

PL法によるSi中のSbドナー定量分析

林, 大吾
九州大学応用力学研究所

<https://doi.org/10.15017/7375861>

出版情報：九州大学応用力学研究所技術室 技術室報告. 7, pp.1-6, 2025-07. Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

バージョン：

権利関係：



PL 法による Si 中の Sb ドナー定量分析

林 大吾

要 旨

PL 法は Si 結晶中の不純物濃度を定量する測定手法の一つであり、JIS 規格においては P, As, Al および B 濃度の定量測定法として規定されている。Sb はドナー元素として、P や As と共に広く利用されているが、PL 法による定量測定についての報告は過去にない。今回、Sb ドープ結晶の PL 測定を行うことで、Sb 濃度定量測定のための検量線を作成した。また、P と Sb が共存する試料において、P と Sb を分離して定量する手法を開発した。

キーワード

半導体 シリコン アンチモン (Sb) フォトルミネッセンス 分光分析 濃度定量

1. はじめに

当研究所の新エネルギーシステム工学分野では、次世代パワーデバイスの開発に向けて、シリコン半導体の材料評価に関する研究を行っている。その一環として、フォトルミネッセンス (PL) 法を用いた結晶の評価や定量技術の標準化に向けた各種測定を実施している。PL 法とは、Si 結晶中の不純物濃度を定量する測定手法の一つである。

アンチモン (Sb) は半導体製造においてドーパント (半導体の抵抗率を制御するために添加される不純物) として用いられる元素の一種である。昨今、Sb は大口径ウェハ用のドーパントとして期待されており、その活用方法が模索されている。しかし、PL 法を用いた Sb 濃度の定量分析についてはこれまで報告がなかった。また、結晶中に Sb とリン (P) が共存する場合には、PL の発光ピークが分離できず、一般的な PL 法の解析手法では、P・Sb 個々の濃度を定量できない (詳細は 2-3 で後述)。

今回、PL 法による Sb 濃度定量手法の確立に向けて、Sb ドープ結晶および P・Sb 共ドープ結晶試料の PL 測定を行い、得られたデータから、Sb 濃度の算出に用いる検量線の作成ならびにドーパント濃度の解析を試みた。本稿では、作成した検量線と新たに開発した P・Sb 共存時の分離定量手法について解説する。

2. 背景

2-1. アンチモンドナー

Sb は、シリコン結晶中のドナー不純物として、P やヒ素 (As) とともに広く利用されている。同じ V 属元素である P と比較した場合、Sb は拡散係数が 1 桁程度小さい^[1] (表 1) という特徴を持ち、急峻な不純物プロファイルが必要な場合に用いられてきた。

CZ 法による Si 結晶成長において、結晶長手方向の不純物濃度は偏析係数によって決定される。Sb の偏析係数は P と比べて 1 桁小さい^[2] (表 1) ため、Sb ドープ結晶は P ドープ結晶と比較して、一般に結晶取得率が悪くなるとされている。しかし、Sb には Si 融液からの蒸発速度が P よりも桁違いに大きい^[2] (表 1) という特徴がある。この特徴を利用すると、蒸発量を制御することで偏析効果を相殺し、結晶中の濃度を規格濃度範囲に収めることが可能となり、結果として結晶取得率を向上させることができる (図 1)。

近年のパワー半導体用ウェハは生産性向上を目的とした大口径化が求められており、結晶の製造法も量産性の低い FZ 法から大口径に適した MCZ 法 (磁場印加 CZ 法) への変更が検討されている。MCZ 法による大口径化と合わせて、結晶取得率を向上させ生産性を高めるためのアプローチの一つとして、Sb ドープ結晶が注目されている。

表 1 V 属ドナー不純物 P と Sb の物性値

元素	拡散係数 ^[1] (1100℃)	偏析係数 ^[2]	蒸発速度 ^[2]
¹⁵ P	$2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$	0.35	$1.6 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$
⁵¹ Sb	$4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$	0.023	$1.3 \times 10^{-1} \text{ cm/s}$

