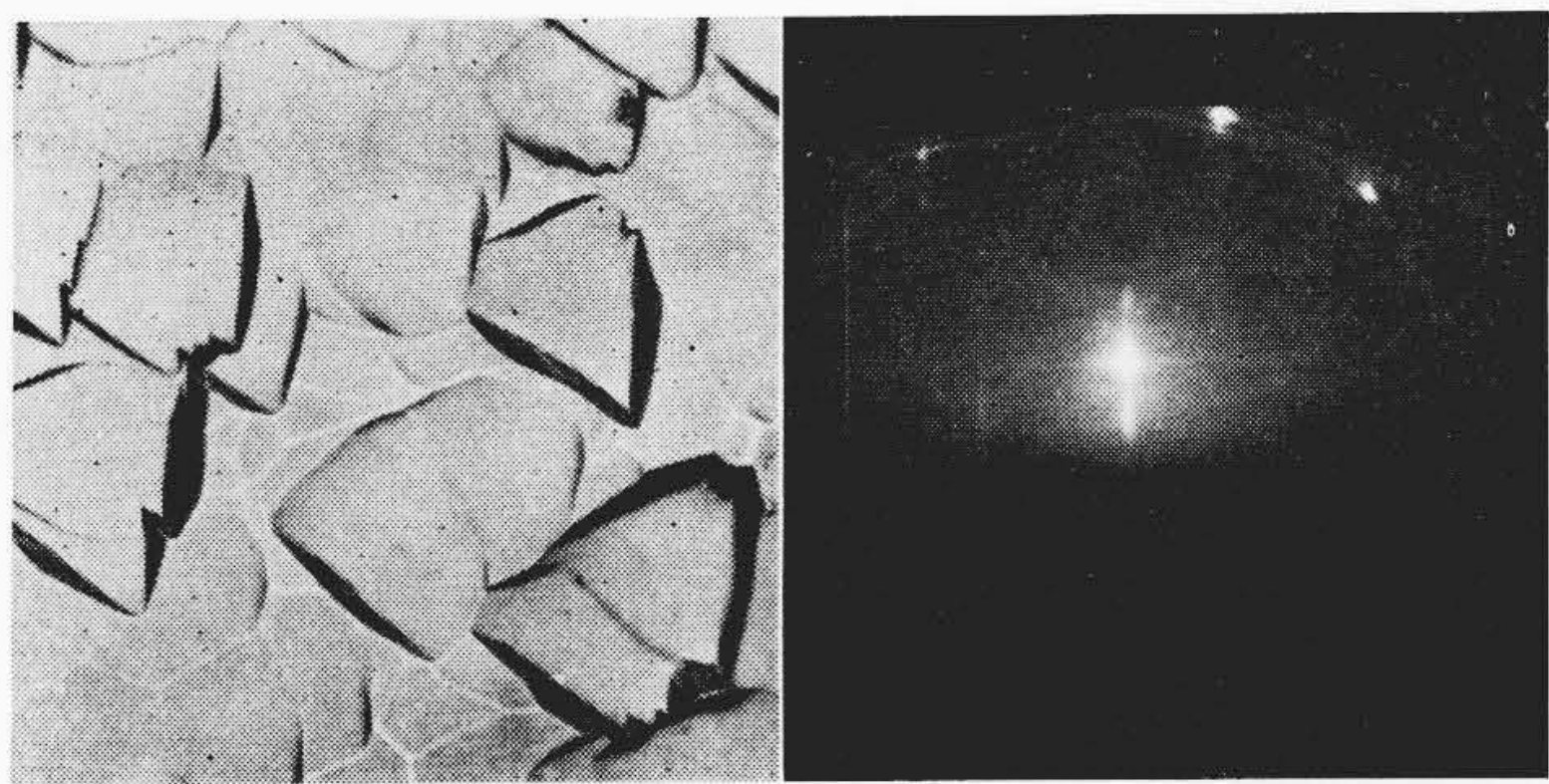
