平成 19 年度修士論文

フォトルミネッセンス法によるシリコン結晶の高濃度不純物定量に関する研究

Study on the Photoluminescence Method for Quantitative Analysis of High Concentration of Impurities in Si

指導教官　田島道夫　教授

東京大学大学院　工学系研究科　電子工学専攻

学籍番号　**66460**

氏名　荻原　崇

目次

Abstract
1.　序　・・・5
1.1.　研究背景　・・・5
1.2.　Si 結晶中の不純物評価技術　・・・6
1.3.　太陽電池の現状と抱える問題　・・・8
1.3.1.　太陽光発電の急速な拡大　・・・8
1.3.2.　高純度 Si の需要予測　・・・10
1.3.3.　Si 原料不足に対する対応策の方向性　・・・11
1.4.　研究目的　・・・12

2.　フォトルミネッセンス　・・・13
2.1.　PL の原理と特徴　・・・13
2.1.1.　PL 法の特徴　・・・13
2.1.2.　発光再結合過程　・・・14
2.2.　局在準位を介した光学遷移の特徴　・・・16
2.3.　励起光強度依存性　・・・19
2.4.　PL 法による Si 結晶中の不純物定量法　・・・19
2.4.1.　不純物算出濃度手順　・・・20
2.4.1.1.　PL スペクトル測定　・・・20
2.4.1.2.　PL スペクトル中の各発光線の同定　・・・20
2.4.1.3.　ピーク強度算定　・・・21
2.4.1.4.　濃度算出　・・・23
2.4.1.5.　標準試料による検量線の校正および補正作業　・・・24

3.　実験方法　・・・25
3.1.　PL スペクトル測定装置　・・・25
3.2.　測定条件　・・・26
3.3.　測定試料　・・・26
3.3.1.　検量線作成用単結晶 Si の試料条件　・・・26
3.3.2.　太陽電池用 Si の試料条件　・・・28
3.3.3.　n 型多結晶 Si の試料条件　・・・28

4.　検量線作成用単結晶 Si の低温 PL 測定の結果および考察　・・・30
4.1.　可視光励起による液体 He 温度（4.2 K）での PL スペクトル　・・・30
4.1.1.　励起光強度 500 mW における PL スペクトルの測定結果　・・・32
4.1.2.　励起光強度 1000 mW における PL スペクトルの測定結果　・・・36
4.2.　励起光強度依存性測定結果　・・・40
4.3.　測定試料の補償の影響の検証　・・・41
4.4.　他の発光線を用いた定量法の検討　・・・42
4.5.　4 章のまとめ　・・・43

5.　作成した検量線を用いた不純物定量に対する結果と考察　・・・44
5.1.　太陽電池用 Si の PL 定量分析の結果と考察　・・・44
5.1.1.　ドーパント濃度解析結果　・・・44
5.1.2.　実測抵抗値と定量分析結果より算出した抵抗値の比較　・・・54
5.2.　n 型多結晶 Si の PL 定量分析の結果と考察　・・・61
5.2.1.　ドーパント濃度解析結果　・・・61
5.2.2.　実測抵抗値と定量分析結果より算出した抵抗値の比較　・・・63
5.3.　5 章のまとめ　・・・65

6.　本研究のまとめ　・・・66

謝辞
研究発表
参考文献

Abstract

A shortage of pure Si has recently been caused by a rapid increase in the demand of solar cells. In response to this issue, low cost polycrystalline Si with higher concentrations of residual impurities has received extensive attention. The concentrations of the residual donor and acceptor impurities in the low cost polycrystalline Si are on the order of 10^{15} to 10^{17} cm^{-3}. It has been reported that photoluminescence (PL) spectroscopy enables us to identify the species of donor and acceptor impurities and determine their respective concentrations in the range from $2\text{-}5\times10^{10}$ to 1×10^{15} cm^{-3} in Si. This method was standardized by Japanese Industrial Standard (JIS) and Semiconductor Equipment and Materials International (SEMI) and is still widely used. In this technique, the ratio between bound exciton (BE) and free exciton (FE) luminescence intensities is used as a measure of the impurity concentration. However, the method was rarely applicable to the donor and acceptor impurities in a concentration range higher than 1×10^{15} cm^{-3}, because the FE line was almost undetectable.

In this study, the author focused on the phenomenon of the intensity of the FE line increasing super-linearly with the excitation power and determined the appropriate excitation power for observations of the BE line and the FE line. These results allowed us to make calibration curves to determine the B and P concentrations in the range from 1×10^{13} to 1×10^{17} cm^{-3} from the intensity ratio of the BE to FE line. The calibration curves for determining the B and P concentrations were obtained by comparison with the results of the resistivity measurement. In addition, the author verified that the calibration curves are useful for quantitative analysis in Si with higher concentrations of residual impurities. The author believes the present study will contribute greatly to the development of low cost and highly efficient solar cells.

1. 序

1.1. 研究背景

半導体デバイス発展の歴史は，不純物制御技術の発展の歴史でもあり，その微量不純物の評価はこの意味で現在でも重要な位置を占めている．これまで，超 LSI（Ultra-Large Scale Integration）に代表されるように高純度 Si を用いた半導体デバイスは超高純度の Si 結晶作成技術が必要であった．そのため，結晶の高純度化を目標に研究や，技術発展がなされてきた．半導体は，その名の示すとおり金属に比べほとんど電気を通さないが，絶縁体よりは通す性質をもつ．この電気の通しやすさ（導電性）を司っているのが，ドナーおよびアクセプター不純物などのドーパントである．電子デバイスでは，このような不純物を制御することによって，所定の特性を得ている．微量不純物には意図的に添加するドーパントのようにデバイスの機能向上のために添加するものの他に，汚染としてプロセスで混入する望ましくない重金属などの不純物や，扱い方によってはデバイス特性を改善したり，劣化させたりする酸素・炭素などの軽元素不純物がある．そのような不純物の分析はデバイス特性評価の基礎となり，その定量評価，特にデバイス特性を左右するドナー，アクセプター不純物の濃度の定量測定が求められてきた[1-4].

近年急速に需要が増加している半導体デバイスの一つに太陽電池がある．近年石油などの化石燃料の枯渇によるエネルギー問題や，地球温暖化などの環境問題が懸念されており，無尽蔵に供給される太陽光をエネルギー源とする太陽光発電市場は欧州，米国，日本を中心に今後とも急速に拡大していくことが予想される[5]．しかし，現在の太陽電池モジュール市場の 95%を占める Si 原料が不足し，そのコストが高騰しているためにこの需要拡大に対応しきれなくなっている．太陽電池用 Si は太陽電池基板自体単純な構造のため，半導体グレード Si（純度 99.999999999 %）の規格から外れたものが用いられてきたが，最近の需要増加に対応するため，当初から太陽電池グレードを目指した Si（純度 99.99999 %）の生産が増加しつつある．

Si 中の不純物定量技術は，これまでの高純度化の流れから低濃度の不純物検出に標準を合わせてきた．そのため，今回の太陽電池用 Si の定量に対して早急な対応が求められているにもかかわらず，これまでの有効な不純物定量法がほとんど適用できない状況にある．非破壊，非接触，高分解能の特徴を有している PL（Photoluminescence）法を用いた手法においても同様で，高純度 Si 結晶中のドーパント不純物には非常に高感度で検出可能であったが，太陽電池用 Si に含まれている不純物濃度付近では，定量の要となる自由励起子発光が不純物束縛励起子発光に対し非常に弱く，ノイズに埋もれてしまうため濃度測定が不可能である．この手法は世界中の Si 結晶メーカーにおいて高純度 Si の標準法として用いられており，今回求められている濃度範囲への拡張を期待している．

1.2. Si 結晶中の不純物評価技術

デバイス特性評価の基礎となる不純物や欠陥の分析は，半導体技術の研究開発において重要な位置を占めており，今日においても測定方法について研究が活発になされている．半導体は，それに含まれる極めて微量の不純物が電気的特性を大きく変化させる．したがって，不純物の制御性の優劣は，素子特性や信頼性，および歩留まりに直接影響してくる．Si 結晶の開発は低欠陥ウエハーの大口径化を目標に進められてきた．そして，これを支えたのは結晶成長技術の進歩とともに，さまざまに開発された分析技術である．分析技術に期待される基本的な課題は，何が，どこに，どれだけあるかを明らかにすることである．すなわち，元素の種類の同定，空間分析の評価，および，定量性である．半導体中の不純物は残留不純物と添加不純物に分けられる．残留不純物は結晶成長において制御できずに混入する不純物であり，プロセスでは汚染と考えてよい．残留不純物には電気的に活性なものと不活性なものとがあるが，電気的に活性な不純物はキャリア制御の直接的な障害となる．また，電気的に不活性な不純物であっても，添加不純物と結合して欠陥を形成するなど，結局はキャリア制御の阻害要因となるものがある．しかし，Si 中の酸素など，結晶中に適度な濃度で存在することで，強度を増加させる効果や，重金属のゲッタリング効果があるなどよい面もある．いずれにしても残留不純物の濃度を適切に見極めることは重要であり，非常に微量な元素の同定と定量化からなる微量分析技術が必要である．一方，添加不純物は文字通りキャリアをつくるために添加されるドナー，アクセプターとなる不純物である．ドナー，アクセプターは，半導体の核をなすものであり，その濃度により，伝導性が大きく変化し，それによりデバイス特性が全く異なるものとなるので，この正確な濃度を定量測定する技術は現在の半導体産業を支えているといえる．電子デバイスとして最も多く使用されている半導体は Si である．Si はⅣ族元素であり，Ⅲ族元素の B，Al 等が導電性を p 型とするアクセプター不純物，Ⅴ族元素の P，As 等が導電性を n 型とするドナー不純物となる．デバイス作製用のウエハーでは，出発原料に超高純度の Si を用い，それにドナーあるいはアクセプター不純物を高精度で添加して，所定の電気特性としている．以下に Si のドナー，アクセプター不純物を定量評価する測定法を示す．

（a）抵抗率測定法

いわゆる四探針法と呼ばれており，もっとも簡便に半導体の抵抗率を測定できる方法で，広く用いられている．電流端子とは別に電圧測定用の短針を用いることで，接触抵抗，特に広がり抵抗に基づく誤差を避けることができる．短針にはタングステン，あるいは SiC の先端を電解研磨などの方法により，数 μm程度まで細くしたものが用いられる．得られた抵抗率の値から Sze-Irvin curve を利用して，キャリア密度$|N_D - N_A|$（N_D，N_A はそれぞれドナー，アクセプター密度）を求めることができる．しかし，不純物の種類を知ることができず，また高抵抗結晶では誤差が大きくなるという欠点もある[6].

（b）ホール効果による測定

電子，正孔に働くローレンツ力を利用する方法である．試料の x 方向に電流を流し，y

方向に磁場を与えｚ方向の電圧を測ることにより得られるホール定数を用いてキャリア濃度を求め，その温度依存性を理論式と比較して，ドーパント濃度を求めることができる．しかし，この方法では，理論式との比較という間接的方法のため，ある場合には誤差が大きくなるときもある[7].

（c）赤外吸収法

半導体に赤外光を照射し，その吸収量により結晶内の情報を得ることができる．Si では特に酸素，炭素，窒素など固有の局在振動をもつ元素の定量に優れている[8, 9]．しかし，この方法では試料の光の入・出射面は両面を鏡面かつ平行に仕上げなければならず，また低濃度の測定の場合には測定量が試料の厚さに比例するため，試料を厚くする必要がある．

（d）放射化分析

中性子，イオン，光子などが非放射性の元素に衝突すると核反応を起こし元の原子核と異なった核（生成核）になる．この生成核は一般に放射性でありβ線やγ線を放出してある時間の後に第 3 の原子核になる．この時に放出されるγ線のエネルギーは生成核によって決まっているので，このγ線のエネルギーを測定すればもとの非放射性元素を定量できる．このようにして元素分析を行なう方法を放射化分析と言う．軽元素に至るあらゆる元素の微量分析が可能であるが，破壊測定であり，なおかつ分析には大掛かりな装置と多大な労力を要する[10].

（e）2 次イオン質量分析法（SIMS）

数～20 数 keV のエネルギーを持つ一次イオンビームを試料に照射するとスパッタリングが起こり，中性粒子，2 次イオン，2 次電子等が発生する．SIMS はその中から 2 次イオンビームを生成し，電場，磁場を通過することによってその質量（＋電荷）によって分離し，そのビーム強度をファラデーカップ，もしくはエレクトロンマルチプライヤーを用いて測定する方法である．原理的には質量数１の水素から２３８のウランまで測定可能である．また，同位体測定もできる．しかし，破壊測定であることが問題である[11].

（f）誘導プラズマ質量分析（ICP-MS）

ICP-MS は高感度な多元素分析を高いサンプルスループットで実現する元素分析装置で，プラズマ（ICP）をイオン源として使用し，発生したイオンを質量分析部（MS）で検出する方法である．周期表上のほとんどすべての元素を同時に測定可能であり，測定元素についてサブ ng/L（ppt）の濃度レベルで測定できる．また，質量分析であるため同位体比測定も可能である．SIMS と同様に破壊測定である[12].

（g）フォトルミネッセンス（PL）

フォトルミネッセンス（PL）は，電極や表面研磨などを必要としない非破壊評価法である．また，光吸収測定におけるように試料の厚さには制限がなく，励起光波長や試料の吸収測定にもよるが，通常 1 μm程度の厚さがあれば測定可能である．PL は非発光センタには適応できないが，発光センタ，特に浅い準位を作る不純物には非常に高感度高分解能に測定できる．この PL 技術を応用する評価法は，不純物束縛励起子発光（BE：Bound Exciton）

の自由励起子発光（FE：Free Exciton）に対する強度比と不純物濃度の間に成り立つ経験則を利用したもので，JIS H 0615-1996，SEMI MF1389-0704 において規定されている[13, 14]．この規格で測定可能な不純物元素は，B，P，Al，As であり，各不純物の検出感度は，約 2-5 $\times 10^{10}$ cm^{-3} という現存する手法の中では最高の値を示している[1-4, 13, 14]．ドナーとアクセプターが互いに補償している場合にも個々の不純物濃度を知ることができる．PL 法による定量分析法は超 LSI 用高純度 Si や太陽電池セルに用いられる高純度多結晶 Si など，多方面にわたる Si 結晶の不純物定量評価に用いられてきた．この手法については本研究において非常に重要であるため，2 章で詳しく述べることにする．

1.3. 太陽電池の現状と抱える問題

1.3.1. 太陽光発電の急速な拡大

地球温暖化防止に向けた国際的議論が高まる中，1997 年に地球温暖化防止京都会議が開催され，京都議定書が 2005 年 2 月 16 日に発効された．各国での温室効果ガス（二酸化炭素（CO_2），メタン（CH_4）など）の削減目標が掲げられ，日本においても，2008 年から 2012 年までの間に，マイナス 6 %の削減率を設定している．太陽光エネルギーは，世界の一次エネルギーの多くの部分を賄いうる可能性を示しており，化石燃料代替としてのクリーンエネルギーの一つとして期待されてきたが，これまではシステムの経済性が普及拡大の大きな障害となっていた．しかし，化石燃料の可採掘年数が有限で高価格化傾向にあることや世界的に環境負荷を提言するシステムの導入が推進されている背景から，環境問題を重要視する欧州をはじめ，世界的に太陽光発電の普及が急速に進んでいる．2004 年度には世界の太陽電池システムの発電量が 1.2 GW に達し，さらに 2005 年には 1.7GW に達したと予想されており，普及率では現在はドイツが世界のトップになっている．ドイツでは「再生可能エネルギー法」と「10 万軒の屋根計画」に基づき，従来の 3～4 倍のコストで買電する補助金制度によって太陽光発電ブームが喚起されたためである[5].

