

JSNM

新金属協会規格

JSNM-SI-002

フォトルミネッセンスによる

シリコン単結晶中の低炭素不純物濃度測定方法

**Test method for determination of low carbon impurity concentration
in single crystal silicon by photoluminescence spectroscopy**

2021年3月制定

作成

シリコンPL標準化WG

シリコン標準化推進委員会

標準化委員会

発行

一般社団法人 新金属協会

目 次

序文

目次

本体

1. 適用範囲	1
2. 用語の定義	1
3. 試料	2
3.1 シリコン結晶	2
3.2 発光活性化	2
4. 測定装置	3
5. 測定方法	4
5.1 測定方法の概要	4
5.2 測定環境	4
5.3 励起光強度	4
5.4 波長分解能	5
5.5 波長範囲	5
6. データ解析	5
6.1 スペクトル線の同定	5
6.2 ピーク強度算定	5
6.3 濃度算出	5
6.4 検出限界	6
7. 校正	7
8. 精度と信頼性	7
8.1 強度比の誤差	7
8.2 精度	8
8.3 再現性	8

解説

I. 制定の趣旨	解 1
II. 制定の経緯	解 1
III. 原理	解 1
IV. 規格項目の説明	解 2
V. 標準試料	解 6
VI. 引用文献	解 6

JSNM-SI-002 委員構成表

新金属協会規格
JSNM-SI-002

フォトルミネッセンスによる
シリコン単結晶中の低炭素不純物濃度測定方法

Test method for determination of low carbon impurity concentration in single crystal silicon
by photoluminescence spectroscopy

1. 適用範囲

この規格は、フォトルミネッセンスによるシリコン単結晶中の炭素不純物濃度の測定方法について規定する。適用可能なシリコン単結晶は、格子間酸素濃度が $1\sim 2\times 10^{17}$ atoms/cm³ 程度で、導電型が n 型で抵抗率が 50 Ω·cm 程度以上の単結晶、および導電型が p 型で抵抗率が 1 kΩ·cm 程度以上の単結晶である。測定濃度範囲は $1\times 10^{14}\sim 3\times 10^{15}$ atoms/cm³ (2~60 ppba) である。

備考 1 この規格の引用規格を、次に示す。

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方法

SEMI MF1389-0704 Test Methods for photoluminescence analysis of single crystal silicon for III-V impurities

JIS K 8541 硝酸(試薬)

JIS K 8819 ふっ化水素酸(試薬)

JEITA EM-3503 赤外吸収によるシリコン結晶中の置換型炭素原子濃度の標準測定法

SEMI MF1391-1107 Test method for substitutional atomic carbon content of silicon by infrared absorption

SEMI MF1188-1107 Test method for interstitial oxygen content of silicon by infrared absorption with short baseline

備考 2 格子間酸素濃度は、SEMI MF1188-1107 規程による赤外吸収法により、変換係数を 3.14×10^{17} atoms/cm² (IOC-88) として求めた値。

2. 用語の定義

この規格で用いる主な用語の定義は、次による。

(1) **フォトルミネッセンス** (photoluminescence: PL) 光照射によって物質中に過剰の電子及び正孔を発生させた際に、それらの発光性再結合の結果、物質から放出される光。

備考 半導体結晶のフォトルミネッセンスの解析から、結晶のバンド構造及び結晶中の不純物や欠陥などの評価を行うことができる。

(2) **励起子(exciton)** 半導体結晶中の自由電子と自由正孔がクーロン力によって結合し、一対となった状態。

備考 励起子には結晶中を自由に動き回る自由励起子(free exciton : FE) と、不純物や欠陥の作る電子準位に捕えられた束縛励起子(bound exciton : BE) がある。強励起条件下では、複数の励起子が電子準位に捕えられた束縛多励起子(bound multiple exciton complex : BMEC) が発生する。励起子が(n+1) 個束縛された BMEC を“bn” と記述する。

(3) フォノン(phonon) 結晶内の格子振動のエネルギー量子。

備考 シリコンは間接遷移形半導体であるので、その発光過程で、運動量保存のためのフォノン放出を伴う発光線が観測される。これをフォノンサイドバンドという。フォノンの種類としては、横形音響(transverse acoustic : TA) フォノン、縦形音響(longitudinal acoustic : LA) フォノン、横形光学(transverse optical : TO) フォノン、縦形光学(longitudinal optical : LO) フォノンがある。不純物・欠陥が関与した発光過程では、不純物・欠陥との相互作用によって選択則が緩和され、フォノンを伴わない発光線(no-phonon : NP) も観測される。

(4) 発光活性化 結晶中に含まれる不純物が非発光性再結合センターとして働き、フォトルミネッセンスで検出できない場合に、高エネルギー粒子線を照射させること等により、同不純物を構成要素とする発光センターを生成させ、フォトルミネッセンスで検出できるようにする過程。

(5) G-line シリコン結晶に電子線等の高エネルギー粒子線を照射した際に形成される格子間炭素・置換型炭素複合体(G-center)に起因する発光線で、0.969 eV に鋭いピークを持つ。

備考 1 この欠陥は結晶中の炭素不純物から生成されることから、G-line 強度は炭素不純物濃度の指標として用いられる。

備考 2 シリコン結晶に電子線等の高エネルギー粒子線を照射した際には、格子間酸素・格子間炭素複合体(C-center)も形成され、0.789 eV に鋭いピークを持つ発光線 C-line が観測される。C-line 強度も炭素不純物濃度と相関があるが、酸素不純物を構成要素として含むため、酸素濃度の影響を強く受ける。

3. 試料

3.1 シリコン結晶

試料は、基本的には JIS H0615 の規程に従う。

- (1) 半導体デバイス作製の鏡面ウェーハの場合には、ウェーハから 5×10 mm 程度のペレットを切り出し、試料とする。電子線照射により発光活性化した後、そのまま PL 測定を行う。
- (2) 半導体デバイス作製の鏡面ウェーハでない場合、面積 5×5 mm 程度以上、厚さ 1 mm 程度のペレットを切り出し、試料とする。これを純水で洗浄後、JIS K 8541 に規定する硝酸(HNO₃) 及び JIS K 8819 に規定するふっ化水素酸(HF) を容積比 HNO₃ : HF =5 : 3 で混合した液で 1-2 分間エッチングして鏡面状にする。純水で洗浄し、乾燥後に、電子線照射により炭素不純物を発光活性化した後、PL 測定を行う。

3.2 発光活性化

半導体結晶ペレットに対し、室温において加速エネルギー 1 MeV の電子線を線量 1×10^{15} electrons/cm² にて照射し、炭素不純物を構成要素として含む発光センターである G-center を形成させる。この際に試料の温度が 100°C を超えないように冷却する。

