

気相成長によるシリコン結晶について

近 藤 正 男
中 谷 訓 幸

On Silicon Crystals Grown from the Vapor

Masao KONDO
Noriyuki NAKATANI

The structure of silicon crystals grown from the carrier gas (argon) with SiCl_4 reacting with Zn below 900°C , has been studied with the 120KV electron microscope. With this apparatus the diffraction pattern and micrographs can be obtained. The form of crystals is fibrous with rough-edges, needles or ribbons growing in $\langle 211 \rangle$ direction, the surfaces of which are $\{111\}$. Along the growing direction, we recognized the dislocation.

SiCl_4 蒸気を含だキャリアガス（アルゴン）を 900°C 以下でZnによって還元して得られたシリコン結晶の構造を120KV電子顕微鏡を用いて研究した。この装置で電子線回折像と拡大像とを得た。結晶の形は、表面粗な繊維状のものや針状のもの、 $\{111\}$ 面から成り $\langle 211 \rangle$ 方向に成長しているリボン状のものであった。成長方向にdislocationが認められた。

1. 結 言

珪素はそのハロゲン化物の熱分解、水素又はZn等の金属による還元によってその結晶を生ずる。Znガスによって SiCl_4 が還元されてSi結晶を生ずる反応はDu Pont法としてよく知られているが、Znガスが他の不活性ガスによってうすめられるとSiは繊維状に生ずる。E. R. JohnsonとJ. A. Amickはこの方法で表面の凹凸のはげしいwhiskerを得て、それが $\langle 111 \rangle$ 方向にのびていることを報告している⁽¹⁾。又R. S. Wangerらは SiI_2 の熱分解によって3種の形状の結晶を得ている⁽²⁾。それは(1)多くの双晶を含む塊状又はフィルム状の多結晶、(2)ミクロンサイズの $\langle 111 \rangle$ にのびた針状結晶、

(3) $\{111\}$ の双晶面をもち $\langle 211 \rangle$ 方向にのびたリボン状結晶、であった。前者はScrew dislocationによって成長するメカニズムを考えているがそのdislocationを確認できなかったし、後者は不純物がSiの融点を下げ、その飽和溶液から液-固境界に徐々にSiが析出して成長するメカニズムを考えた。現在繊維状結晶*の成長機構はその他にM. VolmerとA. Weber(1925), W. Kossel(1930), R. BeckerとW. Döring(1935)の提唱するような「完全結晶表面上に階段を持った新しい原子層が徐々に核形成をしながら成長する2次元核形成理論」がある上。記のようなScrew dislocationによる成長理論を考えている場合の一番の難点は、その転

