

77K Si 結晶PL 測定の精度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/10.15017/6794442>

出版情報：九州大学応用力学研究所技術室 技術室報告. 5, pp.7-12, 2023-07. Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

バージョン：

権利関係：

77K Si 結晶 PL 測定の精度向上に向けた取り組み

林 大吾

要 旨

当研究所新エネルギーシステム工学分野では、パワーデバイス用半導体の品質向上を目的とした研究の一環として、フォトルミネッセンス法 (PL 法) による低濃度不純物定量法の標準化に向けた測定実験が行われている。当該の測定を行うには種々のテクニックが必要であり、2021 年 3 月に装置が設置されて以降、安定した測定を行うための試行錯誤が繰り返されてきた。本稿では、その試行錯誤の内容について記載する。

キーワード

シリコン 半導体 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 結晶の高品質化が求められている。各種ドーパントを始めとした Si 結晶中の不純物は、その濃度や分布によって素子の特性を決定づける要因となるため、高品質な Si 結晶の生産においては、目的とする素子特性に合わせて、各種不純物の定量的かつ安定した制御が求められる。そして、それらの生産手法を議論する上では、不純物の濃度を正確に定量する分析技術が必要不可欠となる。

Si 結晶中の不純物定量技術としては、赤外吸収分光法 (FT-IR 法) や 2 次イオン質量分析法 (SIMS 法) 等、様々な分析手法が存在するが、特に低濃度域における分析手法として有効とされているのがフォトルミネッセンス法 (PL 法) である。PL 法の優位点はその検出感度にあり、例えばボロンやリンについて JIS 標準方法に従って測定を行った場合、その検出下限は 1×10^{11} atoms/cm³ と、低濃度域の不純物を感度よく定量することが可能である (FT-IR や SIMS での検出下限は $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³) [1-2]。現在、PL 法による濃度測定方法が標準化されているのは、ボロン、アルミニウム、リン、ヒ素の 4 元素のみであるが、これをアンチモンや炭素などの定量においても

適用し、その標準方法を確立するべく、現在研究が進められている。

当研究所新エネルギーシステム工学分野では、先述した PL 法による不純物濃度定量手法の確立に向けた研究を行っている。また、当該分野の実験室には 2022 年 3 月に PL 測定を行うための測定装置 (以下、PL 装置とする) が設置され、様々な条件での測定実験が行えるようになっている。しかし、装置設置当初の時点では、測定に際して種々のトラブルが頻発し、満足のいくデータを得ることが困難であった。昨年度に自身が執筆した技術報告書^[3]では、それらのトラブルを解消し安定した測定を行うために行ったいくつかの工夫について記載したが、それ以降もトラブルの発生と解決に向けた試行錯誤を繰り返し、本稿執筆時点では、測定手順をある程度確立し信頼性の高いデータを得ることができるようになっている。

本稿では、それら試行錯誤の過程で発生したトラブルとその解決方法について紹介する。

2. 原理

2-1. PL 法による半導体不純物の定量

光を吸収した半導体 (Si 結晶) には過剰量の電子正孔対が生じる。これらの電子正孔対は様々な遷移過程を経て再結合するが、その際の再結合エネルギーが光として放出されるのがフォトルミネッセンス光 (PL 光) である。Si 結晶内に欠陥

や不純物がある場合、それらに由来する再結合中心を経た遷移過程が生じる。そのようにして生じた PL 光は、その遷移過程、すなわち欠陥や不純物によるエネルギー準位に応じて固有の波長をもった光として検出される。このように不純物に特有の PL 光をスペクトルから割り出し、その発光強度を解析することで、不純物の濃度定量を行うことができる^[4]。

2-2. 77K 炭素濃度定量

一般的に PL 測定は、試料温度を 4.2K（液体ヘリウム温度）に固定して行われる。試料温度が低温であるほど、PL の信号強度が増大し、シャープなスペクトルが得られるためである。しかし、冷却に用いられる液体ヘリウムはもともと貴重かつ高価であり、昨今の情勢においては供給量の減少から入手自体が困難な状況にさえある。そこで、現在研究が進められている Si 結晶内炭素の PL 定量測定において、冷却に液体ヘリウムではなく液体窒素を用いた液体窒素温度（77K）での炭素濃度定量が可能であるかの検証が行われている。