図 1.2.1 に 2005 年現在における世界の太陽電池生産量の推移を示す[17]. 2005 年度の生産量は前年度比 44 %増で 5 年前の約 6 倍と急速に需要が伸びてきており，今後はこれまで以上に高い伸び率で，太陽電池システムの導入拡大が予想されている．図 1.2.2 に 2003 年度の世界の太陽電池生産の材料別割合を示す[18]．現在，全生産の 9 割を結晶系 Si が占めており，単結晶 Si を含む他の材料に比べて，コストが低く量産性に優れていると言う点からその 6 割以上を多結晶 Si が占めている．単結晶 Si を用いた太陽電池のセル変換効率は現在までに 24.7% に達しているのに対し, 多結晶 Si 太陽電池では 1 cm^2 で 20.3%, 232.5 cm^2 で 17.7% であり，単結晶 Si の場合と比べ劣る[19, 20]．変換効率低下の原因は完全に解明されておらず，インゴット作製時に混入する不純物の影響，結晶粒内の微小欠陥などの評価が重要視されてきている[21]．電力量あたりの Si の使用量の削減，および製造・発電コストのさらなる低減のためにも，多結晶 Si 太陽電池の変換効率向上は重要な課題となってきている．ここ３年間はほぼ同程度のシェアで市場は推移しており，当分の間はこの傾向が続くと予

想されている．これまで，太陽電池に用いる Si は超 LSI などに用いる超高純度 Si（純度 99.999999999%）のオフグレード品などが使われてきたが，太陽電池には半導体チップに比べ大量の Si が必要である．それに加え近年の太陽電池市場の急速な拡大により，現在高純度 Si 原料の供給不足が生じている．

現時点での太陽光発電エネルギーは化石燃料によるエネルギーと比較して，数倍も高価である．設置費用のうちで太陽電池セル価格の占める割合は年々増加し，費用の 50%以上を占める太陽電池セルの低コスト化は太陽光エネルギーの利用拡大に不可欠と言われてきた．セルに占める Si 原料のコストは約 20%と言われており，原料不足に起因するセル価格の上昇を防止することは大きな課題である．

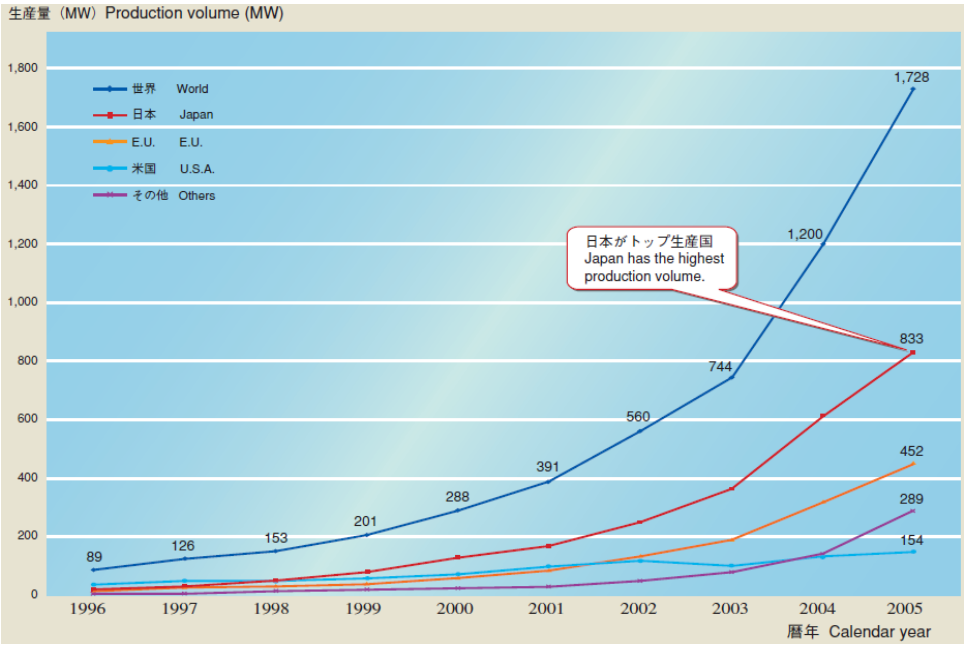

図 1.2.1.世界における太陽電池生産量の推移[17].

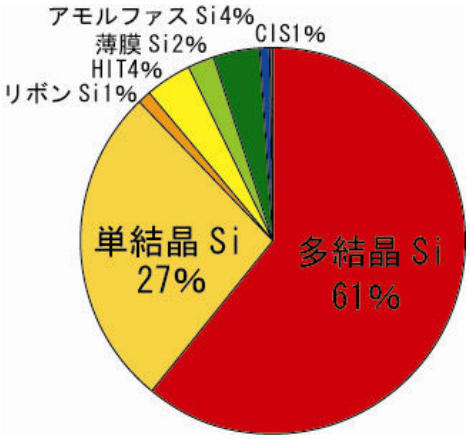

図 1.2.2. 太陽電池に用いられる材料の割合[18].

1.3.2. 高純度 Si の需要予測

最近の太陽電池生産量の大幅な増加に伴い，主原料である高純度 Si の需要が急激に伸びており，現在は高純度 Si の不足が顕在化している．これには，かつて半導体用の高純度 Si の不足に直面した際に，各原料メーカーが製造設備を増設して過剰な設備を抱えたという経緯があったため，現在も各メーカーは設備増強に対して慎重であることが影響していると考えられている．現在，Si 系太陽電池の事業は，Si 原料，インゴットおよびウエハー，セル，モジュール，システムの 5 業種から構成されているが，後工程になるほど生産能力規模が大きいという生産能力のアンバランスが起こっている．また，後工程と比較して前工程のほうが同一の生産能力に対する設備投資が高額になること，設備の建設から稼働までに長期間を要することなども, 現在の Si 原料不足の要因になっていると考えられる[22].

高純度 Si の世界総供給量の試算を図 1.2.3 に示す[22, 23]．図 1.2.3 では 2005 年までの年生産量は実績（または実績予想値）であり，一方，2006 年以降の年生産量は太陽電池用および半導体用 Si 需要の伸びを仮定して算出している．当面，半導体用 Si の需要の伸びは平均年率７％，太陽電池用 Si の需要の伸びは年率 30～35 ％になると予測されており，2007 年には太陽電池用 Si の生産量が半導体用を上回ることになる．太陽電池用 Si の原料供給メーカーは，現在，世界で 10 社（日本，米国，ドイツ）があり，上位４社は半導体ウエハーのメーカーでもある．今後２年程度は，これら 10 社合計でも原料供給は確実に不足する．さらに今後数年間は，半導体用と太陽電池用の総需要が全世界の高純度 Si の生産能力を上回り続ける可能性が強く，Si 不足が太陽電池普及の足かせになることが懸念されている．

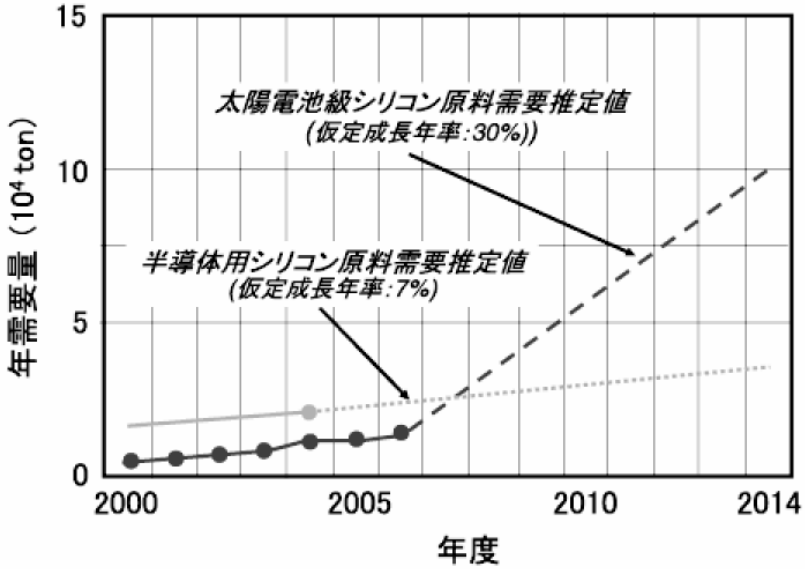

図 1.2.3. 高純度 Si 原料の世界総需要予測[22, 23].

1.3.3. Si 原料不足に対する対応策の方向性

（a）Si の使用量低減

材料技術の見直しによる発電効率の向上と新構造のセル技術によって，発電量当たりの Si 使用量を少しでも低減しようとする方法に対して，今後は従来以上の注力がなされていくようになる．Si 使用量低減の面からは単結晶や薄膜状で Si を用いることが望ましいが，コストは高くなる．そのほかには，例えば，溶融 Si から球状 Si を作製し，この球状 Si と反射鏡兼電極とを組み合わせた新構造セルを採用して Si 使用量を大幅に低減するセル技術の開発が進められている[24]．さらに，単結晶を用いた両面受光型セルを用いて発電出力を増大させる開発例もある[25].

また，新しい加工方法の開発により，加工プロセスの工程での原料の無駄を減らすことでの使用量削減も試みられている[22]．インゴットの加工の際，細いワイヤの使用によってウエハーを薄型化して，Si 原料の使用量を少なくする製法，Si 融液の表面張力を利用して，原料から直接的に Si のリボン状ウエハーにする製法などの開発がなされている．その他に，フィルム・フォーミングという方法でウエハー化する方法も開発されている．

（b）原料製造プロセスの改良および新開発による Si 原料の増産

現在用いられている製造プロセスの主流であるシーメンス法の改良としては，トリクロロシランの精製効率を上げて精製の繰り返し数を少なくする方法で時間当たりの生産量を増やす試みや，最終的な高純度 Si の析出効率を向上させる努力がなされている．しかし，シーメンス法は過去約 30 年用いられてきた方法で，その間にも多くの改良は行なわれてきており，今後，この方法において画期的に精製効率が上がることは期待しにくい．新たな製造プロセスの候補としては，VLD（Vapor to Liquid Deposition）法や溶融 Si 精製法がある．VLD 法は，トリクロロシランを水素と共に 1,500 ℃に過熱したグラファイト筒に注入し，析出した Si の融液を連続的に得る方法であり，従来のシーメンス法に比べて Si の析出速度が速く，高効率での Si 原料製造が可能となると考えられている[23]．一方，溶融 Si 精製法は，冶金学的アプローチを応用して Si の不純物濃度を低くするという金属精錬技術を用いる方法である．半導体用には用いられない技術であるが，太陽電池グレードであれば適用の可能性がある．従来とは違った分野でのアプローチであるため異業種の参入も考えられるだけでなく，化学的アプローチに比べると小規模の設備（100 ton 程度）でも作製できるという利点を有する．NEDO プロジェクトで開発された技術として，純度 99 %の金属 Si を出発原料として，原料に含有される不純物元素を除去して太陽電池用の高純度 Si を製造する冶金学的製造プロセスがある．この方法では，凝固精製を 2 回行ない，第 1 工程では高真空下で黒鉛容器を用いて P を除去した後，鉄，アルミニウム，チタンなどの 1 回目の凝固精製を行なう．得られたインゴットの不純物濃縮部を切断除去後，破砕および洗浄を行ない，第 2 工程ではプラズマ溶解炉でホウ素，P を水蒸気添加で酸化除去して，鉄，Al，チタンなどの第 2 回目の凝固仕上げ精製を行なう[24].

1.4. 研究目的

PL 法は，非破壊・非接触・高感度での評価が可能であり，JIS 法での半導体用 Si の不純物定量は非常に利用価値の高いものである．しかし，残念ながら近年の Si 原料の供給不足により研究開発が行なわれている太陽電池用 Si の不純物濃度は 10^{15} cn^{-3} を越える範囲であり，その濃度領域は JIS の手法での測定範囲を超えている．PL 以外の定量技術においても，これまでの半導体用の超高純度 Si に標準を合わせて作られてきた背景から，ほとんどが求められている測定濃度範囲に完全に対応できていない状況にあり，爆発的に需要が伸びている太陽電池産業に歯止めをかける一要因になりつつある．本研究では太陽電池用 Si の結晶中の不純物，中でも特にドーパントとして用いられる B，P の PL による定量分析法を確立させることを目標に，高濃度不純物の新たな検量線の作成を試みた．また，その検量線の有効性を確かめるため実際の太陽電池用 Si による定量を行ない，検証を行なった．

2. フォトルミネッセンス

2.1. PL の原理と特徴[1, 13]

2.1.1. PL 法の特徴

結晶中の局在準位を光学的に検出する手法として，各存在状態が禁制帯内に形成する局在準位の光学遷移に着目するフォトルミネッセンス（PL）法がある．一般にルミネッセンスとは，系から熱放射以外に過剰に放出される放射と定義されている．励起方法の違いによっていくつかに分類されるが，PL とは，光照射によって電子を高エネルギー状態に励起し，非平衡の電子・正孔対を生じさせた場合に，放出されるルミネッセンスのことである．この PL 光には，その発光再結合過程（Radiative recombination）により，結晶の様々な性質が反映されており，それらを集光し，解析することによって，結晶中の不純物および欠陥等に関する情報を得る手法を PL 法と呼ぶ.

これまで PL 法は, 比較的広い禁制帯幅をもつ半導体の研究において威力を発揮してきた．現在では，バンド構造，不純物および欠陥準位などの発光センタに関する半導体結晶の基礎物性の解析の手段以外にも，結晶成長，デバイスプロセスにおける手軽な手段として広く用いられている．このように，PL 法は半導体評価法の極めて有力な手段として，今後もさらにその重要性を増していくものと考えられる[26, 27].

PL 法の特徴を次に挙げる.

長所

- 発光センターとなる不純物や欠陥に対して高感度である.
- 特殊な前処理を必要とせず，非破壊・非接触で高速に測定が可能である.
- ハンドリングできる大きさ，厚さがあれば試料のサイズには制限がない.
- 場合により定量，半定量を行なえる[28, 29].

短所

- 非発光センターに対しては適用できない.
- 深い準位における発光スペクトルの解釈が困難である.

2.1.2.　発光再結合過程

PL の再結合過程において励起状態と基底状態のエネルギー差を光エネルギーという形で放出するのが発光再結合であり，熱エネルギー（格子振動のエネルギー）として放出するのが非発光再結合である．発光再結合には伝導帯の自由電子と価電子帯の自由正孔の再結合だけではなく，結晶固有の不純物または欠陥が関与するものなどがあり，それらを把握することが非常に重要となる．

図 2.1.1 に代表的な発光再結合過程を模式的に示す.

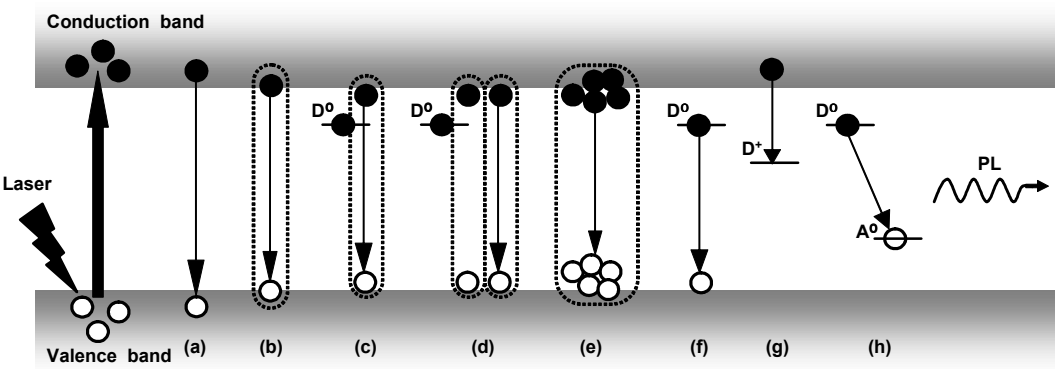

図 2.1.1. 半導体結晶の発光再結合過程.

（a）帯間再結合

伝導帯の底の自由電子と価電子帯の頂の自由正孔との再結合による発光である.

（b）自由励起子再結合

伝導帯の自由電子と価電子帯の自由正孔がクーロン相互作用で結合し，一対となった状態を励起子と呼び，それが結晶中を自由に動き回るものを自由励起子（Free exciton; FE）と呼び，その再結合による発光である．この発光エネルギーは自由励起子の形成エネルギー分（E_X）だけ帯間発光よりも小さい．Si の場合，E_X は約 14.7 meV である．一般に，低温では自由励起子発光が観測されるが，自由励起子の形成エネルギー（E_X）よりも温度が高くなると自由励起子が解離して帯間発光が相対的に強くなる.

