Si 単結晶における光像現象と腐蝕によつて 現出する結晶面について*

山本美喜雄** 渡辺 慈朗** 増本 剛*** 川田 俊行****

Mikio Yamamoto, Jirô Watanabe, Katashi Masumoto and Toshiyuki Kawada:
On the Light Figure Phenomenon Revealed and Crystal Faces Developed by Chemical Etching in Silicon Crystal. The light figure phenomenon of silicon single crystal etched with various chemical reagents has been studied in order to find out the light figures or the etching conditions suitable for the orientation determination and to obtain the information regarding crystal faces developed by etching. Etching with aqueous solutions of potassium hydroxide or sodium hydroxide boiled or heated at 100° or 70°C produce distinct {100}, {110} and {111} light figures, while any other reagent reveals only indistinct light figures or no light figure at all. It has been found that for the orientation works the etching with saturated aqueous solution of either alkali heated over some 100°C are most suitable in view of the shortness of the required etching time (<2~3 minutes). The crystal faces developed by etching with alkaline reagents vary with the kind, concentration and temperature of the reagent and the time of etching, and belong to the <100> and <110> zones, the {111} and {100} faces being commonly developed.

(Received September 22, 1958)

I. 緒 言

著者の中の前二者(山本および渡辺)は以前から金属結晶の光像現象⁽¹⁾を,とくにそれを利用して結晶方位を決定すること(光像法)⁽²⁾及び腐蝕によって現出する結晶面⁽³⁾を知ることとを目的として,研究しており,そしてこれまでに面心立方型,体心立方型,稠密六方型,菱面体型および正方型の結晶について研究したが,しかし未だダイヤモンド格子をもつ結晶については調べたことがなかつた。一方著者の中の後二者(増本および川田)はこの格子型をも

つ Si 単結晶を廻転引上法によって製作することについて研究しているが⁽⁴⁾,必然的に種子結晶および製作された単結晶の結晶方位を正確に決定する必要に迫られ,そのために手続きの簡単な光像法⁽²⁾を用いることにした。

Si 単結晶の光像,それによる方位決定,および腐蝕によって現出する結晶面についてはこれまでに三つの文献がある。1956 年に Hancock および Edelman⁽⁵⁾は光像法による Si 単結晶の方位付け(orientation)の技術について簡単に報告し,そしてそのための腐蝕法として # 120 の SiC 粉末で研磨した表面を 50 g・KOH + 250 mL・H₂O(70°)で 20 分間腐蝕することを述べているが,しかしその腐蝕によって観察される光像については明確な記述を与えていない。ついで,1957 年に Wolff, Wilbur および Clark⁽⁶⁾は Si 単結晶を 240 メッシュの SiC で研磨したまゝ,および 7% NaOH で 2 週間,20% NaOH(50°)で 20 分,あるいは熔融 In (600°)あるいは熔融 Sn(1000°)とともに 3 時間腐蝕した場合に得られる {111} 光像を用いると 1/2~1/40° の正確度で方位決定が可能であることを示し,そして NaOH 溶液腐蝕の場合の {100} および {111} 光像の写真を提示してそれらが {100}, {111} および {133} 光点より成ることを示した。なお,彼等によれば Si は酸によっては異方的に腐蝕されず,従つて光像を現わさない。また,三文字⁽⁷⁾は Si 単結晶を 100 メッシュの SiC で研磨した際 および 100° に加熱された 20%