Si 結晶内の炭素は、格子置換位置に存在する状態（ C_s ）と加工プロセス中の高エネルギー粒子照射（電子線、イオン注入など）によりはじき出されて格子間に存在する状態（ C_i ）の 2 種類に分類される。77K における PL スペクトルでは、これらの炭素同士による複合欠陥（ C_s-C_i 欠陥）と格子間の炭素と酸素による複合欠陥（ C_i-O_i 欠陥）の 2 種類の欠陥による特徴的なピークが検出される。前者は G-line、後者は C-line と呼称され、これらと Si 固有の発光（バンド端発光）から強度比を算出し、検量線に当てはめることで、結晶内炭素の濃度を推定することが可能になる^[5]。

3. 77K 測定の精度向上に向けた取り組み

77K での PL 測定は、図 1 に示す浸漬型クライオスタットで試料を冷却して測定を行う。このクライオスタットは 2 重のガラスデュワーで構成されており、2 層の真空断熱によって試料室内の温度を保つ構造になっている。この構造は本来液体ヘリウムを使用した 4.2K での測定を想定したものであり、試料室側に液体ヘリウム、デュワーの間隙層に液体窒素を注入して冷却を行うことで、液体ヘリウムの蒸発を抑制する目的がある。77K 測定においては、試料室内とデュワー間ともに液

体窒素を注入して使用している。

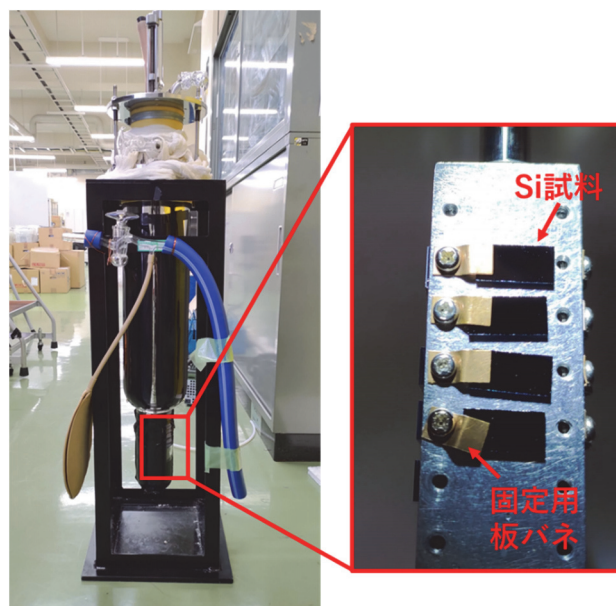


図 1 クライオスタットと試料ホルダ

77K 測定に限った話ではないが、PL 測定の精度を確保する上で重要になる要素が、PL 光の励起光強度依存性である。照射される励起光の強度は、結晶内で発生する電子正孔対の量を決定し、PL 光の信号強度やスペクトルの形状に影響を与えるため、PL 測定における励起光強度は安定していることが望ましい。しかし、電子線照射試料の炭素濃度定量を 77K で行う場合、この励起光強度依存性はより重要な要因となる。

PL スペクトルにおける各ピーク波長での発光強度： I と励起光強度： I_{ex} には次のような関係式が成り立つ。

$$I \propto I_{ex}^n \quad (1)$$

(1) 式におけるべき指数 n の値は、その PL 光がどのような発光過程を経て発生したかによって決定される。また、(1) 式からこの n の値は、PL 光の強度が励起光強度の変化にどの程度敏感であるかを示す値、すなわち励起光強度依存性の大きさとして捉えることができる。

先行研究にて、電子線照射試料の 77K における n の値は、おおよそバンド端発光で $n \geq 2$ 、G-line および C-line で $n \approx 1$ となることが実験的に示されている^[6-7]。前述の通り、77K 炭素濃度定量で