4. 測定装置

装置は、JIS H0615 の規程と同等の、レーザ光源、クライオスタット、光学系及び分光計で構成する。これらの各装置は、次に示す性能のものを用いる。

(1) レーザ光源

発振波長が 450–650 nm の範囲内にあり、試料面上の強度が 50 mW 以上となる出力を持つ連続発振レーザを使用する。

(2) クライオスタット

温度 4.2 K で PL 測定を行うため、試料を液体ヘリウムに浸した状態で、レーザ光を試料面上に照射し、かつ、試料からの PL 光を取り出せる窓をもつ構造のものを使用する。クライオスタット内の試料台に試料を固定する際、試料の一端をりん青銅のばねで軽く押さえるなど、試料に過度の応力がかからないようにする。

(3) 光学系

レーザ光源中に含まれる赤外線を除去する赤外カットフィルタ、光路変更用平面鏡、PL 光を分光器に導く集光レンズまたは集光ミラー、レーザ光遮断及び、回折格子高次光遮断用の長波長透過フィルタで構成する。集光レンズまたは集光ミラーは、PL 光ができるだけ低損失で検出器に導かれるよう、使用する分光器及び光検出器と光学的整合がとれるものを用いる。

(4) 分光計

分光計は、次による。

- (a) 分光計は、分散形分光器、光検出器及び信号処理系から構成される。測定波長領域は、JIS H0615 で規定されている 1076 nm (1.152 eV) ⁽¹⁾ から 1142 nm (1.086 eV) に加えて、G-line 測定のために 1270 nm (0.976 eV) から 1290 nm (0.961 eV) までであり、この領域内で 0.25 nm の波長分解能が必要である。

注⁽¹⁾ 以下スペクトル位置を表す際に、波長 λ (nm) 及び光子エネルギー E (eV) にて表示する。両者の関係式は、

$$E=1240/\lambda$$

で与えられる。

- (b) 分散形分光器としては、焦点距離が 0.3~1 m 程度で、プレーズ波長 1000~1200 nm、刻線数 600 grooves/mm 相当の回折格子を使用したものが望ましい。
- (c) 光検出器としては、測定波長を走査する波長走引型分光計の場合は近赤外領域にて高感度の光電子増倍管を使用し、多波長を同時測定するマルチチャンネル型分光計の場合は InGaAs ダイオードアレイを使用する。
- (d) 信号処理系には、波長走引型装置の場合、微弱光増幅のため位相同期検波（ロックイン）方式が適当である。レーザ光を光チョップにて断続させ、検出器応答信号をロックインアンプで増幅し、各波長に対する光出力信号をレコーダに記録させるか又は計算機処理によりプロットアウトさせる。マルチチャンネル型装置の場合は、光検出器に内蔵された信号処理器の出力を直接パソコンに入力し、スペクトルを出力させる。

備考 分光計としてフーリエ変換形分光器の使用も可能であるが、装置パラメータなどについては、規定しない。

5. 測定方法

5.1 測定方法の概要

試料をクライオスタット内の試料ホルダに固定し、液体ヘリウムで冷却する。5.2 の測定環境下で、試料に 5.3 に示す強度のレーザ光を照射する。試料からの PL 光を、5.4 の波長分解能で 5.5 の波長範囲について測定する。

5.2 測定環境

測定装置は、電磁雑音の低い環境の暗室内に設置するのがよい。温度は、15~25 °C で測定中の変動は $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内、また、相対湿度は 60 % 以下が望ましい。

5.3 励起光強度

励起レーザ光は、試料面上での強度を 50 mW、ビーム径を 2.5 mm とする。

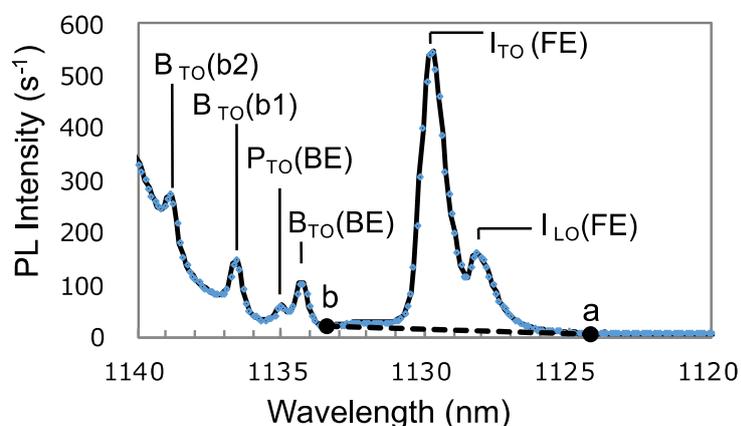


図1 4.2 K におけるバンド端発光領域の PL スペクトル

備考 試料は p 型高抵抗シリコン結晶（炭素濃度： 6.3×10^{15} atoms/cm³，酸素濃度： 1.6×10^{17} atoms/cm³）。ベースライン（破線 a b）の引き方が示されている。

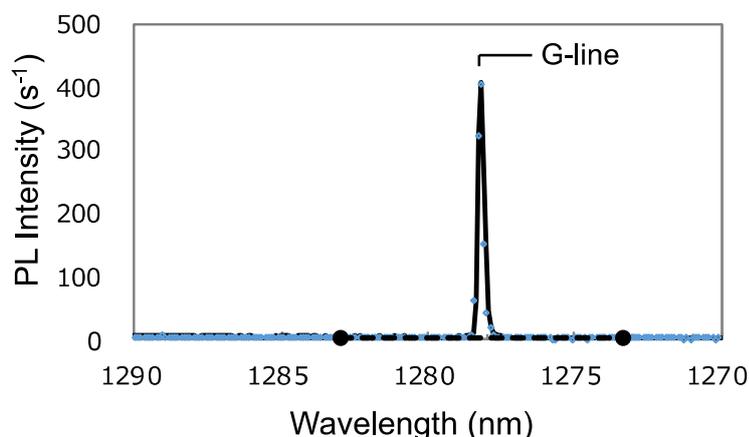


図2 4.2 K における G-line 発光領域の PL スペクトル

備考 試料は p 型高抵抗シリコン結晶（炭素濃度： 6.3×10^{15} atoms/cm³，酸素濃度： 1.6×10^{17} atoms/cm³）。このスペクトルでは、ベースライン（破線）は零レベルに一致している。

5.4 波長分解能

波長分解能は、 I_{TO} (FE)線および G-line の波長領域において 0.25 nm とする。

5.5 波長範囲

波長範囲は次による。

バンド端発光の TO フォノン・サイドバンド (I_{TO}): 1120 – 1140 nm (1.088 – 1.107 eV)

G-line: 1270 - 1290 nm (0.976 - 0.961 eV)

6. データ解析

6.1 スペクトル線の同定

5. に従って測定したバンド端発光領域の PL スペクトルの例を **図 1** に、G-line 発光領域の PL スペクトルの例を **図 2** に示す。バンド端発光領域では各発光線の位置からその起源が同定される。

