GaP 結晶(111)面における スパイラル・ピットの形成

菅 原 茂 夫

秋田大学工学資源学部材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 4 (1999), pp. 435-439

Formation of Spiral Pits on (111) Surfaces of GaP Crystals

Shigeo Sugawara

*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science,
Akita University, Akita 010-8502*

The (111) wafers obtained from a Te-doped GaP crystal were etched at 60-80°C over a time period of 1.2×10^3 to 7.2×10^3 s with a solution composed of $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (5 : 1 : 1 in volume ratio) and the etch-figures were observed mainly by optical microscopy.

At temperatures above 70°C, spiral etch-pits developed on the $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{P}}$ surface of the wafers in addition to the normal etch-pits. The spiral etch-pits increased in size with increasing etching temperature and etching time, while the size of normal etch pits remained constant. On the $(111)_{\text{Ga}}$ surface rather small spiral etch-pits were also formed at 80°C, but their size remained unchanged with increasing etching time. From the experiments of double etching with a $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ solution and an RC etchant, it was concluded that the former etching produces normal pits at edge dislocations and spiral pits at screw dislocations, respectively, and that the latter etching forms dark pits at edge dislocations and S-pits at small lattice defects, respectively.

(Received September 2, 1998; In Final Form November 25, 1998)

Keywords: gallium phosphide, single crystal, etching, spiral, etch pit, dislocation, lattice defect, optical microscopy

I. 緒 言

液体封止引上法により育成した GaP 化合物半導体結晶には、転位や析出物など多くの格子欠陥が含まれている。これらの欠陥を観察するための最も簡便な方法は腐食法である。この方法では、鏡面研磨した低指数面を適当な腐食液によって溶解し、結晶表面の転位の出現点にエッチピットを形成させる。これを光学顕微鏡によって観察することにより、結晶の転位分布および数密度を容易に知ることができる。GaP 結晶に対する欠陥現出液としては Richards-Crocker 液⁽¹⁾ ($4 \text{ cm}^3 \text{ HF} + 6 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3 + 8 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 1 \times 10^{-5} \text{ kg AgNO}_3$; 以下これを RC 液と呼ぶ)、Abrahams-Buiocchi 液⁽²⁾ ($1 \text{ cm}^3 \text{ HF} + 1 \times 10^{-3} \text{ kg CrO}_3 + 2 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 8 \times 10^{-6} \text{ kg AgNO}_3$) などが用いられているが、これらは当初 GaAs 結晶に対する欠陥現出液として開発された腐食液である。

ところで、転位位置に形成するエッチピットの多くは結晶表面と同じ対称性を示し、しかも中心部に頂点を有している。転位はさらに性格の違いによって刃状転位とらせん転位に大別できるが、その違いがピット形態に反映される場合がある。半導体結晶の場合、適当に腐食した Ge 結晶の(111)

面⁽³⁾⁻⁽⁵⁾および(100)面⁽⁴⁾、Si 結晶の(111)面⁽⁶⁾⁽⁷⁾および(110)面⁽⁸⁾において、ふつう良く見られる角錐あるいは円錐状ピットに混じって、側面にスパイラル模様をもつスパイラル・ピットが形成される。これらのうち前者のピットが刃状転位に、後者のピットがらせん転位に対応すると推測されている。なお、後者におけるスパイラル模様は光学顕微鏡下で観察できるほど広い間隔を有することから、それらは腐食の進行に伴ってらせん転位の周りに発達した巨大ステップから構成されと考えられている⁽⁹⁾。

今回、GaP 結晶の(111)_{Ga}面および $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{P}}$ 面を $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 液(5 : 1 : 1(容積比))⁽¹⁰⁾を用いて長時間溶解することにより、普通のピットの形成に加えて、短時間溶解では観察されることがないスパイラル・ピットが新たに顕在化する現象を見いだしたので報告する。

II. 実 験 方 法

実験に用いた GaP 試料は直径 47 mm、厚さ 0.35 mm の(111)ウェーハであり、Te が 0.002% 添加された n 型半導体である。まず、(111)面内の $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って劈開することにより、1 辺が約 7 mm の正 3 角形状の試片を得た。その