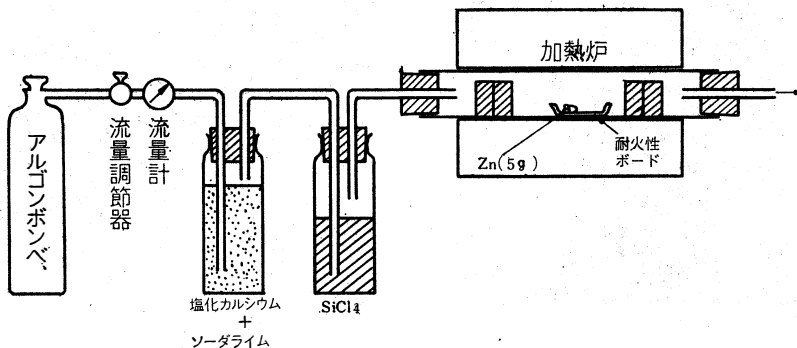


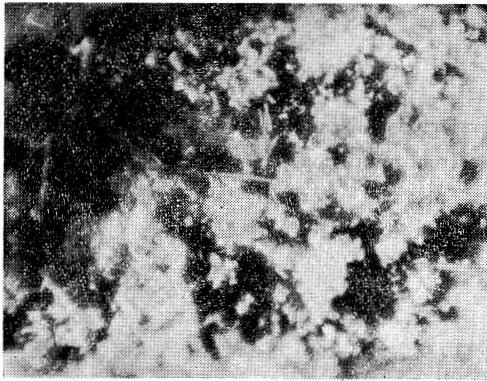
図-1

位を実験的に検出した例が少いということである。これは *Screw dislocation* によって成長が始まっても、結晶が成長している間に転位が上昇運動等によって移動して外部へ出てしまうのではないかと考えられる。よって筆者等は低温短時間で繊維状結晶を生成させ、その転位その他を電子顕微鏡でしらべた。試料は SiCl_4 を Zn によって還元する方法を用いたが、その結果 E.

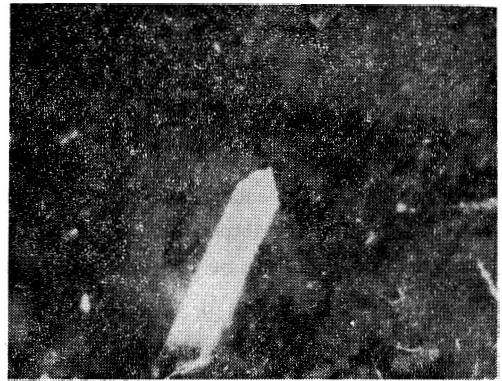
R. Johnson 等の得た表面凹凸のはげしい *whisker* の他に外部が単純に見えるリボン状又は針状の結晶を得た。これらは R. S. Wagner 等の得たものと形状は似ているが多くの点で異なるので、これらを電子顕微鏡でしらべた結果を簡単に報告する。

2. Si 結晶の作製

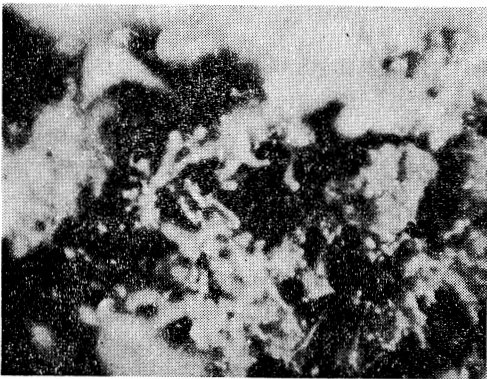
本研究に使用した方法は、 SiCl_4 を含んだアルゴン



(a) 900°C 15min



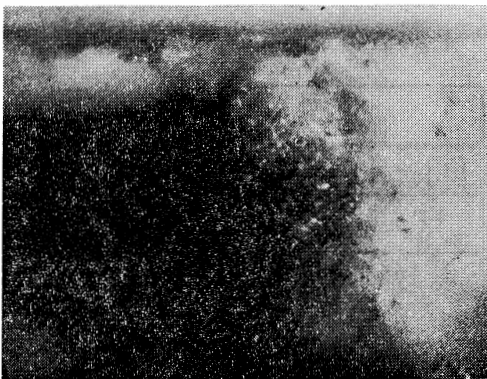
(a) 900°C 15min



(b) 800°C 1 h



(b) 800°C 1 h



(c) 700°C 1 h

図-2



(c) 700°C 1 h

図-3

を、加熱した粒状亜鉛上に流して SiCl_4 をZnで還元してSi結晶を炉内に生じさせる方法であって、E. R. Johnson等が $800\sim 1,000^\circ\text{C}$ での実験を行っているが、本研究の目的に沿うてその下限における実験として特に 900°C 以下を選んだ。アルゴン流量は $0.1\sim 0.4\text{ l/min}$ 、加熱炉は内径 22 mm 長さ 600 mm の耐火磁性管状炉（均一加熱部は約 150 mm ）を用いた。（図-1）