備考 以下、スペクトル中の発光線を X_{TO} (BE) のように表示する。先頭の記号 X は不純物の種類を表し、ボロン：B、りん：P、アルミニウム：Al 及びヒ素：As が対象となる。添字は、関与するフォノンの種類を表す。括弧内は励起子遷移の種類を表す。ただし、記号 X に記号 I を使用したときは、シリコンに固有(intrinsic)の発光を示す。

6.2 ピーク強度算定

濃度算出に必要な I_{TO} (FE)線、G-line のピーク強度を求める際には、ベースラインを引く必要がある。 I_{TO} (FE)線のベースラインの引き方は、JIS H0615 規格に従う。すなわち、**図 1** に示すように、1126 nm (1.101 eV) のスペクトル強度 a と I_{TO} (FE)線と B_{LO} (BE)線との間の谷 b を結ぶ直線 ab とする。G-line のベースラインの引き方は、**図 2** に示すように、G-line のピークの両端の各 5 nm の領域を直線で近似する直線とする。以上のベースラインを用いて求められた I_{TO} (FE)線及び G-line のピーク強度を、それぞれ、斜字体の I_{TO} 及び G で表す。G-line の I_{TO} (FE)線に対する強度比 G/I_{TO} は炭素不純物濃度の指標として用いられる。

6.3 濃度算出

G-line の強度比 G/I_{TO} と炭素不純物濃度との間に成立する関係(**図 3**)を検量線として炭素不純物濃度を算出する。

備考 1 **図 3** の関係は、**表 1** に示す導電型が n 型で抵抗率が 50 Ω ·cm 程度以上の単結晶 4 枚 (試料番号 E8, E9, EA, EB)、および導電型が p 型で抵抗率が 1 k Ω ·cm 程度以上の単結晶 3 枚 (試料番号 G1, G3, G5) について、**3.2** に示した方法により発光活性化し、7 機関 (#1～#7) によって **5.** の測定方法に従って PL スペクトルのラウンドロビンテストを実施した結果より得られたものである。**6.2** に示した方法で強度比 G/I_{TO} を求め、炭素濃度が中央値の G1 試料の強度比で規格化し、SIMS による炭素不純物濃度に対してプロットしている。(詳細は**解説 6.3** 参照)

備考 2 炭素不純物濃度を N_C (atoms/cm³) としたときの **図 3** に示す検量線の近似式は以下のとおりである。

$$G/I_{TO} = 2.520 \times 10^{-30} \times N_C^2 \quad (G/I_{TO} \leq 1 \text{ の場合}) \quad (1)$$

$$G/I_{TO} = -1.457 \times 10^{-32} \times N_C^2 + 2.825 \times 10^{-15} \times N_C - 7.7384 \times 10^{-1} \quad (G/I_{TO} > 1 \text{ の場合}) \quad (2)$$

6.4 検出限界

検出限界は、炭素濃度指標となる強度比 G/I_{TO} を求める際の、バンド端発光領域および G-line 発光領域の雑音レベルによって決定される。ここで本規格の適用対象のシリコン単結晶では、G-line 発光領域の雑音レベルが支配的で、検出限界を決める。図 3 の検量線を作成する際の基礎データとなったラウンドロビンテストの際の雑音レベルの 2 倍の G-line 信号強度を検出感度として 6.3 より濃度に換算すると、 8×10^{13} atoms/cm³ となる。

備考 検出器の積算時間を、ラウンドロビンテストの際の約 60 秒から 1 時間に増加させることにより検出限界は約 4×10^{13} atoms/cm³ に低減できることが検証されている。(Y. Satake, M. Tajima, S. Asahara, and A. Ogura: “Detection limit of carbon concentration measurement in Si for photoluminescence method after electron irradiation,” Jpn. J. Appl. Phys. **59**, 126501 (2020).)

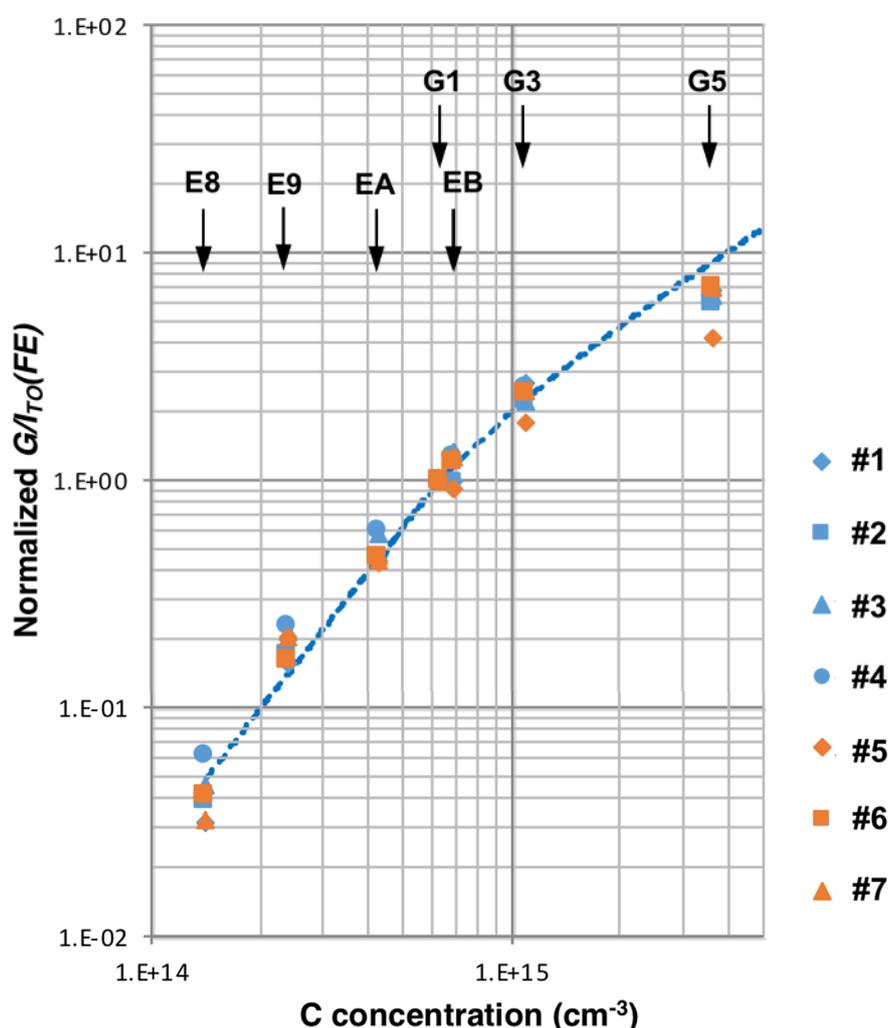


図 3 シリコン結晶中の炭素不純物に対する検量線

備考 PL 強度比 G/I_{TO} が SIMS により求めた炭素不純物濃度に対してプロットされている。 $G/I_{TO} \leq 1$, $G/I_{TO} > 1$ の領域を、それぞれ、2 次冪乗 (1) 式, 2 次多項式 (2) 式により近似している。