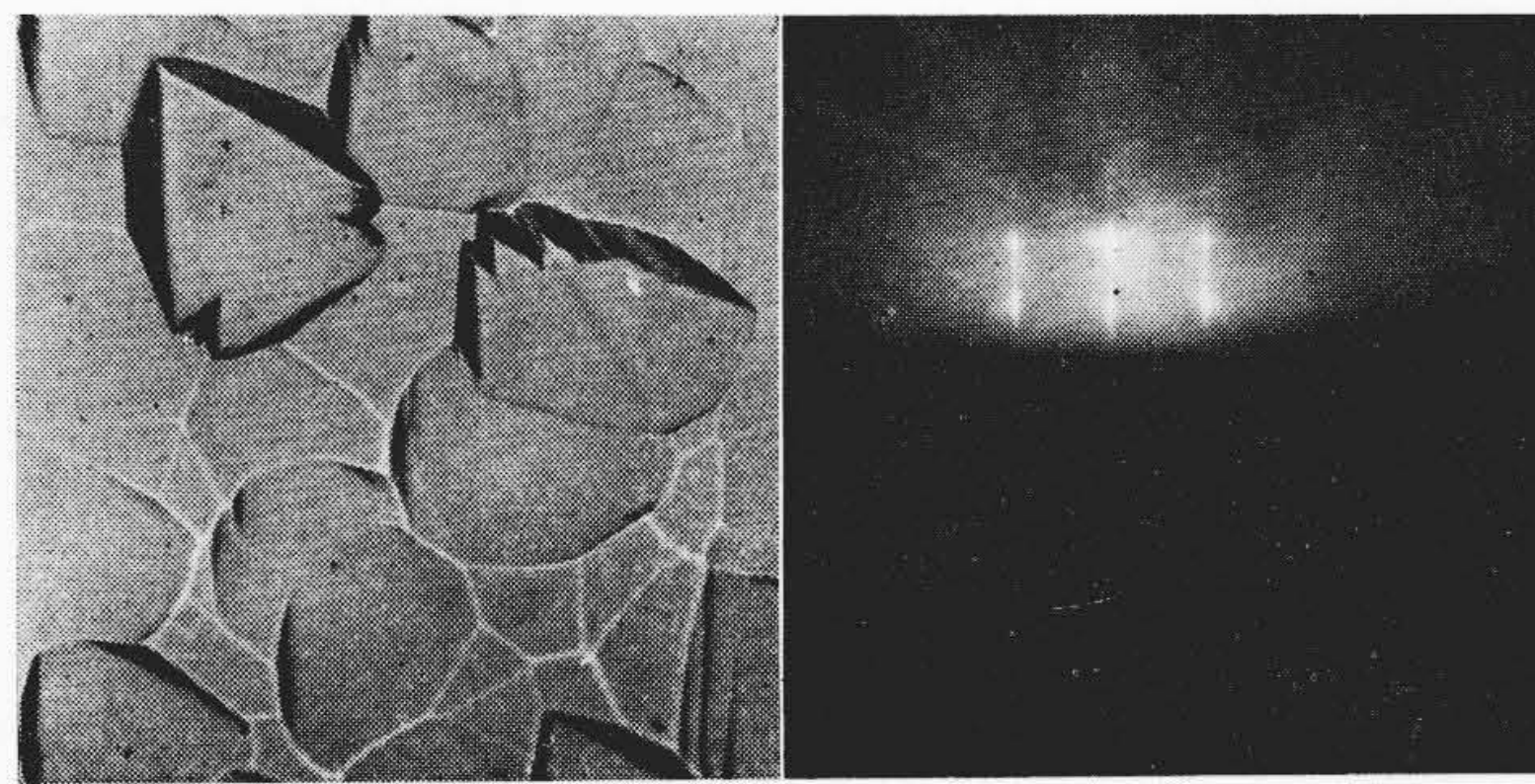


