

Precipitation による ZnSe 単結晶の転位観察

竹野下 寛

長崎大学教育学部技術教育講座

(平成12年3月15日受理)

Observation of Dislocation Lines in ZnSe Single Crystal by Precipitation

Hiroshi TAKENOSHITA

Department of Technology, Faculty of Education,
Nagasaki University, Nagasaki 852-8521, JAPAN

(Received March 15, 2000)

Abstract

II-VI 族化合物半導体 ZnSe は、禁制帯幅 (E_g) = 2.67 eV で淡黄色の透明な結晶である。そのため、precipitation により転位線が不透明な材料で decorate された場合、通常の光学顕微鏡で透過光を使い転位線を観察することが出来る。

試料 ZnSe は、単結晶成長時に多量の Cu 不純物 (CuCl_2 : 0.9 ~ 6×10^{-3} mol%) を粉末 ZnSe (6N) と混合して仕込み、Ar 雰囲気中で Piper-Polish 法で成長させた。単結晶育成の冷却過程で飽和融解量を越えた Cu は precipitate して転位線などの結晶欠陥を decorate することになる。この様にして成長させた as-grown 単結晶を (110) 劈開して厚さ 0.2 ~ 0.5 mm の薄板にする。これを試料に用い、as-grown の状態で透過光を使い光学顕微鏡で観察した。

製作した ZnSe 単結晶の Cu 不純物仕込量が 2×10^{-3} mol% の試料を中心に decorate された像を光学顕微鏡観察した。焦点位置の違いにより、巨視的に転位線は繋がっているものの、シャープな転位線像が得られる位置は移動している。decorate された Cu は劈開面 (110) でなく、すべり面 (111) に precipitate し、 $\langle 111 \rangle$ 方向に転位線を decorate していることが分かった。

A II-VI compound semiconductor ZnSe is a transparent crystal in the visibility light of a lemon yellow with energy gap (E_g) = 2.67 eV. Therefore, we can observe dislocation lines that was done decorate by using transmission light with a usual optical microscope, in the case that dislocation lines was done decorate with an opaque material by precipitation. Cu that exceeded saturation fusion quantity with the cooling process assumed to do precipitate and do crystalline defects such as dislocation lines decorate.

Specimen ZnSe mixed dopeant Cu impurities ($\text{CuCl}_2:0.9 \sim 6 \times 10^{-3} \text{ mol\%}$) with powder ZnSe (6N) at the time of single crystal growth and caused to grow with Piper-Polish method with a preparation, flow of Ar atmosphere gas flow. The as-grown simple crystal that caused grown in this way does (110) cleavage and make a wafer of 0.2~0.5mm thick. We observed dislocation lines that uses this wafer to a specimen and did precipitate with a optical microscope by transmission light. The wafer as a specimen observed the photographs that was done decorate centering around the specimen of the preparation quantity $2 \times 10^{-3} \text{ mol\%}$ of the Cu impurity, with an optical microscope. Although microscopically decorate line is connected by the difference of the focus position, the position where a sharp line is obtained and is moving. Impurity Cu that was done decorate is nonexistent in cleavage plane (110), understood that precipitation is doing it in slip plane of (111) and dislocation linesdecorat were directite of $\langle 111 \rangle$.

1. 序

転位線の直接観察法は、(1)表面のステップを観察する方法、(2)エッチピット (etch pit) 観察、(3)Decorate 法、(4)X線法、(5)電子顕微鏡法などが知られている。これらの方法はそれぞれ特徴を持っているが、これら方法の中で試料の加工をしないで直接観察が可能な方法は(1)、(3)、(4)である。そこで、今回は(3)の方法を適用して転移線を観察した。

(3)Decorate による方法は、結晶成長中に結晶内の不純物が冷却過程で飽和融解量を越えた場合、過飽和の不純物が粒界や転位線に沿って precipitate してくる。特に、可視光で透明な結晶に precipitate した不純物が不透明な場合には、通常の光学顕微鏡を使って観察することが可能となる。これは、肉眼で観察不可能、または大型観察装置を必要とする(4)、(5)と比べ有利な点である。

Dash¹⁾ は Si が赤外線に対して透明であることを利用して、Si 単結晶中の転位線に多量の Cu をドーピングして、precipitate した Cu で転位線を decorate させた。この試料を赤外線顕微鏡を使って観察し、Frank-Read 源からの転位の増殖を証明している。