** 東北大学金属材料研究所

*** 科学技術庁金属材料技術研究所

**** 東北大学工学部金属工学科(大学院修士課程学生)

* 1958 年 4 月本会東京大会に発表

- (1) 山本:本誌,4(1940),368;Sci.Rep.Tohoku Univ.,29(1941),113;応用物理,10(1941),199(Ni および Cu);本誌,5(1941),324(Fe および Al);本誌,6(1942),535(Ni);物理学講義集,3(1943),193(Ni, Cu, Fe および Al);山本および渡辺:本誌,17(1953),424(Ag);本誌,21(1957),732(Pb);山本:科学,14(1944),67;山本および渡辺:本誌,20(1956),520(Ni-Fe);本誌,16(1952),136(Fe および Fe-Si);山本,宮沢および渡辺:本誌,16(1952),475(Fe-Al);渡辺:本誌,18(1954),18(Fe-Si-Al);山本および渡辺:本誌,18(1954),595;Sci.Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A8(1956),125(Ni-Cu);本誌,20(1956),270;Sci.Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A10(1958),240(Cu および α 黄銅);本誌,13(1949) No.3;14(1950),No.2;Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A2(1950),81(Zn);本誌, B15(1951),514;Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A4(1952),127;A5(1953),124(Bi);本誌,17(1953),68 および 73;Sci.Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A7(1955),145(Sn).
- (2) 山本:本誌,5(1941),214;Sci.Rep. Tohoku Univ., 31(1943),121;物理学講義集,3(1943),193;山本および渡辺:本誌,17(1953),5 および 9;Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A7(1955),173(等軸結晶);山本および渡辺:本誌,13(1949),No.4;Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A2(1950),270(六方結晶);山本および渡辺:本誌, B15(1951),572;Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A5(1953),135(三方結晶);山本および渡辺:本誌,17(1953),113;Sci.Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A7(1955),161(正方結晶)。

- (3) 山本および渡辺:本誌,18(1954),595;Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A8(1956),125(Ni-Cu);本誌,20(1956),270;Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A10(1958),240(Cu および α 黄銅);本誌,20(1956),520(Ni-Fe);本誌,21(1957),732(Pb);本誌,17(1953),68 および 73;Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A7(1955),145(Sn);本誌,17(1953),628;Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A7(1955),329(Zn)。
- (4) 佐藤,増本,木村:本誌,22(1958),300。
- (5) R.D.Hancock and S.Edelman:Rev.Sci.Instr.,27(1956),1082。
- (6) G.A.Wolff, J.M.Wilbur, Jr and J.C.Clark:Z.Electrochem.,61(1957),101。
- (7) 三文字:金属物理,3(1957),197。

NaOH 溶液で腐蝕した際に現われる $\{100\}$, $\{110\}$, および $\{111\}$ 光像について調べて、腐蝕によって現出する結晶面が $\{100\}$, $\{411\}$, $\{310\}$, $\{552\}$ および $\{311\}$ (或いは $\{533\}$) 面であり、そして方位決定のための最適腐蝕時間は 2 分であることを示した。かように、この問題については未だ断片的な知識が得られているにすぎない。そこで我々は協同して、第一に方位決定のための最適腐蝕条件を見出し、第二に腐蝕によって現出する結晶面を知る目的を以て、Si 結晶の光像現象を系統的に調べた。

II. 結晶試料および実験の手続き

試料として用いた Si 単結晶は固有抵抗 $30\ \Omega\text{-cm}$ の高純度 Si (デュボン社製で、B 含有量は 3 ppb である) を原材料として、廻転引上法⁽⁴⁾によって作られた長さ数 cm、最大直径約 1 cm の紡錘形のものである。腐蝕に用いた試薬は (1) KOH の水溶液、(2) NaOH の水溶液、(3) $\text{HNO}_3 + \text{HF}$, (4) $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$, (5) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$, および (6) H_2O_2 の 6 種類であって、その濃度と温度の種類は Table 1 に示した如くである。結晶試料は試験前にエメリー紙 1M によって表面を研磨して以前の処理の痕跡を消した後、所定の試薬によって試験した。Si 結晶を SiC 粉末で研磨した場合にはたゞそれだけで光像が観察されることが報告されているが⁽⁶⁾⁽⁷⁾、我々が行ったエメリー紙による研磨の場合には光像は観察されなかった。なお、Si 結晶の光像の色は一般に光源 (500 W のタングステン電球) の白色光に対して黄色を示し、そして写真印画紙 (ペロナ F2) に直接焼つけるには数秒の露出で充分である。

III. 実験結果

1. 光 像

まず、KOH 水溶液による腐蝕の場合の光像について系統的に調べた。

Table 1 Experimental results on light figures revealed and crystal faces developed by etching silicon single crystal with various chemical etchants.

