

Si結晶のPL測定における測定技術向上に向けた取り組み

林, 大吾
九州大学応用力学研究所

<https://doi.org/10.15017/4794803>

出版情報：九州大学応用力学研究所技術室 技術室報告. 4, pp.7-11, 2022-07. Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

バージョン：

権利関係：

Si 結晶の PL 測定における測定技術向上に向けた取り組み

林 大吾

要 旨

太陽電池やパワーデバイスの高性能化に向けて、Si 結晶基板の高品質化が求められている中、結晶内の残留炭素はデバイスの品質低下を引き起こす有害な不純物としてその低減が課題となっている。その実現に向けた取り組みの一環として、フォトルミネッセンス法を用いた結晶内炭素濃度定量法の標準化に向けた研究が進められている。本稿では、実際に測定を行う上で筆者が直面した種々の問題とその解決手法について記載する。

キーワード

シリコン 結晶 フォトルミネッセンス 分光測定

1. はじめに

近年、クリーンエネルギー需要の増大や省エネルギー化が叫ばれる中、太陽電池やパワーデバイスの高性能化に向けて、材料となる Si 結晶基板の高品質化が求められている。Si 結晶中の炭素は、 1×10^{16} atoms/cm³ 以下の低濃度であっても酸素の析出核として働き^[1]、ライフタイムを低下させる原因となり得る。現在の先端パワーデバイス開発においては、高ライフタイム化のため、 1×10^{15} atoms/cm³ 以下に炭素濃度を低減させることが求められている^[2]。それを実現する上で、低濃度炭素の定量技術が必要とされている。

Si 結晶中の炭素定量技術としては、赤外吸収分光法 (FT-IR 法) や 2 次イオン質量分析法 (SIMS 法) 等が存在する。これらの手法での検出限界は、最も一般的な FT-IR 法で 1×10^{15} atoms/cm³ 台、SIMS 法でも $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³ 程度であるため^[3]、先述のような低濃度炭素を正確に定量し、その影響を議論するには感度不足である。

フォトルミネッセンス法 (PL 法) は半導体の不純物定量に用いられる測定手法の一つである。特にボロンやリン、アルミニウム、ヒ素については、JIS (日本産業規格) でその定量法が規定されており、その検出下限は 1×10^{10} atoms/cm³ 台と非常に高感度である^[4]。現在、この PL 法を Si 結晶中の炭素定量に利用するための研究が進められており、応用力学研究所新エネルギーシステム工

学分野においても、2022 年 3 月に設置された PL 測定装置を用いて測定実験が行われている。

現時点では、筆者を含めた測定担当者が不慣れなこともあり、安定した測定を行うための試行錯誤を繰り返している状況である。本稿では、PL 測定において発生した種々の問題とその解決に向けた取り組みについて記載する。

2. 原理

2-1. PL 法による半導体の評価

フォトルミネッセンス (PL) とは、光によって励起された電子が基底状態に戻る際に、エネルギーを光として放出する現象である。光を吸収した半導体結晶には非平衡の電子・正孔が生じ、これらがいくつかの遷移過程を経て熱平衡状態に戻る際に PL 光が生じる^[5]。こうして生じた PL 光には不純物や欠陥等、結晶内の様々な性質が反映されているため、そのスペクトルを分析することで半導体結晶の評価を行うことができる。

2-2. PL を用いた炭素濃度測定

Si 半導体デバイスの製作においては、電子線照射による欠陥導入を利用したライフタイム制御が行われる。Si 結晶に電子線等の高エネルギー粒子を照射すると、結晶中の格子置換型炭素 (Cs) がはじき出され、電氣的に活性な格子間炭素 (Ci) が生成される。結晶内の格子間炭素は安定ではな

いため、Cs や格子間酸素 (Oi) と図 1 (a), (b) のような原子構造の複合体を形成する。その結果、禁制帯幅中に図 1 (c) に示すような電子準位が形成される。このような電子準位を経由する発光遷移はそれぞれ C-line (Ci-Oi 由来)、G-line (Ci-Cs 由来) と呼ばれており^[6]、これらの欠陥は構成要素に炭素原子を含むため、PL の発光強度は結晶中の炭素濃度に依存する^[2, 5]。得られた PL スペクトルに現れる C-line、G-line の発光強度から炭素濃度を推定するのが、PL 法による炭素濃度測定の手法である。