（a）電子と正孔の再結合，（b）自由励起子の再結合では，電子，正孔，励起子がそれぞれ運動エネルギーを持つので，それを反映して発光帯形状は高エネルギー側に裾を引く Maxwell - boltzmann 型分布

$$I(h\nu) = A(h\nu - E_0)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{h\nu - E_0}{kT}\right) \qquad \cdots \quad (2.1)$$

で与えられる．E_0は運動エネルギーが零の場合の発光遷移エネルギーである．

以上（a）電子と正孔の再結合，（b）自由励起子の再結合はバンド端発光と呼ばれ，結晶固有の発光であり，その発光エネルギーから結晶の組成を求めることができる．また，バンド端発光は結晶のライフタイムを反映しているので，その解析からライフタイムに影響を与えている結晶中の非発光センターや表面状態などを評価できる．

（c）束縛励起子再結合

励起子が不純物または欠陥に束縛された状態を束縛励起子（Bound exciton; BE）と呼び，その束縛励起子が再結合することによる発光である．また，その発光エネルギーは励起子が束縛されるエネルギー（励起子束縛エネルギー; E_{BX}）分だけ，自由励起子発光よりも小さくなる．E_{BX}は不純物または欠陥の種類，および荷電状態によって異なり，浅い準位の中性ドナーおよび中性アクセプターではイオン化エネルギーの約 1/10 であることが知られている（Haynes' rule）．

束縛励起子発光では，励起子が不純物または欠陥に局在化されるために運動エネルギーがないので発光線は鋭くなる．特に浅い準位の不純物による束縛励起子発光は液体 He 温度で非常に鋭い発光線として現れ，不純物の区別を容易に行なえることから不純物分析によく利用される．

（d）束縛多励起子発光

強励起条件下では，複数個の励起子が不純物準位に捕ら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”b_n”と表記する．

（e）電子正孔液滴発光

自由励起子が過剰に発生すると励起子同士が結合し，凝集して液滴のような状態になることがある．これを電子正孔液滴（Electron-hole droplets; EHD）と呼び，その再結合による発光である．低温下では，電子正孔液滴が自由励起子よりもエネルギー的に安定であり，その際の仕事関数（Si では約 8.2 meV）だけ自由励起子発光よりも低エネルギー側に発光のピークがある[30, 31]．

（f）ドナー－価電子帯発光（g）伝導帯－ドナー発光

ドナーに捕らえられている電子と価電子帯の正孔との再結合，または伝導体の電子が空のドナー準位に捕えられる際の発光である．したがって，この発光エネルギーは，禁制帯幅エネルギーよりもイオン化エネルギー分だけ小さくなる．図 2.1.1 ではドナーの場合のみ示してあるが，同様にアクセプターについても伝導体電子－アクセプター正孔再結合およびアクセプター電子－価電子帯正孔再結合があり，以上をまとめてバンド - 不純物状態間発光と呼ぶ．この場合，再結合はドナーまたはアクセプターの付近で局所的に起きる．低温では束縛励起子発光が観測されるが，高温では励起子が解離するので自由キャリアと不純物準位間の発光が重要になる．

また，これらの発光には自由キャリアが含まれるので，発光帯形状は式(2.1)の Maxwell -

boltzmann 型分布となる．ただし，深い準位の場合には，電子−格子相互作用のため，フォノンサイドバンド全体としてガウス型の発光帯形状となる．

（h）局在中心の電子遷移（ドナー・アクセプター対遷移など）

ドナーに捕らえられている電子とアクセプターに捕らえられている正孔との再結合による発光である．発光効率が高く，多くの半導体で見られるものである．この発光はドナー - アクセプター ペア発光（DA ペア発光）とも呼ばれる．この発光エネルギーは，

$$h\nu = E_G - \left(E_D + E_A\right) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad \cdots (2.2)$$

で与えられる．ここで，E_G，E_D，E_A はそれぞれ禁制帯幅エネルギー，ドナーイオン化エネルギー，アクセプターイオン化エネルギーであり，ε は誘電率，r はドナー - アクセプター間距離である．

(2.2)式第 3 項は基底状態のイオン化したドナー，およびアクセプター間に働くクーロンエネルギーである．ドナー，アクセプターは格子位置しかとりえないため r はとびとびの値となる．これに対して，発光スペクトルは多くの細線状スペクトルから構成される．

以上，（c）束縛励起子再結合，（d）束縛多励起子発光，（f）ドナーー価電子帯発光（g）伝導帯－ドナー発光，（h）局在中心の電子遷移（ドナー・アクセプター対遷移など）は，半導体結晶中に存在する不純物および欠陥に関連した発光であり，それらを解釈する際に多くの情報を含んでいる．

2.2. 局在準位を介した光学遷移の特徴[1]

PL スペクトルを解析するうえで, 結晶中の不純物および欠陥を起源とした発光過程では, 格子振動のエネルギー放出による格子励起系と電子の遷移過程である電子励起系の相互作用を考慮した遷移過程（Vibronic transition）を考える必要がある．

（a） 運動量保存のためのフォノン

Si や Ge のような間接遷移型半導体の光学遷移では，図 2.2.1 に示すように価電子帯の頂と伝導帯の底の k が異なるので, 電子と正孔が再結合するには結晶中の運動量保存を成立させるために，フォノンとの結合が必要となる．つまり，発光再結合の場合にはフォノンの吸収・放出に対応して発光線は再結合エネルギーよりもフォノンエネルギーだけ高いところおよび低いところに現れる（フォノンレプリカ）．低温の場合にはフォノンの放出を伴うものだけを考えればよい．フォノンの種類としては，横型音響（Transverse acoustic; TA）フォノン，縦型音響（Longitudinal acoustic; LA）フォノン，横型光学（Transverse optical; TO）フォノン，縦型光学（Longitudinal optical; LO）フォノンがある．このように，間接遷移型半導体では，フォノンを伴う過程が存在しており，フォノン放出のエネルギー量だけ発光エネルギーが小さくなる．Si の発光遷移では TA，LO，TO フォノン（エネルギーはそれぞれ 18.7，56.0，58.05 meV）が重要である．

結晶に不純物が含まれている場合には格子の周期性が乱される．このことは運動量保存

の必要性が少なくなったことを意味する．すなわち不純物の関与した発光ではフォノンを伴わない発光線（No-phonon; NP）も現れる．NP の強度は不純物原子との相互作用が大きいものほど強くなる．このような局在準位を介した発光過程では，電子格子相互作用によるフォノンサイドバンドが現れる．

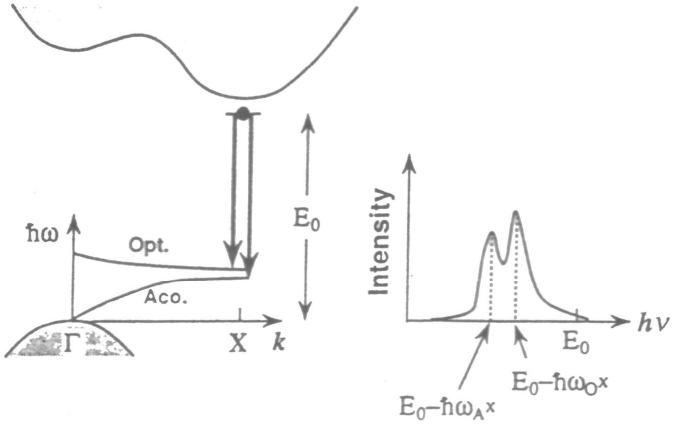

図 2.2.1. 間接半導体の *k* 空間での再結合過程[1].

（b）　電子－格子相互作用

不純物または欠陥が関与した光学遷移では，直接遷移型，間接遷移型半導体のいずれにおいても，局在した電子とその周辺の格子との相互作用を考えなくてはならない．このように，光学遷移に格子との相互作用を含めた系を記述する際に，極めて有効な手段が配位座標（Configuration coordinate; CC）モデルである．電子の受けるポテンシャルは原子核の位置に依存するものであるから，種々の電子状態の固有エネルギーは原子核の位置（配位座標）の関数となる．これをグラフに描いたものが図 2.2.2 に示す CC ダイヤグラムと呼ばれるものである．縦軸に電子系及び格子系をあわせた全エネルギー（E）を，横軸に格子を構成する原子の変位（Q）をとっている．この図には，格子との相互作用が弱い場合（a）と強い場合（b）が示されている．いずれの場合も，低エネルギー側の曲線が基底状態，高エネルギー側の曲線が励起状態であり，上向きの矢印が光吸収過程，下向きの矢印が発光過程を示している．発光中心の基底状態の電子は，隣接する原子核から Q=0 の位置に中心を持って移動する．一般に励起状態は基底状態と波動関数の形が異なり周囲の原子から受けるポテンシャルが異なるため，励起状態のエネルギーが極小となる原子の配位座標は基底状態の極小の位置 Q=0 からずれており，その位置を中心として運動している．また高いエネルギーをもった電子状態は波動関数の広がりが大きいので原子核の位置に対するポテンシャルの変化が鈍感であり，CC ダイヤグラムの曲率は小さい．光学遷移は格子の変形よりもはるかに短時間で発生する（断熱近似）ので，垂直な遷移となる（Franck-condon の原理）．Q=0 より励起された電子は格子を変形させて，準安定状態であるエネルギー最小位置 $Q=Q_E$ に緩和する．そして，発光過程を経て，格子緩和により安定状態である Q=0 の位置にもど

る．このように，フォノン放出のエネルギーの量だけ光吸収エネルギーより小さくなる（Stokes シフト）ことがわかる．ここで，励起状態の熱的エネルギーE_0 と光吸収エネルギーまたは発光エネルギーの差を Franck-condon シフトと呼ぶ．この差は，電子格子相互作用の大きさを反映する量である．なお，E_0 は NP 線のエネルギーである．

ここで，基底状態および励起状態が，振動エネルギー$\hbar\omega$ の格子（フォノン）と線形に結合している場合，両状態は図 2.2.2 に示すように量子化され，吸収スペクトルおよび発光スペクトルは（2.3）式で求められるエネルギー位置にフォノンサイドバンドが観測される（+: 吸収，−: 発光）．

$$E = E_0 \pm n\hbar\omega \qquad \cdots \quad (2.3)$$

このとき，n 番目のフォノンサイドバンドの強度は，（2.4）式で定義される（ポアソン分布）．

$$I_n = \exp(-S)S^n / n! \qquad \cdots \quad (2.4)$$

ここで，S は電子格子相互作用の大きさを示す尺度で，S パラメータまたは Huang-Rhys パラメータと呼ばれている．浅い準位の光学遷移では，電子－格子相互作用が弱く，S<1 となり，図 2.2.2（a）に示すように，最強の NP 線に強度が漸減するフォノンサイドバンドが続く．いっぽう，深い準位の光学遷移では，電子格子相互作用が強く，S>1 となり，図 2.2.2（b）に示すように，NP 線よりもフォノンサイドバンドが強くなる．そのため，一般的には各フォノンサイドバンドが分離できなくなり，全体としてガウス型の発光帯形状となる．

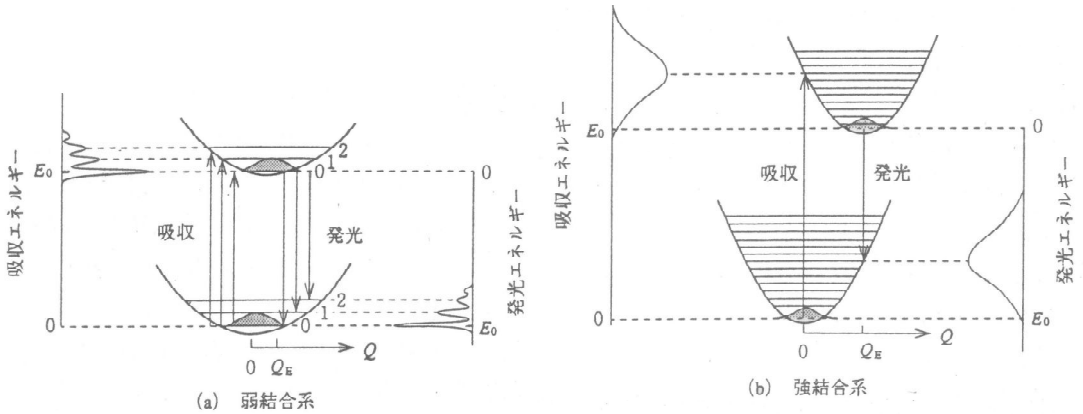

図 2.2.2. 電子－格子相互作用が（a）弱い場合および（b）強い場合の CC ダイヤグラム[1].

2.3. 励起光強度依存性[32-34]

PL 法において,励起光強度を変化させたときの PL 強度変化の傾向を調べることにより，発光の起源について大まかな分類ができる．励起子発光の強度（I）は，伝導帯の電子密度（n），励起子の密度（n_{EX}）および励起子を束縛するドナー・アクセプターの発光ライフタイム（τ_{EX}）で，(2.5）式のように定義される．

$$I = \frac{n_{EX}}{\tau_{EX}} = \frac{\beta}{\tau_{EX}} n^2 \qquad \cdots \ (2.5)$$

ここで，βは中性ドナー・アクセプターの密度などで決まる定数である．また，伝導帯の電子密度と励起光強度（I_{EX}）には，励起子発光ではない発光遷移過程への遷移確率やドナー密度などで決まる定数γにより，(2.6）式のような関係がある．

$$n = \gamma I_{EX} \qquad \cdots \ (2.6)$$

これらの式より，励起子発光では励起光強度の 2 乗に比例することがわかる．しかし，実験的には励起光強度（I_{EX}）と PL 光の強度（I_{PL}）には次式で示されるような簡単な関係で近似できることがわかっている．

$$I_{PL} \propto I_{EX}^{n} \qquad \cdots \ (2.7)$$

(2.7）式より，グラフの縦軸を PL スペクトル測定から得られる発光強度，横軸を励起光強度で，それぞれ対数表示で示すと，その傾きから n の値を知ることができる．n の値（n 値）は帯間発光や自由励起子発光においては $1 \leq n < 2$ となり，Free-to-bound や DA ペアのような発光再結合過程においては $n<1$ となることが知られている．理論的には，(2.5）式，(2.6）式により，帯間発光や自由励起子発光では，電子とホールの濃度に依存しているため，これらの発光強度は励起光強度の 2 乗に比例することで説明できる．しかし，実際には，励起された電子・正孔対は不均一に拡散することや，非発光遷移することにより電子・正孔対の濃度は減少する．それにより，$1 \leq n < 2$ となる．また，束縛励起子発光など不純物または欠陥が関与する発光では，その濃度などに影響をうけるために，発光強度が飽和し $n<1$ となることがある．

2.4. PL 法による Si 結晶中の不純物定量法[13, 14]

Si 結晶は間接遷移型半導体なので発光効率は低いが，1970 年代中頃から測定技術が向上し，ドナー，アクセプター不純物に関する多くの発光線の性質が明らかにされた．PL の不純物に対する検出感度は，現存する不純物測定法の中でも極めて高いので，不純物発光線の強度から不純物濃度が求められないかということは，多くの人々が期待した．しかし，各発光線の励起光強度依存性が異なるため試料間の比較が困難であるとされていた．また，共存する他の遷移過程があると，PL 発光線の相対強度は変化すると考えられていた．これらに対して，発光線間の強度比をとることにより，Si 中の不純物濃度の定量分析が可能であることが実験的に示された．これは，不純物束縛励起子発光（BE 発光，図 2.1.1（c）参照）の自由励起子発光（FE 発光，図 2.1.1（b）参照）に対する強度比と不純物濃度の間に

成り立つ経験則を使ったものである．この関係は，各不純物に対する標準試料を測定して得られたもので，Al，As についても同様に求められている．一般に結晶中の不純物濃度が低くなると FE 発光強度が相対的に弱くなり，逆に高くなると BE 発光が強くなる．以上から，PL 測定により各不純物について強度比を求め，上記関係よりそれぞれの不純物濃度を求めることができる．また，この手法による各不純物の検出感度は，約 2-5×10^{10}cm^{-3} という現存する手法の中では最高クラスの値を示している．

2.4.1. 不純物濃度算出手順

PL による Si 結晶中の不純物定量法は JIS H 0615-$_{1996}$，SEMI MF1389-0704 において規定されている．この規格で測定可能な不純物元素は，B，P，Al，及び As である．測定濃度範囲は約 2×10^{10}～1×10^{15}cm^{-3} である．また，測定値誤差は±30 %となっている．Si 結晶中の主不純物（最高濃度の不純物）は，Si で代表的な B や P である場合が多いので，特にそれらの濃度測定が中心となる．

以下に，不純物濃度算出手順について簡単に説明する．

2.4.1.1. PL スペクトル測定

不純物定量には低温 PL スペクトル測定にて観測される励起子発光強度を用いるため，測定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．励起光強度は試料面上強度を 50 mW，ビーム径を約 2.5 mW で測定する．励起光強度が規定の 2 分の 1，または 2 倍でも測定にそれほどの誤差は生じないが，定量を行ないたい試料に加えて濃度が既知である標準試料を同時に測定し，補正を行なうことにより，測定の精度を上げることができる．

2.4.1.2. PL スペクトル中の各発光線の同定

図 2.4.1(a)，(b)に JIS の条件を基に B 添加 Si 結晶，P 添加 Si 結晶の 4.2 K での PL スペクトル図を示す．スペクトルの各発光線の位置からその起源が同定される．スペクトル中の発光線に付けられた記号の意味は以下のとおりである．

(1)　先頭の記号

不純物の種類を表す.

B：　ボロン

P：　リン

Al：　アルミニウム

As：　ヒ素

これらの不純物が関与した発光を Extrinsic luminescence と言う．

以下，これら不純物の種類を記号 X で表す.

ただし，記号 I を使用したときは，Si に固有の発光（Intrinsic luminescence）を示す.

(2)　添字

関与するフォノンの種類を表す.

TO：　横型光学フォノン（Transverse optical）

LO：　縦型光学フォノン（Longitudinal optical）

NP：　フォノンを伴わない発光（No-phonon）

(3)　　括弧内

FE：　自由励起子（Free exciton）

BE：　不純物束縛励起子（Bound exciton）

b_n：　励起子が（n+1）個束縛された不純物多励起子（Bound multiple exciton complex）

b'_n：　P 不純物準位の BMEC にある β シリーズと呼ばれる多励起子シリーズ

また，不純物濃度を算出する際に着目する BE 発光の NP 線と TO 線［X_{NP}(BE)，X_{TO}(BE)］および FE 発光の TO 線［I_{TO}(FE)］の位置を表 2.4.1 に示す.

表 2.4.1. BE および FE のスペクトル位置.

不純物	TO 線			NP 線		
	E（eV）	λ（μm）	ν（cm^{-1}）	E（eV）	λ（μm）	ν（cm^{-1}）
B	1.0926	1.1347	8812.6	1.1507	1.0774	9281.3
P	1.0919	1.1355	8806.8	1.1500	1.0781	9275.4
Al	1.0915	1.1359	8803.4	1.1496	1.0785	9271.8
As	1.0912	1.1362	8801.0	1.1493	1.0788	9269.4
FE	1.097	1.13	8847			

2.4.1.3.　ピーク強度算定

測定装置の感度は波長依存性があるので，不純物濃度算出に必要な I_{TO}(FE)と X_{TO}(BE)のピーク強度比を求める際に誤差の原因となり得る．しかし，標準試料を用いた検量線の校正によって，簡単に感度を補正することができるので，JIS 規格では感度補正は義務付けられていない．また，濃度算出に必要な発光線のピーク強度を求める際に，EHD 発光などの他の発光線や，ノイズの影響を少なくするようにベースラインを引く．このベースラインを用いて求められたピーク強度は斜字体の $X_{TO}(BE)$，$X_{NP}(BE)$，$I_{TO}(FE)$で表す.

