

ノート

シリコンメタルの分析

古川 広*, 武藤 五生**

Analysis of Silicon Metal

Hiroshi FURUKAWA*, Itsuo MUTO**

*Osaka Customs Laboratory,

4-10-3, Chikko, Minato-ku, Osaka-Shi, 552 Japan

**Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

Methods to distinguish silicon metal of a single crystal used for IC, LSI, etc., from polycrystalline silicon metals were examined. When an impact was given, silicon metals of a single crystal tended to break along the crystal arrangement, whereas polycrystalline silicon metals tended to break along various directions ; however, some products were not distinguishable in such a way.

The two types of silicon metals, proved to be easily distinguishable by a X-ray diffraction test about the surfaces created by the breakages and the observation of the surfaces with a scanning electron microscope and of their electron channeling patterns, etc..

—Received June 1, 1987—

1 緒 言

単結晶及び多結晶のシリコンメタルは、共に関税率表第 28. 04 号に分類されることになっているが、両者は統計品目表を異にし税率格差も大きい。そのため、単結晶か多結晶かを鑑別する必要がある。

一般に単結晶シリコンメタルは、結晶の面に沿って規則的に割れるのに対し多結晶シリコンメタルは、割れる方向が不規則であることから、破砕面を観察する

ことにより鑑別できることもある。しかし、高品位のシリコンメタルでは、破砕面から単結晶か多結晶かを鑑別できない場合が多い。

筆者らは、両者を鑑別する方法として X 線回折分析、走査電子顕微鏡による観察、エレクトロン・チャネルリング・パターン像の観察を中心に検討した。

*大阪税関輸入部分析室 〒552 大阪市港区築港 4-10-3

**大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

2 実 験

2.1 試 料

単結晶シリコンメタル (標準試料)

多結晶シリコンメタル (標準試料)

輸入シリコンメタル (代表的な試料 5 点)

2.2 装 置

X 線回折装置: (株)リガク, RAD-AB

走査電子顕微鏡: 日本電子(株), JSM-840

原子吸光分析装置: 島津製作所, AA-650

3 結果と考察

3.1 定量分析

JIS G 1322 「金属けい素分析方法: 原子吸光度法」により定量分析した結果を Table 1 に示す。不純物の含有量から, 両者を鑑別することは困難である。

3.2 X 線回折分析

3.2.1 測定条件

管球: 銅, ニッケルフィルター使用

電圧: 35 KV, 電流: 20 mA

スリット: DS 1° , RS 0.15mm , SS 1°

3.2.2 $2\theta=4\sim90$ 度の X 線回折図

互に垂直な三面を研磨し, 先ず一つの面の方向について, ステップサンプリング 0.5° , プリセットタイム 0.2 秒で測定する。次いでその方向に対し 90 度異なる方向について測定する。同様に他の二面 (合計三面について垂直な二方向をそれぞれ測定) についても測定する。

1 回の測定で得られる回折線の数及び回折図を Table 2 及び Fig. に示す。回折線の数から次の 3 つのカテゴリーに分類した。

- (1) 粉末試料と同じ 6 本の回折線よりなるもの。
- (2) 回折線が 0~3 本のもの。
- (3) 回折線が 0~1 本のもの。

Table 1 Samples and analytical results

Samples	Monocrystal	1	2	3	4	5	Polycrystal	
Description	Blocks obtained from a monocrystal for silicon chips	Monocrystal scraps	Monocrystal scraps	Monocrystal scraps	Small blocks, not refined, having micro holes	Big, blocks, not refined, having small holes	Cylindrical blocks	
Purity (%)	Fe	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.02	0.27	0.20	< 0.01
	Al	—	—	—	0.02	0.29	< 0.01	—
	Ca	—	—	—	—	< 0.01	0.06	—

Table 2 Results of X-ray diffraction experiments¹⁾

Experiments		Samples	Mono-crystal	1	2	3	4	5	Poly-crystal	Powder
Number of diffraction peaks (2 $\theta = 40 \sim 90^\circ$)			0 ~ 1	1	0 ~ 1	0 ~ 3	0 ~ 3	0 ~ 3	6	6
Change in diffraction angles	(111) diffraction angle	K α_1 2)	28.18	— 3)	28.30	28.33	24.47	28.33	28.47	28.34
		K α_2 2)	28.26	— 3)	28.35	28.39	28.56	28.40	28.54	
	(220) diffraction angle	K α_1 2)	— 3)	47.12	— 3)	47.20	47.39	47.39	47.52	47.23
		K α_2 2)	— 3)	47.23	— 3)	47.38	47.52	47.52	47.63	