試片をアセトン中で 300 s 超音波洗浄したのち、60~80°C に加熱した $\text{H}_2\text{SO}_4 + 30\% \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 液 (5:1:1 (容積比))[†] に $1.2 \times 10^3 \sim 7.2 \times 10^3$ s 浸漬することにより長時間腐食を施した^{††}。腐食液を一定温度に加熱・保持するには、恒温槽 (ヤマト科学, BT-15) 中に腐食液の入ったビーカー (100 cm³) を設置することにより行った。なお予備実験から、60°C よりも低い温度で溶解したり、上記の液組成を変えてしまうとスパイラル・ピットは形成されないことをあらかじめ確認している。腐食後の試片はただちに水洗・乾燥し、(111)_{Ga} 面および ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)_P 面の腐食形態を光学顕微鏡によって観察するとともに、一部の試片については走査電子顕微鏡 (日本電子, JXA-733) により倍率 1000 倍で観察した。なお、(111)_{Ga} 面と ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)_P 面を区別するには $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1:3 (容積比), 60°C) による溶解を 1.2×10^3 s 程度行い、鏡面となる面が ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)_P 面、ピット形成面が (111)_{Ga} 面であることを利用した⁽¹¹⁾。

つぎに、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 液 (5:1:1 (容積比), 80°C) を用いて 6×10^3 s 腐食した試片に対して RC 液⁽¹⁾ (4 cm³ HF + 6 cm³ HNO_3 + 8 cm³ H_2O + 1×10^{-5} kg AgNO_3 , 60°C) による腐食を 180 s 行い、腐食面を光学顕微鏡により観察した。そして、この 2 重腐食によって形成したピット同士の形成位置を比較し、転位の性格とピット形態との対応について検討を加えた。

Ⅲ. 実験結果および考察

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 液の温度を 60~80°C の範囲で変え、 4.8×10^3 s 腐食したときの GaP 結晶 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)_P 面の光学顕微鏡写真を Fig. 1 に示す。腐食温度が 60°C のときにはスパイラル・ピットの存在は確認できない (Fig. 1(a)) が、腐食温度を 70°C 以上にすると渦巻き状のステップを側面にもつスパイラル・ピットが大きく成長することがわかる (Fig. 1(b) および 1(c))。これらのピットは丸みを帯びた 3 角錐であるため、渦巻きも 3 角形状に巻いている。渦巻きには時計回転のものと反時計回転のものがあ、それぞれ反対符号のらせん転位に対応すると考えられる。また、スパイラル間隔は温度が高いほど広くなることがわかる。これに対して、スパイラル模様を示さない普通のピットは刃状転位位置に形成したと考えられるが、それについては後述する。この普通ピットの形状は円錐形に近いために、ピット側面に見られるステップは同心円状である。また Fig. 1 より明らかなように、普通ピットの大きさは腐食温度を変化させてもあまり変わらない。一方、(111)_{Ga} 面に形成したピットは ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)_P 面のそれよりも大分小さい上に、70°C 以下の腐食ではスパイラル・

Fig. 1 Optical micrographs of etch-figures observed on ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)_P surface of GaP wafers. Etching was carried out for 4.8×10^3 s at (a) 60°C, (b) 70°C and (c) 80°C with a solution composed of $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (5:1:1 in volume ratio).

ピットの形成は確認できなかった。それでも腐食温度を 80°C にしたところ、次に述べるようにスパイラル・ピットが形成された。

腐食温度を 80°C 一定とし、腐食時間を $1.2 \times 10^3 \sim 7.2 \times 10^3$ s の範囲で変えて得られた ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)_P 面におけるスパイラル・ピットの形態変化を Fig. 2 に示す。ピットの差し渡しは腐食時間の増加とともに大きくなるが、スパイラルの間隔は殆ど変化していない。さらに腐食が長時間になると、ピット頂点部のスパイラル模様は明瞭なのに、底部に近づくほどスパイラルの形が不鮮明となる傾向が見られた (Fig. 2(d))。

[†] $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 液 (5:1:1 (容積比))⁽¹⁰⁾ は化学研磨液として知られているが、(111)_{Ga} 面および ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)_P 面に対してはエッチピットを形成してしまう。すなわち、この液は (111) 面にとっては欠陥出現液であり、その他の低指数面に対しては研磨液として作用する。

^{††} 転位腐食に要する時間はふつう数 10 s 程度である。

Fig. 2 Morphological change in etch-spirals formed on $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_P$ surface of GaP wafers with etching time. Etching was carried out for (a) 1.2×10^3 s, (b) 2.4×10^3 s, (c) 4.8×10^3 s and (d) 7.2×10^3 s at 80°C with a solution composed of $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (5 : 1 : 1 in volume ratio).