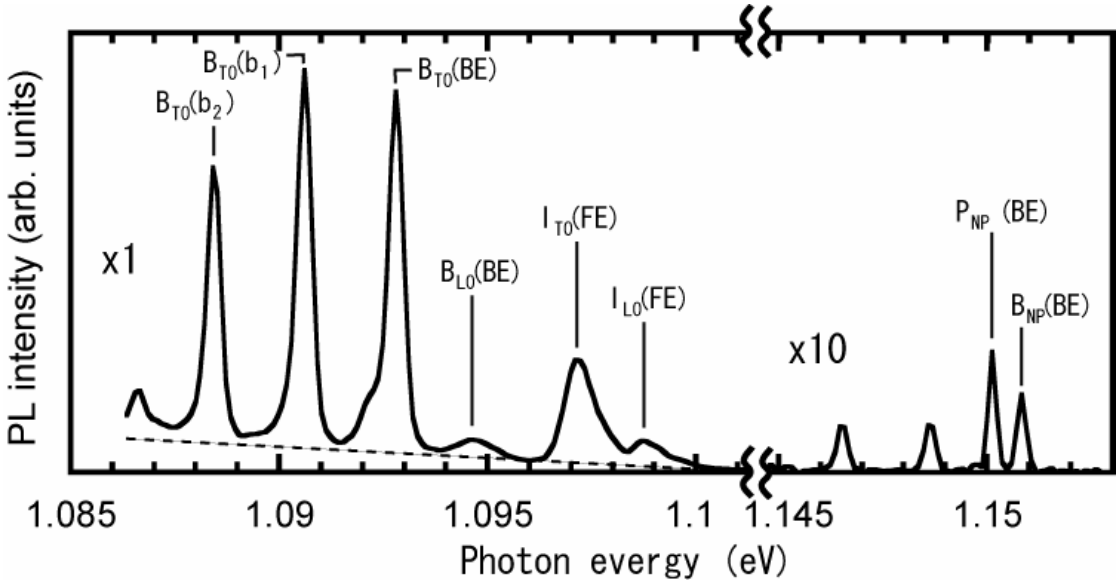

図 2.4.1(a). B 添加 Si 結晶（B 濃度：$3.2\times10^{13}cm^{-3}$）の 4.2 K での PL スペクトル.

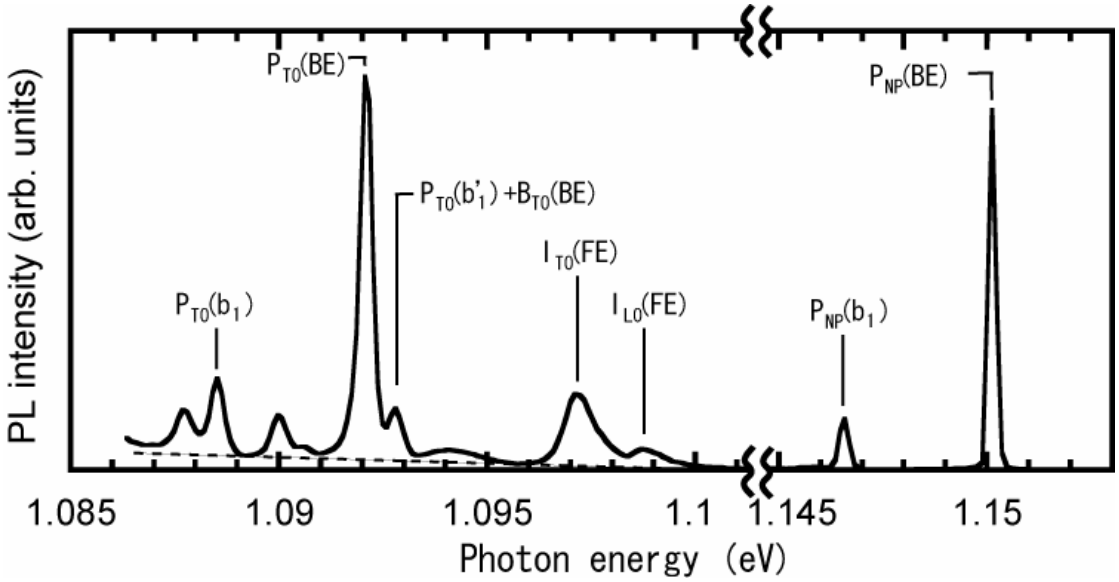

図 2.4.1(b). P 添加 Si 結晶（P 濃度：$8.8\times10^{13}cm^{-3}$）の 4.2 K での PL スペクトル.

2.4.1.4. 濃度算出

各不純物の $X_{TO}(BE)/I_{TO}(FE)$ と不純物濃度 N_X の間に成立する関係である検量線を図 2.4.2 に示す．検量線の近似直線式は次のとおりである．

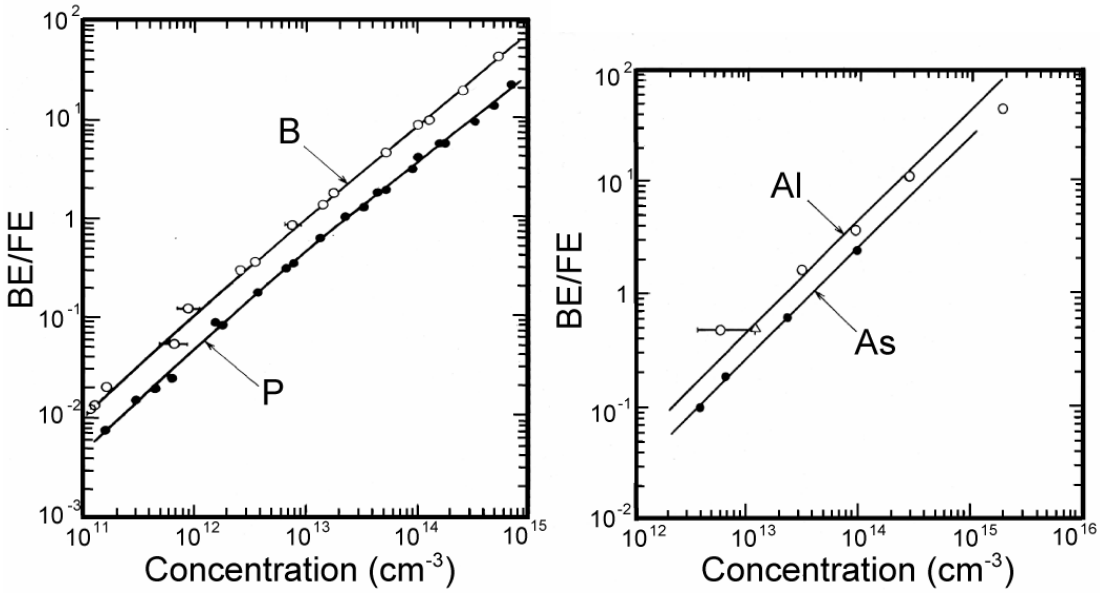

図 2.4.2. JIS 法における B，P，Al，As の検量線[13].

$$N_B = 1.0\times10^{13}\times\left[\frac{B_{TO}(BE)}{I_{TO}(FE)}\right] \quad (N_B \leqq 10^{13}\text{ の場合}) \cdots\cdots\cdots (2.8)$$

$$N_B = 1.0\times10^{13}\times\left[\frac{B_{TO}(BE)}{I_{TO}(FE)}\right]^{1.0875} \quad (N_B > 10^{13}\text{ の場合}) \cdots\cdots\cdots (2.9)$$

$$N_P = 2.128\times10^{13}\times\left[\frac{P_{TO}(BE)}{I_{TO}(FE)}\right] \quad (N_P \leqq 10^{13}\text{ の場合}) \cdots\cdots (2.10)$$

$$N_P = 2.128\times10^{13}\times\left[\frac{P_{TO}(BE)}{I_{TO}(FE)}\right]^{1.1422} \quad (N_P > 10^{13}\text{ の場合}) \cdots (2.11)$$

$$N_{Al} = 2.3\times10^{13}\times\left[\frac{Al_{TO}(BE)}{I_{TO}(FE)}\right] \cdots\cdots\cdots (2.12)$$

$$N_{As} = 3.2\times10^{13}\times\left[\frac{As_{TO}(BE)}{I_{TO}(FE)}\right] \cdots\cdots\cdots (2.13)$$

検量線から各不純物の強度比 $X_{TO}(BE)/I_{TO}(FE)$ に対する不純物濃度 N_X を求めることができる．ただし，検量線の校正および，その他補正作業が必要である．

2.4.1.5. 標準試料による検量線の校正および補正作業

PL 測定条件は JIS 規格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，各不純物に対し，濃度が確定している標準試料の測定データとの差が最も小さくなるように検量線を上下方向に平行移動させる必要がある．各不純物の強度比は励起光強度や波長分解能に依存するので，検量線の校正作業は重要となる．また，強度を測定したい発光線に近接している他の発光線があり，それが分離できない場合に重量補正を行なう．TO 線との波長感度補正値から NP 線を用いて測定を行なう方法もある．それらにより，真の発光線強度を求めることが可能である．

3. 実験方法

3.1. PL スペクトル測定装置

図 3.1.1 に，本研究で用いた PL スペクトル測定装置の概略を示す.

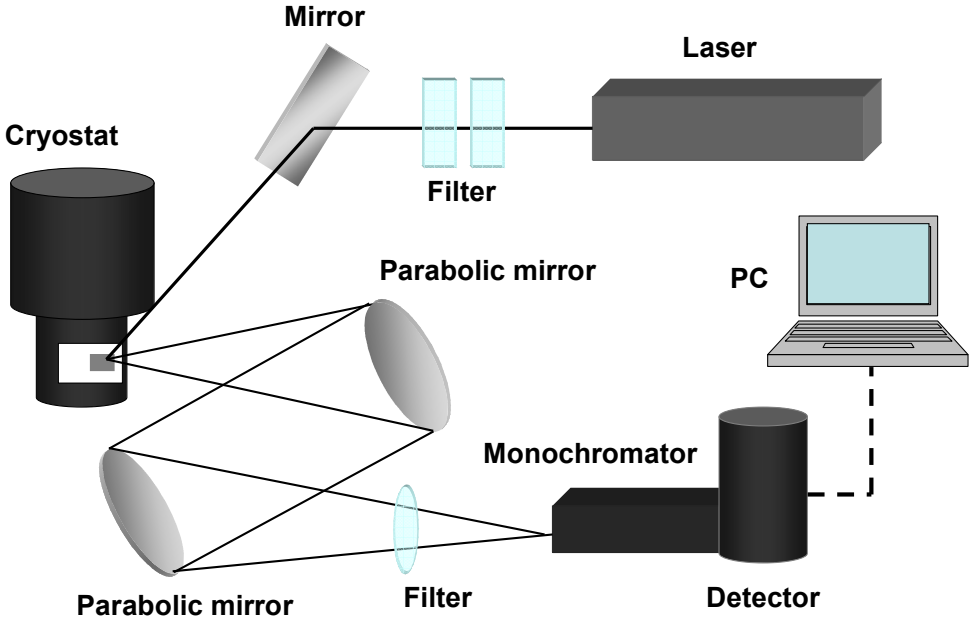

図 3.1.1. PL スペクトル測定装置の概略図.

PL スペクトル測定装置は主に，励起光源，光学系，分光器，光検出器で構成される．励起光源となるレーザー光は，YVO_4 第 2 高調波（Spectra-Physics，波長：532 nm）を使用している．レーザーから放出された光は，目的の励起波長以外（たとえば，ガスレーザーのプラズマ発振線や第 2 高調波利用レーザーの基本波など）を除くためのフィルター（主に Heat Absorption（HA）フィルター：HA30），励起光強度の調整のためのフィルター（主に反射型 Neutral Density（ND）フィルター：TND10～70 %）および試料面上でのビーム径を調整するための集光レンズを経て，試料に照射される．ただし本研究では，実験ごとの集光レンズの調整具合により得られる結果が大きく変わってしまうために，集光レンズを通さずに試料に照射している．

試料から発生した PL 光は，軸外し放物面鏡 2 枚を用いて集光し，分光器に導かれる．その際，レーザーの散乱光や高次光を除くためのフィルター（0.88 μm 以上透過の誘電多層膜ロングパスフィルター）を通している．この分光器に用いられるグレーティングの刻線数が波長分解能と信号の強度に影響する．今回用いたグレーティングの刻線数は 600 本/mm，スリット幅は 0.05 mm で波長分解能は 0.23 nm である．また，分光器で波長分解された PL

光を InGaAs ダイオードアレイにて検出し電気信号に変化する．この時に発生した光起電力の大きさが，その PL スペクトルの発光強度に比例する．

3.2. 測定条件

測定温度： 4.2 K（液体 He ジャブ浸け）

励起光源： YVO_4 第 2 高調波（Spectra-Physics, 532 nm）

試料面上強度： 50 mW，500 mW，1000 mW

ビーム径： 約 3 mm

赤外光遮断フィルター： HA-30（波長 720 nm で透過率 50 %）

高次光遮断用フィルター： カットオン波長が 0.88 μm のロングパスフィルター

分光器： 回折格子型分光器（f=32 cm, F=4.2 cm）

回折格子： 600 本/mm（ブレーズ波長 1 μm）

波長分解能： 0.23 nm

スリット幅： 0.05 mm

検出器： InGaAs ダイオードアレイ（SU1024LE-1.7）

3.3. 測定試料

3.3.1. 検量線作成用単結晶 Si の試料条件

本研究では PL による Si 結晶中の不純物濃度測定方法（JIS H 0615）で規定されている測定濃度範囲（1×10^{11}~1×10^{15} cm^{-3}）を超える高濃度側（1×10^{14}~1×10^{17} cm^{-3}）の検量線を新たに作成し，従来法では不可能であった高濃度領域の不純物定量分析を行なうことを目的としている．そのために高濃度のドーパントを含み，なおかつ他の不純物濃度や欠陥がほとんど含まれていない試料を手に入れること，また，その試料の正確なドーパント濃度を求めておくことは検量線作成において最も重要なことである．そこで，Si ウエハーを製造している大手メーカーから濃度水準の異なる B 添加 p 型 Si ウエハー，P 添加 n 型 Si ウエハーを提供して頂いた．これらの試料は引上げ（CZ）法または浮遊帯域溶融（FZ）法を用いて作られており，B 添加試料では B 以外のドーパントを，P 添加試料では P 以外のドーパントを極力取り除いたウエハーである．また，CZ 法の手順で取り込まれる酸素は取り除いておらず，その濃度は 1～2×10^{18} cm^{-3} 程度である．試料の抵抗率を正確に測定するために，このウエハーの中心から端の四端子法による抵抗率測定を，精密に行なうことのできる研究機関 A 社，B 社の 2 社に依頼した．ウエハーに不均一性がみられないことを確認した後，中心部分を切り出し測定試料とし，得られた抵抗率から ASTM F723-99 に記載されている濃度換算表を用いて正確なキャリア濃度($|N_D-N_A|$)を算出した[35]．導き出した結果と 2 社の平均値を表 3.3.1，3.3.2 に示す．試料番号については，X から始まるものが B 添加の p 型，Y から始まるものが P 添加の n 型試料でそれぞれドーパント濃度の高いものから順に番号をふってある．X-7，X-9，また，Y-7，Y-10 は JIS 法における標準試料を用いており，濃度，

抵抗率は既知であるので平均値の欄に示している．A 社，B 社の比較により，ほぼ同様の結果が得られていることから，正確な抵抗率測定結果であることがわかる．$|N_D-N_A|$はドナー濃度とアクセプター濃度との差であるが，今回の試料では B 添加，P 添加の試料共にそれ以外の不純物を極力少なくした Si を用いていることから，A 社，B 社，2 社のキャリア濃度の平均値を B 濃度，P 濃度と仮定する．なお，4 章にてこの仮定が正しいか検証を行なっている．

表 3.3.1-(a). p 型試料の抵抗率とキャリア濃度.

	A 社		B 社		平均	
Sample No.	ρ (Ω･m)	$\|N_D-N_A\|$ (cm^{-3})	ρ (Ω･m)	$\|N_D-N_A\|$ (cm^{-3})	ρ (Ω･m)	$\|N_D-N_A\|$ (cm^{-3})
X-1	0.15	$1.53x10^{17}$	0.15	$1.53x10^{17}$	0.15	$1.53x10^{17}$
X-2	0.62	$2.49x10^{16}$	0.64	$2.40x10^{16}$	0.63	$2.45x10^{16}$
X-3	1.79	$7.76x10^{15}$	1.88	$7.33x10^{15}$	1.84	$7.55x10^{15}$
X-4	5.39	$2.55x10^{15}$	5.56	$2.41x10^{15}$	5.48	$2.48x10^{15}$
X-5	9.8	$1.37x10^{15}$	10.27	$1.34x10^{15}$	10.04	$1.36x10^{15}$
X-6	19	$7.02x10^{14}$	19.78	$6.67x10^{14}$	19.39	$6.85x10^{14}$
X-7	—	—	—	—	20.1	$6.60x10^{14}$
X-8	51.2	$2.61x10^{14}$	57.9	$2.29x10^{14}$	54.6	$2.45x10^{14}$
X-9	—	—	—	—	65.6	$2.10x10^{14}$
X-10	133.7	$1.02x10^{14}$	140.5	$9.50x10^{13}$	137.1	$9.81x10^{13}$

表 3.3.1-(b). n 型試料の抵抗率とキャリア濃度.