7. 校正

PL の測定条件は 5. で規定されているが、測定装置の違いなどのため、条件を完全に同一にすることはできない。そこで、赤外吸収法 (JEITA EM-3503, SEMI MF1391-1107) あるいは二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) により炭素不純物濃度が確定している標準試料を用いて、検量線を各測定装置の各測定条件に合わせて校正する。次に、標準試料を用いた検量線の校正方法を説明する。

- (1) 各標準試料の PL スペクトルを、5. の測定条件に従って測定する。
- (2) 6. に規定した方法に従って、強度比を算出する。
- (3) 検量線図 (図 3) 上に、標準試料の強度比をプロットする。
- (4) 両対数軸上の検量線を上下方向に平行移動し、標準試料の強度比との差が最も小さくなるようにする。
- (5) (4) の平行移動に対応して、式(1), (2)の係数を変更する。

標準試料として、4 水準以上の炭素濃度の試料を用いることが望ましい。

備考 (4) で検量線を上下方向に平行移動して測定した強度比との差を最小化することは、測定した強度比に係数を掛けて検量線との差を最小化することと等価である。この係数を掛けた強度比を用いれば、式(1), (2)の係数を変更する必要はない。

表1 ラウンドロビンテストに使用されたシリコン試料の特性

試料	E8	E9	EA	EB	G1	G3	G5
導電型	<i>n</i> -type				<i>p</i> -type		
抵抗率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	50-70				5300	5200	1410
酸素濃度 ($\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$)	1-2				1.6	1.5	2.1
炭素濃度 ($\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$)	1.4	2.4	4.3	6.9	6.3	11	36

備考 これらのシリコン単結晶試料は、磁場印加引上げ法により作製された。

8. 精度と信頼性

この規格に規定の測定方法による精度と信頼性は、表 1 に示す 7 水準の炭素濃度の試料に対して 7 機関で行われたラウンドロビンテストの結果より、以下のように求められた。

8.1 強度比の誤差

炭素濃度の指標となる強度比 G/I_{TO} を求める際の誤差は、本規格で対象としている適用範囲の特性の試料においては、G-line 強度に対するベースライン周辺のノイズレベルで決定される。強度比 G/I_{TO} の誤差を、G-line のベースライン近傍の 5 nm の範囲の信号レベルの最大値と最小値の差の 1/2

を G-line 強度で割った値と定義し、7 水準の試料に対してまとめた結果が図 4 である。最低炭素濃度 (1.4×10^{14} atoms/cm³) の試料では 20% 以内、炭素濃度が 6×10^{14} atoms/cm³ 以上の試料では 5% 以内である。

8.2 精度

表 1 の 7 水準の試料に対し、各機関が検量線を使って決定した炭素濃度値の SIMS による炭素濃度値からの誤差を図 5 に示す。濃度が低いほど誤差が大きくなる傾向があるが、全試料において炭素濃度値の誤差は、JIS H0615 規格の場合と同様に、30% 以内である。なお、試料 G5 の酸素濃度値 2.1×10^{17} atoms/cm³ は本規格の上限値 2×10^{17} atoms/cm³ をやや超えており、誤差が大きくなるため図 5 では除外した。

8.3 再現性

表 1 中で炭素濃度がほぼ中央値であった試料 G1 につき、強度比 G/I_{T0} をラウンドロビン測定に参加した機関の内 5 機関が 3 回の繰り返し測定を行った。3 回の測定は連続して行われたものではなく、1 回毎に試料位置あわせからやり直して PL スペクトルを測定し、強度比 G/I_{T0} を求めた。図 6 は、各機関の各回の強度比を、3 回の強度比の平均値からのずれとして % 単位で示したものである。繰り返し測定の強度比の誤差は 10% 以内であることが分かる。