第16図 10 μ 腐食 ($\times 270$)



第21図 35 μ 腐食 腐食像は非常に変化している ($\times 270$)

第 22 図 38 μ 腐食 ($\times 270$)第 27 図 3.9 μ 腐食 単結晶回折像の中に回折輪がみえるがこれは表面が酸化されたためである。酸化物は Hex. GeO_2 ($\times 270$)第 23 図 50 μ 腐食 これ以上腐食しても電子回折像および腐食像は変化しない ($\times 270$)第 28 図 4.9 μ 腐食 腐食像は規則正しくなっている ($\times 270$)第 24 図 ラップ面 多結晶構造を示すが、スライス面の様子とは異なる。Debye 輪も非常にはっきりしている ($\times 270$)第 29 図 5.8 μ 腐食 ($\times 270$)第 25 図 1.5 μ 腐食 いくらか多結晶層が残っている ($\times 270$)第 30 図 6.7 μ 腐食 ($\times 270$)第 26 図 2.7 μ 腐食 モザイク構造を示す ($\times 270$)第 31 図 8.7 μ 腐食 Hex. GeO_2 の被膜がついている ($\times 270$)

第32図 13 μ 腐食 ($\times 270$)第37図 35 μ 腐食 ($\times 270$)第33図 17 μ 腐食 表面の腐食像が大分変化している ($\times 270$)第38図 42 μ 腐食 これ以上腐食しても腐食像、
回折像とも変化しない ($\times 270$)第34図 22 μ 腐食 ($\times 270$)第35図 25 μ 腐食 ($\times 270$)第36図 31 μ 腐食 ($\times 270$)

切断面の場合では腐食層の厚さが約 45 μ 以上、ラップ面の場合では約 35 μ 以上のものではその表面の腐食像および電子回折像の変化は認め難い。また、第 27 図および第 31 図の電子回折像の中に Debye 環がみられるが、この回折環は第 8 図や第 24 図のゲルマニウム微結晶のものでなく、Hex. GeO_2 のものである。これは試料を空気中で取り扱っている間に、表面に発生したためであると考えられる。