ついで、Dreeben²⁾ は CdS : Cu 単結晶を成長させ、光学顕微鏡を使って観察した。CdS ($E_g=2.59\text{eV}$) は可視光で透明であり、不透明な Cu 不純物が precipitate して転位線を decorate していることを報告している。

II-VI 族化合物半導体 ZnSe は、禁制帯幅 (E_g)=2.67eV で淡黄色の透明な結晶である。そのため、precipitation により転位線が不透明な材料で decorate された場合、通常の光学顕微鏡で透過光を使い転移線を観察することが出来る。また、可視光に透明な結晶であれば、顕微鏡の焦点を試料結晶内に移動させていくことで、3次元的な観察が可能になってくる。

2. 実験方法

最初、試料 ZnSe 単結晶に Cu 不純物をドーピングすることで、ZnSe の特性を測定することを企画した。加熱合成した ZnSe (純度6N) 粉末を原料に Piper-Polish 法³⁾ を使って単結晶

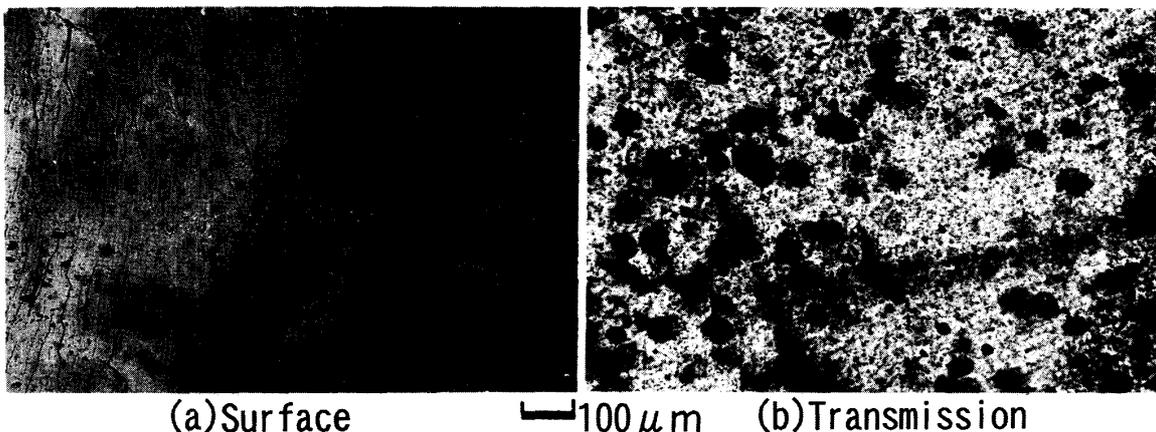
を育成した。不純物 Cu のドーピングには、結晶成長時に不純物として CuCl_2 ($8 \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \%$) を ZnSe 粉末と混合し、高アルミナ質タンマン管にチャージし緩くフタをする。このタンマン管を移動炉の炉芯管にセットし、Ar ガス (6N) で十分に置換する。その後、Ar 雰囲気のもとで炉温度： 1300°C 、炉移動速度： 0.75 mm/h の一定成長条件で単結晶成長させた。不純物量は CuCl_2 の仕込量である。実際にドーピングできた量については試料の電気抵抗が高く、ホール効果の測定ができないため正確なドーピング量は不明である。 $(1 \times 10^{-3} \text{ mol} \%$ の試料の場合の分光分析法による分析結果は Cu が $+++$ ($\sim 10 \text{ ppm}$)、Cl は検出されていない。)

単結晶成長の温度履歴のうち、冷却過程では ZnSe への飽和融解量を越えた Cu は precipitates して転位線を decorate することになる。この様に過飽和の不純物を添加して成長させた as-grown 単結晶塊の中央部分を (110) 劈開して $0.2 \sim 0.5 \text{ mm}$ の薄板にする。こうして準備した劈開 as-grown 単結晶板を観察用試料に用い、透過光を使い光学顕微鏡で観察した。