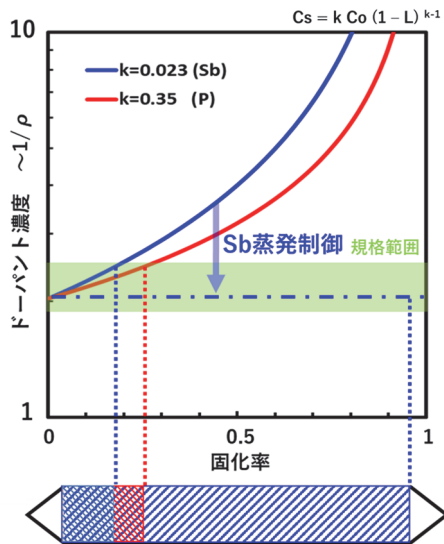


図 1 結晶中での P・Sb の偏析と結晶取得率

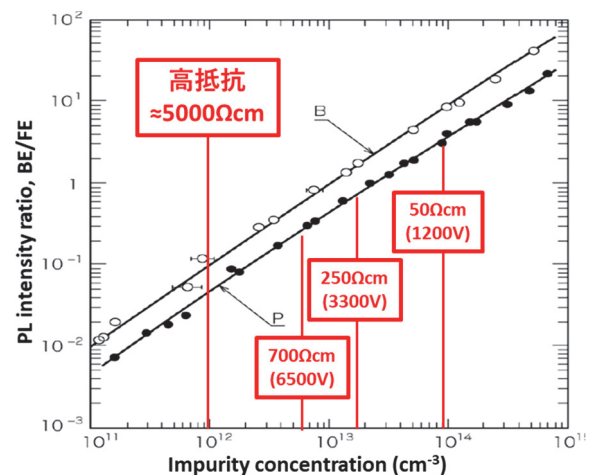
2-2. PL 法による不純物濃度定量

JIS 規格^[3]における PL 法は、濃度範囲 $1 \times 10^{11} \sim 5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ での P, As, Al および B 濃度の定量測定法として規定されている。測定においては、レーザー光源で励起させた結晶の PL 発光からスペクトルを取得し、結晶中の不純物に束縛された励起子 (Bound Exiton, BE) の発光強度と自由励起子 (Free Exiton, FE) の発光強度で比を取る。この発光強度比 (BE/FE) が不純物濃度とほぼ線形の関係にあることを利用して、検量線から不純物濃度を算出する。

PL 法が持つ他の濃度定量手法と比べて優れている特徴の一つが、検出感度である。結晶中の不純物濃度定量によく用いられる手法である二次イオン質量分析 (SIMS) と比較すると、SIMS の検出下限が $5 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^3$ 程度であるのに対して、PL 法では $1 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^3$ までの低濃度域でも高感度に検出・定量が可能である。

また、BE の発光エネルギーは不純物によって異なるため、スペクトル上で発光ピークが分離できていれば、1つのスペクトルから複数種の不純物を同時に定量することも可能である。

これらの特徴は、近年需要が高まるパワー半導体用ウェハの高抵抗化・高耐圧化に際して有用となる。 $5000 \Omega \text{ cm}$ を超えるような高抵抗ウェハにおいては、ドーパントの濃度を 10^{12} 台以下の低濃度で制御する必要がある (図 2)、加えてこのような濃度域では、るつぼ等から混入する残留不純物の影響を無視できなくなる。そのため、複数種の不純物を同時に高感度で定量可能な PL 法は、高耐圧ウェハの開発における有効な測定手法として期待されている。

図 2 B, P の検量線^[3]

2-3. PL 法を用いた Sb 濃度定量

これからのパワー半導体用ウェハ生産においては、Sb ドナーを用いた量産性の向上に加えて、さらにウェハを高耐圧化、すなわち Sb を低濃度域まで制御することが求められている。しかし、その際の評価手法として有用であるはずの、PL 法を用いた Sb の定量分析については、これまで報告がなかった。そこで、濃度水準を振った Sb ドープ結晶の PL 測定を行うことで、Sb 濃度定量に用いる検量線の作成を試みた。