4.3 傾斜研磨による方法

切断面の場合の加工層の分布を第 40 図に、ラップ面のそれを第 41 図に示す。両者ともウェハーの傾斜研磨の方向は第 39 図に示すとおりであった。

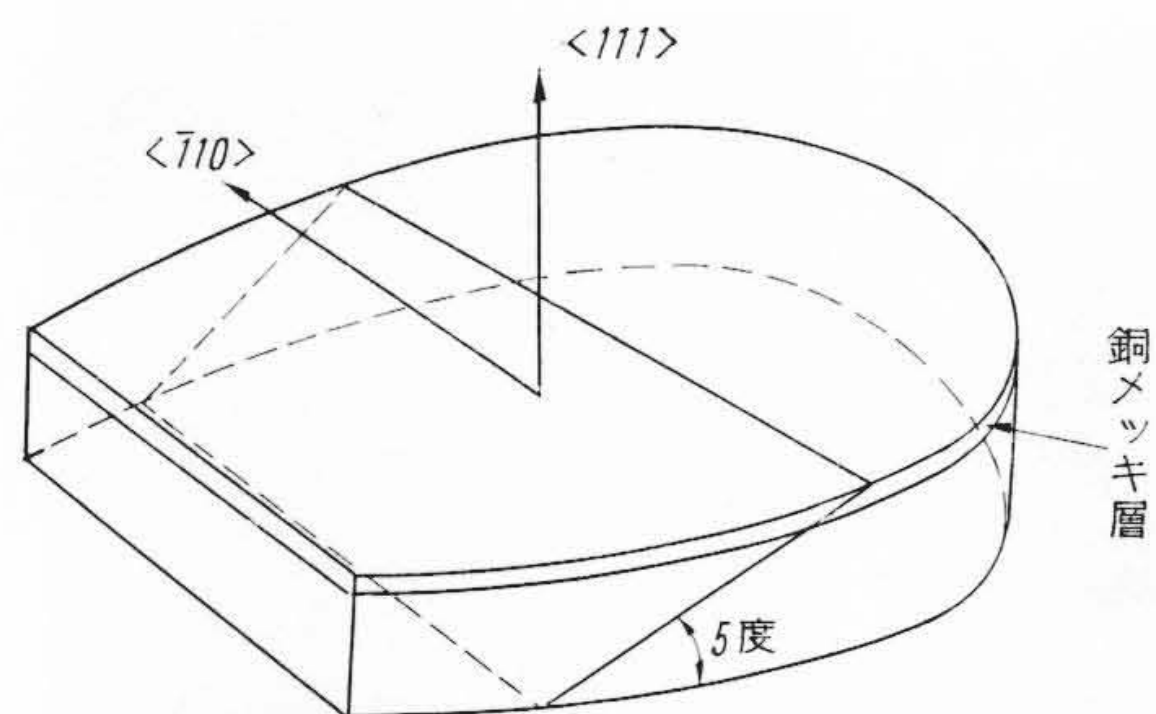
この写真から、腐食像が完全に消滅するまでの領域を加工層と考えて計算すると、切断の場合は約 16 μ 、ラップの場合は約 10 μ であった。この結果は腐食法の結果および電子回折の結果と一致しない。

5. 測定結果の吟味

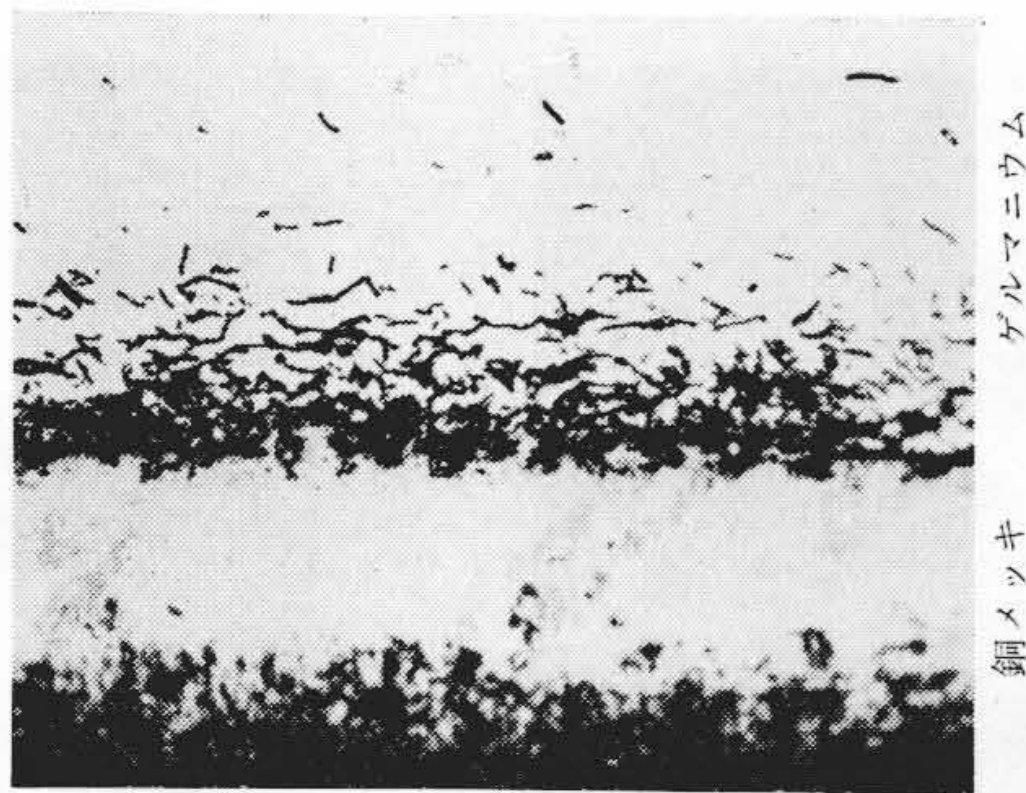
以上われわれは腐食法、電子回折法、表面の腐食像および傾斜研磨法によって加工層の分布を測定した。腐食法では切断面およびラップ面とも 5 ないし 6 μ 、電子回折法および腐食像の観察から切断面で約 50 μ 、ラップ面で約 40 μ 、傾斜研磨法では切断面約 16 μ 、ラップ面約 10 μ であった。値は測定法によってかなり違いはいるが、これは当然のことであろう。腐食法では、腐食速度が大きな乱れ層の部分だけに敏感に反映し、少ない乱れ層ではその腐食速度は完全結晶のそれとほとんど同じ値になってしまう。あるいは、たとえ少ない乱れ層と、完全結晶部分との腐食速度に差はあっても、その差はわれわれの測定限界外にあるということであろう。しかし、われわれの得た値は、Camp の値とほとんど一致している。