Fig. 3 には、腐食温度 80°C のもとで $(111)_{\text{Ga}}$ 面に形成したピット形態の時間変化を示した。上述の $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_P$ 面上のピットにくらべて差し渡しはかなり小さく、ステップ構造がはっきりしないものが多い。また、溶解時間を増してもピットの大きさはわずかしかな変化しない。それでも詳細に観察すると、小さいながらもスパイラル・ピットが形成していることがわかる。次に述べるように、このようなピット形態の違いは GaP の結晶構造と密接な関係がある。

すなわち、GaP 結晶は III-V 族化合物であり、閃亜鉛鉱型構造を有している。この構造の特徴は、 (111) 面に沿って結晶を 2 分割すると、切断面の表面原子が Ga 原子から構成される $(111)_{\text{Ga}}$ 面と、P 原子から構成される $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_P$ 面とに区別される点にある。この極性の違いが、それぞれの結晶面における腐食構造に差異を生じさせると考えられている⁽¹²⁾。さらに、試片の片面を適当に被覆しておいて一定時間毎の重量減少を測定することにより基地表面の溶解速度を求めたところ、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_P$ 面の溶解速度は $(111)_{\text{Ga}}$ 面のその 1.2 倍程度であった。したがって、スパイラル・ピットの発達には結晶表面の溶解速度も関与している可能性がある。

スパイラル・ピットの微視的形態をより詳細に調べるために、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_P$ 面を 80°C の腐食液を用いて 4.8×10^3 s 腐食した試片を走査電子顕微鏡により観察した。その 1 例を Fig. 4

に示す。この場合スパイラル間隔は $7 \mu\text{m}$ 程度であり、ステップ間に存在するテラスはいずれも微視的に平坦であることがわかった。

つぎに、2 重腐食実験により得られたピット同士の対応を示す光学顕微鏡写真を Fig. 5 に示す。Fig. 5(a) は、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_P$ 面を $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 液 (80°C) により 6×10^3 s 腐食したのちに、さらに RC 液 (60°C) により 180 s 腐食することにより得られた食像である。これより、前者の腐食で形成したピットのうちスパイラル・ピットを除く普通ピットにおいては、頂点部に黒い像を与えるピット(これを以後黒ピットと呼ぶ)が新たに形成していることがわかる。これに対して、スパイラル・ピットの頂点部には新たなピット形成は認められない。このことは、RC 液腐食によって刃状転位に黒ピットが形成するが、らせん転位位置にはピットが形成しないことを示している。一方、RC 液腐食によって全体的に明るい多数のピットが形成しており、これらは頂点を有しない底の浅いピット(S ピット)である。Iizuka⁽¹³⁾によれば、S ピットの形成は析出物、ボイド、転位ループのような微小欠陥に起因している。同様に、Fig. 5(b) は $(111)_{\text{Ga}}$ 面に対する 2 重腐食によって得られた食像である。この場合にも、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_P$ 面における場合と同様の対応関係が認められる。ただし、RC 液腐食によってスパイラル・ピットの頂点部が平坦化して黒

Fig. 3 Optical micrographs of etch-figures observed on $(111)_{\text{Ga}}$ surface of GaP wafers. Etching was carried out for (a) 4.8×10^3 s, (b) 6.0×10^3 s and (c) 7.2×10^3 s at 80°C with a solution composed of $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (5 : 1 : 1 in volume ratio).

白ピット⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾へと変化している事実には注意する必要がある。

ところで、これまで言及しなかったが、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 液による長時間腐食により、結晶面の対称性を示さない異常ピット⁽¹⁶⁾が $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{P}}$ 面において希に形成された。Fig. 6(a)は、光学顕微鏡により直接腐食面を観察した場合に見られる異常ピット像である。ピット中心部を除いて黒く見えるのは側面傾斜がかなり急であり、逆に中心部の傾斜は緩やかであることを示しているが、それ以上の詳細は不明である。そこで、腐食面から得られたプラスチック・レプリカ膜

Fig. 4 Scanning electron micrograph of an etch-spiral formed on the $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{P}}$ surface of a GaP wafer by etching with a $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ solution for 4.8×10^3 s at 80°C .