3. 実験結果

成長温度 1300°C で成長させた ZnSe 単結晶塊内には、結晶化する時点 (冷却過程) で ZnSe 内で過飽和になる。過飽和の Cu 不純物は析出して結晶粒界や転位線を decorate する。可視光のもとでは、ZnSe ($E_g = 2.67 \text{ eV}$) は透明、不純物として使った Cu は不透明なため、precipitate した結晶内の析出物は透過光で黒い析出物として観察される。結晶成長時に CuCl_2 不純物を仕込量としてセットしており、成長後の単結晶内の不純物のドーピング量は測定出来ていない。しかし、成長後の ZnSe 結晶塊の可視光に対する透明度が仕込量に反比例している。それ故、仕込み量と同じではないが、比例した量で Cu がドーピングされていると考えられる。不純物仕込量： $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \%$ の試料の場合の分光分析法による分析結果は Cu が $+++$ ($\sim 10 \text{ ppm}$)、Cl は検出されていない。

以上のことから、 CuCl_2 の仕込量を変化させて成長させた単結晶の中央部分の (110) 劈開板 (厚さ： $0.2 \sim 0.5 \text{ mm}$) を試料に用いて各種の観察を行った。



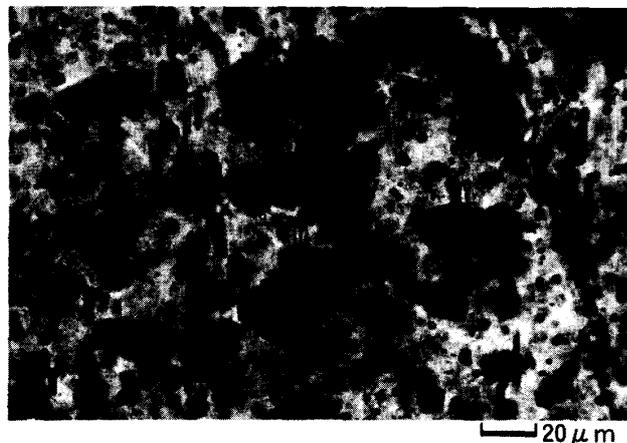
第1図 同一場所の(a)表面と(b)透過像

仕込み不純物量が多い場合：表面像では、結晶劈開時のステップが観察される。透過像ではステップは観察されない。代わりに板状の decorate が観察される。
(試料番号：# 113; 不純物仕込量： $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \%$)

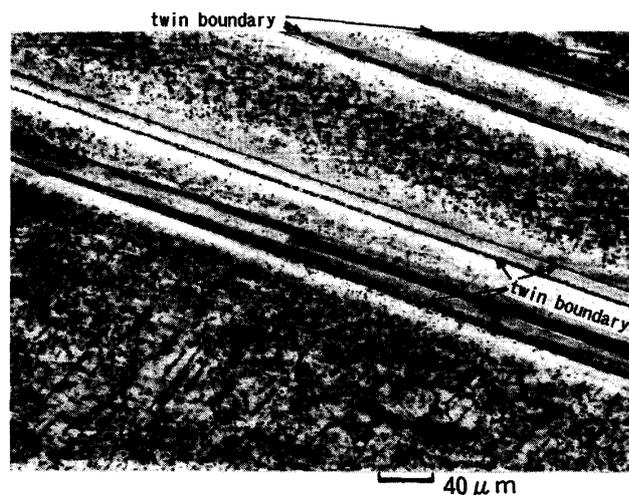
多量の不純物（仕込量： 5×10^{-3} mol%，試料番号：#113）を仕込んだ試料について、同一場所を(a)表面と(b)透過観察した場合を第1図に示した。第1図(a)に示した表面観察像では、劈開した時の結晶表面の小さなステップが観察されるのみである。しかし、同一場所を透過光で観察（第1図(b)）すると試料板内に鱗状の析出物が観察される。

別ロット（仕込量： 6×10^{-3} mol%，試料番号：#117）の(110)劈開板についての拡大写真を第2図に示す。第1図(b)、第2図に示した様に、仕込み量が多い場合（ $5 \sim 6 \times 10^{-3}$ mol%）では鱗状の析出物として観察された。

CuCl_2 の仕込量： 1×10^{-3} mol%の試料（試料番号#112）の場合の大面積の観察写真を第3図に示す。特に双晶粒界には不純物が多量に析出し、他方、その周辺は析出物が少なく透明度が高くなっている様子が観察される。双晶粒界から離れた場所では、細い線状の deco-



第2図 仕込み不純物量が多い場合の高倍率写真
(試料番号：#117; 不純物仕込量： 6×10^{-3} mol%)