は、バンド端発光と G-line および C-line の強度比から濃度を算出する。励起光強度が不安定な状態で測定を行った場合、バンド端発光の信号強度は G-line および C-line のそれと比較して大きく変動し、それに伴って強度比の誤差も大きくなる。

以上のことから、77K 測定の測定精度は励起光強度の安定性に大きく依存するものであると言える。従って、77K 測定の精度向上においては、励起光強度を決定する装置の光学系（光路上の障害物、機器の設置角度、出力等）をいかに安定させるかという要素が大きなウェイトを占めることになる。

3-1. 試料室内のごみの低減

昨年度の技術報告書でも記載したが、試料室内への液体窒素注入後に、白い塵のようなパーティクルが発生することを確認している。このパーティクルはレーザーの照射を遮断し励起光強度を低下させる要因であるため、低減に向けて試料室壁面の洗浄や試料室内の窒素置換（結露防止）といった対策を講じてきた。それから更にいくつかの対策を重ねることで、パーティクルの発生をほぼ抑制することができるようになった。

まず、試料の洗浄方法をアルコールでの拭き取りから超音波洗浄に変更した。試料をアルコールに漬けたまま超音波洗浄にかけ、手早く乾燥・取り付けを行うことで、試料表面のごみを可能な限り除去するようにした。また、注入する液体窒素にごみが混入している可能性を検討した。液体窒素保存用のデュワー瓶を新品に変更し、注入の際には不織布で濾過することで、ごみの混入を防止するようにした。



図2 液体窒素注入時の試料の様子
(左) 装置稼働直後 (右) 対策実施後

図2に、液体窒素注入後の試料室の様子を示す。左は装置稼働直後の測定時に撮影した写真であり、白いパーティクルが試料を覆っていることが見て取れる。対して右は、各種対策実施後の測定にて撮影した写真である。パーティクルはほぼなくなっており、試料表面が目視でもはっきり確認できるようになっている。

3-2. 反射光の低減

試料表面から放射された PL 光はミラー・レンズを経由して集光され、分光器・ディテクターに取り込まれて各波長の信号として出力される。そのため、集光系のピントが発光源である試料表面からずれていると、レーザー照射点の位置ずれによる出力のぶれや分光器に取り込まれる PL 光の減少による信号強度の低下が引き起こされる。PL 装置には分光器側から試料表面を観察するためのカメラが設置されており、レーザー光の照射位置合わせとピント合わせが行えるようになっている(図3)。この位置合わせ作業はカメラの画像をもとに測定作業者が目視で行うのだが、種々の要因によって照射位置・ピントの目視確認が困難になるケースがある。

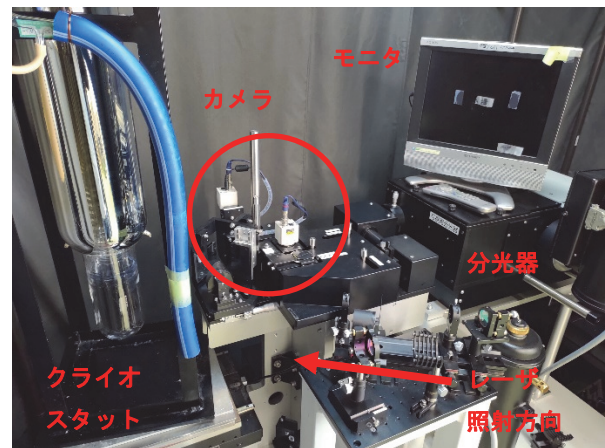


図3 PL 装置カメラ・分光器

最大の要因として挙げられるのが、レーザー光の反射である。光路上のミラーやフィルタ、クライオスタット表面で反射したレーザー光がカメラに取り込まれると、本来のレーザー照射点とは異なる位置に光点が映るため、位置確認が目視では難しくなる。特に、クライオスタットを構成する4重のガラスによる反射光は、非常に強くぎらつく光