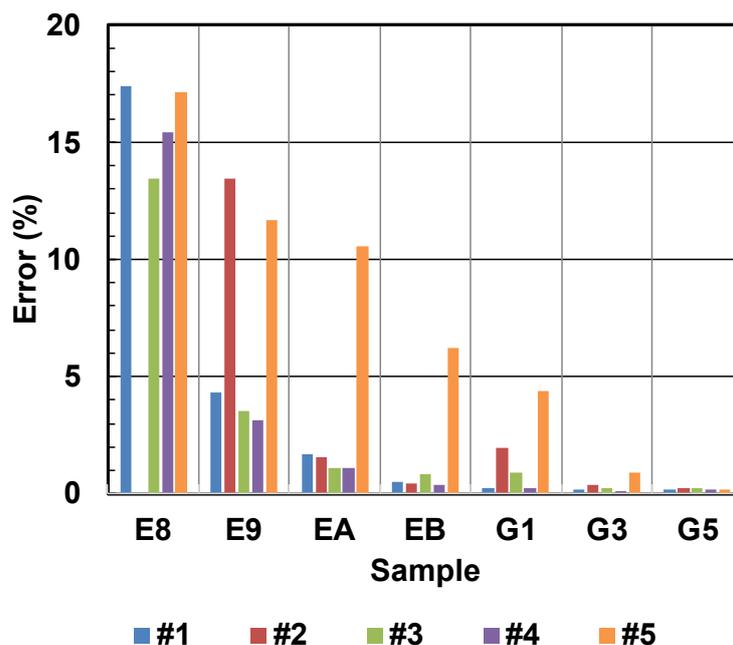


図 4 強度比 G/I_{T0} の誤差

備考 測定機関#1~#5 が各試料の強度比 G/I_{T0} を求める際に、G-line のベースライン近傍のノイズによって誘起される誤差。

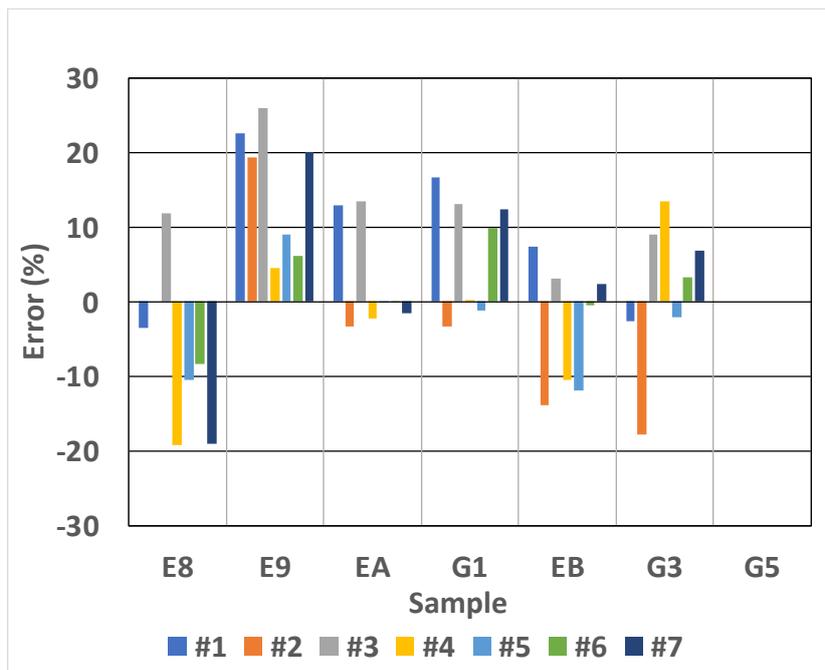


図5 検量線から求めた炭素濃度値の誤差

備考 測定機関#1~#7 が検量線を使って決定した炭素濃度値の SIMS による炭素濃度値からの誤差. 試料 G5 の酸素濃度値は本規格の上限値を超えており, 誤差が大きくなるため除外した.

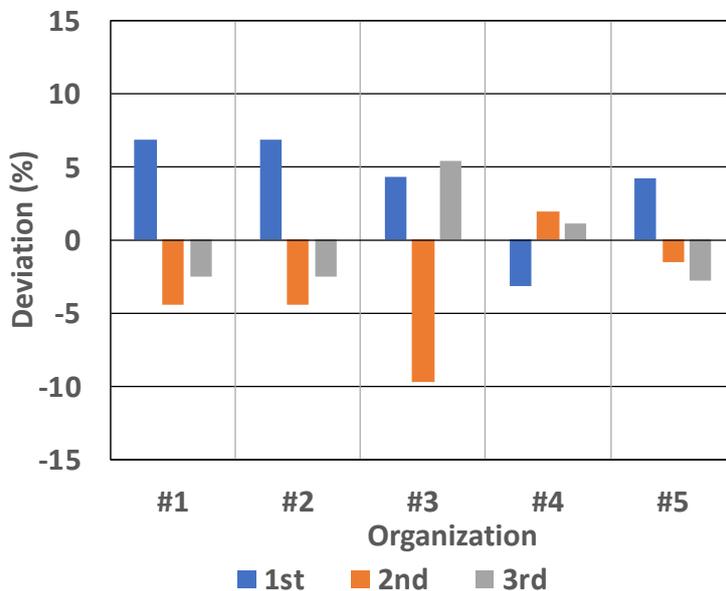


図6 強度比の5機関による3回繰り返し測定の実現性

備考 測定機関#1~#5 が表1の試料G1につき, 強度比 G/I_{TO} を3回 (1st, 2nd, 3rd) 繰り返し測定した際の3回の平均値からのずれ.

JSNM-SI-002

フォトルミネッセンスによる シリコン単結晶中の低炭素不純物濃度測定方法

解 説

この解説は、本体に規定した事柄及びこれに関連した事柄を説明するもので、規格の一部ではない。

I. 制定の趣旨

低炭素社会実現のためのキーデバイスとしてシリコンパワーデバイスが注目されている。IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor)等の先端パワーデバイスにおいては、シリコン基板中の残留炭素不純物が低濃度領域 ($<5 \times 10^{14}$ atoms/cm³) においてもデバイス特性に悪影響を及ぼすことが明らかにされ、厳しい品質管理が求められるようになってきている。こうしたなかで、結晶メーカーとデバイスメーカーのインターフェイスである材料仕様書を規定する炭素不純物の評価法の整備が急務となっている。シリコン基板中の炭素不純物の測定方法としては、赤外吸収法が規格化され利用されてきたが、検出感度が 2×10^{15} atoms/cm³ 程度で要求される感度に 1 桁程度及ばない。こうした状況を踏まえ、本規格はフォトルミネッセンス (photoluminescence: PL) により 10^{14} atoms/cm³ 台の濃度領域の炭素不純物を定量する手法について規定している。

II. 制定の経緯

PL による低炭素濃度不純物測定法については、2017 年 1 月に新金属協会の半導体サプライチェーン材料規格研究会の傘下に第 1 回 Si 結晶中低炭素濃度 PL 評価法準備会が組織され、本手法の規格化を目的として活動を開始し、2018 年 3 月の第 5 回準備会まで作業が続けられた。この活動は、経済産業省の「平成 30 年度省エネルギー等に関する国際標準の獲得・普及促進事業委託費」の委託事業の一つとして継続されることになり、2018 年 6 月に、第 1 回 PL 炭素濃度評価法 NWG が開催され (NWG: National Working Group)、2021 年 2 月まで 15 回の会合を持った。これらの成果を基に新金属協会規格を制定することになり、「新金属協会標準化ルールの制定について」に基づく 2021 年 1 月開催の標準化委員会により設置のシリコン標準化推進委員会及びフォトルミネッセンス標準化ワーキンググループにおいてまとめの検討及び審議を行い、2021 年 2 月開催の標準化委員会において新金属協会規格として制定した。

III. 原理

シリコン結晶中の炭素は、結晶育成中の汚染あるいは原料中の残留不純物として結晶中に取り込まれ、as-grown 結晶では格子位置を占め(C_s)、電氣的に不活性である。シリコン結晶に電子線等の高エネルギー

ギー粒子を照射すると、格子を構成しているシリコン原子は格子間にはじき出され格子間シリコン (Si_i) となる。 Si_i は C_s をはじき出し格子間炭素 (C_i) が生成される。 C_i は安定ではなく、結晶内の格子間酸素 (O_i) や C_s と結合し複合体 C_i-O_i , C_i-C_s を作り、それぞれ、C-center, G-center と呼ばれる電子準位が形成される。この電子準位を経由する発光遷移が C-line, G-line であり¹⁾、構成要素に炭素原子を含むことを基に、この発光強度から炭素濃度を推定するのがこの手法の原理である²⁻⁶⁾。

PL 強度から不純物濃度を推定する場合、発光過程には対象とする不純物起因の発光遷移以外に他の発光・非発光遷移が関与しており、それらの影響を十分小さくする必要がある。JIS および SEMI で規定されている PL によるシリコン結晶中ドナー・アクセプタ不純物の定量法においては、不純物濃度の指標として不純物束縛励起子(BE)と自由励起子(FE)の発光強度比を利用して、欠陥や表面状態の違いが FE 強度に反映されるので、比を取ることでこれらを除いている⁷⁾。炭素不純物評価の場合も、C-line, G-line の FE 発光との強度比を取ることは有効であるが、それだけでは十分でない。というのは、ドナー・アクセプタ不純物評価の場合は、主発光がドナー・アクセプタ不純物の BE 発光と FE 発光のみであったのに対し、今回はこれらに C-line, G-line が加わるからである。さらに C-center, G-center の形成には O_i が関わっており、その濃度の差が大きな影響を与える^{3,5)}。そこで、本手法では、評価対象結晶のドナー・アクセプタ不純物および O_i の濃度を一定範囲内として、濃度推定を行うようにしている。このため、本規格では適用範囲を「格子間酸素濃度が $1\sim 2 \times 10^{17}$ atoms/cm³ 程度の引き上げ結晶で、導電型が n 型で抵抗率が $50 \Omega\cdot\text{cm}$ 程度以上の単結晶、および導電型が p 型で抵抗率が $1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ 程度以上の単結晶」としている。