	A 社		B 社		平均	
Sample No.	ρ (Ω･m)	$\|N_D-N_A\|$ (cm^{-3})	ρ (Ω･m)	$\|N_D-N_A\|$ (cm^{-3})	ρ (Ω･m)	$\|N_D-N_A\|$ (cm^{-3})
Y-1	0.1	$7.84x10^{16}$	0.1	$7.84x10^{16}$	0.1	$7.84x10^{16}$
Y-2	0.78	$6.36x10^{15}$	0.78	$6.36x10^{15}$	0.78	$6.36x10^{15}$
Y-3	1.02	$4.86x10^{15}$	1.09	$4.39x10^{15}$	1.06	$4.63x10^{15}$
Y-4	1.28	$3.68x10^{15}$	1.28	$3.68x10^{15}$	1.28	$3.68x10^{15}$
Y-5	2.79	$1.65x10^{15}$	2.84	$1.65x10^{15}$	2.82	$1.65x10^{15}$
Y-6	4.71	$9.64x10^{14}$	4.96	$9.05x10^{14}$	4.84	$9.35x10^{14}$
Y-7	—	—	—	—	5.3	$8.50x10^{14}$
Y-8	9.52	$4.68x10^{14}$	9.93	$4.49x10^{14}$	9.73	$4.59x10^{14}$
Y-9	18.8	$2.31x10^{14}$	18.66	$2.31x10^{14}$	18.73	$2.31x10^{14}$
Y-10	—	—	—	—	48.7	$8.80x10^{13}$
Y-11	52.6	$8.14x10^{13}$	50.4	$8.64x10^{13}$	51.5	$8.39x10^{13}$
Y-12	117.3	$3.55x10^{13}$	113.1	$3.88x10^{13}$	115.2	$3.72x10^{13}$

3.3.2. 太陽電池用 Si の試料条件

不純物が数種類含まれている結晶は，補償効果により，抵抗率や PL の発光強度に影響を及ぼす場合がある．そこで，本研究で作成する検量線が主ドーパント以外の不純物を多く含む Si において濃度測定を行なった際にどの程度定量性があるか調べるため，実際に近い将来実用化されようとしている現在よりも低純度（高濃度の不純物を含む）な太陽電池用（SOG）多結晶 Si を用いて評価を行なった．測定試料は実際に太陽電池用多結晶 Si を研究開発している研究機関から，研究用に新しい方法により作製した多結晶 Si で 5×10 mm 程度大きさの試料 11 枚と FZ 単結晶の試料 2 枚で，試料番号を TK1～TK13 とする．TK1～5 は同一インゴットの下部から上部にかけて等間隔で切り出したウエハーであることがわかっている. また, 切り出したインゴットはそれぞれ異なるが, 原材料や坩堝の種類から TK6, 7 と TK8～12，TK13 の 3 つのグループに分けることができる．これらをまとめたものを表 3.3.2 に示す.

表 3.3.2. 太陽電池用 Si の試料条件.

	坩堝	切出部位	結晶	抵抗率（Ω･cm）
TK1	1（同一インゴット）	上	多結晶	0.26
TK2		↓		0.44
TK3				0.64
TK4				0.93
TK5		下		1.05
TK6	2	中	単結晶	6.23
TK7		中		4.93
TK8	3	中	多結晶	18.8
TK9		中		3.0
TK10		中		7.74
TK11		中		1.57
TK12		中		2.31
TK13	4	中		1.55

3.3.3. n 型多結晶 Si の試料条件

現在，太陽電池の多結晶 Si 基板は p 型のものが主流であるが，近年 p 型よりも n 型基板が不純物汚染に強いことが明らかになってきている．そこで，低純度の Si 原料を用いた場合に n 型の多結晶 Si 基板を用いることが検討されており，実際に n 型多結晶 Si を研究開発している研究機関から試料を提供していただいた．試料は一方向凝固成長の変速引き下げ法で作製されたオートドーピングの n 型多結晶 Si 基板用のインゴットである．成長条件の異なるインゴット 3 つをそれぞれ上部，中部，下部から切り出した大きさ 10×15 mm 程度

の横切り基板で，表 3.3.3 に各試料のインゴットの種類，切り出した部位，またその試料の実測抵抗値を示す．A，B は同種類の坩堝から作製されたインゴット，C のみ別の坩堝から作製されたインゴットで C の坩堝 2 は坩堝 1 に比べ B 濃度が高いことがわかっている．なお，全ての試料を受領後フッ硝酸エッチングにより表面のダメージを除去している．

表 3.1.3. n 型多結晶 Si の試料条件.

	坩堝	インゴット	切り出した部位	実測抵抗値 ρ (Ω･cm)
A-上	1	A	上	1.95
A-中			中	5.11
A-下			下	6.86
B-上		B	上	2.07
B-中			中	4.42
B-下			下	5.35
C-上	2	C	上	2.5
C-中			中	14.7
C-下			下	38.2

4. 検量線作成用単結晶 Si の低温 PL 測定の結果および考察

4.1. 可視光励起による液体 He 温度（4.2 K）での PL スペクトル

本節では，JIS 法では検出限界外であった濃度のドーパントを含む単結晶 Si を用い，低温 PL スペクトル測定においてその束縛励起子（BE）発光と自由励起子（FE）発光が確認できる測定条件を探し，JIS 法で用いられてきた手法をベースに検量線を作成することを目的とした．PL スペクトル測定は，励起光源として可視光レーザー（励起波長 : 532 nm）を用い，液体 He 温度（4.2 K）で行なった．

一般に Si に照射するレーザーの強度を上げていくと，FE が大量に発生し，それにつれ BE も多くなることがわかっている．図 4.1.1 に励起光強度の変化による Si の PL スペクトルから得た FE 発光，BE 発光の強度の変化の関係を示しているが，励起光強度を大きくすると，FE 発光が BE 発光よりも強度の変化率が大きいことがわかる[36]．そのため，励起光強度を大きくすることにより，JIS 法の励起光条件である 50 mW では検出限界以下であった FE 発光を観測できると推測できる．図 4.1.2 に試料 X-3（B 濃度 : 7.55×10^{15}cm^{-3}）の 50 mW，500 mW，1000 mW の励起光強度条件での PL スペクトルを示す．JIS 法の励起光条件 50 mW では検量線の測定範囲外のドーパントを含む試料のため, FE 発光が観測できなかったが，500 mW，1000 mW 励起下では FE，BE 発光共に確認できており，強度比 X_{TO}(BE)/I_{TO}(FE)と B 濃度，P 濃度との関係を用いて検量線を作成できることがわかる．

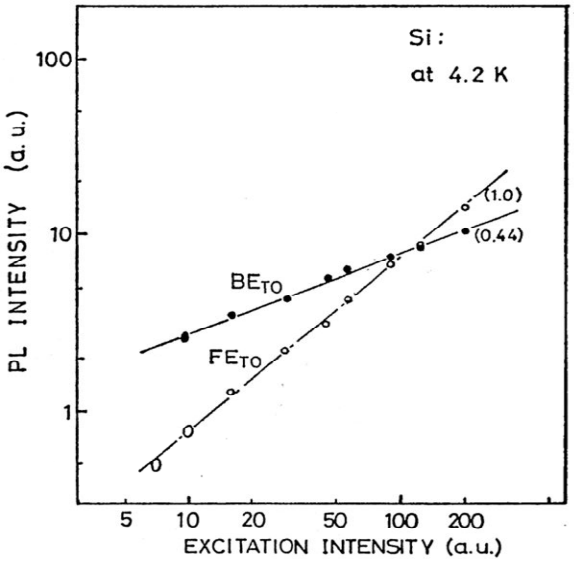

図 4.1.1. Si 結晶の FE および BE 発光の励起光強度依存性[36].

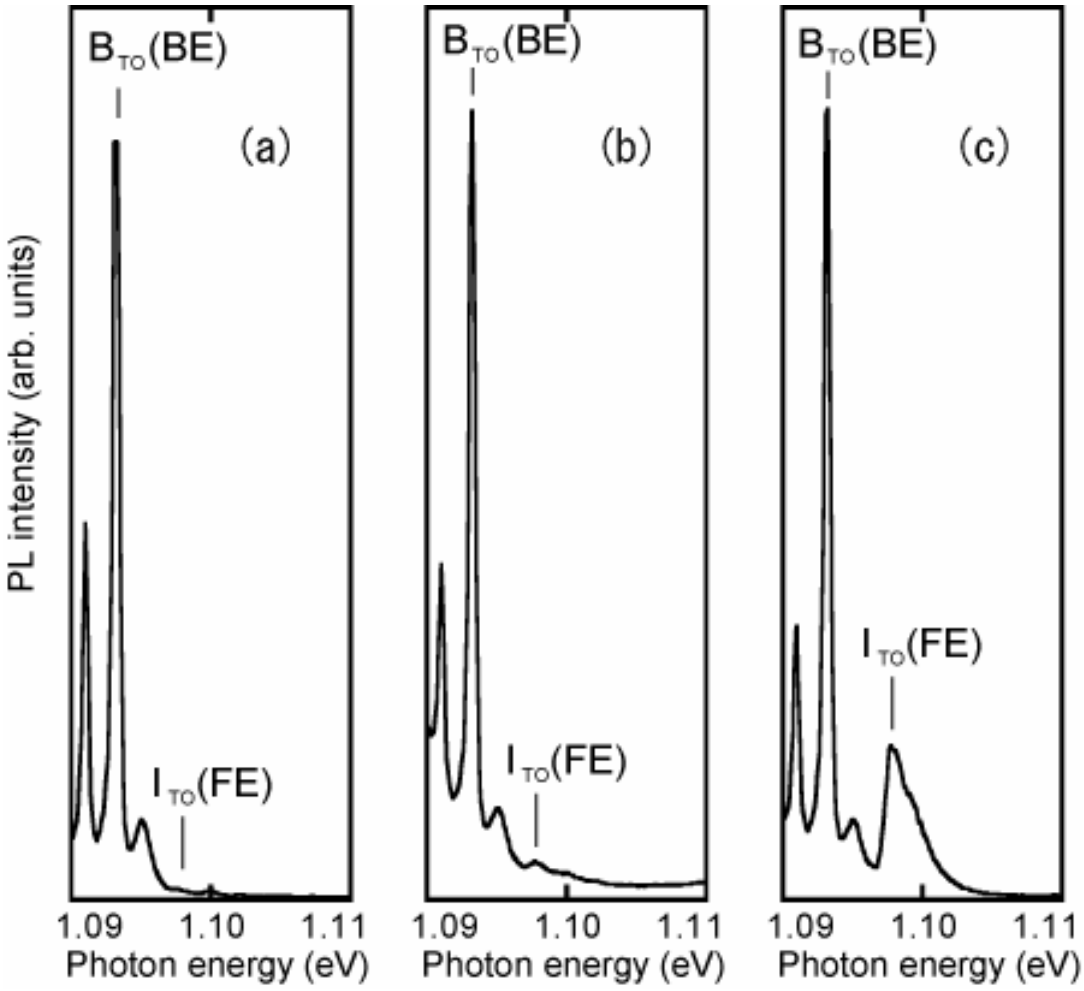

図 4.1.2.励起光強度を(a) 50 mW，(b) 500 mW，(c) 1000 mW とした時の X-3 の 4.2 K における PL スペクトル.

4.1.1. 励起光強度 500 mW における PL スペクトルの測定結果

図 4.1.4-(a), (b)に励起光強度 500 mW における測定試料の低温 PL スペクトルを示す．×20 等の表示はそのスペクトルの拡大表示であることを示す．B 濃度の一番高い試料の X-1 と P 濃度の一番高い試料の Y-1 では，BE の発光が相対的に強くなったため FE 発光が観測できなかったが，図 4.1.4-(a), (b)ともに B，P 濃度が低い試料から高い試料にかけて FE が大きくなっているのがわかる．500 mW の強励起で測定を行なうと，EHD 発光が強く現れるので, FE, BE 発光強度を算出する際にその影響を小さくするようにベースラインを引く．例として図 4.1.3 に X-4 の PL スペクトルでのベースラインを示す．ベースラインを引く手順は，まず測定を行いたい発光線の両端の谷の底に接するように直線を引く（図 4.1.3 の B_{TO}(BE)において直線 cd）．この直線が波長範囲 1.085～1.11 eV において全て発光成分内に収まれば，この直線をその発光線のベースラインとする．収まらない場合，どちらかの接点の代わりにその隣の谷の底に接するように新しい直線を引く（図 4.1.3 の B_{TO}(BE)において直線 cd は条件を満たさないので新たに直線 bd を引く）．そして上記の条件を満たせば，その直線をベースラインとし，満たさなければさらに隣の谷の底へと移動し直線を引く（図 4.1.3 の B_{TO}(BE)において直線 bd は条件を満たすのでこの直線を B_{TO}(BE)のベースラインとする）．以上の作業を繰り返し，ベースラインを決定する．これを基に X-1，Y-1 を除いた各試料の PL 強度比 X_{TO}(BE)/I_{TO}(FE)と B, P 濃度との関係を両対数グラフで図 4.1.5 に示す．なお，測定点の形状（●，×，□）は再現性を確かめるため，同測定を３回行なった結果である．励起光強度 500 mW での関係は近似直線に対してばらつきが小さいことから，再現性が良いことがわかる．近似直線から最も遠くにある測定点の強度比から定量における測定誤差を割り出したところ，誤差はおよそ±50 %程度であることがわかった．このプロットの近似直線を検量線とし，式（4.1），（4.2）にその関係式を示す．

$$\frac{B_{TO}(BE)}{I_{TO}(FE)} = 1.24\times10^{-11}\times N_B^{0.80} \quad \cdots (4.1)$$

$$\frac{P_{TO}(BE)}{I_{TO}(FE)} = 2.76\times10^{-10}\times N_P^{0.70} \quad \cdots (4.2)$$

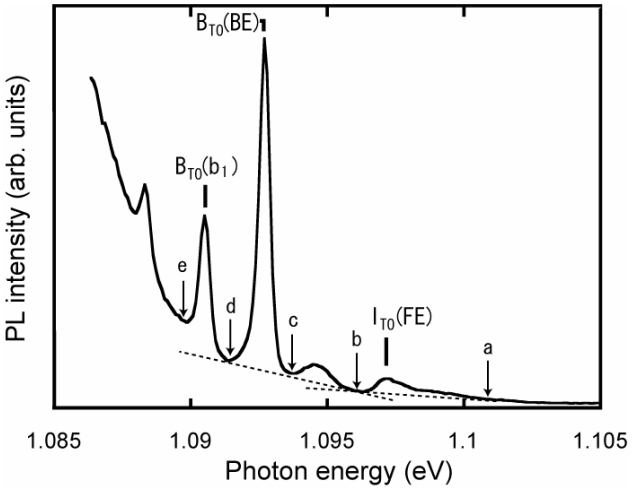

図 4.1.3. X-4 の 500 mW 励起 4.2 K における PL スペクトルとベースライン.

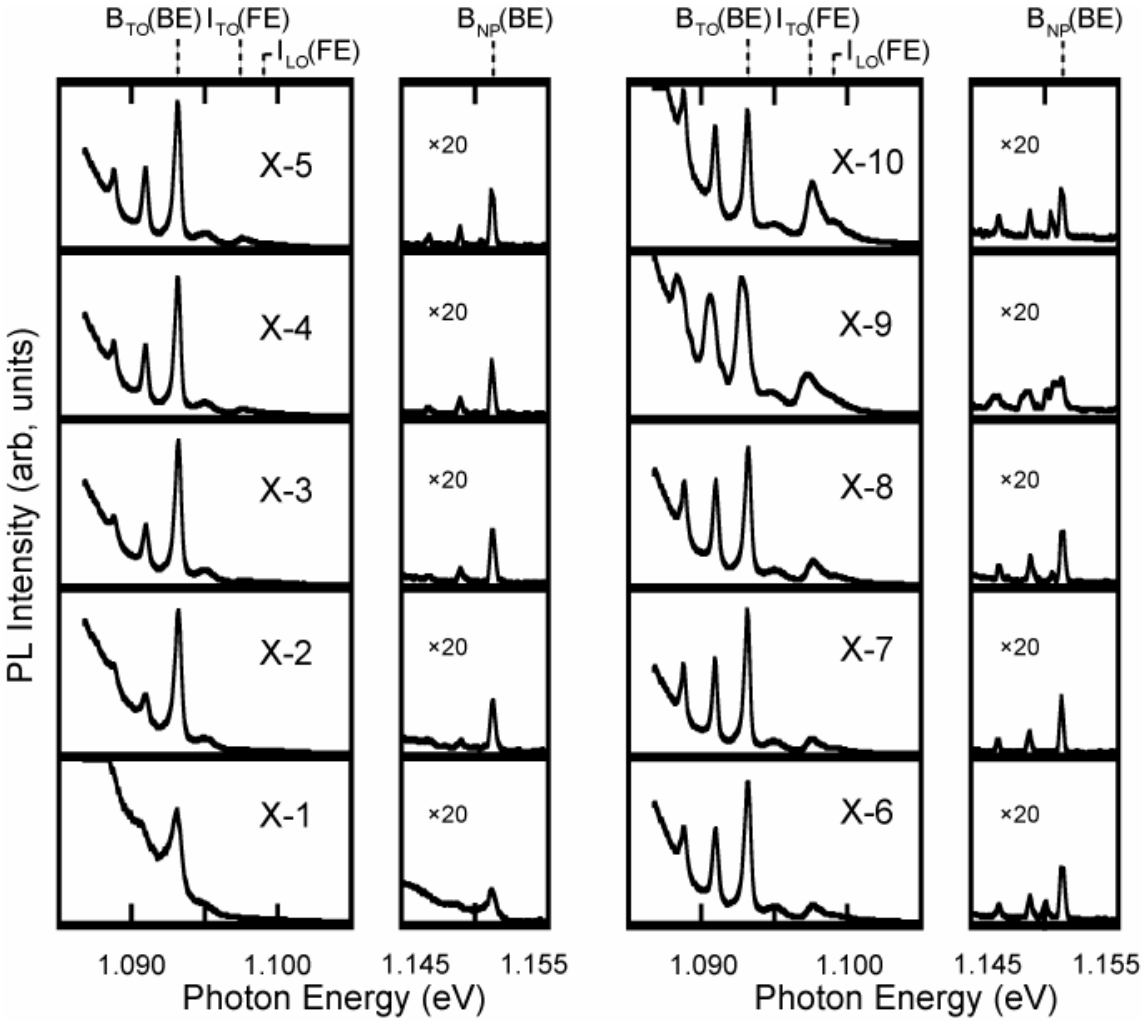

図 4.1.4-(a). p 型単結晶 Si の 500 mW 励起 4.2 K における PL スペクトル.