に対して 3.5×10^{-2} rad の方向から Ag を真空蒸着し、ピット面からの反射率を高めた後に再び光学顕微鏡観察した。その結果、Fig. 6(b)に示すように、異常ピットは頂点部において細く突き出たピークを有し、ファセットを側面にもつピットであることが判明した。この異常ピットの起源は結晶内部に含まれる格子欠陥にあると推定されるが、その究明は現在進行中である。

IV. 結 言

Te 添加した GaP 化合物半導体結晶の (111) ウェーハに対して $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 液 (5 : 1 : 1 (容積比), $60 \sim 80^\circ\text{C}$) による長時間の腐食を施し、 $(111)_{\text{Ga}}$ 面および $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{P}}$ 面における転位ピット形成に及ぼす腐食温度および腐食時間の影響を調べた。得られた結果は以下の通りである。

(1) 70°C 以上の温度で $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{P}}$ 面を腐食したところ、 1.2×10^3 s 以上の長時間腐食により、普通のピットに加えてスパイラル・ピットが形成した。その渦巻きは時計回りと反時計回りのものがあり、それぞれ反対符号のらせん転位に対応すると推測された。腐食温度および腐食時間を増加させると、普通のピットの大きさはあまり変化しないのに対して、スパイラル・ピットの大きさは増大した。

(2) $(111)_{\text{Ga}}$ 面においては、腐食温度を 80°C としたときに普通ピットに加えて小さなスパイラル・ピットが形成した。しかし、いずれも差し渡しは小さく、腐食時間を増してもその大きさはあまり変わらなかった。

(3) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 液および RC 液を用いた 2 重腐食法により、前者の腐食によって刃状転位とらせん転位位置にそれぞれ普通ピットとスパイラル・ピットが、そして後者の腐食によって刃状転位と微小欠陥位置にそれぞれ黒ピットと S ピットが形成することが明らかになった。

最後に、実験に協力された秋田大学学生 原田美和氏(現在

Fig. 5 Correspondence between etch-pits formed by double etching with a $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ solution (80°C) and an RC etchant (60°C). (a) $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_P$ surface and (b) $(111)_{Ga}$ surface of GaP wafers.

Fig. 6 Optical micrographs of abnormal etch-pits formed on the $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_P$ surface of GaP wafers by etching with a $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ solution for 6.0×10^3 s at 80°C . (a) as-etched and (b) observed on a plastic replica after shadowing with Ag at an angle of 3.5×10^{-2} rad.

秋田活版印刷(株)と富澤孝広氏(現在(株)東北松下クレジットサービス)に厚く感謝します。また、GaP(111)ウェーハを提供して頂いた信越半導体(株)に謝意を表します。

文 献

- (1) J. L. Richards and A. J. Crocker: J. Appl. Phys., **31**(1960), 611.
- (2) M. S. Abrahams and C. J. Buicchi: J. Appl. Phys., **36**(1965), 2855.
- (3) S. G. Ellis: J. Appl. Phys., **26**(1955), 1140.
- (4) R. G. Rhodes, K. O. Batsford and D. J. Dane-Thomas: J. Electron. and Control, **3**(1957), 403.
- (5) Yu. P. Khukhryanskii, M. I. Shchevelev and B. N. Popovich: Sov. Phys. Solid State, **9**(1967), 816.
- (6) W. Bardsley and B. W. Straughan: J. Electron., **1**(1956), 561.
- (7) F. L. Vogel, Jr. and L. C. Lovell: J. Appl. Phys., **27**(1956), 1413.
- (8) T. L. Johnston, C. H. Li and C. I. Knudson: J. Appl. Phys., **28**(1957), 746.
- (9) N. Cabrera and M. M. Levine: Philos. Mag., **1**(1956), 450.
- (10) S. Iida and K. Ito: J. Electrochem. Soc., **118**(1971), 768.
- (11) 田中明和: 結晶成長ハンドブック, 日本結晶成長学会「結晶成長ハンドブック」編集委員会編, 共立出版, (1995), 430.
- (12) E. P. Warekois and P. H. Metzger: J. Appl. Phys., **30** (1959), 960.
- (13) T. Iizuka: J. Electrochem. Soc., **118**(1971), 1190.
- (14) 渡辺慈朗, 菅原茂夫: 日本金属学会誌, **41**(1977), 612.
- (15) J. Watanabé and S. Sugawara: Trans. JIM, **19**(1978), 511.
- (16) R. B. Heimann: *Auflösung von Kristallen*, Springer-Verlag, Wien, (1975), 137.