IV. 規格項目の説明

主要な項目について説明する。

3. 試料

3.1 シリコン結晶

試料は、基本的には JIS H0615 の規程に従い、同解説に記されている注意が必要である。それに加えて、本手法で測定対象とする G-line は 250°C 以上の熱処理により消滅してしまうこと、そして一般に照射誘起欠陥は $150\text{-}450^\circ\text{C}$ 程度の熱処理に対して安定では無いことより、測定前に 100°C 以上の熱環境にさらすことのないようにする。なお、PL 測定時の高強度レーザー照射により G-line が影響を受けることはない。

3.2 発光活性化

電子線照射を実施するには、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構等の公的施設のほか、滅菌・殺菌および材料改質用の電子線照射を行っている民間施設を利用できる。本規格で規定した電子線照射条件の「加速エネルギー 1 MeV 、線量 1×10^{15} electrons/cm²」は、これまでの論文記載の条件を参考にし、照射の利便性も考慮して定めた。今回の検量線作成に際し、全ての濃度水準で加速エネルギーを 2 MeV とした試料セットも準備し、2 機関で測定を行った（線量は 1 MeV の場合と等しく 1×10^{15} electrons/cm²）。その結果、 2 MeV 照射の場合の方が照射欠陥の誘起が多くなるため、 $I_{TO}(\text{FE})$ 線の強度が低下し濃度指標の G/I_{TO} の増大が想定されたが、実際にはその影響は実験誤差範囲内であり、8.に示した「強度比のずれは 20% 以内」を超えることはなかった。以上より、照射条件の違いが大きくなければ、7.に示した方法によりその照射条件のもとでの検量線が作成できると考えられる。

加速エネルギー1 MeV, 2 MeV のいずれの電子線も厚さ 2 mm 程度以下のシリコン結晶を透過するので、電子線照射側とその裏面側からの PL 測定結果に差が出ることはない。

4. 測定装置

(1) レーザ光源

科学実験に一般に良く用いられている発振波長が 532 nm のレーザーダイオード励起固体(DPSS: Diode Pumped Solid State)レーザーが適当である。

(2) クライオスタット

本規格では JIS H0615 に倣い、試料を液体ヘリウム浸漬する 4.2 K 測定を規定したが、解説の 6.3 に示すように、液体窒素温度程度までは本規格に準じて不純物濃度評価を行うことが可能である。その場合には液体窒素浸漬型/熱伝導型クライオスタット、あるいは循環ヘリウムガスを冷凍機で液化し熱伝導によって試料を冷却するクライオスタットを用いることが出来る。ただし、精度についてはまだ検証されておらず、本規格には含めなかった。

(4) 分光計

最近では、高感度性・高速性に優れる InGaAs ダイオードアレイを用いたマルチチャンネル型分光計の使用が一般的である。シリコン結晶は間接遷移型半導体で PL は微弱であるので、液体窒素冷却の高感度 InGaAs ダイオードアレイが適当である。なお、分光計の波長感度特性の補正を行うことは規定していない。波長感度特性の差による誤差は、**本解説 6.3** に記すように、7.の方法により校正可能である。

5. 測定方法

5.3 励起光強度

JIS H0615 では、デューティー比 50% でチョップし試料に照射する場合を想定し、試料面上での強度を 50mW, ビーム径を 2.5 mm としていた。本規格で一般的な測定法となる連続光照射のマルチチャンネル型分光計測定において、上記と等価な励起光強度は 100 mW となるが、(1) JIS H0615 の**解説 IV 5.3** に記されているように励起光強度の差は標準試料の測定による検量線の校正で補正できること、そして(2)励起光強度 100 mW の場合には電子正孔液滴発光が支配的になり、 $I_{TO}(FE)$ 線の強度測定の影響が大きくなることより、本規定では励起光強度を 50 mW と規定した。

検量線作成時のラウンドロビンテストにおいて、測定機関によっては、装置の制約から励起光のビーム径を数 $10\mu\text{m}$ 程度から変えることができず、単位面積あたりの励起光強度が、本規格の数 100 倍になるケースもあったが、後述の**解説図 1(a)**に示すように、強度比と炭素濃度の相関曲線には大きな変化は認められなかった。

5.4 波長分解能

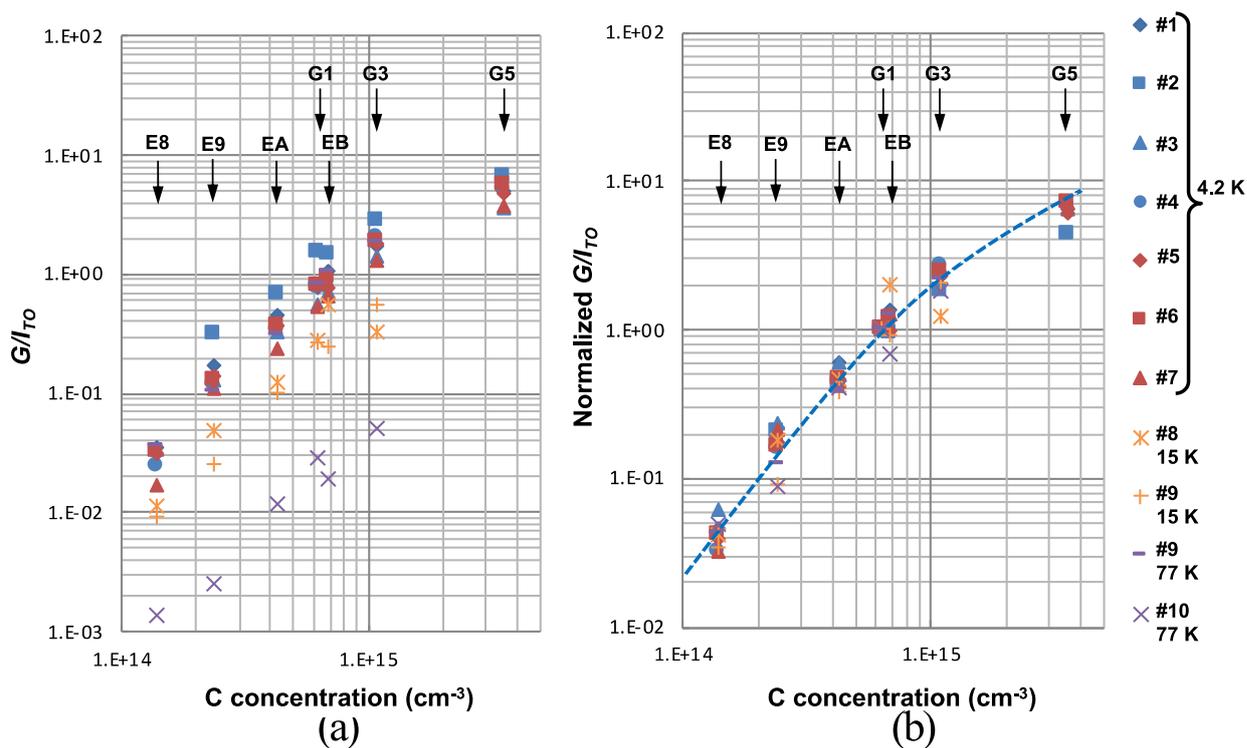
本規格で測定対象である G-line は、半値幅が 0.06 nm 程度の非常に鋭い発光線で、正確なスペクトル形状を得るには 0.02 nm 程度以下の高波長分解能下で測定しなければならない。その場合には高波長分散の分光計が必要となり、信号出力も低下し、測定が非常に困難となる。そこで、本規格では、通常の機関で実施が可能となるように、波長分解能を JIS H0615 とほぼ同じ値の 0.25 nm に規定した。このため、波長分解能の僅かなずれは G-line の強度に変化を来すが、**本解説 6.3** に記すように、7.の方法により校正可能である。ただし、全ての測定は同一波長分解能下で測定しなければならない。