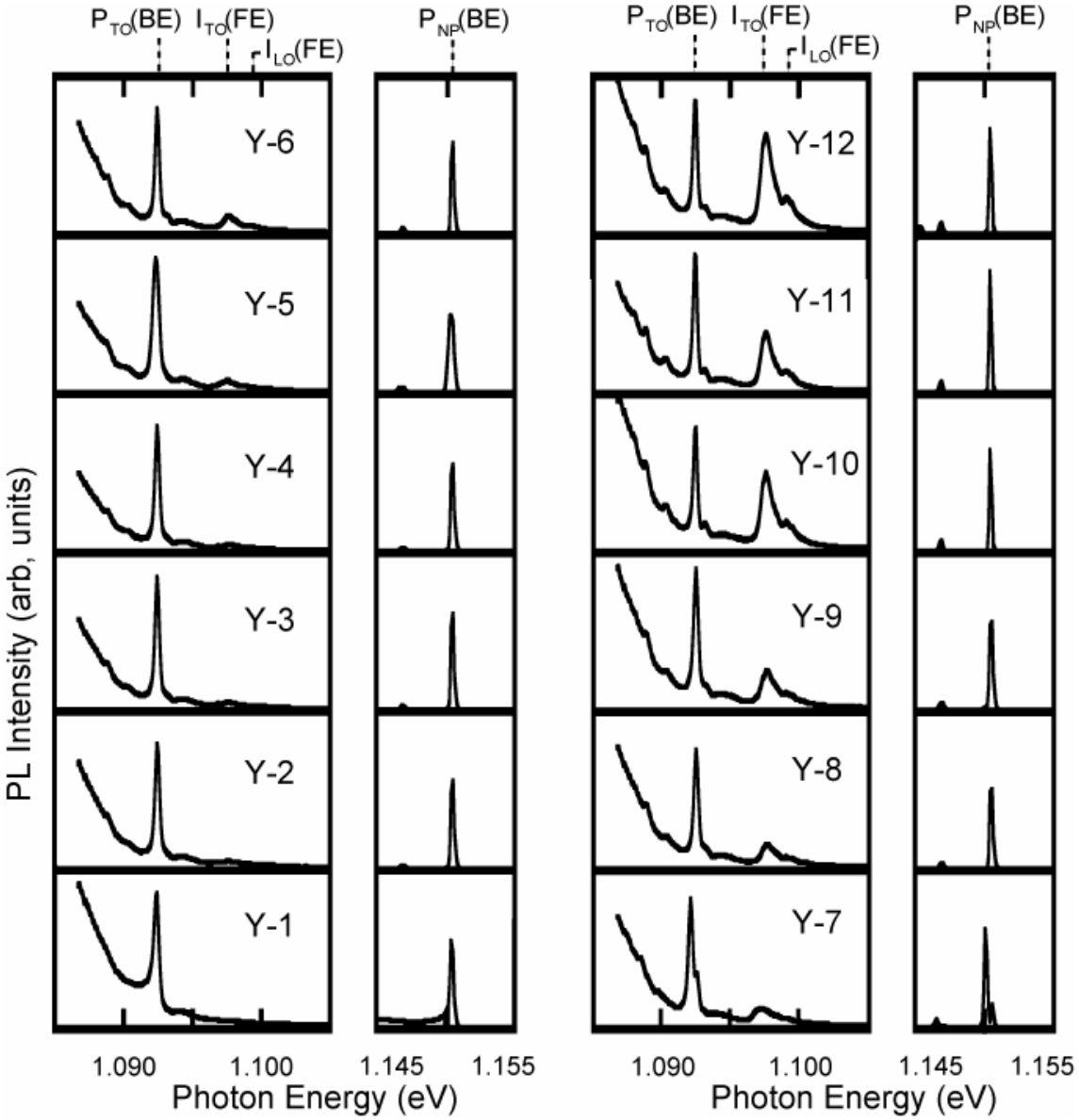

図 4.1.4-(b). n 型単結晶 Si の 500 mW 励起 4.2 K における PL スペクトル.

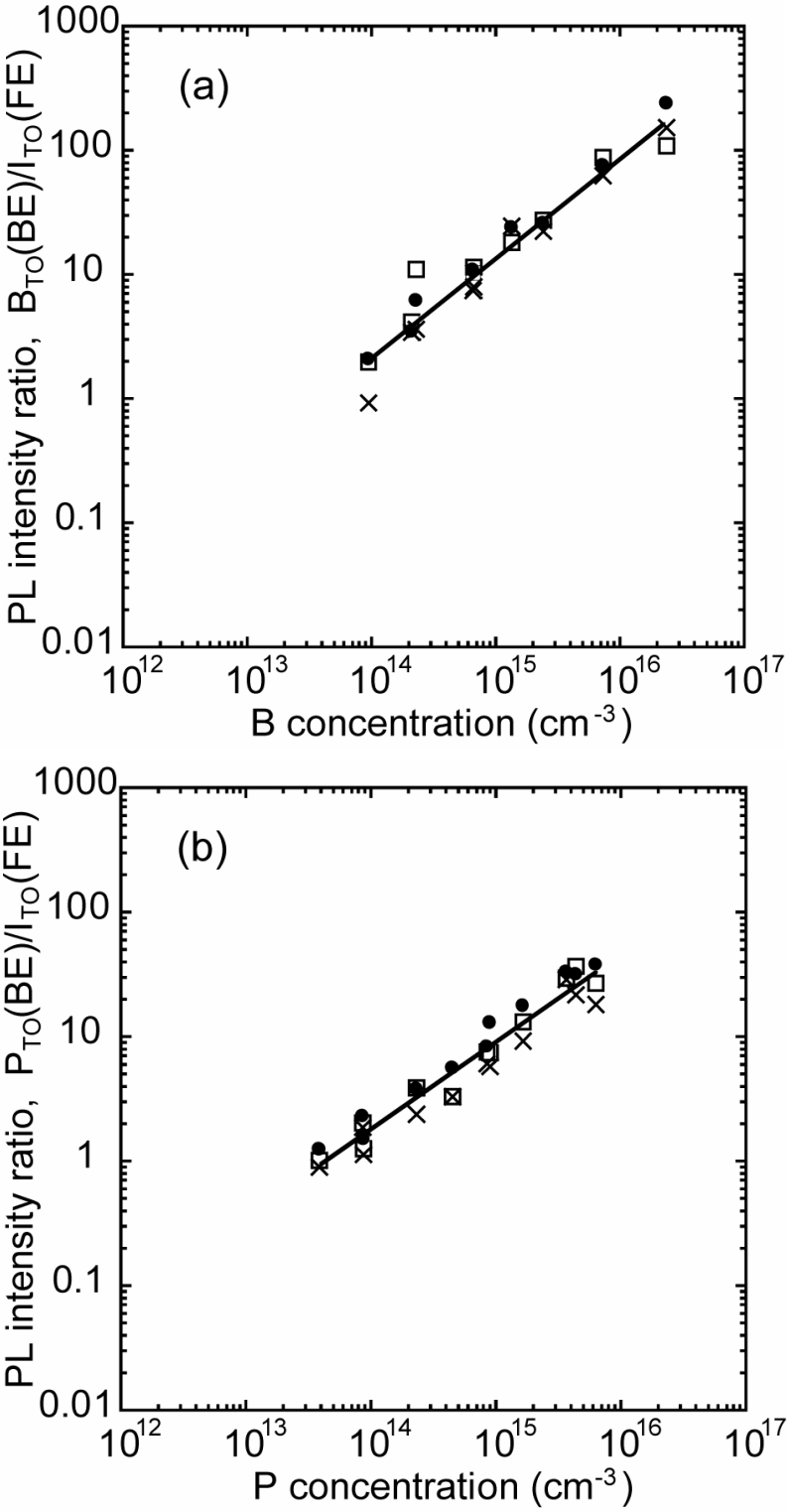

図 4.1.5. 500 mW 励起 4.2 K における PL スペクトルの（a）$B_{TO}(BE)/I_{TO}(FE)$と B 濃度，（b）$P_{TO}(BE)/I_{TO}(FE)$と P 濃度との関係.

4.1.2. 励起光強度 1000 mW における PL スペクトルの測定結果

1000 mW 励起の PL スペクトルを図 4.1.6-(a), (b)に示す．全体的にみるとドーパント濃度が低い試料から高い試料にかけて FE 発光が大きくなっているが，500 mW 励起に比べてドーパント濃度の高低に対する FE 発光の強弱の整合性があまりとれていないことがわかる．この原因として強励起のため試料の温度が上がったためと考えられる．温度上昇が起こると発光線の半値幅が広くなるが，スペクトルの形状から見て FE_{TO}(BE)と FE_{LO}(BE)において半値幅が広くなり, 分離できなくなっていることがわかる. 4.2 では励起光強度における FE, BE 発光の強度変化の観点から記述している．

励起光強度 1000 mW の場合，B 濃度の一番高い試料の X-1 は FE 発光が観測できなかったが，P 濃度の一番高い試料 Y-1 の FE 発光が確認でき，測定範囲が拡張できた．しかし PL 強度比のばらつきが大きく，近似直線の精度がそれほど高くない．500 mW 励起のときと同様に 3 度測定し，試料の PL 強度比 BE/FE と B，P 濃度との関係を両対数グラフで図 4.1.7 に示す．測定ごとにプロットがばらついており，再現性は 500 mW 励起の場合よりも低い．測定誤差はおよそ±90 %である．このプロットの近似直線を検量線とし，式（4.3），（4.4）にその関係式を示す.

$$\frac{B_{TO}(BE)}{I_{TO}(FE)} = 5.17\times10^{-13}\times N_B{}^{0.83} \quad \cdots (4.3)$$

$$\frac{P_{TO}(BE)}{I_{TO}(FE)} = 6.11\times10^{-14}\times N_P{}^{0.88} \quad \cdots (4.4)$$

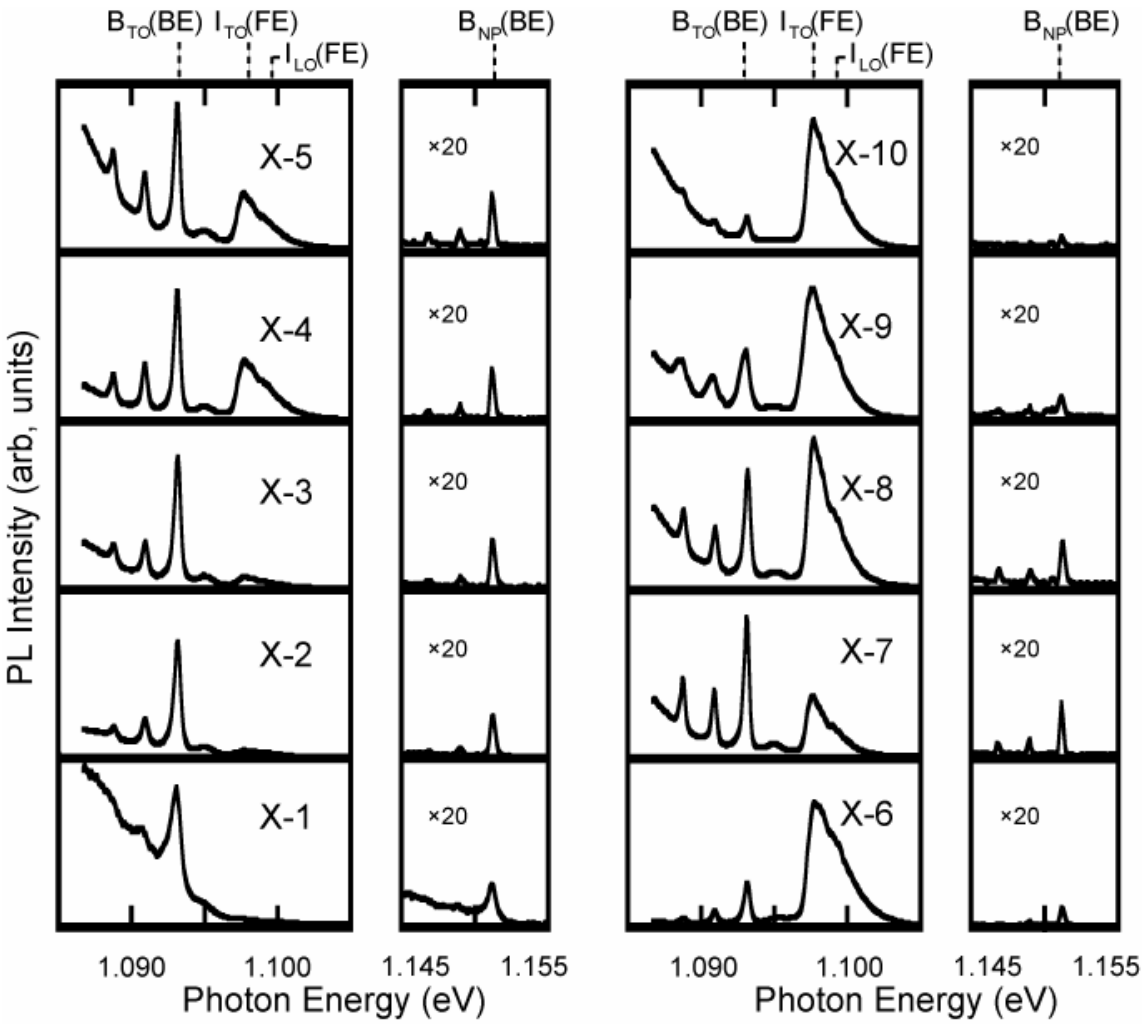

図 4.1.6-(a). p 型単結晶 Si の 1000 mW 励起 4.2 K における PL スペクトル.