図-4 $\times 4000$

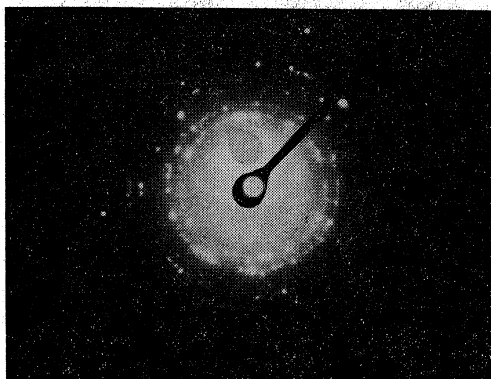


図-5 (図-4)の部分の
diffraction pattern

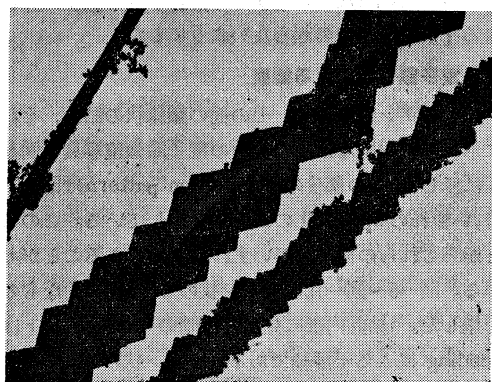


図-6 $\times 5000$

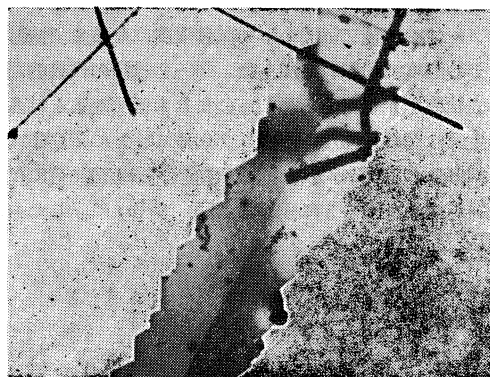


図-7 $\times 4000$



図-8 $\times 2500$

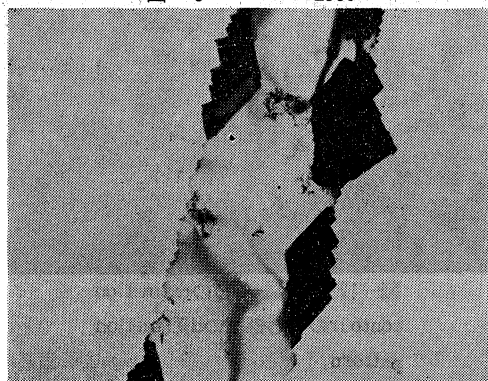


図-9 $\times 1800$



図-10 $\times 8000$

アルゴン流量 $2 \ell / \text{min}$ で試験温度になるまで流し、その温度で SiCl_4 を加えた。図-2 は Si の代表的な生成状態を示している。700°C よりも低くなると結晶の生成は認められないが図-2 (c) のように 700°C でも whisker 状の Si がかなり明瞭に認められる。更に代表的な結晶を図-3 に示した。図-3 (a) に示したものは

はかなり扁平に近いものであるが表面に凹凸が見られる。図-3 (c) のものは不定形のねじれた繊維状で、図-3 (b) はその両方が混在していて光線のぐあいによって扁平なものも暗く見えている。リボン状のもので巾 100μ 以下長さ 0.5 mm 以下、その他の繊維状のもので太さ 50μ 以下長さ 2 mm 以下であった。 SiCl_4 は最