6. データ解析

6.3 濃度算出

図3に示した検量線の作成過程を解説する⁸⁾。7機関により作製された42種のシリコン結晶に対し、発光活性化した後、2機関でPLの予備測定を行い、各試料に添付された炭素濃度の報告値を参考にして、ラウンドロビンテスト用試料21種を選定した。これらに対し、10機関がPL測定のラウンドロビンテストに参加した。うち3機関は15 K, 77 Kにおいて測定した。21種の試料から、本表1に示すように、磁場印加引き上げ法(Magnetic-field-applied Czochralski: MCZ)で作製された酸素濃度がほぼ等しい導電型がn型で抵抗率が50 Ω·cm程度以上の試料4枚(E8, E9, EA, EB)、および導電型がp型で抵抗率が1 kΩ·cm程度以上の試料3枚(G1, G3, G5)の合計7試料を選択し、SIMSによる炭素濃度定量を行った。

これらの7試料につき、6.2に示した方法で強度比 G/I_{T0} を求め、SIMSによる炭素不純物濃度に対して両対数グラフ上にプロットした結果が解説図1(a)である。ここで、各試料の強度比 G/I_{T0} の機関間のバラツキは小さくないが、各機関において全ての試料に対する強度比 G/I_{T0} と炭素不純物濃度の関係はいずれも正相関を示し、それぞれの相関曲線の形状は極めて類似したものであった。この類似性を検証するため、7試料中で炭素濃度がほぼ中央値の試料G1の強度比で各試料の強度比を規格化し、この規格化強度比 (Normalized intensity ratio, $[G/I_{T0}]_N$) と炭素不純物濃度の関係を再プロッ



解説図1 G-line の(a) 強度比および (b) 規格化強度比の炭素濃度依存性

備考 本表1のラウンドロビンテスト用試料における(a) 強度比 G/I_{T0} および(b) 規格化強度比 $[G/I_{T0}]_N$ の炭素濃度依存性 (測定機関#1~#7は4.2 K測定, 測定機関#8~#10は15 Kあるいは77 K測定.)

トした結果が**解説図 1(b)**である。全てのデータが一つの相関曲線上の極近傍にまとまり、この関係を検量線として利用できることが示されている。ここで 15 K, 77 K の測定温度のデータについて、強度比の規格化前にはずれが大きかったが、規格化後には 4.2 K と同一の相関曲線近傍にまとまった。ただし、現状では、4.2 K の測定温度の場合のずれが小さく、精度が高いことを示しており、今回の規格化では 4.2 K 測定のみを対象とした。

上記の強度比 G/I_{TO} の機関間のバラツキの原因として、測定条件が必ずしも同一ではなかったことが挙げられる。すなわち、(1) 分光計及び光検出器等の光学測定系の波長感度特性が装置によって異なるため、波長位置の異なる I_{TO} (FE)線および G-line の強度比には差が生じること、(2) **解説 IV 5.4** に記したように、G-line は非常に鋭く、波長分解能の僅かな低下は G-line の強度低下を来すのに対し、 I_{TO} (FE)線では半値幅が広く強度変化は起こらないこと、そして(3) I_{TO} (FE)線および G-line 強度の励起光強度依存性が同一ではないこと等が主要な原因と考えられる。これらの強度比の変動要因は、波長感度特性・波長分解能・励起光強度を固定している単一機関内の試料間比較では発生しない。本規格では、注目している濃度指標は強度でなく強度比であることから、各機関の各試料の強度比を試料 G1 の強度比で規格化した規格化強度比 $[G/I_{TO}]_N$ を用いることにより、この変動要因を相殺している。

以上を背景に、**解説図 1(b)**で 4.2 K のデータにつき、各試料の規格化強度比の単純平均値と炭素濃度の関係を近似した結果が本体の**図 3**に示す検量線である。ここで、**解説図 1(a)**で各試料の強度比の平均を取らなかった理由は、単純平均では強度比の値が大きい機関の相関曲線が強調されてしまうためである。**解説図 1(b)**の強度比の規格化後に平均を取ることで、対数軸上での相関曲線の類似性が均等に反映される結果となっている。

また本体 **8.2** に示したように、試料 G5 の酸素濃度値 2.1×10^{17} atoms/cm³ は本規格の適用範囲上限値 2×10^{17} atoms/cm³ をやや超えており、誤差が大きくなる。ここで、酸素濃度の違いに対応した検量線の補正方法については検討済みで、文献 10) に詳細が記載されている。本体**図 3**の検量線は以上を考慮の上で求められており、**解説図 1(b)**の検量線とは高炭素濃度領域 ($> 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³) で僅かに異なっている。文献 10)では、**解説図 1(b)**の検量線を Old calibration curve、**図 3**の検量線を Revised calibration curve と名付け、区別している。

なお本手法の検出限界については、検出器の積算時間を、ラウンドロビンテストの際の約 60 秒から 1 時間に増加させることにより検出限界を約 4×10^{13} atoms/cm³ に低減できることが検証されている⁹⁾。