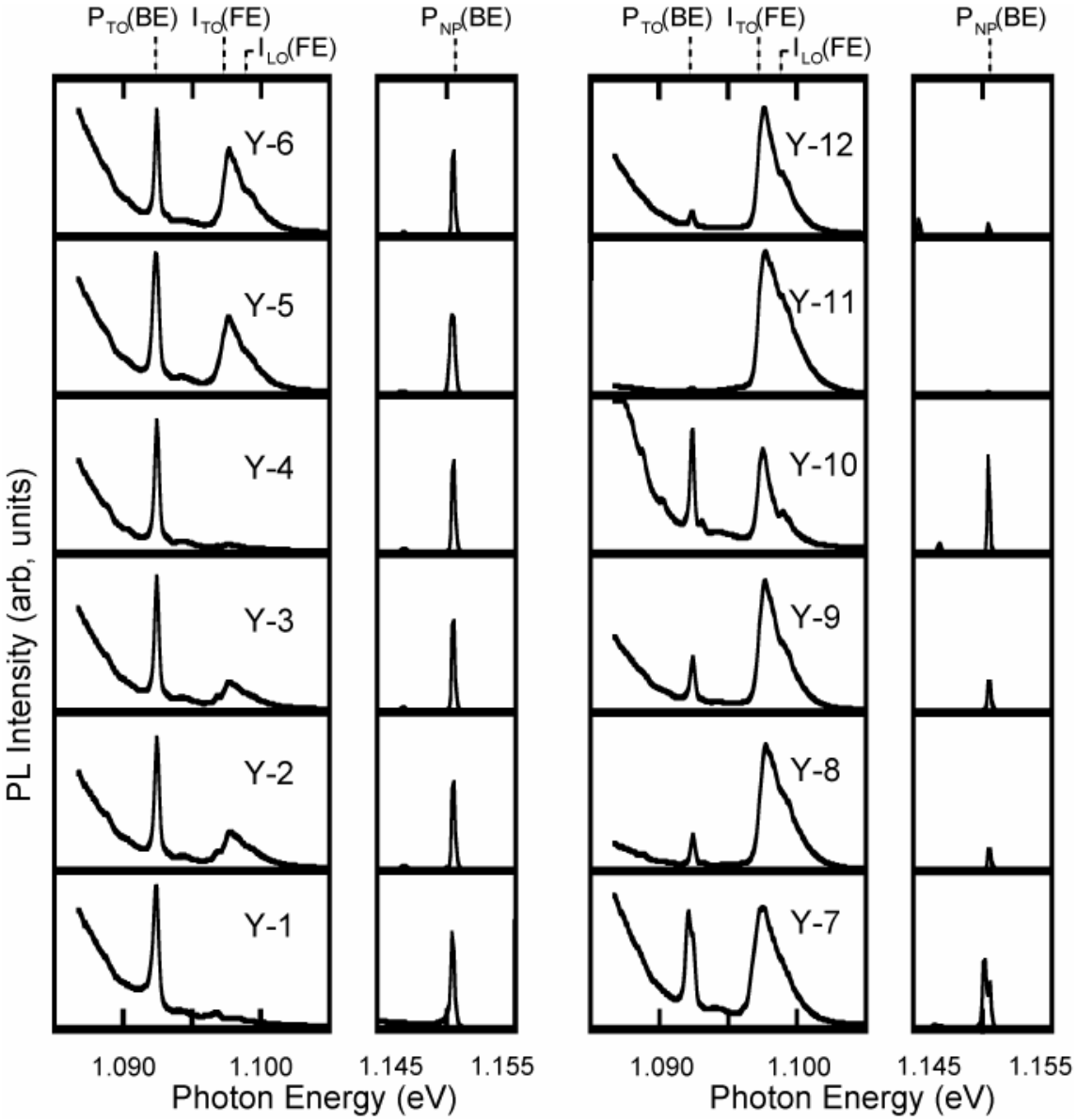

図 4.1.6-(b). n 型単結晶 Si の 1000 mW 励起 4.2 K における PL スペクトル.

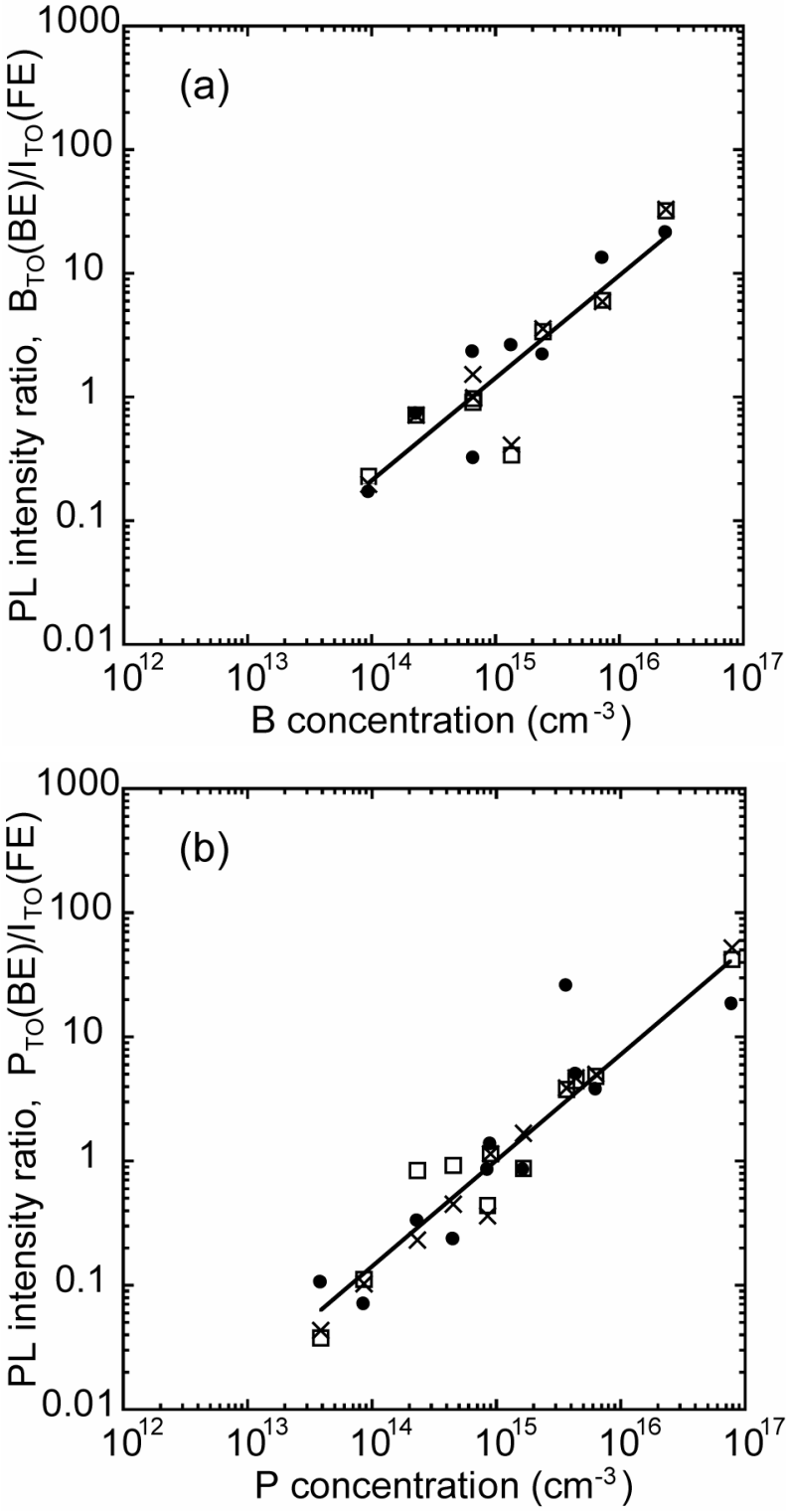

図 4.1.7. 1000 mW 励起 4.2 K における PL スペクトルの（a）$B_{TO}(BE)/I_{TO}(FE)$と B 濃度，（b）$P_{TO}(BE)/I_{TO}(FE)$と P 濃度との関係.

4.2. 励起光強度依存性測定結果

1000 mW 励起での FE 発光のばらつきの原因の一つに試料面の温度上昇があることを確かめるために，実際に励起光強度の変化による FE 発光，BE 発光の強度の変化を調べ，その様子を図 4.2.1 に示す．測定試料は JIS 標準試料の B 添加 Si（B 濃度：3.2×10^{13} cm^{-3}）である．一般に励起光強度依存性を調べると，PL 強度は励起光強度の n 乗（$1\leq n<2$，他の発光線の影響などにより 1 より小さくなることもある）に比例することがわかっている[37]．しかし，図 4.2.1 のすべての測定点に近似を施すと，相関関係が著しく弱くなるのは明らかである．ここで，BE，FE 共に PL スペクトルから電子正孔液滴（EHD）が存在しない領域，EHD が存在する領域，温度上昇があるとみられる領域の 3 つに分けるとそれぞれ強い相関をもつ直線を引くことができる．それぞれの n 値は，EHD が存在しない領域において BE：n=1.2，FE：n=1.5，EHD が存在する領域では BE：n=0.17，FE：n=0.57，温度上昇があるとみられる領域で BE：n=0.52，FE：n=3.5 となった．

EHD は強い励起光により FE が過剰に発生することで凝集してできる FE の液滴と考えることができるが，EHD が存在する状況下では FE の増加が EHD の増大に消費され，それにより EHD が存在しない状況よりも増加率が低くなっていると考えられる．FE の増加が抑えられることにより BE の増加率も低くなる．また，試料の温度上昇が起こると熱エネルギーにより BE の中性ドナー，アクセプターに束縛されていた FE が解離する．そのため相対的に BE の量が減少し，FE が増加すると考えられる．

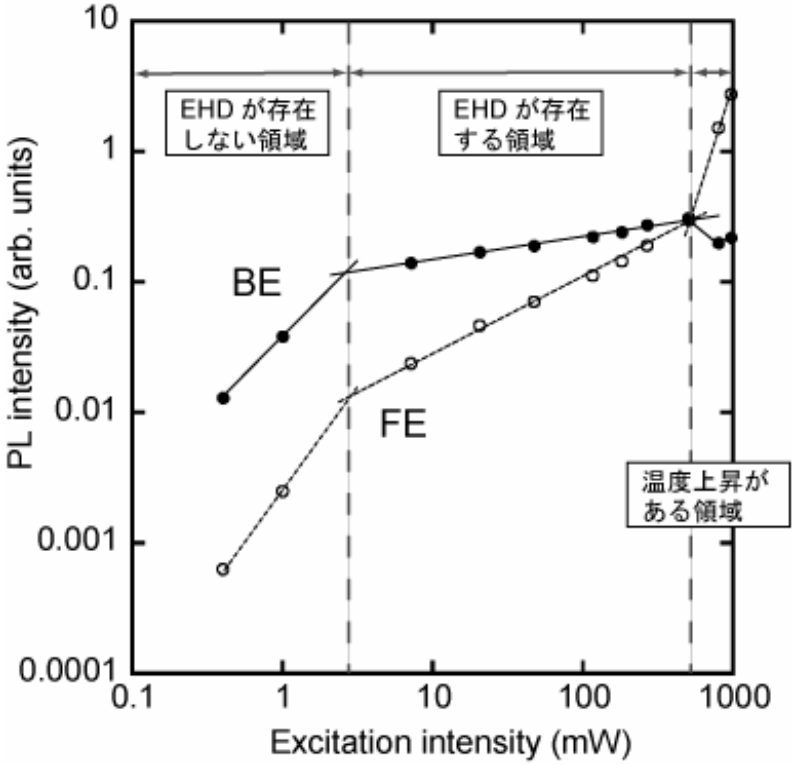

図 4.2.1. B 添加 Si（B 濃度：3.2×10^{13} cm^{-3}）における FE および BE 発光の励起光強度依存性.

4.3. 測定試料の補償の影響の検証

4.1 で作成した検量線を用いて測定試料の残留不純物濃度を概算したところ表 4.3.1 のようになった．これによると p 型 Si の主なアクセプターである B 濃度と残留ドナーとの濃度には 100 倍以上の差がある．よって表 4.3.1 の｜N_A-N_D｜は B 濃度とみなしても問題ないことがわかる．これは，n 型 Si の P においても同様の結果が得られている．

表 4.3.1. 測定試料のキャリア濃度と残留ドナー，アクセプター濃度との関係.

Sample No.	$\lvert N_D-N_A \rvert$ (cm^{-3})	N_D (cm^{-3})
X-1	1.53×10^{17}	$<5\times10^{13}$
X-2	2.45×10^{16}	$<5\times10^{12}$
X-3	7.55×10^{15}	$<1\times10^{12}$
X-4	2.48×10^{15}	$<5\times10^{11}$
X-5	1.36×10^{15}	$<5\times10^{11}$
X-6	6.85×10^{14}	$<5\times10^{11}$
X-7	6.60×10^{14}	$<1\times10^{11}$
X-8	2.45×10^{14}	$<1\times10^{11}$
X-9	2.10×10^{14}	$<1\times10^{11}$
X-10	9.81×10^{13}	$<1\times10^{11}$

Sample No.	$\lvert N_D-N_A \rvert$ (cm^{-3})	N_A (cm^{-3})
Y-1	7.84×10^{16}	$<5\times10^{13}$
Y-2	6.36×10^{15}	$<5\times10^{12}$
Y-3	4.63×10^{15}	$<5\times10^{12}$
Y-4	3.68×10^{15}	$<1\times10^{12}$
Y-5	1.65×10^{15}	$<1\times10^{12}$
Y-6	9.35×10^{14}	$<1\times10^{12}$
Y-7	8.50×10^{14}	$<1\times10^{12}$
Y-8	4.59×10^{14}	$<5\times10^{11}$
Y-9	2.31×10^{14}	$<1\times10^{12}$
Y-10	8.80×10^{13}	$<1\times10^{11}$
Y-11	8.39×10^{13}	$<1\times10^{11}$
Y-12	3.72×10^{13}	$<1\times10^{11}$

4.4. 他の発光線を用いた定量法の検討

500 mW，1000 mW の強励起条件で 4.2 K 低温 PL スペクトル測定を行ない，JIS 法でも用いられている BE, FE の強度比とドーパント濃度との関係から, 新検量線作成を行なったが, 500 mW 励起の PL スペクトルの BE，b1，b2 発光線の組み合わせの強度比により，さらに精度のよい定量ができないか検討してみた.

その結果，図 4.4.1 に示すように，いずれも log-log プロットで相関がみられている．しかし，PL の強度比から不純物濃度を算出するという手順において，直線の傾きが小さいことは, 強度の測定誤差が算出不純物濃度の誤差に大きく反映してしまう原因になる．よって, BE ともう一つの発光線の強度比を指標として定量を考える場合, FE 発光が不純物濃度の高い試料の PL 測定において最も強く発光しており近似直線の傾きも 1 に近いので，定量に用いるのには最適だといえる.

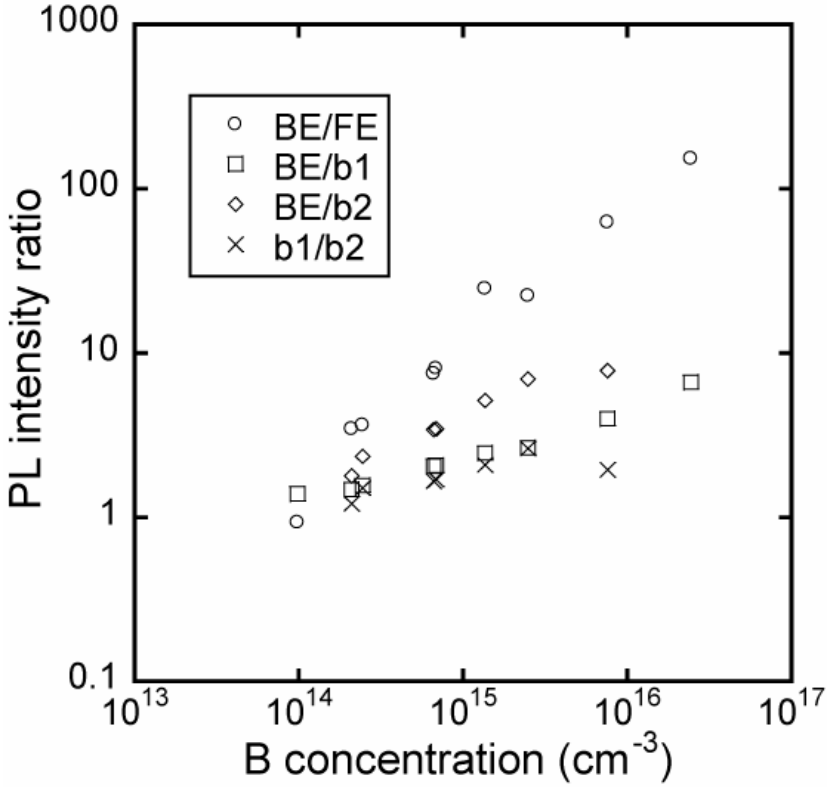

図 4.4.1. PL スペクトルによる各強度比と B 濃度との関係.