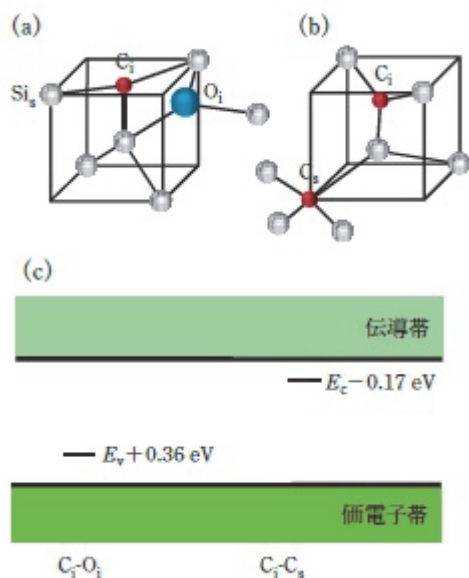


図 1 (a) Ci-Oi 欠陥および (b) Ci-Cs 欠陥の模式図、(c) これらによって形成される電子準位^[2]

3. PL 測定装置

PL 測定に用いる装置の外観を図 2 に示す。励起光源として、波長 532nm、定格出力 300mW の LD 固体励起レーザーを使用している。励起光は光路上に設置された ND フィルター、HA フィルターを通して強度やビーム径を調整され、試料表面で 200mW 程度の出力になる。

77K 炭素濃度測定における試料の冷却には、液体窒素浸漬型クライオスタットを使用する(図 3)。このクライオスタットは二重のデュワー(真空ガラス)と試料ホルダーで構成されている。測定の際は、試料室内(内側デュワー内部)および外側デュワーと内側デュワーの間隙に液体窒素を注入して冷却を行う。試料室内では、サンプルが液体窒素に浸かった状態になるため、安定した温度

で測定を行うことができる。また、デュワー間隙の液体窒素は、内側デュワーのガラスを冷却して、結露や霜、沸騰による泡の発生を抑制する目的で注入される。

照射されたレーザー光によって試料から発生した PL 光は、分光器を通してディテクターで検出される。得られた信号を PC で解析することで、PL 光のスペクトルを得ることができる。

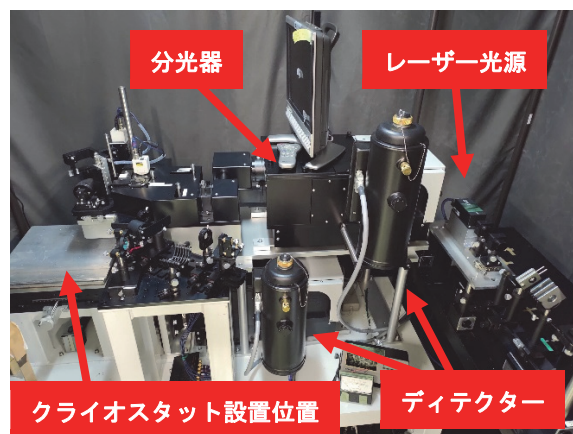


図 2 PL 装置外観

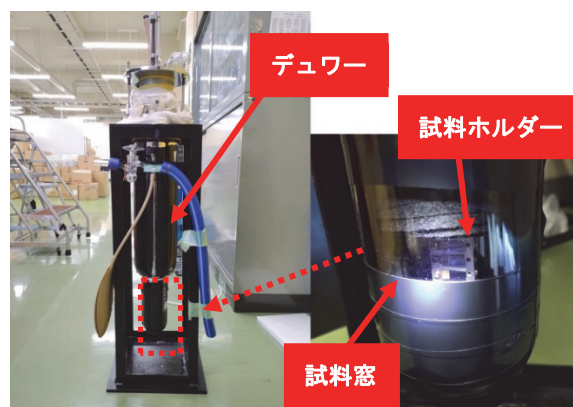


図 3 液体窒素浸漬型クライオスタット外観

4. 測定値の安定化に向けた取り組み

当該機器設置後、標準サンプルを用いて 77K での炭素濃度測定を数回行ってみたところ、スペクトル自体は取得できるものの、試行ごとに発光強度のブレがあり、安定した測定結果を得ることができなかった。