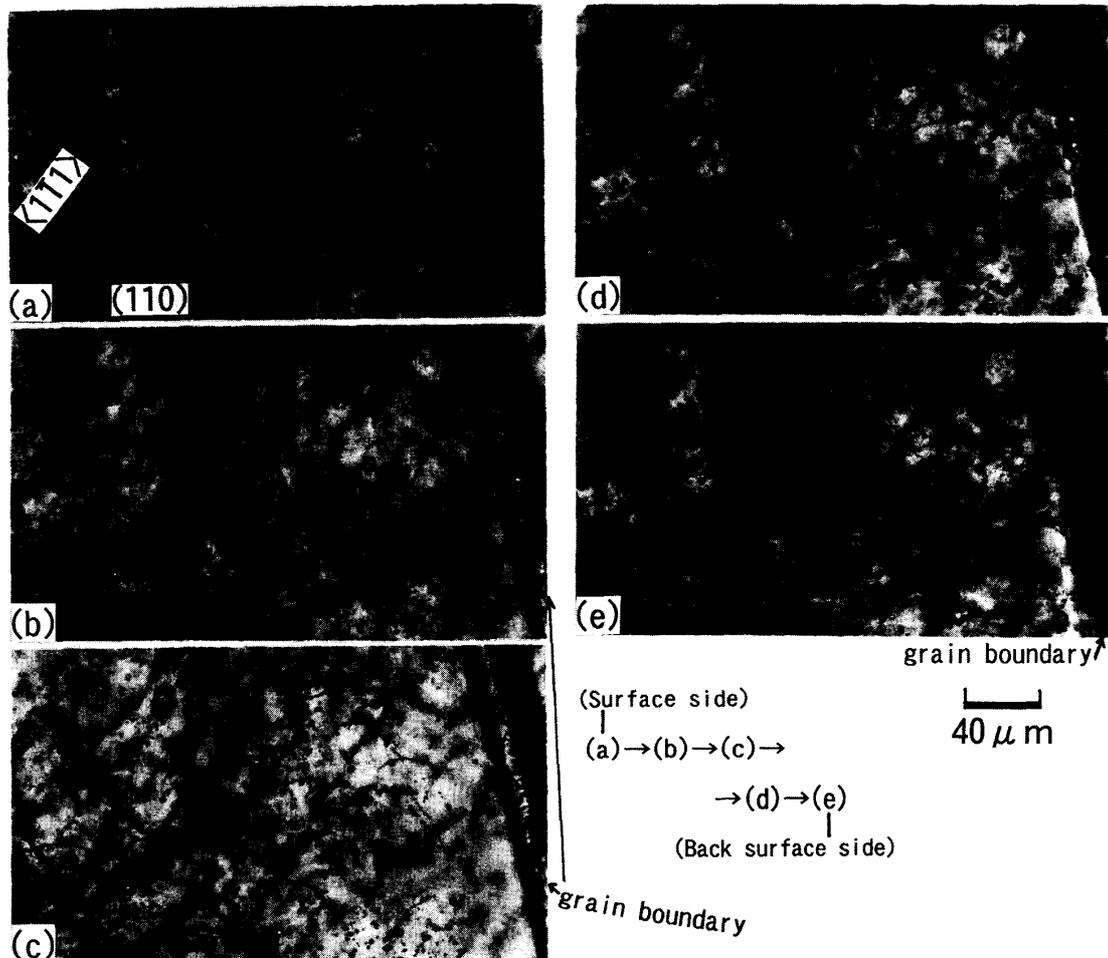
第3図 ウエハーの観察像

双晶粒界 (Twin boundary) に多量に decorate されたので、粒界近傍の析出物は観察されない。析出物は双晶粒界に集まり、近傍の純度が高く成り透明度が良くなっている。

(試料番号：#112; 不純物仕込量： 1×10^{-3} mol%)

rate 線が多数観察される。このように不純物仕込量が少ない場合 ($1 \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol\%}$) は線状の decorate (第3図, 第4~7図参照) として観察された。

不純物 CuCl_2 の仕込量: $0.9 \times 10^{-3} \text{ mol\%}$ (#118) の場合には, 透過光で線状, 鱗状ともに decorate は観察されなかった。