また、Sb ドープ結晶の PL 測定自体には前例があり、スペクトルも報告されている^{[4], [5]}。図 3 は Kaminskii らが示した P ドープ結晶および Sb ドープ結晶の PL スペクトル^[5]である。図 3 中で示した P・Sb 由来の BE 発光ピーク (P_{TO}, Sb_{TO}) は同一の位置に出ており、P と Sb の BE 発光エネルギーが極めて近いことが分かる。そのため、P と Sb が共存する結晶中においては、これらの発光ピークは重複して分離できず、一般的な PL

法の解析手法では Sb と P の分離定量は不可能となる。そこで、零フォノン線と TO フォノン線の強度比が Sb と P では異なる^{[4], [5]}ことを利用して、Sb と P を分離定量する手法を開発するに至った。

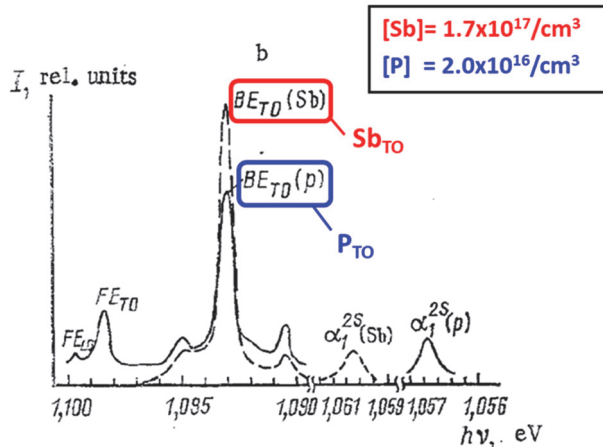


図 3 Kamiskii らの報告した PL スペクトル^[5]
(試料 : P ドープ結晶、Sb ドープ結晶)

3. 測定

3-1. 測定試料

測定に使用したサンプルの詳細を表 2 に示す。S1～S5 は Sb ドープ MCZ 結晶、C1 は P・Sb 共ドープ MCZ 結晶であり、P2, 3 はリファレンスとして測定した P 標準試料である。表中のドナー濃度は抵抗率から換算した値である。また、C1 については事前に SIMS 測定を行い Sb 濃度および P 濃度を測定した。測定結果は、 $[P] = 5 \times 10^{13}$ atoms/cm³、 $[Sb] = 3 \times 10^{13}$ atoms/cm³であった。

表 2 測定試料一覧
(ドーパント種・ドナー濃度)

Sample	Dopant	Donor Conc. (cm ⁻³)
S1	Sb	1.1E+14
S2	Sb	5.3E+13
S3	Sb	1.7E+13
S4	Sb	1.6E+13
S5	Sb	5.6E+12
C1	P + Sb	8.0E+13
P2	P	8.8E+13
P3	P	1.5E+13

3-2. 測定条件

PL 測定は、顕微 PL 測定装置と熱伝導型クライオスタットを用いた非 JIS 条件で行った。本来であれば JIS 条件での測定を行う必要があるが、本測定を行った当時の情勢においては液体 He が入手困難であり、液体 He 浸漬冷却下での測定を行うことができなかった。そのため、測定当時に運用可能な装置にて測定条件を可能な限り JIS 規格に近付ける形で測定を行った。測定条件の詳細を表 3 に示す。

表 3 測定条件詳細

励起光波長	532nm
励起光強度	20 μW / 30 μm φ = 28 mW/mm ² ※JIS : 100 μW / 2.5mm φ = 20 mW/mm ²
波長分解能	2nm (2.5meV@1 μm) ※JIS : 0.2nm (0.25meV@1 μm)
検出器	Cooled InGaAs
試料台温度	4.2K (熱伝導式クライオスタット) ※JIS : 4.2K (液体 He 浸漬)

4. Sb 検量線の作成

4-1. 測定結果

Sb ドープ試料 5 水準 (S1～S5) からの PL スペクトルを図 4 に示す。縦軸の発光強度は、FE 発光ピーク (I_{TO}) の強度で規格化している。