Note: 1) Condition: Cu K α , Ni-filter, 35 KV, 15 mA

2) K α_1 and K α_2 indicate for diffraction of Cu K α_1 and Cu K α_2

3) —: Indicates for non-observable diffraction

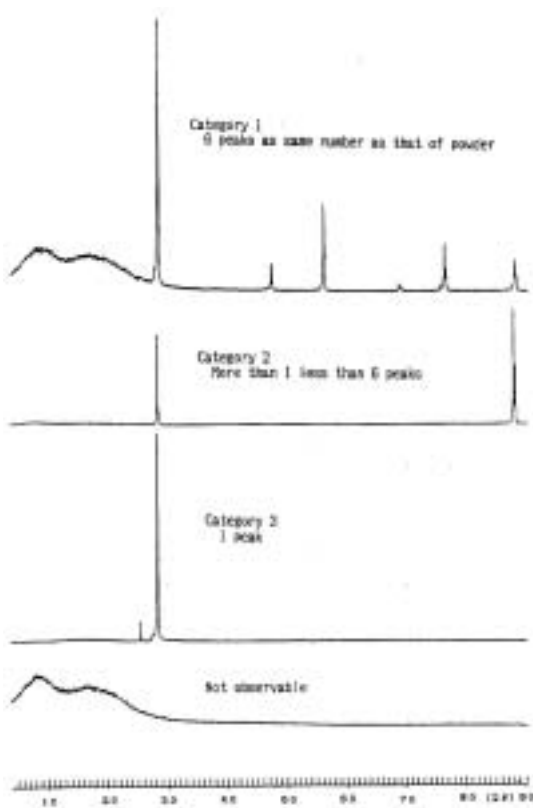


Fig. X-ray diffraction patterns silicon metals
($2\theta = 4 \sim 90^\circ$)

シリコンメタルはダイヤモンド型の結晶構造をしているが、複数個の回折線が現われる場合には、複数個の結晶より成っているものと考えられる。従って、試料3～5は、多結晶シリコンメタルと認められる。

しかし、ディフラクトメーターを用いた場合、回折図はX線の当たる一部分を回折しているにすぎないので、複数個の回折線が現われない場合でも単結晶であるとは断定できない。従って、同一面について測定場所、測定角度等を変化させ、かつ、多数の試料について測定して総合的に判断する必要がある。

3.2.3 (111) 面及び (220) 面における 2θ の変化

結晶軸を自動的に決定する機構を有しないディフラクトメーターを用いた場合、最強回折線となる結晶の位置を決定するのに時間を要するという難点があるが、

各回折線における 2θ の変化を測定すると、単結晶か否かの鑑別するのに良い情報が得られる。試料2については、標準単結晶シリコンメタルと試料との 2θ の位置が異なっていることから、複数個の結晶から成るものと認めた。

測定結果を Table2 に示す。回折線が0～1本の試料は、粉末試料に比較して 2θ が小さい方向に移動し、その他の試料は、2が大きい方向に移動している。なお、粉末試料はいずれもほぼ同一の値を示した。

3.3 走査電子顕微鏡 (SEM) による観察

3.3.1 走査電子顕微鏡による観察

加速電圧 5 KV, 100 倍で未処理試料及びジルトルエッチ液でエッチング処理したものについて観察した。

3.3.1.1 未処理試料の観察

観察結果を Photo. 1～3 に示す。

単結晶シリコンメタルでは、一定方向に沿った結晶が観察されるのに対し、多結晶シリコンメタルでは、多数の結晶から成っているのが観察される。しかし、比較的大きな結晶から成る多結晶シリコンメタルでは、単結晶シリコンメタルと同じように観察される場所と結晶と結晶の交りが観察される場所とがある。このような結晶は、肉眼、ルーペ、光学顕微鏡等でも十分観察できる場合がある。

標準多結晶シリコンメタルのように、微小な結晶の集りである場合には多結晶であることが明瞭であるが、試料5のように大きな結晶があり、外観から多結晶シリコンメタルであることが明らかな場合でも、観察する場所によって、単結晶シリコンメタルと同様な結果となることもある。従って、同一試料について測定場所を変化させ、かつ、多数の試料について測定して総合的に判断する必要がある。

3.3.1.2 ジルトルエッチ液でエッチングした試料の観察

ジルトルエッチ液（ふっ化水素酸と三酸化クロム 50g を 100ml の水に溶解したものの等量混合液）により、10 分間エッチング処理したものについて観察した。観察結果を Photo. 4～5 に示す。

ジルトルエッチ液は、単結晶シリコンメタル中の格子欠陥を捜すために用いられているものであるが、こ



Photo. 1 Monocrystal SEM ($\times 100$)

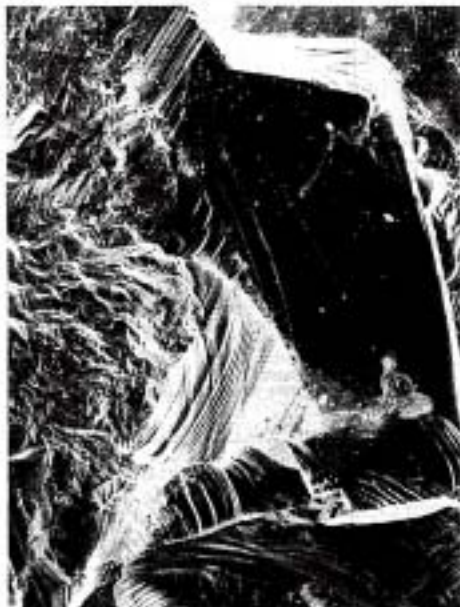


Photo. 2 Crystal border SEM ($\times 100$)