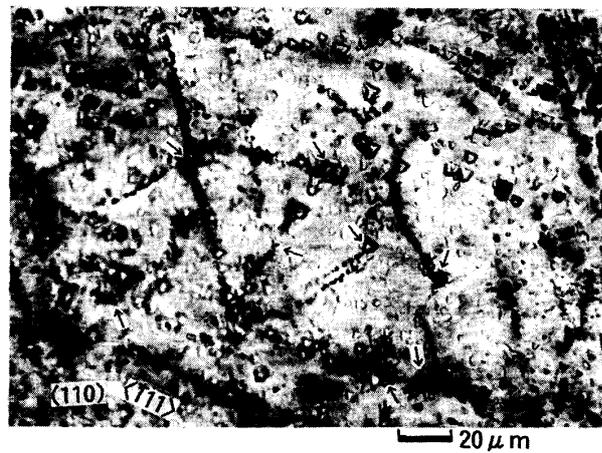


第4図 ウエハーの同一場所について, 表面近傍の透過像(a)から(e)まで順次, 結晶裏面へと焦点を移動させた場合の観察像。右下の結晶粒界は同一場所を示すための目印である。

(試料番号: #106; 不純物仕込量: $2 \times 10^{-3} \text{ mol\%}$)

不純物仕込量: $2 \times 10^{-3} \text{ mol\%}$ の試料 (#106) の同一場所について, 焦点位置を試料単結晶板の表面側から裏面側へと移動させた場合の透過写真を第4図(a)~(b)に連続写真として示す。写真右下の結晶粒界は同一場所であることを示すためである。写真から decorate 線が僅かずつではあるが, 新たに出現したり, 移動したり, 消滅する様子が観察される。

このような, decorate の物質が何であるかを定めるため, 単結晶板を化学腐食 (Br-Met hanol液) した。この試料を透過光像と表面像とが同時に観察出来るよう焦点深度を深くして観察した写真を第5図に示す。図中で decorate された黒い線の表面での終端がエッチピットの位置 (図中の“↓”印) と一致している。それ故, 観察された黒い線は precipitate によって decorate された転位線であることが分かった。

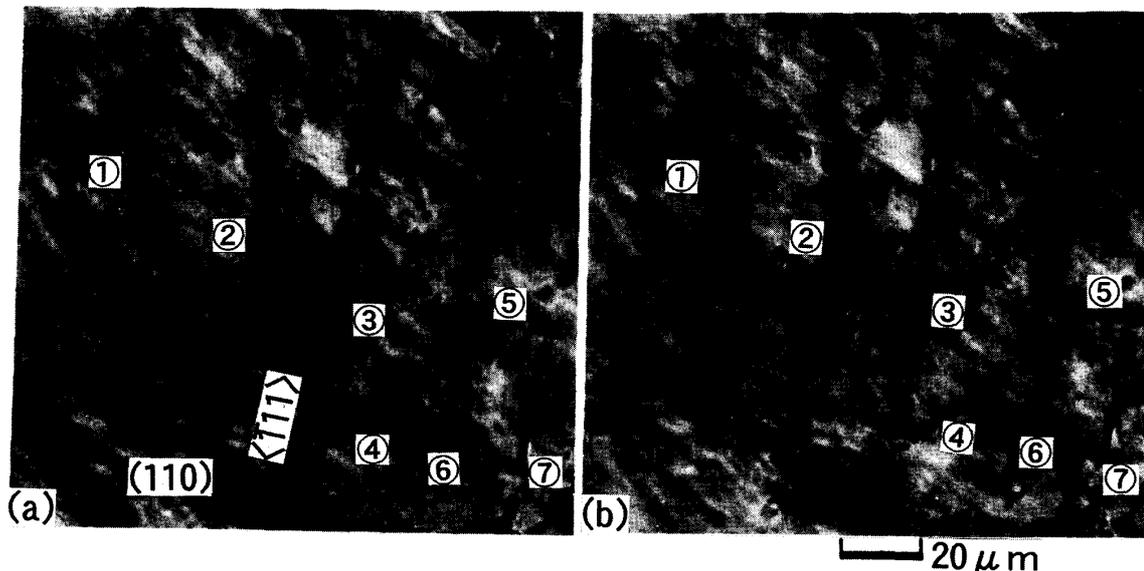


第5図 エッチピットと decorate lines の関係

“↓”の位置にエッチピット (etch pit, 全8箇所を指定した。他にも存在する。)がある。エッチピットから decorate line (黒線状) に繋がっている。これは転位線の終端が試料表面のエッチピット (↓) の位置にあり、これに繋がる透過像で黒い線 (decorate line) は転位線 (dislocation lines) であることが分かる。