The mark $\odot$ denotes a distinct light figure suitable for the determination of crystal orientations, $\triangle$ an indistinct light figure and $\times$ no light figure observed.

No.	Etching reagent	Suitability	Optimum etching time	Crystal faces developed
1a	Sat. aq. sol. of KOH (Boil. temp.)	$\odot$	40 sec~1min	100, 111, 522, 110-320 and for long-time etching 320
1b	" (100°)	$\odot$	>1.5min	100, 111, 522 and 110-650
1c	" (70°)	$\odot$	5~10min	
1d	" (Room temp.)	$\triangle$	—	111
1f	17% aq. sol. of KOH (70°)	$\odot$	10min	100, 111, 833, and 994
1f	5% " (70°)	$\triangle$	—	111
2a	sat. aq. sol. of NaOH (Boil. temp.)	$\odot$	1~1.5min	100, 111, 411, 110-950, and for long-time etching 950 and 110
2b	" (100°)	$\odot$	2~3min	110, 111, 311, 110-950 and for long-time etching 950 and 110
2c	" (70°)	$\odot$	10min	
2d	20% aq. sol. of NaOH (100°)	$\odot$	>5~8min	100, 111, 311, 771 (or 881), and for long-time etching 994
3a	conc. $\text{HNO}_3 + \text{conc. HF}$ (9:1) (Room temp.)	$\triangle$	—	111
3b	(1:1) (")	$\triangle$	—	111
3c	(1:9) (")	$\times$	—	—
4a	conc. $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ (1:1) (Room temp.)	$\times$	—	—
4b	conc. $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (1:1:4) (")	$\times$	—	—
5a	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ (1:4) (Room temp.)	$\times$	—	—
5b	" (1:1) (")	$\times$	—	—
6	H_2O_2 (70°)	$\times$	—	—

(1a, b, c, および d) KOH の飽和水溶液 (沸騰, 100°, 70°, および常温)

沸騰しつゝある KOH 飽和水溶液による Si 単結晶の腐蝕は相当にはげしく、約 10 秒間腐蝕すると不鮮明ながら三矢形の $\{111\}$ 光像が観察され、そして 20 秒後にはさらに $\{100\}$ および $\{110\}$ 光像も現われた。それらの形状は Figs. 1(a)~(c) および Photos. 1(a)~(c) に示すごとくである。 $\{100\}$ 光像 (Fig. 1(a); Photo. 1(a)) は正方形の中心およびその隅点に光点をもち、そしてその対角線の延長は $\{111\}$ 極を指向する。中心の $\{100\}$ 光点とその周囲の 4 個の $\{1mm\}$ 光点との間の角度の測定値は 30.1° であって、 $\{100\}/\{522\} = 29^\circ 30'$ に一致する。たゞし、 $\{1mm\}$ 光点は約 3° の拡がりをもち、522 なる指数はその中心に対応する。 $\{110\}$ 光像 (Fig. 1(b); Photo. 1(b)) における

Fig. 1 Light figures of silicon crystal etched with boiling sat. aq. sol. of KOH.

心の短い線分とこれにつながる左右の弧との境界は余り明瞭ではないが、大体 $\{320\}$ に一致する (測定値 $=34.3^\circ$;

(a) $\{100\}$ (b) $\{110\}$ (c) $\{111\}$
Photo.1 Light figures of silicon crystal etched with boiling sat. aq. sol. of KOH for 20 sec.

$(100)/(320)=33^\circ41'$). $\{111\}$ 光像 (Fig.1(c); Photo.1 (c)) においては $\{111\}$ 光点が 3 個の $\{522\}$ 光点によって囲まれ、さらに $\{111\}$ 光点から $\{110\}$ 極を指向する射線が出ている。

腐蝕を進めて 40 秒に至ると、 $\{100\}$ 光像は Fig.1 (d) に示すとき形状に変化すると共に鮮明度をまし、また $\{110\}$ および $\{111\}$ 光像も共に鮮明度をまして、いずれも方位決定のために適するようになった。さらに、1 分では $\{320\}$ 光点が出て、 $\{100\}$ および $\{110\}$ 光像はそれぞれ Figs.1 (e) および 1 (f) に示すとき形に変化した。しかし、いずれの光像も 1.5 分以上の腐蝕では形の対称性を失った。