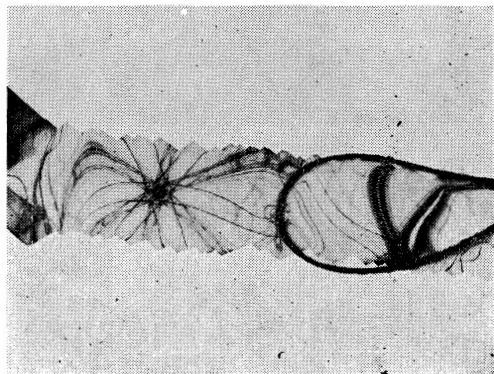


図-11 ×3000



図-14 ×16000



図-12 (図-11)の extinction contour の中心部での diffraction pattern

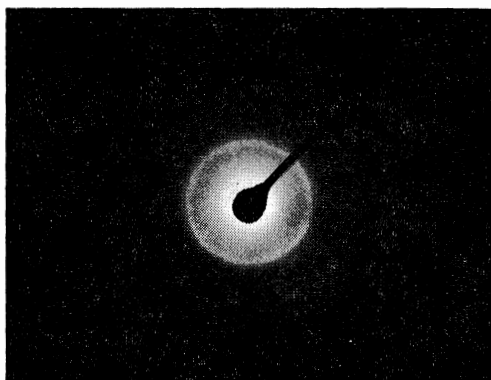


図-15 (図-14-)の部分 diffraction pattern



図-13 ×3000

高温度に達したときに流し始めて、還元作用は一様な温度降下時に行なわれるようにし、温度の上下変動による不規則な現象の起らないようにした。

3. 電子顕微鏡による観察

細いリボン状の結晶、その他の繊維状の結晶、それに形状の不規則な結晶の集合の電子顕微鏡写真を図-4 に示した。この部分の diffraction pattern は図-5 で、いずれの Spot も Si の回折線を示している。このことからこれらの微結晶がいずれも Si であることがわかる。図-6~図-10 にリボン状の Si の代表的なものを示した。結晶内部に見える明暗のコントラストは bending による干渉縞である。リボン状の Si の多くのはリボンの中心で干渉縞の不連続があらわれる

が、これは **dislocation** によるコントラストである。

図-11の結晶内部に見える幾何学的な模様は試料の **bending**による**extinction contour**であり、この部分では結晶の6回対称軸に平行に電子線が入射していることを示している。図-12がこの部分における**diffraction pattern**で、これは正確にSiの(111)逆格子面に対応している。これよりリボンの扁平な面は(111)面で、その成長方向は $\langle 211 \rangle$ であることがわかる。**extinction contour**の縞の間隔より計算すると結晶の厚さは約500Åで、極めて薄いことがわかる。

図-13にはリボン状のSiと針状のSiとが叫ばれるが、リボン状の方は巾が10μ以上もあるが、厚さは電子線が透過するほど薄くて、**bending**による干渉縞が見られる。針状の方は太さが3,000Å程度である。

リボンの鋸状の側面もその角度から推定すると{111}面で形成されているものと考えられるが、結晶がいずれも極めて薄くて側面の形状を直接観察することができなかった。また明確な等厚干渉縞も得ることができなかった。なお図-9、図-10にはリボンの端や内部に結晶成長がさらに進行して厚さの異なる部分があるが、(これは光学顕微鏡によっても反射光あるいは透過光の色の差として観察できる。)この部分の側面も{111}面より成るものと考えられる。

図-14は700°Cでの作製で得られた扁平な試料である。端の部分に若干の規則性は認められるが表面は平坦ではない。この部分の**diffraction pattern**を図-15に示す。この回折リングは相当にdiffuseしていることから試料は非常にこまかい結晶の集合であることがわかるが、このリングはSiあるいはSiの酸化物には対応していない。