(試料番号: #106; 不純物仕込量: 2×10^{-3} mol%)

不純物仕込量 6×10^{-3} mol% (#117) の試料を使い、双晶粒界を含む領域をEPMAで計測を試みた。EPMAの動作条件は25kVの加速電圧、Cu-K α 線を装置の検出感度最大で計測した。EPMAのプローブ電子線が decorate 部分を走査したとき、弱いCu-K α 線強度が検出されるが、同様に走査したClを含む他の元素では検出することが出来なかった(主成分Zn, Seは除く)。それ故、decorate物質はCuとするのが適切である。更に、同じ方法

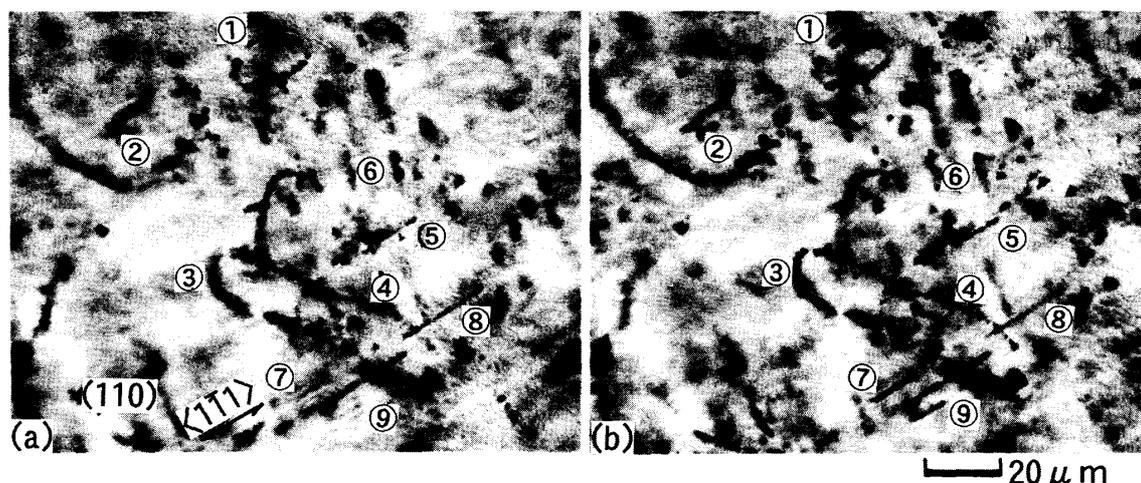


第6図 decorate - 1

透過像で(a)から僅かに結晶裏面へ焦点に移動した場合が(b)である。

①から⑨まで指摘した場所は(a)と(b)で像が異なる代表的な場所である。(110) 劈開面に decorate lines が存在するのでなく、すべり面 (111) に precipitate していることを示している。

(試料番号: #106; 不純物仕込量: 2×10^{-3} mol%)



第7図 decorate - 2

透過像で(a)から僅かに結晶裏面へ焦点を移動した場合を(b)に示す。
 ①から⑨まで指摘した場所は(a)と(b)で像が異なる代表的な場所である。
 特に、①はらせん状の decorate line でらせん転位が decorate されている。
 (試料番号：#106; 不純物仕込量： 2×10^{-3} mol%)

で他の元素についても計測したが、不純物 Cu の仕込量 1×10^{-3} mol% 以下の場合はいずれの元素についても検出できなかった (主成分 Zn, Se は除く)。これは、転位線が観察される位置でも、析出物がプローブ電子線の到達出来る表面層に存在するとは限らないため、光学顕微鏡での転位線観察像と Cu-K α 線の検出位置とは必ずしも一致していない。また、析出物の含有量が微量なため EPMA の検出限界に近いことなどの条件が加わり、Cu 分布の EPMA 像は得られなかった。また、不純物 CuCl $_2$ の Cl は結晶成長中の高温 (1300°C) で分解し Ar ガスで運び出され、ZnSe 単結晶内からは検出できないと推定される。