7. 校正

本規格の校正法は JIS H0615 規格と基本的に同様である。JIS H0615 においては、強度比の機関間の差は小さく、この校正を行わなくとも検量線よりドナー・アクセプタ不純物を決定することができる場合が多かった。しかし、本規格においては、**解説 IV 6.3** に記述したとおり、強度比 G/I_{TO} の機関間のバラツキが大きいため、この校正は必須である。対象としている炭素濃度の指標が強度比で、対数軸上に示された相関を利用しているため、本体に記された検量線の平行移動による校正法で対応可能である。

8. 精度と信頼性

本手法の検量線作成に際しては、SIMS 測定により炭素濃度値を決定している。したがって SIMS 測

定の誤差はそのまま本手法の誤差につながる。

V. 標準試料

本規格の検量線を作成する際のラウンドロビンテスト用に作製された本体表 1 に示す試料は、校正に使用する標準試料として最適である。(一社)新金属協会は、ラウンドロビンテストに使用された試料を一次標準試料とし、二次標準試料を約 15 セット作製し関連機関に配付した。同協会は、標準試料の貸出しも行っている。

VI. 引用文献

- 1) G. Davies and R.C. Newman: "Carbon in monocrystalline silicon," *Handbook of Semiconductors*, eds. T.S. Moss and S.Mahajan, Ch.21, p. 1557 (Elsevier, Amsterdam, 1994).
- 2) J. Weber and M. Singh: "New method to determine the carbon concentration in silicon," *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1617 (1986).
- 3) M. Nakamura, E. Kitamura, Y. Misawa, T. Suzuki, S. Nagai, and H. Sunaga: "Photoluminescence measurement of carbon in silicon crystals irradiated with high energy electrons," *J. Electrochem. Soc.* **141**, 3576 (1994).
- 4) S. Nakagawa, K. Hirose, and M. Tajima: *Proc. Science and Technology of Silicon Materials 2007*, p. 227 (2007).
- 5) 中川聡子: "パワーデバイス用 MCZ-Si ウェーハ," *応用物理* **84**, 976 (2015).
- 6) 田島道夫, 小椋厚志: "液体窒素温度・室温フォトルミネセンス法による Si 結晶中炭素濃度の定量," *応用物理* **87**, 655 (2018).
- 7) M. Tajima: "Determination of boron and phosphorous concentration in silicon by photoluminescence analysis," *Appl. Phys. Lett.* **32**, 719 (1978).
- 8) M. Tajima, S. Samata, S. Nakagawa, J. Oriyama and N. Ishihara: "Round-robin test of photoluminescence method after electron irradiation for quantifying low-level carbon in silicon," *Extended Abstracts of the 2019 Internat. Conf. Solid State Devices and Materials, Nagoya, 2019*, No. F-1-03; *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, SGGK05 (2020).
- 9) Y. Satake, M. Tajima, S. Asahara, and A. Ogura: "Detection limit of carbon concentration measurement in Si for photoluminescence method after electron irradiation," *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 126501 (2020).
- 10) M. Tajima, S. Samata, S. Nakagawa, Y. Shinozuka, J. Oriyama and N. Ishihara: "Calibration curve for the photoluminescence method after electron irradiation for quantifying low-level carbon in silicon," *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, 026501 (2021).

JSNM-SI-002 委員構成表**シリコン PL 標準化 WG**

	氏 名	所 属
幹事	佐俣 秀一	(株)SUMCO
委員	田島 道夫	JAXA 宇宙科学研究所 名誉教授
委員	中村 稔	茨城大学
委員	河合 直行	元東京大学
委員	委員名非表示	グローバルウェーブ・ジャパン(株)
委員	委員名非表示	シルトロニック・ジャパン(株)
委員	委員名非表示	信越半導体(株)
委員	委員名非表示	(株)トクヤマ
委員	委員名非表示	三菱マテリアル(株)
委員	委員名非表示	東芝デバイス&ストレージ(株)
委員	委員名非表示	富士電機(株)
委員	委員名非表示	(一財)材料科学技術振興財団
委員	委員名非表示	(株)堀場製作所
委員	委員名非表示	ユーロフィンイーエージー(株)
事務局	織山 純	(一社)新金属協会
事務局	齋藤 芳彦	(一社)新金属協会
事務局	太田 寛子	(一社)新金属協会
事務局	石原 範之	みずほ情報総研(株)

シリコン標準化推進委員会

	氏 名	所 属
委員長	田島 道夫	JAXA 宇宙科学研究所 名誉教授
幹事	河合 直行	元東京大学
委員	西澤 伸一	九州大学
委員	委員名非表示	グローバルウェーブ・ジャパン(株)
委員	委員名非表示	(株)SUMCO 技術本部 評価・基盤技術部
委員	委員名非表示	(株)SUMCO 技術本部 エピ技術部
委員	委員名非表示	シルトロニック・ジャパン(株)
委員	委員名非表示	信越半導体(株)
委員	委員名非表示	(株)トクヤマ
委員	委員名非表示	三菱マテリアル(株)
委員	委員名非表示	東芝デバイス&ストレージ(株)
委員	委員名非表示	富士電機(株)
委員	委員名非表示	ユーロフィンイーエージー(株)
事務局	織山 純	(一社)新金属協会

事務局	齋藤 芳彦	(一社)新金属協会
事務局	齋藤 滋晃	(一社)新金属協会
事務局	太田 寛子	(一社)新金属協会
事務局	石原 範之	みずほ情報総研(株)

標準化委員会

	氏 名	所 属
委員長	平本 俊郎	東京大学
委員	田島 道夫	JAXA 宇宙科学研究所 名誉教授
委員	委員名非表示	グローバルアドバンスドメタルジャパン(株)
委員	委員名非表示	原子燃料工業(株)
委員	委員名非表示	J X金属(株)
委員	委員名非表示	信越半導体(株)
委員	委員名非表示	太陽鋳工(株)
委員	委員名非表示	日本ガイシ(株)
委員	委員名非表示	三井金属鋳業(株)
委員	委員名非表示	三菱原子燃料(株)
事務局	織山 純	(一社)新金属協会
事務局	太田 寛子	(一社)新金属協会
事務局	根本 京	(一社)新金属協会

(執筆者 田島 道夫)

(一社)新金属協会が発行している規格類は、工業所有権（特許，実用新案など）に関する抵触の有無に関係なく制定されています。

(一社)新金属協会は、この規格類の内容に関する工業所有権に対して、一切の責任を負いません。

JSNM-SI-002

2021年3月発行

発行 一般社団法人新金属協会

〒105-0011

東京都港区芝公園 1-1-12 芝公園電気ビル 3F

TEL03-5405-2080 FAX 03-5405-2081

<http://www.jsnm.or.jp>

印刷 ヨシミ工産株式会社

〔 この規格類の全部又は一部を転載しようとする場合は、発行者の許可を得てください。 〕