次に、 100° に加熱された KOH 飽和水溶液で腐蝕した場合には、まず 10 秒で余り鮮明でない $\{111\}$ 光像が見られ、30 秒ではそれが幾分鮮明度をましと共に新たに $\{100\}$ 光像が、そして 45 秒で $\{110\}$ 光像が現われ、そして最後に 1.5 分において極めて鮮明なそして方位決定に適した $\{100\}$ 、 $\{110\}$ および $\{111\}$ 光像が得られた。 $\{100\}$ 光像は沸騰温度における短時間腐蝕の場合に観察されたそれ (Fig.1(a); Photo.1 (a)) と全く同一であり、 $\{110\}$ 光像 (Fig.2 (a)) も形状はその場合と同様である

(a) $\{110\}$ (b) $\{111\}$
Fig.2 $\{110\}$ and $\{111\}$ light figures of silicon crystal etched with sat. aq. sol. of KOH (100° or 70°) for 1.5 or 5~10 min.

が、しかし $\{110\}$ 極を中心とする線分とその両側の弧との交点はこの場合には $\{650\}$ 極に対応する (測定値 4.9° ; $\{110\}/\{650\}=5^\circ12'$). また、 $\{111\}$ 光像 (Fig.2(b)) は中心の小さな三角形の光点と 3 個の $\{522\}$ 光点から成る。

70° に加熱された KOH 飽和水溶液の場合に観察

された光像も 100° 加熱の場合と全く同じであるが、しかしこの場合に鮮明なそして方位決定に適した光像を得るには 5~10 分間腐蝕する必要がある。また、常温においては 1.5 時間腐蝕してはじめて不鮮明ながら上記の場合とはほぼ同様の形状をもつ光像が観察された。

(1e) KOH の 17% 水溶液 (70°)

この試薬の場合には約 10 分間腐蝕すると方位決定に適した光像が観察された。 $\{100\}$ 光像の形状は Fig.1(a) および Photo.1 (a) と同様であるが、たゞこの場合の

$\{1mm\}$ 光点の指数は 833 である (測定値 $=27.2^\circ$; $\{100\}/\{833\}=27^\circ56'$). $\{110\}$ および $\{111\}$ 光像の形状はそれぞれ Figs.3(a) および (b) に示す如くである。しかし、腐蝕時間をさらに増加するといずれの光像も次第に鮮明度を減じ輪廓が明瞭でなくなった。なお、この試薬は、Hancock および Edelman⁽⁵⁾ によって用いられ、そして彼らは最適腐蝕時間を 20 分としているが、上述の我々の研究結果によれば最適腐蝕時間は 10 分であつて、20 分間の腐蝕において得られた光像はいずれも方位決定のためには用いられない程不鮮明なものであつた。このような相違は恐らく両者の用いた

(a) $\{110\}$ (b) $\{111\}$
Fig.3 $\{110\}$ and $\{111\}$ light figures of silicon crystal etched with 17% aq. sol. of KOH (70°) for 10 min.

試料の純度に原因するのであらう。

(1f) KOH の 5% 水溶液 (70°)

この場合には約 5 分間腐蝕するとほぼ三矢形の $\{111\}$ 光像が見られ、そしてそれは 1 時間腐蝕しても殆んどそのままであった。

次に、NaOH 水溶液による腐蝕の場合について調べた。

(2a,b,および c) NaOH の飽和水溶液 (沸騰, 100° および 70°)

沸騰しつつある NaOH の飽和水溶液で腐蝕した場合には 30 sec までの腐蝕において、鮮明度は幾分劣るが、Figs.4(a)~(c) に示すとき $\{100\}$ 、 $\{110\}$ および $\{111\}$

(d) $\{100\}$ 1~1.5min (e) $\{110\}$ 1~1.5min (f) $\{111\}$ 1~1.5min
Fig.4 Light figures of silicon crystal etched with boiling sat. aq. sol. of NaOH.