加工層という実体の定義は明らかでないが、われわれは以上の測定の結果小野氏らにならって次のようなモデルを考えた。

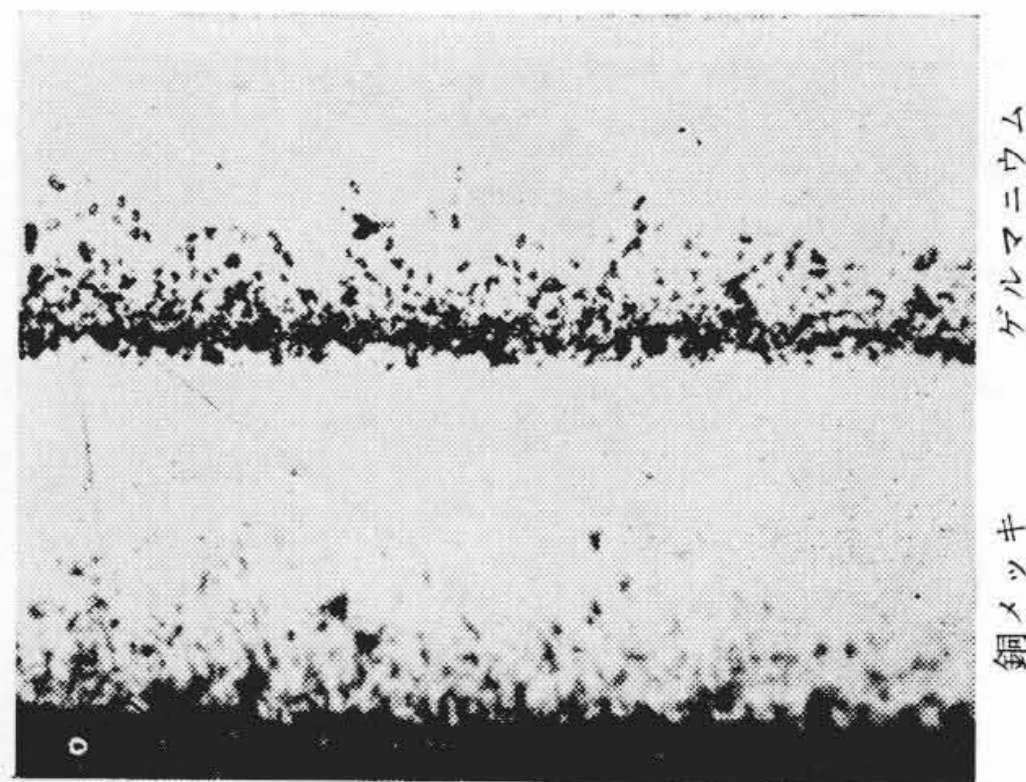
第一は、結晶表面から切断面の場合は 1 ないし 2 μ 、ラップ面の場合は約 1 μ の領域に多結晶層が存在する。これは第 8 図、第 24 図