点となって観察され、しばしばピント合わせの妨げとなった。図 4 に、カメラによる試料表面の観察画像を示す。本来見えて欲しいレーザー照射位置の光点の左側に、反射光による多数の大きな光点が観察されている。さらに、位置・ピント合わせのためレーザー照射点にズームしたカメラの画像が図 5 である。本来なら中心付近に楕円形のレーザー照射点が見えるはずであるが、反射光のハレーションによって極めてぼんやりとしか観察できない状態になっている。

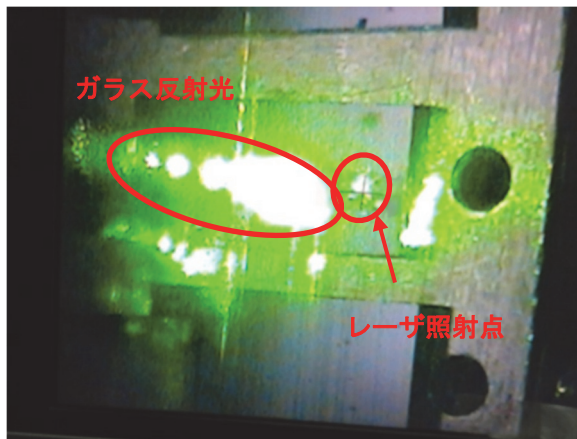


図 4 試料表面の光点の様子



図 5 レーザ照射点付近のズーム画像

反射光低減のために様々な対策を検討したが、最も効果的であったのはレーザー照射位置の調整ならびに試料取り付け方法の変更であった。当初我々は試料取り付けに際して、試料を固定する板バネを試料ホルダの左側に取り付けしており、必然レーザーの照射位置は試料の右側に限定されていた。これを逆にして、板バネを右側に、レーザー照

射位置を左側に変更した。

図 6 に、試料にレーザーを照射した状態の模式図を示す。同図中 (1) のように試料の右側にレーザーを照射すると、入射方向とクライオスタット・カメラの位置関係から、ガラス表面での反射光がカメラ方向に向き、結果としてレーザー照射点よりも大きな光点となって観察される。対して、(2) のように試料の左側に照射した場合、集光系に入りにくい方向に反射するため、カメラに入る反射光が減少し、その影響を抑えることができる。

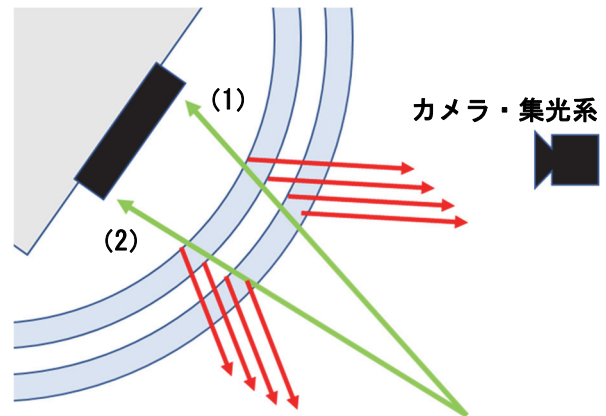


図 6 レーザ入射位置と反射光 模式図

改善後のカメラの画像が図 7 である。図 4 のそれと比較して、反射光のハレーションが抑えられていることが分かる。依然として反射光の光点は映り込んでいるものの、レーザー照射点と同等かやや弱い程度に収まっており、実際の測定に際しても、ピント合わせの支障となるほどではなかった。