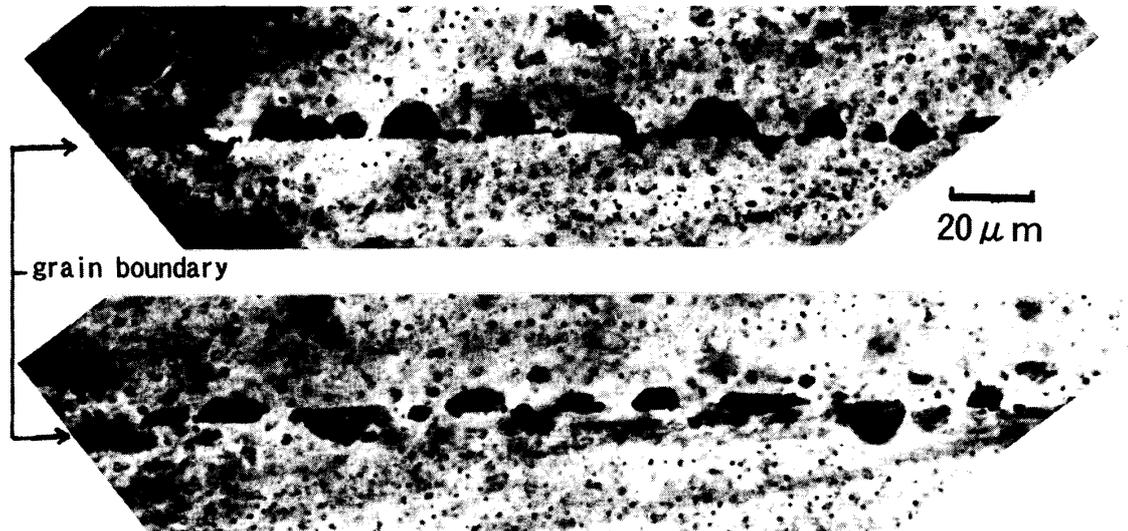
光学顕微鏡の焦点位置を試料単結晶板の表面側から裏面側へと移動させた場合の観察写真を第6, 7図に示した。①から⑨までの記号を付けた場所は写真(a)と(b)とで著しい変化が観察される場所である。特に第7図は、らせん転位を中心とした像で、(a)(b)で焦点位置をわずかに移動させた場合の顕微鏡写真である。

第6, 7図の焦点位置の異なる(a), (b)2枚の写真と比較して、巨視的には decorate 線はつながっているが、シャープな像が得られる位置は(a)と(b)で移動している。焦点移動 (試料の表面から裏面方向への移動) で decorate 像のシャープさの位置が変化することから、劈開面 (110) に平行に precipitate して転位線を decorate しているのではないことが分かる。

そこで、結晶を傾けて透過観察してみた。試料と光学顕微鏡の対物レンズが接近しているため大きな角度まで傾けることは出来ない。単結晶番号 #107 (不純物仕込量： 4×10^{-3} mol%) の双晶粒界を中心に前後に約10度試料結晶を傾け、透過光で観察した場合を第8図に示す。この結果、decorate された Cu は劈開面 (110) に平行でなく、すべり面 (111) に precipitate し、<111> 方向に転位線を decorate していることが分かった。

更に、仕込量 $2 \sim 3 \times 10^{-3}$ mol% の場合、sa-grown 試料では観察できていた Cu decoration は、ウェハーを真空中で400°C, 1 h の熱処理を行うと観察出来なくなった。他方、 $5 \sim 6 \times 10^{-3}$ mol% の多量仕込みの場合は、(111) 面に鱗状 (形状は第1, 2図参照) で pre-

precipitate した Cu は decorate が集合して大きく、厚くなり角がとれた円形状の黒い析出像として観察された。



第8図 試料を約10度前後に傾斜させた場合の透過像
(試料番号：#107; 不純物仕込量： 4×10^{-3} mol%)

4. 検 討

我々は、可視光で透明な ZnSe ($E_g=2.67\text{eV}$) 中に溶解量以上の不純物 Cu を CuCl_2 の形で結晶成長時に仕込むことでドーピングした。結晶成長過程で試料の冷却過程では、過飽和になった Cu が precipitate して転位線を decorate する効果を利用した。このように、光学的に透明な結晶に適用すれば、多種類の単結晶材料を試料に通常の光学顕微鏡で透過光で転位線網を観察することが可能であり、単結晶評価、結晶欠陥などの評価が容易に可能になる。

一般に、ZnSe などの II-VI 族化合物半導体に、Cu 不純物を導入すると高電気抵抗になることが知られている。結晶成長後、ウエハーをオーム計を使って測定すると $10^6 \Omega\text{-cm}$ 以上を示した。それ故、ホール効果など試料に電流を流しての測定は実施出来ないために、実際にドーピングできた不純物量を電氣的測定法で同定することはできなかった。しかし、仕込量に比例した量がドーピングされていると考えて観察試料に用いた。