4-1. 試料室内の異物

測定に際して、サンプルをセットしたクライオスタット試料室内に液体窒素を注入したところ、図 4 に示す白い埃のような浮遊物が確認された。

測定中もこの浮遊物はサンプルにまとわりついており、これらによる光の散乱が起こっていたものと推測される。PL の発光強度は励起光の強度に依存するため、ブレのない測定を行うためには励起光強度を安定させる必要がある。したがって、測定結果安定化のためには、これらのごみを除去して励起光の散乱を低減させる必要がある。

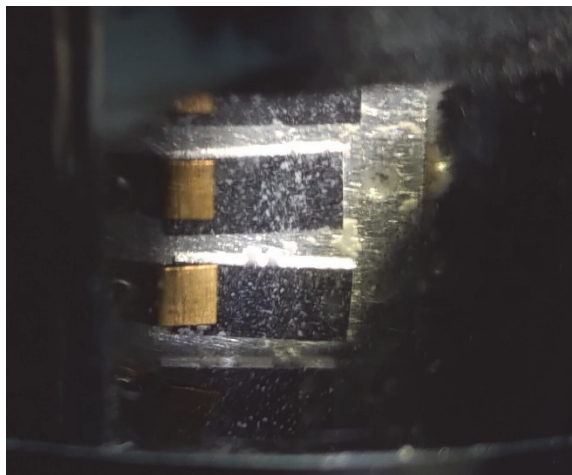


図 4 測定中のサンプルと浮遊物

この浮遊物が発生した原因としては、2つの原因が考えられる。

4-1-1. 試料室壁面の汚れ・埃

後日、クライオスタットを開封してサンプルの表面を観察したところ、微小なパーティクルが多数付着していた(図5)。このパーティクルは、クライオスタットのガラス表面に付着していた埃であると考えられるため、対策としてサンプルのセット前に試料室の拭き上げを徹底的に行うことが必要であると思われる。

4-1-2. 結露による氷の発生

液体窒素注入時、試料室内は空気で満たされていたため、液体窒素によって冷却された空気が結露し、氷が発生していた可能性がある。対策としては、液体窒素による外側デュワーの冷却を十分に行うこと、液体窒素注入前に試料室内を窒素置換することなどが考えられる。

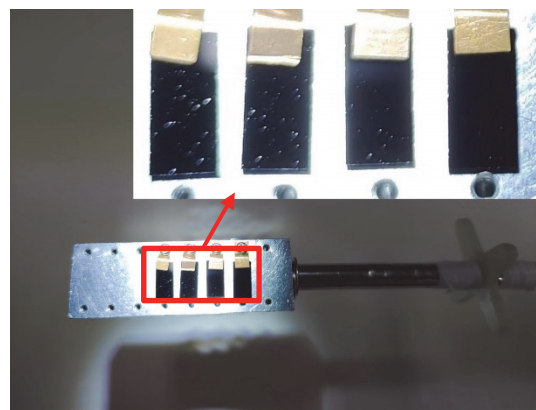


図 5 サンプル表面のパーティクル

4-2. 試料ホルダーの角度

初回の測定実験において、サンプルの角度(=励起光の入射角度)に関する理解が不十分であり、検出器側カメラの表示をもとに、信号が最大になる角度にサンプルをセットして測定を行っていた。結果としては、この角度の合わせ方が結果のブレを生じさせる一因であった。

図6に励起光の光路を表す模式図を示す。光源から照射されたレーザー光は、ミラーでの反射を経て試料ホルダー上のサンプルまで到達する。PL光は励起光の照射点から発光して分光器に入るため、サンプルの角度はPL光の強度にほとんど影響しない。しかし、サンプル表面で反射された励起光は、サンプルの角度や表面状態に合わせて様々な方向に飛んでいく。