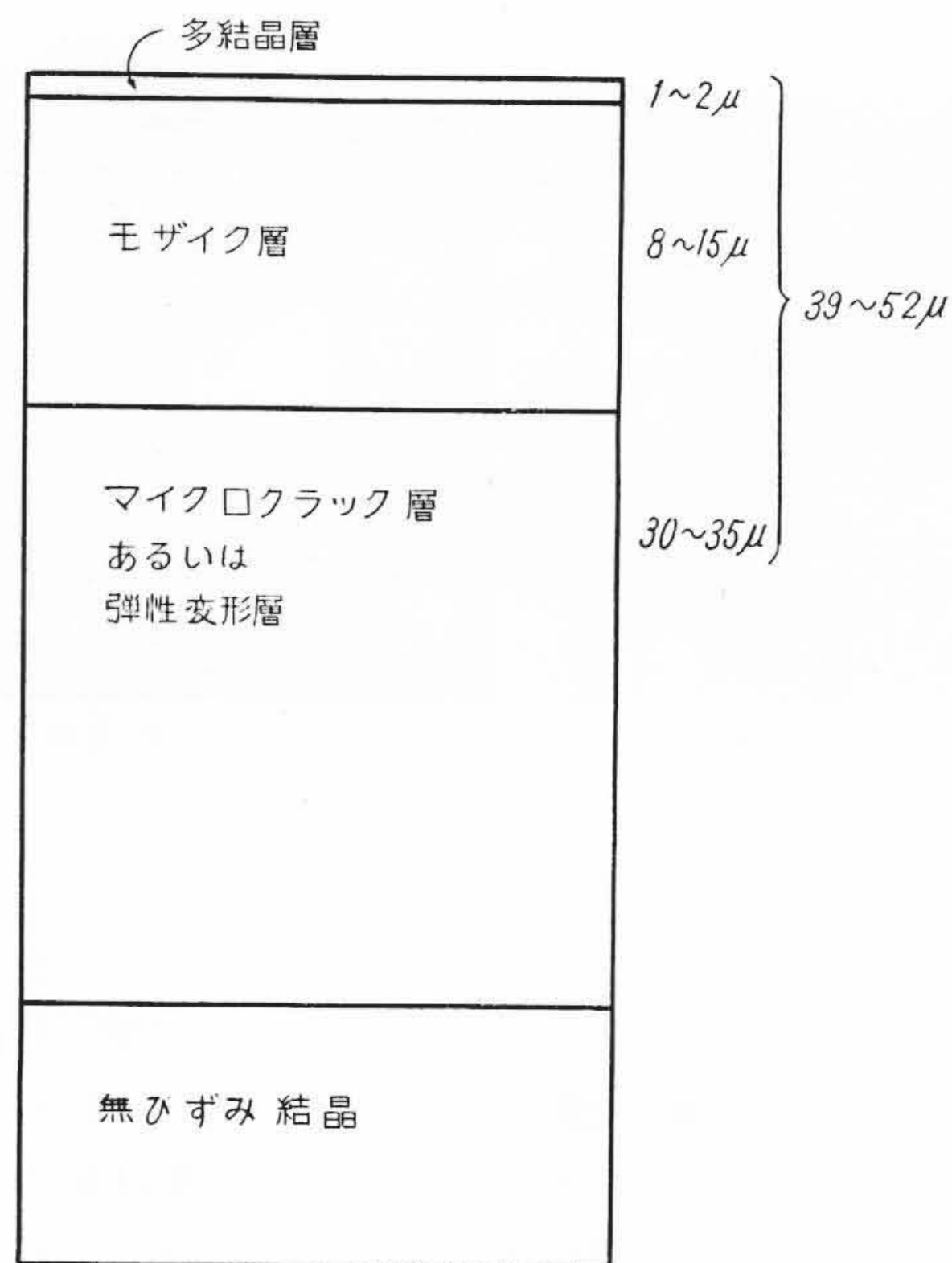
第 39 図 傾斜研摩法と結晶軸方向



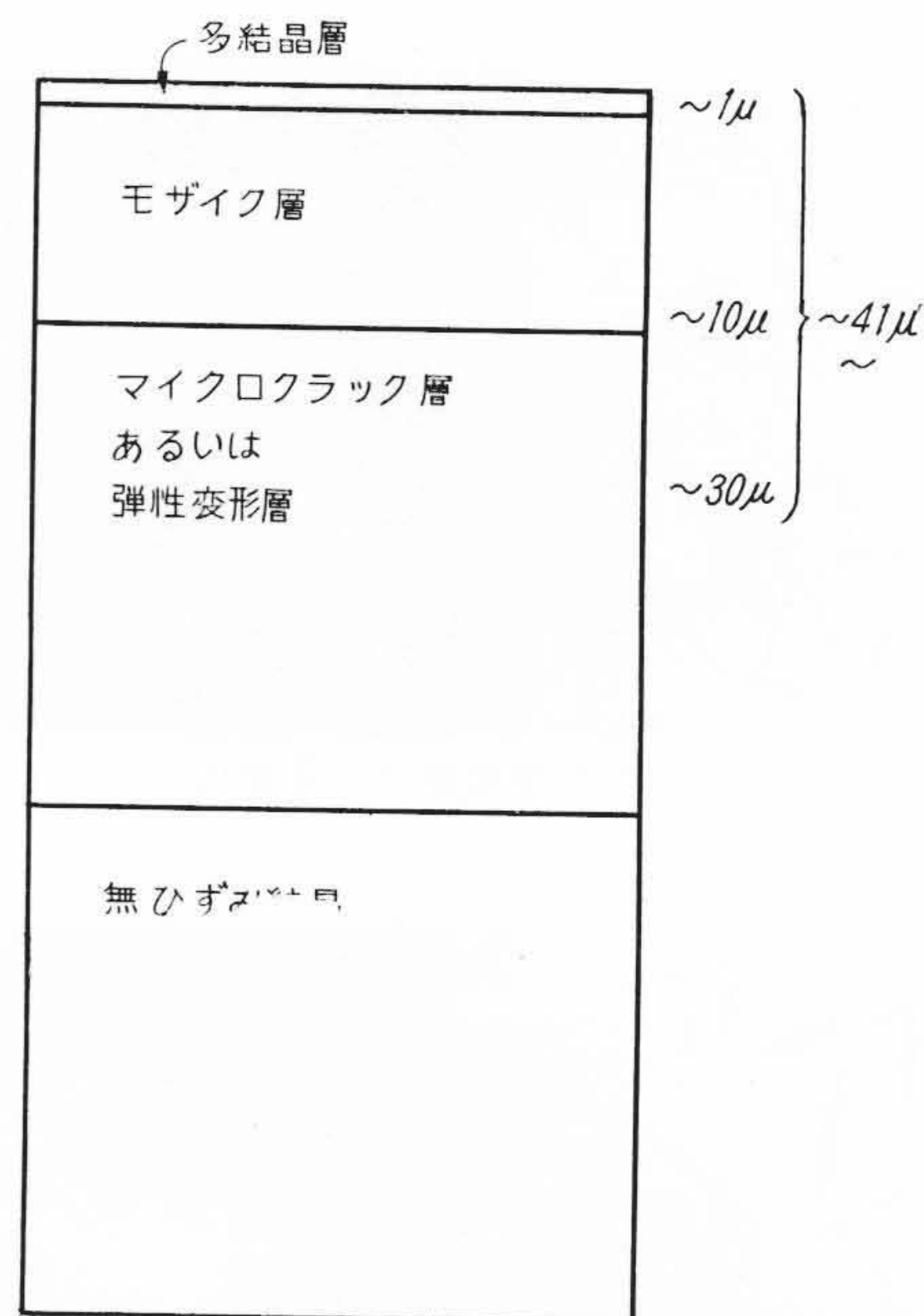
第 40 図 傾斜研摩法によるスライス面の加工層の分布



第 41 図 傾斜研摩法によるラップ面の加工層の分布



第 42 図 スライス面の加工層の分布模型



第 43 図 ラップ面の加工層の分布模型

などで証明されているように、おのおのの微結晶片の結晶軸の方向はまったくでたらめの分布をしており、結晶表面にきわめて近い微結晶片の粒径は非常に小さく、おそらく 1μ 以下のものであろう。

第二は多結晶層から 8 ないし 15μ の間に、クラックが網目のようにはいった領域がある。これらのおのおのの結晶片は比較的大きく、お互いの結晶軸の方向もほとんどそろっており、下地の完全結晶の結晶軸の方向と同じである。これはあたかもモザイク構造と考えられるため、小野氏らはこの領域をモザイク層と名づけた。

最後に、電子回折像と、表面の腐食像の変化から推定すると、切断面で約 35μ 、ラップ面で約 30μ の範囲にわたってひずみが分布しているようである。この領域のひずみの本性は明らかでないが、ゲルマニウムは常温では塑性変形を起こしにくい、という立場から考えれば、おそらくマイクロクラックか、あるいは弾性変形を生じているのではなかろうか。