光像が見られた。 $\{100\}$ 光像の 4 個の $\{1mm\}$ 光点の指数は 411 である (測定値 $=19.6^\circ$; $\{100\}/\{411\}=19^\circ28'$). さらに腐蝕を続けると、光像は鮮明度が増加すると同時に少しく変形して、1.5 分以上では Figs.4 (d)~(f) のごとくになった。すなわち、 $\{100\}$ 光像 (Fig.4(d)) においては $\{411\}$ 光点の外に、それほど鮮鋭でない $\{950\}$ 光点 (測定値 $=28.4^\circ$; $\{100\}/\{950\}=29^\circ03'$) が現われ、 $\{110\}$ 光像 (Fig.4(e)) においてはその対称中心にも光点が見われ、また $\{111\}$ 光像では $\{110\}$ 光点につながる射線が鮮明にな

るとともに、さらにその両側に {950} 光点を指向する薄い 2 個の射線が現われた。なお、2 分以上ではいずれの光像も形が崩れて不明瞭になった。

100° および 70° に加熱された NaOH 飽和水溶液による腐蝕の状況およびそれに伴う光像の形状の変化の様子は上記の沸騰の場合と同様であるが、たゞ {411} 光点の代りに {311} 光点 (測定値 = 24.7°; $(100)/(311) = 25^\circ 14'$) が現われる点のみが異なる。100° に加熱した液の場合には 2~3 分、70° に加熱した液では 10 分以上の腐蝕によつて鮮明で、そして方位決定に適した光像 (Figs. 4 (a)~(c)) が得られた。さらに、100° に加熱した液の場合には 4 分以上、また 70° に加熱した液の場合には 15 分腐蝕すると、まず {110} 光像が Fig. 4 (e) のごとき形に、ついで {100} および {111} 光像がそれぞれ Figs. 4 (d) および (f) に示すごとき形に変化した。なお、これらの光像は 30 分腐蝕しても変らなかつた。

(2d) NaOH の 20% 水溶液 (100°)

この場合は約 2 分間腐蝕すると鮮明度は稍々劣るが特有の光像が見られた。{100} 光像は濃厚水溶液の場合と同一であるが (Fig. 4(a)), {110} 光像 (Fig. 5(a)) はその

Fig. 5 {110} and {111} light figures of silicon crystal etched with 20% aq. sol. of NaOH (100°).

対称中心近傍に {771} (あるいは {881}) 光点 (測定値 = 5.4°; $(110)/(771) = 5^\circ 46'$ あるいは $(110)/(881) = 5^\circ 02'$) をもち、そしてこれに対応して {111} 光像は Fig. 5(b) に示した形をもつ。さらに腐蝕を進めると光像の鮮明度が增加するとともに、3 分以上では {110} 光像では Fig. 5 (c) に示すごとく、{771} (あるいは {881}) 光点が外側に移動して {994} 光点 (測定値 = 17.6°; $(110)/(994) = 17^\circ 26'$) に変化した。なお、10 分以上腐蝕するといずれの光像の形状も崩れた。

この試薬による腐蝕によつて得られる光像は最近三文字⁽⁷⁾によつて調べられた。しかし、彼の観察結果は上述した我々のそれと大分異なる。すなわち、我々によつて観察された {100} 光像においては {100} 光点が {311} 光点によつて囲まれるが、彼の場合には {411} および {310} 光点によつて囲まれる。{110} 光像は我々の場合には短時間では {771} (あるいは {881}) および {111} 光点より成り、そして長時間では前者の代りに {994} 光点が中心の上下に出現するに対し、彼の場合には {552} (あるいは {331}) 光点が観察された。また、{111} 光像は我々の場合には {111} 光点、{771} (あるいは {881}) 光点、および {311} 光点より成るに対し、彼の場合には {111} 光点、{552} (あるいは {331}) 光点および {311} と {533} の中間の指数をもつ光点より成る。このような相違は両者が用いた結晶