4. 考 察

(a) 図-1に示すポート中に置いたZnは化学用純の粒状で、ポートの中央よりもガス入口に近い方であり、アルゴンに含有されたSiCl₄は気化したZnによって還元されてそのポートのガス出口寄りにSiを析出する。700°Cよりも低い温度では、Znは単に熔融するのみで温度を下げて室温に至って殆んど変化していない。したがってSiの析出も殆んど無いが、700°Cでは図-2(c)のように扁平なリボン状又は針状のSiが互にからみ合って生じている。一定条件では温度が高い程繊維は長くなり数も多くなる。又処理時間の長い程その量が多くなるが今回その関係は定量的にははからなかった。900°Cでは繊維は太くなり、120KV電子顕微鏡で電子ビームを透過しないものが多かった。今回

は透過しないものは外形のみを観察するに止めたが、図-6~図-8のように扁平で凹凸のないものも多かった。又表面凹凸の多いもの、又何か附着しているように見えるものは肉眼で黒みを帯びて見えた。Zn又はZnCl₂が附着していると言われているが確認できなかった。

b) 扁平な結晶について、その表面には図-9に見えるようにヘリに他の結晶が附着しているように見え、又図-10のように中央に附着しているように見えるものもあったがいずれも母体と同一の原子配列であって、結晶が成長して出来たものと思われる。表面平滑な結晶について**extinction contour**によって厚みを計算したものは500Å, 700Åであった。

c) リボン状の結晶の扁平な面は(111)であるが、その中央部結晶の成長した方向に図-6~図-8に見るように、コントラストが見られる。その方向は $\langle 211 \rangle$ であるが、R. S. Wagner等の研究⁽²⁾によると、(111)が双晶の境界面になっている。本研究ではこのような双晶の境界面は認められなかった。又図-8に見るように電子ビームが垂直に通る部分の近傍のみこのコントラストが認められた。これらの点からしてこれは**screw dislocation**であろうと思われる。

b) 上記の(111)表面を境する結晶面はマクロ的には直線に見えるものが多いが、ミクロ的には鋸歯状になって互に交斜した2面から成っている。(111)面となす角度から推定するとこれらの面も{111}面と思われる。成長する先端の面も同様と見てよい。この点はR. S. WagnerのX線回折による結果と一致している。

e) 溶液からの引上法によって成長させたSi結晶は扁平な(111)面を持ち、鋸歯状の面で境されていて、結晶成長方向は $\langle 211 \rangle$ であるが⁽³⁾、本研究で得たリボン状結晶に対応している。

f) 繊維状結晶の成長に対して不純物は影響があるがZnは成長を促進しない。R. S. Wagner等はZnの存在によって繊維状結晶を得ていない。本研究で使用したSiCl₄は化学用純であるが、SiCl₄の不純物を除去することはかなり困難であるから、その点では不純物の影響が無いとは言えない。

g) 試料には**bend extinction contours**が認められた。図-11はその一例である。結晶の彎曲状態はこの図形を解析することによって明らかとなるが、これに関する報告及び考察は他に譲りたい。

5. 結 論

常温で気化した SiCl_4 を含有するアルゴンを加熱炉に導入し、炉中に置いたZnによって還元させて得たSi結晶について、その結晶状態を電子顕微鏡でしらべた。

- (1) 繊維状の結晶は 700°C 以上の温度で得られる。
- (2) リボン状の結晶は(111)面が広く、その面のヘリや中央に結晶の厚みを増した状態が見られた。
- (3) リボン状結晶の長手方向は $\langle 211 \rangle$ であるが(111)面から見ると(111)面のほぼ中央に $\langle 211 \rangle$ 方向にdislocationが見られる。
- (4) (111)面を境する面は鋸歯状で{111}から成ると見てよい。
- (5) 双晶は認められなかった。

文 献

- 1) E. R. Johnson and J. A. Amick : J. appl. phys. **25** (1954) 1204
- 2) R. S. Wagner *et al* : J. appl. Phys. **35** (1964) 2993
- 3) J. W. Faust Jr. and H. F. John : J. Phys. Chem. Solids **25** (1964) 1407

※繊維状結晶又はWhiskerはリボン状、針状の結晶その他細長い結晶の総称である。