以上のように、われわれは、加工層を三つの領域に分けて考えたが、もちろんこのような考え方は便宜的なものに過ぎない。加工によって生じた乱れは、上述した三つの領域が多結晶層から連続的に分布していると考えべきである。第 42 図および第 43 図は切断面とラップ面の加工層の分布を模型的に示したものである。

6. 結 言

以上の実験により、次のような結論に達した。すなわち、加工層の測定値は測定手段によってかなり異なる。このことは測定手段に用いるいろいろな物理化学的な方法が、結晶中の加工の乱れの程度

にどのくらい敏感であるかを示すものである。したがって、ある一つの測定手段によって得た値を信頼すべき値と考えるのは危険である。いろいろな立場からの値を総合して決定すべきである。

われわれは腐食法、電子回折法、腐食像の観察および傾斜研摩の方法によって加工層を測定したが、電子回折法による結果が最も大きかった。腐食法は多結晶からモザイク層の一部まで、傾斜研摩法はモザイク層までであって、これら二つの方法ではマイクロクラック層、あるいは弾性変形層を検出することはできない。しかし、われわれは最も値の大きい電子回折法および表面の腐食像の変化による方法とから、最終の加工層の厚さを決定したが、加工層の分布状態を知るためには、これら腐食法や傾斜研摩法は非常に有効であった。

最後に、本研究にいろいろご指導いただいた日立製作所武蔵工場内関係者の各位にあつくお礼申しあげる。

参 考 文 献

- (1) H. C. Catos: The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors (John Wiley & Sons, Inc., New York 1959)
- (2) P. R. Camp: J. Electrochem. Soc., 102, 586 (1955)
- (3) 小野, 三上および鈴木: 通研実報, 10, 195 (1961)
- (4) D. Baker and H. Yemm: Brit. J. Appl. Phys., 8, 302 (1957)
- (5) J. P. Ellis: J. Appl. Phys., 28, 1262 (1957)
- (6) A. Uhler: B. S. T. T. 35, 333 (1956)
- (7) 井田一郎: 機械と工具, No. 12, 63 (1961)
- (8) J. Intrater and S. Weissmann: Acta Cryst. 7, 729 (1954)