焦点位置の違う写真(第6, 7図(a), (b)参照)を比較して、巨視的には decorate 線はつながっているが、焦点移動とともにシャープな像が得られる位置が移動している。それ故、劈開面 (110) に平行に decorate されているのではなく、すべり面 (111) に precipitate し、 $\langle 111 \rangle$ 方向に転位線を decorate していることが分かった。

また、本観察法により、decorate された転位線は、不純物 Cu の仕込量が 0.9×10^{-3} mol% 以下では観察出来なかった。他方 4×10^{-3} mol% 以上では、鱗状の析出物として観察された。このことは、析出量がかなり多量でなければならないことが分かった。

更に、仕込量 $2 \sim 3 \times 10^{-3}$ mol% の場合、sa-grown 試料では観察できていた Cu decoration は、ウエハーを真空中で 400°C 、1 h の熱処理を行うと観察出来なくなった。他方、5 ~

6×10^{-3} mol% の多量仕込みの場合は、鱗状（形状は第 1, 2 図参照）であった decorate は、集合して大きく、角がとれた円状の黒い析出像として観察された。Dreeben¹⁾ は熱処理により、再配列して円状になると報告しており、消滅する場合の報告はない。それ故、Dreeben²⁾ の試料は CdS であるが、我々の多量に仕込んだ場合（仕込量： $3 \sim 6 \times 10^{-3}$ mol%）に相当すると推定される。

以上ことは、転位線観察に適した不純物量があることを示唆している。正確な不純物ドーピング量が測定出来ていないが、しかし、以上の結果から実験的には仕込量で処理することは可能である。転位線観察に適切な不純物仕込量は $1 \sim 3 \times 10^{-3}$ mol% の範囲であることが分かった。

Dash¹⁾ は Si に Cu をドーピングして、Precipitate した Cu が転位線を Decorate しているのを赤外線顕微鏡を使って観察し、Frank-Read 源からの転位の増殖を証明した。これは歴史的に有名な報告である。他方、この実験は当時非常に高価な Si に、半導体デバイス製作に当たって非常にやっかいな不純物である Cu をドーピングすることが出来る、という裕福な研究として随分とうらやましかったものである。しかし、化合物半導体でも材料純度、結晶の質ともに向上した現在では、可視光で透明な結晶を準備することで decorate 法は容易に応用可能である。

5. 結 論

可視光で透明な ZnSe ($E_g = 2.67 \text{ eV}$) 中の溶解量以上の Cu が precipitate し、転位線を Decorate していることが分かった。光学的に透明な結晶に適用すれば、多種類の材料について単結晶を試料に通常の光学顕微鏡を使い透過光で観察することが可能であり、単結晶評価、結晶欠陥などの評価が可能になる。

焦点位置の異なる写真（第 7, 8 図(a), (b)）を比較して、巨視的には decorate line は繋がっているが、シャープな像が得られる位置は移動している。それ故、劈開面 (110) に平行に precipitate して転位線が decorate されるのではない。過飽和 Cu はすべり面 (111) に precipitate し、 $\langle 111 \rangle$ 方向に転位線を decorate していることが分かった。

また、本観察法により、decorate された転位線は不純物 Cu の仕込量が 0.9×10^{-3} mol% 以下では観察出来ず、 4×10^{-3} mol% 以上では鱗状の decorate として観察された。以上のことから、不純物仕込量は $1 \sim 3 \times 10^{-3}$ mol% が適切であることが分かった。

更に、仕込量 2×10^{-3} mol% の場合、sa-grown 試料では観察できていた Cu decoration は、ウェハを真空中で 400°C 、1 h の熱処理を行うと観察出来なくなった。他方、 $4 \sim 6 \times 10^{-3}$ mol% の多量仕込みの場合は、鱗状（形状は第 1, 2 図参照）であった decorate が集合して大きくなり、角がとれた円形の黒い析出像として観察された。

引用文献

- 1) W C. Dash: J. Appl.Phys. **27** (1956) 1193.
- 2) A. Dreeben: J. Electrochem. Soc. **113** (1966) 1275.
- 3) W. Piper and J. Polish: J. Appl.Phys. **32** (1961) 1275.
- 4) A. Dreeben: J. Electrochem. Soc. **115** (1968) 279.