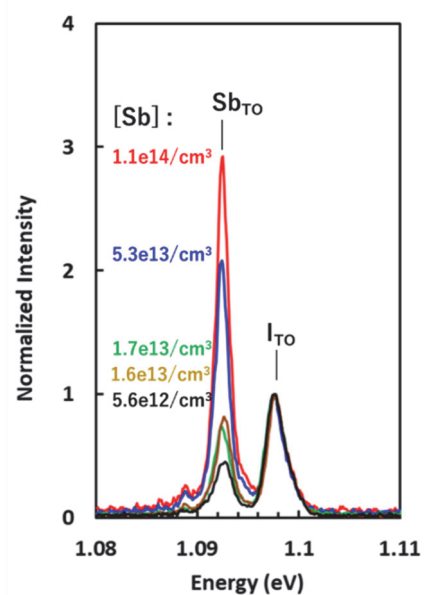


図 4 Sb ドープ試料の PL スペクトル

このスペクトルから、BE 発光 (Sb_{TO}) と FE 発光 (I_{TO}) の強度比を取り、縦軸を強度比 (Sb_{TO}/I_{TO})、横軸を Sb 濃度 ($[Sb]$) としてグラフ化したものが図 5 である。強度比と Sb 濃度はほぼ線形の関係を示しており、このデータに線形フィッティングを行うことで、下記の検量線式を得た。

$$[Sb] = 2.05 \times 10^{13} (Sb_{TO}/I_{TO})$$

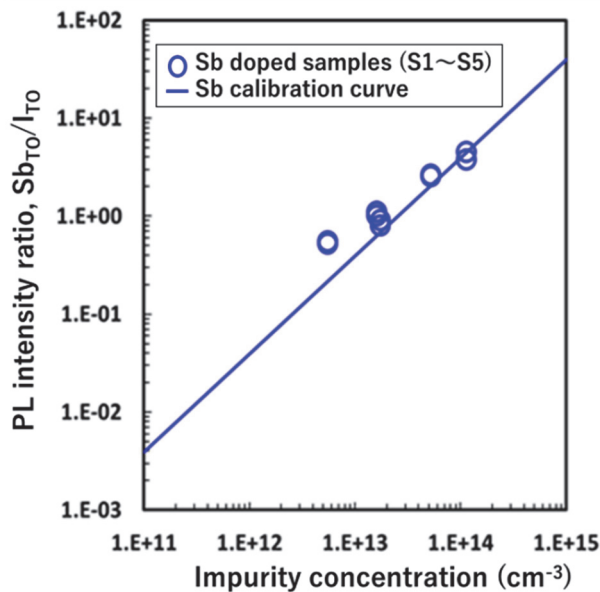


図 5 ドナー濃度と PL 強度比の関係

4-2. 低濃度域でのずれ

実のところ、前述の検量線は最低濃度の試料である S5 を除いた 4 試料のデータをもとにしたものであり、S5 のデータは検量線からややずれている。このずれについては、低濃度であるが故の測定誤差も一因ではあるが、最大の要因は残留不純物、特にホウ素 (B) 等の残留アクセプターの影響であると考えられる。

図 5 における横軸、つまり試料の Sb 濃度は、正確に言えば抵抗率から換算した電子濃度であり、実際の Sb 濃度から残留アクセプター濃度を差し引いた値となる。従って、結晶中に残留アクセプターが存在する場合、Sb 濃度は実際の濃度より小さく見積もられることになる。残留不純物の影響はメインの不純物が低濃度であるほど大きくなるため、結果として S5 のデータが目立って大きく低濃度側にずれたものと推察される。

S5 のずれが本当に残留不純物の影響によるも

のであるかを調べるには、JIS 条件での測定を行う必要がある。今回の測定条件では、顕微 PL 装置と熱伝導型クライオスタットを使用したため、JIS 条件での測定と比較して、波長分解能が悪くなっており、試料温度も 4.2K より高くなっている。JIS 条件での測定を行えば、 10^{12} 台の残留 B も検出・定量することが可能であるため、より正確な Sb 濃度の定量に加えて、今回推察したずれの検証が可能となるものと思われる。