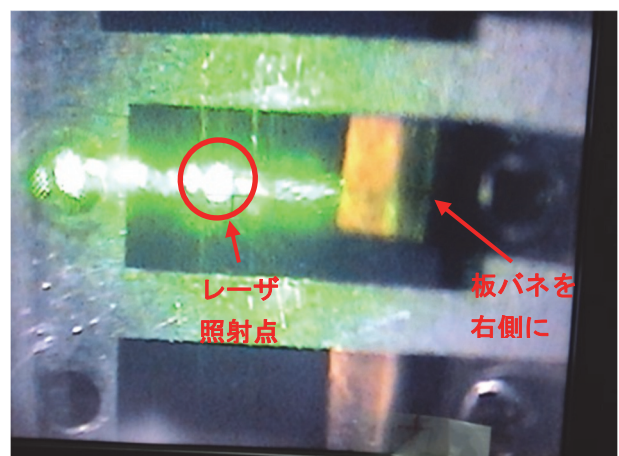


図 7 対策実施後の試料表面の様子

3-3. パワーメータの新調

PL 測定の実施に際しては、各実験日の最初の測定前にパワーメータを用いて試料表面付近におけるレーザ光出力の実測値を記録するようにしている。先述の通り、励起光強度の安定性は信号強度・スペクトルの形状に直接影響することから、測定データの信頼性を確保するためには正確な出力測定を行う必要がある。

PL 装置稼働直後の測定においては、装置とともに譲渡された熱応答式センサ付きのパワーメータを使用していたが、当該のパワーメータが老朽化のため破損し、新しいものを購入する運びとなった。

新パワーメータの選定に際して最も重視した点は、センサの検出方式をフォトダイオードに変更したことであった。一般に、フォトダイオードセンサは熱応答式センサと比較して、応答速度が速く周辺温度の影響を受けにくいため、実験室で使用する上での取り回しに優れる。反面、測定可能な出力の上限値が低めであり、高強度の出力測定にはあまり向かない。PL 装置では 300mW の比較的高強度なレーザを使用しているため、対応可能上限値の高いセンサを選定する必要があった。調査の結果、Thorlabs 社のラインナップに 500mW まで測定可能なフォトダイオードセンサを見つけ、それを選定した。



図 8 新調したパワーメータ

購入したパワーメータを実際に使用してみたところ、従来のものと比較してレーザ照射から測定値が安定するまでの時間が速く、測定値のぶれも小さくなった。パワーメータは光学系の安定に

直接寄与する機器ではないが、励起光強度をより手早く正確に確認できるようになったことは、測定精度向上における重要な要因であったと考えている。

4. 測定精度の改善

昨年度ほぼ 1 年を通して、77K 測定 of 精度向上に向けた種々の工夫・検討を行ってきた。その結果、本稿執筆時点では装置稼働当初と比較して、格段に精度の高い測定を行うことができるようになった。

筆者らが PL 測定を行う際には、測定誤差を考慮して同一サンプル内の 2 点、さらに余裕があれば同一の点を 2 回測定するようにしている。装置稼働当初は、同一サンプル内の測定値（発光強度比）で倍半分ほどの誤差が出るケースが多発していたが、現在はほとんどの場合で誤差が $\pm 10\%$ 以下、最大でも $\pm 30\%$ 程度の精度で測定可能になっており、安定したデータを得られるようになって

5. 今後の展望

測定精度の向上に伴い信頼性の高いデータが得られるようになったことで、PL 測定関連の研究が本格的に始動する運びとなった。現在は他機関と合同のラウンドロビテストに参加し、77K での測定データを蓄積・提供している状況にある。また、それと並行して、より低温での測定を可能にするために温度可変型クライオスタットの再稼働・改良を進めていたり、筑紫地区での液体ヘリウム供給開始を見越して 4.2K での測定を予定していたりと多様なタスクが進行しており、77K に限らず PL 測定 of 機会は増加していくことが予想される。今後も技術情報の蓄積に努め、高精度の測定が行えるよう業務に邁進していく所存である。

参考文献

- [1] 中川聡子：応用物理 84, 976, 2015.
- [2] 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」
- [3] 林大吾：Si 結晶 of PL 測定 of における測定技術向上に向けた取り組み、九州大学応用力学研究所技術室 技術室報告, 4, 7-11, 2022.

- [4] 田島道夫:応用物理学会結晶工学分科会第 20 回講習会テキスト, 59, 1993.
- [5] 田島道夫・小椋厚志: 応用物理 87, 655, 2018.
- [6] Yoichiro Ishikawa et al : Jpn. J. Appl. Phys. 58 076502, 2019.
- [7] Shota Asahara et al : Jpn. J. Appl. Phys. 59 106502, 2020.

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、本件について日頃より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。