

シリコン結晶中の炭素濃度の赤外吸収測定用の人工参照試料の作製

Synthetic reference samples for carbon concentration measurement in silicon crystal by infrared absorption made by electron irradiation

井上 直久

Naohisa INOUE

東京農工大学、大阪府立大学

(概要)

シリコン結晶中の微量炭素濃度の赤外吸収測定法は高感度化と高精度化が必要である。その一つの課題である炭素を含まない参照試料を実現するために以前の関連照射において「電子線照射による置換型炭素の消去」を開発した。本研究の目標はそれを発展させて「1 濃度 13 乗位の人工参照試料の作製法を確立する」ことならびに 2 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 前後までの低濃度領域のブロックゲージの作製法を確立する」ことである。これにより現在一般には $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 程度まで、本研究の現在の到達点でも $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ までの誤差の大きい測定しかできないのを「① $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 程度の濃度の正確な測定」、「② 誰でも $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 程度までの濃度を正確に測定でき、相互の校正ができる」、「③ SIMS と放射化分析の方法を校正する」ことの検討を進められるようになる。

キーワード：シリコン結晶、炭素濃度、赤外吸収、電子線照射、参照試料

1. 目的

シリコン結晶中の炭素濃度測定は我々の確立した方法[1]が世界標準となっている[2]。その高感度化に必要な置換型炭素濃度の極めて低い参照試料を電子線照射により置換型から格子間型に転換することにより製作する方法を開発し[3, 4]、濃度約 $1 \times 10^{14} \text{atoms cm}^{-3}$ までの測定を可能にした[5]ので、その方法を確立すると共に、結晶メーカーと協力して製造現場で使えるよう実用化する。

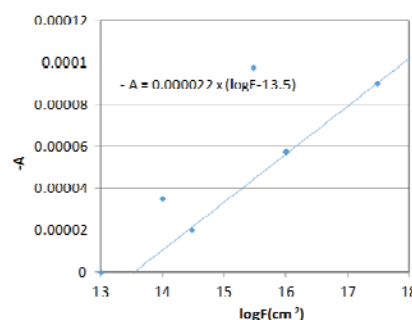
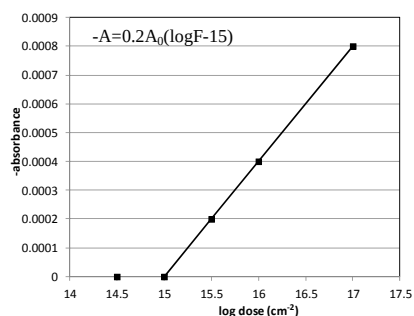
2. 実施方法

シリコン結晶メーカーの極低炭素濃度の結晶を、共同で初期濃度と線量を変えて照射し、初期濃度と残存濃度を精密に測定し、消去率の初期濃度と線量に対する依存性を測定して明らかにする。これらが結晶メーカーに依存しないこと、再現性が良いことを確認する。これに基づいて残存濃度を濃度の分かった標準試料により較正して精密に決定し「濃度の分かった極低濃度参照試料とブロックゲージ」を製作する。これを結晶メーカーと共有して国際ネットワークを形成し、従来の測定法規格に代り、従来との継承性のある測定法を実用化する。

3. 結果及び考察、今後の展開等

課題開始前に国内外の結晶メーカーと協力して、初期炭素濃度 C_{s0} と照射線量 $F(\text{cm}^{-2})$ を変えた照射試料を製作した。そこで結晶メーカーや分析サービス会社と共に、それらの残存置換型炭素濃度 C_{sr} を精密に測定した。その結果、消去置換型炭素濃度 $C_{s0}-C_{sr}$ は C_{s0} が約 2×10^{15} から $1 \times 10^{14} \text{atoms cm}^{-3}$ において下記と同じ形の実験式に大まかに従うことを見出した[6, 7]。図に示す。左は初期濃度が約 $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 右は約 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ の例である。比例係数 k は濃度域によりこの範囲で約 2 倍変化する。

$$C_{s0}-C_{sr} = k \times (\log F - \log C_{s0})$$



これにより残存量を最低で約 $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ まで下げることができ、協力者のメーカーにおいて検出下限 $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ 、定量下限 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ での測定が行われるようになり、互換性も得られるようになった。これは現行 SEMI 規格の検出下限 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ ([2], $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ という説[8]もある)の 1/5 であり、人工参照試料などを用いない方法で見込まれている検出下限 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ [9]を大幅に凌駕している。

この間、炭素濃度測定は国内外の主要メーカー全てで、我々だけが研究発表をしている赤外吸収法が定着し、測定の主領域が約 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ へと予想以上に低濃度域へ移行した。一方上記の過程で我々が明らかにしたようにポリシリコンの濃度測定のために成長する FZ 結晶が汚染されていることから、ポリシリコンの直接測定が必要となったため、直接測定も開始した。この人工参照試料を用いることにより、FZ 結晶の約 $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ から約 $5 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ であることを明らかにした。

今後はポリシリコンの直接測定が重要になると考えられる。ポリシリコンの人工参照試料を製作を含めて、世界へのさらなる普及をめざす。

4. 引用(参照)文献等

- [1] High Reliability Infrared Measurements of Oxygen and Carbon in Silicon, N. Inoue, T. Arai, T. Nozaki, K. Endo and K. Mizuma, Emerging Semiconductor Technology (1987) STP960, 369.
- [2] Test Method for Substitutional Atomic Carbon Content of Silicon by Infrared Absorption, SEMI MF1391-1107 (2004).
- [3] N. Inoue, S. Shirafuji, H. Oyama, Y. Goto, T. Sugiyama and H. Ono, Proc. Forum Science and Technol. Silicon Materials, Niigata (2007) 217.
- [4] Highly Sensitive and Accurate Infrared Absorption Measurement of Carbon Concentration in Si Crystal, N. Inoue, K. Watanabe, H. Seki, H. Uno, H. Oyama and Y. Kawamura, ECS Trans. 2014 64(11): pp. 19-26.
- [5] Carbon concentration measurement in silicon down to 10^{14}cm^{-3} : second generation IR, SIMS, CPAA and standardization, N. Inoue, Physica Status Solidi C, 1-6(2016). DOI 10.1002/pssc. 201600068.
- [6] シリコン結晶中の低濃度炭素の測定(XIV) $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ までの赤外用人工ブロックゲージの作製と共有、井上直久、河村裕一、応物学会 2018 年春、18 p-D103-22
- [7] Measurement of Low Carbon Concentration in Polycrystalline Silicon By Second Generation Infrared Absorption Spectroscopy, N. Inoue and Y. Kawamura, High Purity and High Mobility Semiconductors, #H02-1184 (Cancun, 2018)
- [8] H. Kiuchi et al. abstract 4A-02, 17th Conf. Defects - Recognition, Imaging and physics in Semiconductors (Valladolid, 2017).
- [9] 中川聡子ほか、応物学会 2015 年秋、13 p-1E-3.