5. Sb・P の分離定量

5-1. 測定結果

Sb・P 共ドープ試料 (C1) および Sb ドープ試料 (S1)、P 標準試料 (P2) からの PL スペクトルを図 6 に示す。縦軸の発光強度は各ドナー元素由来の BE 発光ピーク (BE_{TO}) の強度で規格化している。グラフから分かるように、各試料における TO フォノン線 (BE_{TO}) ピークは 3 試料とも同一の位置に出ており、零フォノン線 (BE_{NP}) ピークについても同様である。これは 2-3 で述べたように、P と Sb の BE 発光エネルギーが極めて近いためであり、C1 においては、P 由来のピークと Sb 由来のピークが重複してしまい、分離不可能となっている。

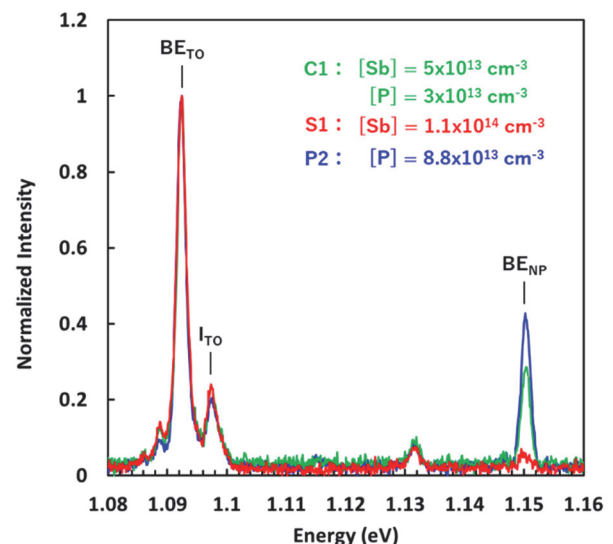


図 6 C1, S1, P2 試料の PL スペクトル

5-2. 発光ピークの分離解析手法

ピークの分離が不可能である以上、ドーパント個々の発光強度比は算出できず、濃度定量が不可

能となる。そこで、今回新たな分離解析手法を開発し、P・Sb 濃度の分離定量を試みた。

着目したのは、零フォノン線 (NP 線) である。S1 の NP 線ピーク強度は、P2 のそれと比べて著しく小さい。図 5 におけるピーク強度は BE_{TO} ピークの強度で規格化されているため、NP 線のピーク強度は NP 線と TO 線の強度比 (NP/TO) に相当する値を示す。この NP/TO 比 (γ) はドーパント種ごとに異なる一定の値を取ることが知られており、Dean^[4]や Kaminskii^[5]らの報告値では、P と Sb で 1 桁以上の差がある (表 4 参照)。

表 4 NP/TO 比の報告値

	γ_{Sb}	γ_P
Dean (1967) ^[4]	0.03	0.35
Kaminskii (1982) ^[5]	0.025	0.3

図 7 に Sb・P 共ドーパント試料から得られる PL スペクトルの模式図を示す。測定される TO 線および NP 線の強度を D_{TO} , D_{NP} とすると、このピークは Sb 由来の成分と P 由来の成分を足し合わせたものであるため、下記のように表せる。

$$D_{TO} = P_{TO} + Sb_{TO} \quad (1) \quad D_{NP} = P_{NP} + Sb_{NP} \quad (2)$$

また、 γ の値はドーパント濃度に依存せず一定の値をとる。従って、P, Sb の NP/TO 比をそれぞれ γ_P , γ_{Sb} とすると、以下の通りに表せる。

$$\gamma_P = P_{NP} / P_{TO} \quad (3) \quad \gamma_{Sb} = Sb_{NP} / Sb_{TO} \quad (4)$$

(1)~(4)式より、以下の式が成り立つ。

$$P_{TO} = \frac{D_{NP} - \gamma_{Sb} D_{TO}}{\gamma_P - \gamma_{Sb}} \quad (5)$$

$$Sb_{TO} = \frac{\gamma_P D_{TO} - D_{NP}}{\gamma_P - \gamma_{Sb}} \quad (6)$$

上記(5), (6)の解析式を用いることで、測定値である D_{TO} , D_{NP} から TO 線の P 成分と Sb 成分を計算することができる。成分の分離ができれば、各成分と FE ピーク強度 (I_{TO}) との強度比を取り、検量線から濃度を求めることが可能となる。