試料の純度の差 (固有抵抗において我々の試料 30 Ω-cm であるに対し、三文字の試料は 2~5 Ω-cm である) によるものであろう。

最後に、同じダイヤモンド格子をもち、しかも同じ IV 族に属する Ge 結晶の腐蝕に用いられている HNO₃+HF、HF+H₂O₂、H₂O₂ および (CH₃CO)₂O+H₂O について調べた。HNO₃+HF (9:1 あるいは 1:1) の場合には短時間で不明瞭ながら、{111} 面にアルカリ腐蝕の場合と類似の、中心に光点をもつ三矢形の光像が見られたが、しかしそれも長時間では結晶表面が輝やいて見られなくなつた。その他の試薬では Si は殆んど腐蝕されないか、あるいは腐蝕されても結晶表面が黒くなつて、光像は全く見られなかつた。この事実は Wolff, Wilbur および Clark⁽⁶⁾ が Si 結晶はすべての酸性溶液によつて異方的に腐蝕されないと述べていることと大体において対応する。

2. 腐蝕によつて現出する結晶面

アルカリ腐蝕によつて観察された光像の解析から知られる現出結晶面の種類は Table 1 に総括して示したごとくである。KOH の濃厚水溶液の場合には、常温を別にすれば、温度に拘らず {100}, {111} および {522} 面が現出するが、この外に沸騰の場合には {110}-{320} 面が現出してさらに長時間では {320} 面がそれから分離して現出し、一方 100° および 70° に加熱した場合には {110}-{650} 面が現出する。すなわち、KOH の濃厚水溶液の場合には温度によつて <100> 晶帯 ({100}-{110}) の結晶面の現出し方が変化する。また KOH の稀薄水溶液の場合には {100}, {111}, {833} および {994} 面が現出し、濃厚水溶液の場合にはみられなかつた <110> 晶帯の {110}-{111} 範囲の結晶面が現出する。

NaOH の濃厚水溶液の場合にはその温度の如何に拘らず、{100}, {111}, {100}-{950} および長時間では後者の代りに {110} および {950} 面がそれぞれ現出するが、この外に沸騰の場合には {411} 面が現出するに対して 100° および 70° の場合には {311} 面が現出する。すなわち、この場合には温度は <110> 晶帯の {100}-{111} 範囲の結晶面の現出し方に影響する。また、稀薄水溶液の場合には {100}, {111}, {311}, {771} (あるいは {881}) 面が現出し、さらに長時間では後者の代りに {994} 面が現出する、すなわち、この場合にも、KOH の場合と同様に、液を稀薄にすることによつて <110> 晶帯の {110}-{111} 範囲の結晶面が現出する。我々のこれまでの研究⁽³⁾によれば、金属結晶において腐蝕によつて現出する結晶面は主要晶帯に属する低指数の結晶面あるいはそれらの微斜面であり、そして長時間腐蝕後には高指数の結晶面 (合金結晶の場合には溶質濃度が大きくなるほど高指数結晶面が現出する) が現出する傾向があつたが、上記の実験結果は Si の場合にも大体においてそうであることを示すものである。

IV. 総 括

Si 結晶を種々の試薬によつて腐蝕して、3 主要結晶面 {100}, {110} および {111} の光像の形状およびその腐蝕に伴う変化の様相を観察し、その方位決定への応用に対する適否および腐蝕によつて現出する結晶面を調べた。Si 結晶は加熱されたアルカリ水溶液によつて腐蝕すると、3 主要結晶面に鮮明な光像を現わすが、その他の酸化性の試

葉の場合には光像は余り鮮明でないかあるいは全然観察されない。結晶方位決定のためには 100° 程度以上に加熱した濃厚なアルカリ水溶液が腐蝕時間が短い(2~3 分以内)点において最適である。また Si 結晶のアルカリ腐蝕

によつて現出する結晶面は腐蝕液の種類、濃度および温度並びに腐蝕時間に依存するが、いずれの場合にも $\{111\}$ および $\{100\}$ 面は共通に現出し、その他に $\langle 100 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ 晶帯の結晶面が現出する。