Photo. 3 Polycrystal SEM ($\times 100$)



Photo. 4 Monocrystal by etching SEM ($\times 100$)



Photo. 5 Polycrystal by etching SEM ($\times 100$)

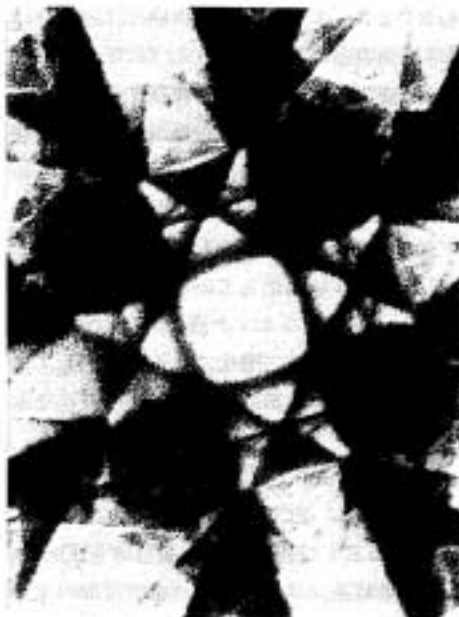


Photo. 6 Polycrystal ECP ($\times 100$)



Photo. 7 Monocrystal ECP ($\times 100$)



Photo. 8 Crystal border ECP ($\times 100$)

れで処理することにより、通常肉眼ではわかりにくい結晶境界面が容易に観察できるようになる。このジルトルエッチ液で前処理してから観察する方法は、試料2のようにX線回折分析で回折線が同時に複数観察されず、1つの結晶が豆粒以上の大きさを持っているものに対しては特に有効である。また、純度の悪いシリコンメタル（97～98%程度のもの）では、表面の凸凹が大きくなり、多結晶化しているのが明瞭に観察される。しかし、ジルトルエッチ液で15分以上エッチングすると、溶解した二三酸化クロムが析出し、結晶境界面に沈積するために結晶境界面が不明瞭になる。

3.3.2 エレクトロン・チャンネルリング・パターン (ECP) 像の観察

加速電圧 25 KV で観察した。観察像を Photo. 6～8 に示す。単結晶シリコンメタルは平行線の交差する像が観察されるのに対し、多結晶シリコンメタルは長円の像が観察される。比較的大きな結晶からなる多結晶シリコンメタルは、平行線の交差する像と長円の像が重なりあった状態の像が観察されることがある。

3.4 光学顕微鏡及び肉眼による観察

表面状態を観察する方法として、反射光学顕微鏡を用いて観察することもできる。その際、ブルーフィルターを用いて反射光を弱めると、より明瞭に観察することができる。

また、ジルトルエッチ液でエッチング処理した比較的大きな結晶から成るシリコンメタルは、肉眼やルー

ペでも十分観察できる場合が多い

Table3 に走査電子顕微鏡、エレクトロン・チャンネルリング・パターン像及び肉眼による観察結果を示す。

4 要 約

IC, LSI 等に用いられる単結晶シリコンメタルと多結晶シリコンメタルを鑑別する方法について検討した。単結晶シリコンメタルは結晶面に沿って規則的に割れるのに対し、多結晶シリコンメタルは多方向に複雑に割れるものが多い。しかし、外観だけで鑑別が難しいものも多数みられる。

破砕面をX線回折、走査電子顕微鏡による観察、エレクトロン・チャンネルリング・パターン等によって総合的に検討することによって、単結晶シリコンメタルと多結晶シリコンメタルを容易に鑑別することができた。

Table 3 Scanning electron microscope, electron channeling pattern and naked-eyes observation

Samples Observation	Monocrystal	1	2	3	4	5	Polycrystal
Scanning electron microscope (SEM)	No crystal border	No crystal border	Few crystal border	Few crystal border	A lot of crystal border	A lot of crystal border	A lot of micro crystal
Electron channeling pattern (ECP)	Monocrystal pattern	Monocrystal pattern	Monocrystal pattern, with few places showed polycrystal pattern	Monocrystal pattern, with few places showed polycrystal pattern	Monocrystal and polycrystal pattern	Monocrystal and polycrystal pattern	Polycrystal pattern
Naked-eyes	Monocrystal	Monocrystal	Consists of few crystallin component	Consists of several crystallin component	A lot of micro crystal	A lot of micro crystals	No observable crystal

文 献

- 1) B. D. Cullity 著 松村源太郎訳：X 線回折要論（1961）（アグネ）
- 2) 伝田精一：IC のひみつ（1984）（共立出版）