PL測定では分光器に入った分光器に入った光のスペクトルを測定するため、図中①のような方向に励起光が反射すると、反射光がノイズの原因となり得る。したがって、測定の際は反射光の影響を最小限とするため、図中②のように分光器側を避ける方向(=入射方向にほど近い方向)に反射光が行くように、試料ホルダーの角度を合わせる必要がある。また、サンプルごとのノイズの影響を一定にするため、反射光の方向はサンプル自体の位置・角度によらず一定であることが望ましい。

次回以降の測定では、サンプル角度合わせの度に反射光のスポット位置を確認し、アイリスの淵の一点にスポットが現れるよう、試料ホルダーの角度をセットするようにした(図7)。

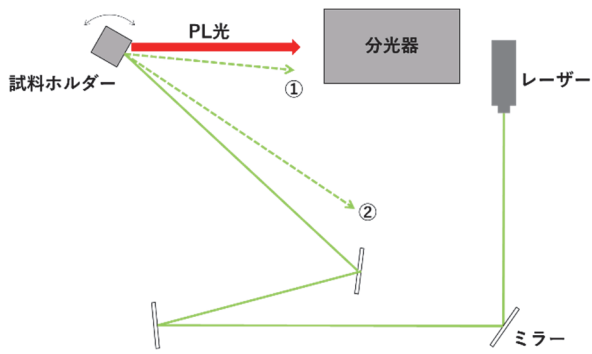


図 6 励起光の光路と反射角度 模式図



図 7 サンプル側アイリスと反射光のスポット

4-3. 励起光強度測定用治具の製作

測定に際して、図 8 に示すパワーメーターを使用して、レーザー光のサンプル付近での強度を測定していた。しかし、当該のパワーメーターを保持する治具がなく、手持ちで測定を行っており、プローブの向き次第で数値が変動するため、角度を変えて最大となる値を読み取っていた。

前述の通り、安定した測定を行うためには励起光強度を安定させる必要がある。さらに言えば、励起光強度が安定していることを確認するためには、再現性のある方法で励起光強度を測定できなければならない。そこで、レーザーの光路上にパワーメーターを固定するための治具を製作し、PL 装置に取り付けた。

実測したパワーメーターの寸法をもとに、3D-CAD で設計を行い、3D プリンタで造形した。PL 装置には光路上にレールが備え付けられており、ミラーやフィルター、治具等が据え付けられるようになっている。その内、末端部付近のアイリス

間に製作した治具を取り付け、パワーメーターを一定の位置・角度で固定できるようにした(図 9)。



図 8 パワーメーター



図 9 製作したパワーメーター用治具

5. 今後の課題

本稿を執筆している 2022 年 6 月現在では、4 章を通して述べたような試行錯誤を繰り返している状況であり、まだ安定した測定結果を得るには至っていない。しかし、現時点でも C-line、G-line を含むスペクトルは精細なものが取得できており、計算上は 1×10^{14} atoms/cm³ 台の炭素定量が可能である。

今後の実験を通して安定した測定手順を確立できれば、当該装置は低濃度炭素の測定において大きな力を発揮するものと思われる。引き続き、技術的情報の蓄積に尽力したい。

参考文献

[1] S. Kishino, Y. Matsushita, M. Kanamori,

and T. Iizuka: Jpn. J. Appl. Phys. 21, 1, 1982

- [2] 田島道夫・小椋厚志：応用物理 87, 655, 2018
- [3] 中川聡子：応用物理 84, 976, 2015
- [4] JIS H 0615「フォトルミネッセンスによるシリコン結晶中の不純物濃度測定法」
- [5] 田島道夫：「フォトルミネッセンス法の基礎と応用」，応用物理学会結晶工学分科会第 20 回講習会テキスト, 1993
- [6] G. Davies: Phys. Rep. 176, 83, 1989

謝辞

本業務に携わる機会を与えて頂きました、九州大学応用力学研究所新エネルギーシステム工学分野の西澤伸一教授、宮村佳児特任准教授に深く感謝の意を表します。

また、本件についてご指導いただいております田島道夫先生（N-PERCJ 非常勤研究員、JAXA 宇宙科学研究所 名誉教授）に厚く御礼申し上げます。