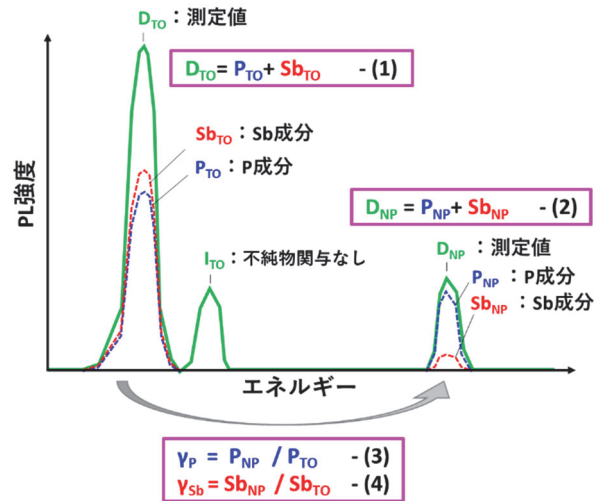


図 7 共ドーパント試料 PL スペクトル模式図

5-3. 解析式を用いた Sb・P の分離定量

前節の解析式を用いて、実際に C1 試料の Sb 濃度および P 濃度を算出した。 γ_P の値としては、P2 試料の測定値から算出した値 ($\gamma_P = 0.38$) を用いた。一方、 γ_{Sb} については、S2 試料の NP 線ピーク強度がノイズレベルに近く、信頼できる値が算出できなかったため、文献値^[5] ($\gamma_{Sb} = 0.03$) を使用した。P の検量線は JIS 規格^[3]のものを、Sb の検量線は今回作成したものを使用した。解析の結果、各ドーパントの濃度は以下の通りとなった。

$$[P] = 5 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$$

$$[Sb] = 2 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$$

JIS で規定された PL 法での測定値には $\pm 30\%$ 程度の誤差を含む^[3]ことを考慮すれば、この解析結果は SIMS の結果とほぼ一致しているものと考えられる。

6. まとめ、今後の展望

今回、Sb ドープ結晶の PL 測定を行い、Sb 濃度の定量に用いる検量線を作成した。また、NP/TO 比の違いを利用することで、Sb・P 共ドーパント結晶における分離定量が可能であることを示した。しかし、今回示した結果は非 JIS 条件での測定をもとにしたものであり、残留不純物の影響等を含めたより正確な解析を行うには、液体 He を使用した JIS 条件での測定が必要となる。

本稿執筆時点では、九州大学で液体 He の供給

が再開している。当研究室でも JIS 条件での PL 測定が可能となっており、既に行った数回の測定では、いずれも良好なデータを得ることができている。今後もこれらデータの解析や新たな測定を通して、Sb 定量技術の標準化ならびに高耐圧 Si パワーデバイスの製造に貢献していきたい。

参考文献

- [1] Landolt-Bornstein, 17c, 494, 1983
- [2] 阿部孝夫：シリコン，アドバンスドエレクトロニクスシリーズ，1-5, 1994.
- [3] JIS H 0615: 2021.
- [4] P. J. Dean et al. : New Radiative Recombination Processes Involving Neutral Donors and Acceptors in Silicon and Germanium, Phys. Rev., 161, 711, 1967.

- [5] A. S. Kaminskii et al. : Luminescence analysis of group III and V impurities in silicon, J. Appl. Spectroscopy, 36, 516, 1982

謝辞

本研究に関与する機会をいただきました、当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、ならびに田島道夫先生（N-PERCJ 非常勤研究員、JAXA 宇宙科学研究所 名誉教授）に篤く御礼申し上げます。また、本研究に際して試料を御提供いただきました株式会社 SUMCO に深謝いたします。

本成果は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合機構（NEDO）の委託事業（JPNP21009）で得られたものであり、関係各位に篤く御礼申し上げます。