4.5. 4 章のまとめ

本章では，従来の JIS 法に記載されている PL を用いた不純物定量分析では測定範囲外であった B，P 濃度 10^{15} cm^{-3}～10^{17} cm^{-3} を含む濃度範囲 10^{13} cm^{-3}～10^{17} cm^{-3} においての検量線作成を行なった．JIS 法では，測定範囲外の高濃度のドーパントを含む試料では FE による発光が確認できないほど小さくなるために，PL 強度比 BE/FE を用いて不純物濃度を導き出すことが不可能であった．しかし，励起光強度を JIS 法での 50 mW から 500 mW，1000 mW の強励起条件に変更して測定することにより FE 発光強度を観測できることを確認した．そして，その条件を用いて 10^{13} cm^{-3}～10^{17} cm^{-3} の濃度を含む B 添加，P 添加単結晶 Si の PL 測定を行ない，得られたスペクトルから強度比 BE/FE を算出し，正確な抵抗率測定から導き出されたドーパント濃度との関係から検量線を作成した．測定可能濃度範囲は，500 mW 励起での検量線で最高 2.5×10^{16} cm^{-3} であり，1000 mW 励起での検量線で最高 7.8×10^{16} cm^{-3} である．

また，検量線作成の際に再現性を確かめるために同試料を 3 度測定し，BE/FE を算出し，比較してみたところ，500 mW 励起での測定では各測定のばらつきは少なく，再現性が十分取れているが，1000 mW 励起での測定では測定ごとの強度比 BE/FE が大きく異なることがあった．そこで，FE 発光，BE 発光の励起光強度依存性を調べてみたところ，1000 mW 励起では試料の温度上昇による影響が出ていることが確認された．

以上の結果から，不純物濃度 2.5×10^{16} cm^{-3} を超えない試料では測定誤差が少なく，精度のよい定量が行なえる 500 mW 励起での検量線を用いることが望ましい. その濃度を超える不純物を含む試料では，精度は低くなるが，1000 mW 励起での検量線を用いることで定量を行なうことが可能である．

5. 作成した検量線を用いた不純物定量に対する結果と考察

5.1. 太陽電池用 Si の 500 mW 励起による PL 定量分析の結果と考察

測定試料 TK1～13 についての 500 mW 励起による 4.2 K での PL スペクトルを図 5.1.1 に示す．各試料で，FE 発光と B，P，As に起因する BE 発光が観測された．特に TK1～5 において，As 発光が大きく現れている．

5.1.1. ドーパント濃度解析結果

図 5.1.1 の PL スペクトルを用いて，B，P，As 濃度について本研究で確立した方法で定量分析を行なった．As 濃度については，FE 発光を検出するために本研究での測定条件を使用しているが，検量線は JIS 法で記載されている検量線を延長したものを用いている．また，本研究で作成した検量線を用いての定量法の有効性を確かめるために，TK1～13 を二次イオン質量分析（SIMS），誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）による B，P，As 各濃度の定量測定を依頼した．

PL，SIMS，ICP-MS それぞれの定量結果を表 5.1.1-(a)，(b)に示す．ICP-MS 測定において TK2，TK4 の結果がないのは，他の解析において試料を使用したためである．また，ICP-MS 測定では，Al の濃度も大きかったことから，SIMS，ICP-MS における Al 濃度結果を同時に示す．なお，図 5.1.1 の PL スペクトルでは，Al の発光が確認できないほど小さいものであり，その濃度は多めに見積もっても 3×10^{13} cm^{-3} 以下で他のドーパントに影響を及ぼさない程度の濃度であると考えられるので，詳しい解析を行なわなかった．

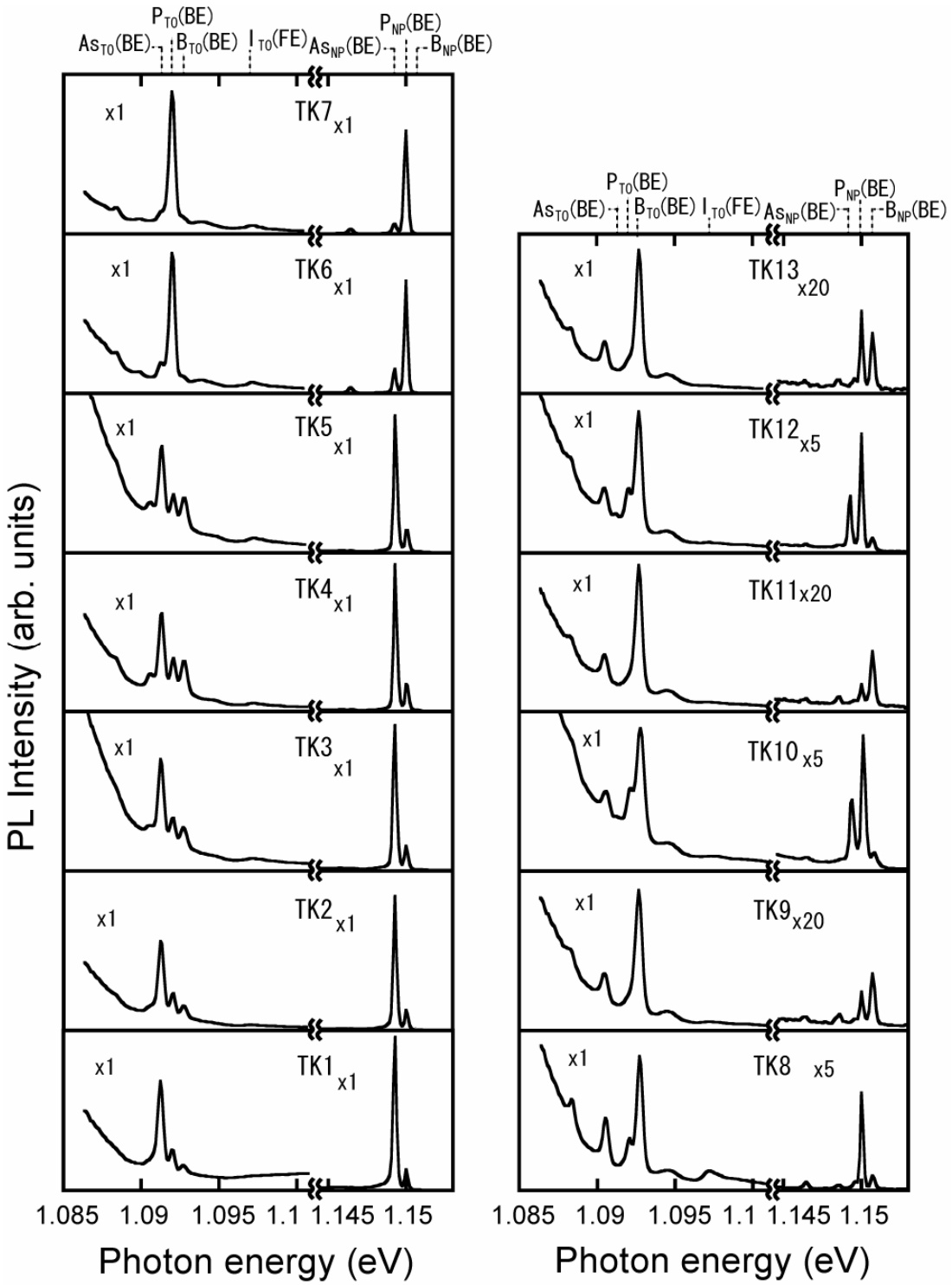

図 5.1.1. TK1～13 の 500 mW 励起 4.2 K における PL スペクトル.

表 5.1.1-(a). PL，SIMS，ICP-MS の B 濃度，P 濃度定量結果.

	B 濃度 (cm^{-3})			P 濃度 (cm^{-3})		
	PL	SIMS	ICP-MS	PL	SIMS	ICP-MS
TK1	$5.4x10^{14}$	$2.2x10^{15}$	$1.7x10^{15}$	$3.0x10^{15}$	$6.3x10^{15}$	$3.5x10^{15}$
TK2	$1.0x10^{15}$	$1.8x10^{15}$	—	$3.0x10^{15}$	$4.2x10^{15}$	—
TK3	$6.6x10^{14}$	$1.6x10^{15}$	$2.0x10^{15}$	$1.2x10^{15}$	$2.1x10^{15}$	$6.0x10^{14}$
TK4	$1.1x10^{15}$	$1.4x10^{15}$	—	$8.8x10^{14}$	$1.6x10^{15}$	—
TK5	$6.4x10^{14}$	$1.2x10^{15}$	$1.3x10^{15}$	$7.0x10^{14}$	$1.4x10^{15}$	$<4.0x10^{14}$
TK6	$2.0x10^{13}$	$<5.0x10^{13}$	$7.5x10^{14}$	$2.4x10^{15}$	$1.9x10^{15}$	$6.0x10^{15}$
TK7	$4.7x10^{13}$	$<5.0x10^{13}$	$7.5x10^{14}$	$2.6x10^{15}$	$1.8x10^{15}$	$6.0x10^{15}$
TK8	$1.6x10^{15}$	$1.1x10^{15}$	$1.2x10^{15}$	$1.7x10^{14}$	$<5.0x10^{14}$	$3.2x10^{14}$
TK9	$1.8x10^{16}$	$1.3x10^{16}$	$1.3x10^{16}$	$2.0x10^{14}$	$<5.0x10^{14}$	$1.2x10^{15}$
TK10	$9.0x10^{15}$	$1.0x10^{16}$	$1.1x10^{16}$	$3.3x10^{15}$	$4.6x10^{15}$	$2.9x10^{15}$
TK11	$2.2x10^{16}$	$1.3x10^{16}$	$1.3x10^{16}$	$7.0x10^{13}$	$<5.0x10^{14}$	$1.2x10^{15}$
TK12	$2.7x10^{16}$	$1.1x10^{16}$	$1.2x10^{16}$	$1.6x10^{16}$	$6.0x10^{14}$	$3.2x10^{15}$
TK13	$6.4x10^{16}$	$1.2x10^{16}$	$1.0x10^{16}$	$<2.0x10^{15}$	$3.9x10^{15}$	$1.2x10^{15}$

表 5.1.1-(b). PL，SIMS，ICP-MS の As 濃度，Al 濃度定量結果.

	As 濃度 (cm^{-3})			Al 濃度 (cm^{-3})	
	PL	SIMS	ICP-MS	SIMS	ICP-MS
TK1	$7.4x10^{15}$	$2.3x10^{16}$	$1.6x10^{15}$	$7.7x10^{14}$	$2.5x10^{15}$
TK2	$5.6x10^{15}$	$1.2x10^{16}$	—	$2.8x10^{14}$	—
TK3	$2.3x10^{15}$	$7.2x10^{15}$	$4.8x10^{14}$	$1.7x10^{14}$	$5.2x10^{15}$
TK4	$1.9x10^{15}$	$5.0x10^{15}$	—	$1.1x10^{14}$	—
TK5	$1.6x10^{15}$	$4.5x10^{15}$	$<4.5x10^{14}$	$<5.0x10^{13}$	$<2.4x10^{15}$
TK6	$1.8x10^{14}$	$3.2x10^{14}$	$<4.5x10^{14}$	$<5.0x10^{13}$	$1.5x10^{16}$
TK7	$1.2x10^{14}$	$3.2x10^{14}$	$<4.5x10^{14}$	$<5.0x10^{13}$	$1.5x10^{16}$
TK8	$<9.0x10^{12}$	$<5.0x10^{13}$	$5.4x10^{13}$	$<5.0x10^{13}$	$4.1x10^{15}$
TK9	$<2.4x10^{13}$	$<5.0x10^{13}$	$<1.6x10^{13}$	$<5.0x10^{13}$	$2.0x10^{14}$
TK10	$5.0x10^{13}$	$8.2x10^{14}$	$<1.6x10^{13}$	$2.1x10^{14}$	$6.5x10^{14}$
TK11	$<1.0x10^{12}$	$<5.0x10^{13}$	$<1.6x10^{13}$	$<5.0x10^{13}$	$1.2x10^{15}$
TK12	$6.4x10^{14}$	$<5.0x10^{13}$	$<1.6x10^{13}$	$6.0x10^{14}$	$1.6x10^{15}$
TK13	$<2.4x10^{13}$	$<5.0x10^{13}$	$<1.6x10^{13}$	$6.0x10^{14}$	$1.2x10^{15}$

（a）B 濃度定量結果比較

PL と SIMS の B 濃度を比較した結果を図 5.1.2-(a)に，PL と ICP-MS の B 濃度を比較した結果を図 5.1.2-(b)に，SIMS と ICP-MS の B 濃度を比較した結果を図 5.1.2-(c)に示す．図 5.1.2-(a)，(b)，（c）共に 1×10^{14} cm^{-3}～2×10^{16} cm^{-3} の範囲ではよい相関が得られている．しかし，B 濃度が 1×10^{14} cm^{-3} 以下の範囲では ICP-MS の定量結果が高く，2×10^{16} cm^{-3} を超えるあたりから TK12，TK13 の PL 定量結果が高くなる傾向が見られる．ICP-MS は，測定時に周囲からの汚染があるため，定量性が低いと考えられる．図 5.1.2-(c)より，1×10^{14} cm^{-3} を越える範囲では SIMS と ICP-MS の B 濃度定量結果はよい相関が得られていることから，2 つの測定による B 濃度が正しいとすると, 2×10^{16} cm^{-3} を越える範囲では PL の定量性は若干低いといえる．TK12，13 は高濃度の不純物を含んでおり，PL スペクトルでの FE 発光が非常に小さいために強度比が大きくなってしまったことが原因としてあげられる．

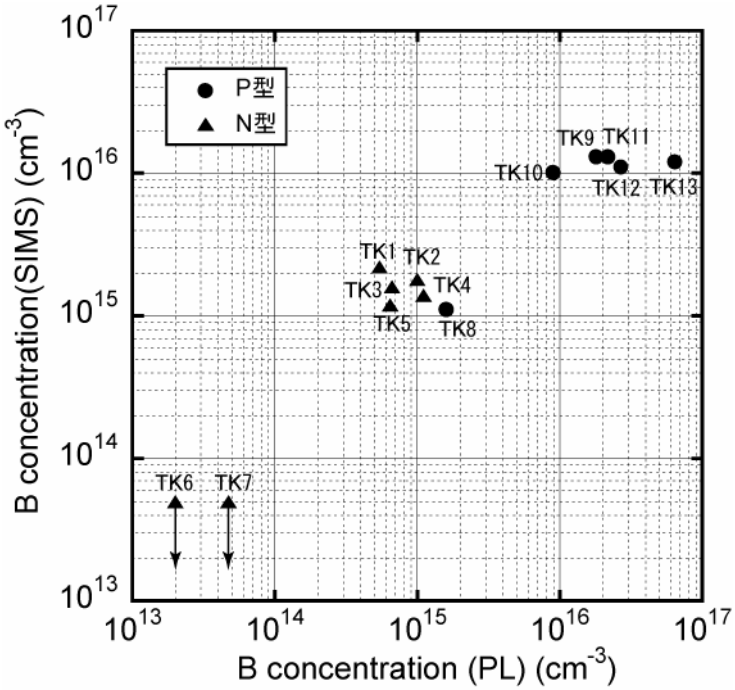

図 5.1.2-(a). PL，SIMS の B 濃度定量比較.

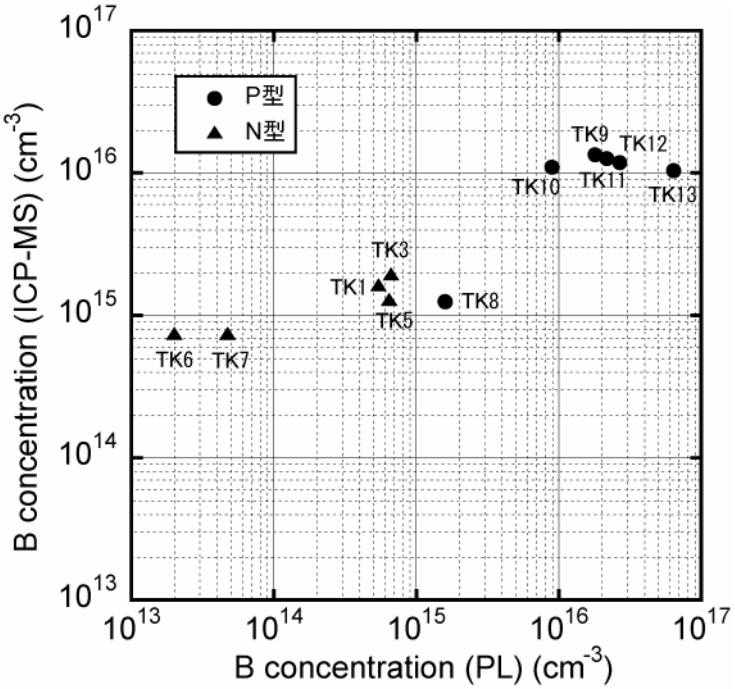

図 5.1.2-(b). PL，ICP-MS の B 濃度定量比較.

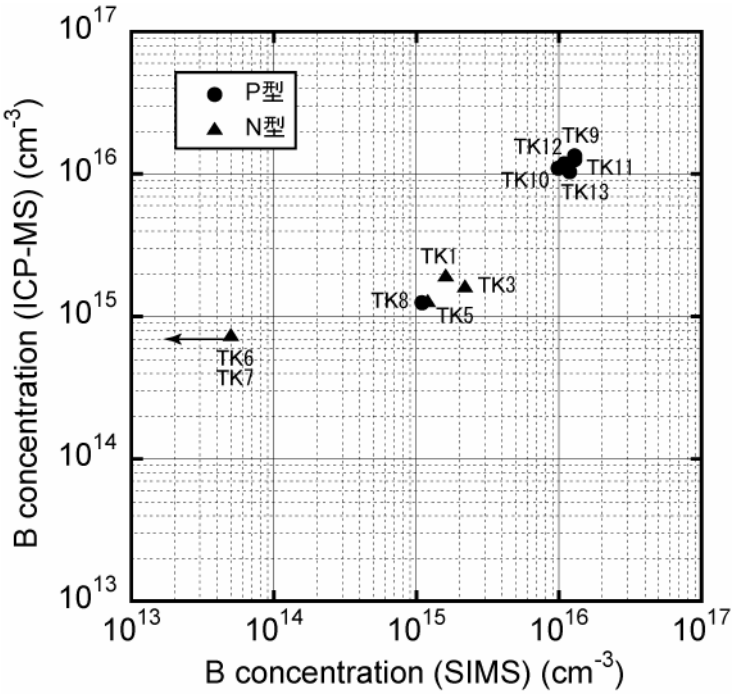

図 5.1.2-(c). SIMS，ICP-MS の B 濃度定量比較.

（b）P 濃度定量結果比較

PL と SIMS の P 濃度を比較した結果を図 5.1.3-(a)に，PL と ICP-MS の P 濃度を比較した結果を図 5.1.3-(b)に，SIMS と ICP-MS の P 濃度を比較した結果を図 5.1.3-(c)に示す．図 5.1.3-(a)より，TK12 を除き，P 濃度定量における PL と SIMS の定量結果の相関は高いといえる．P の偏析係数は約 0.35 なので Si のインゴット内でかなり偏析するが，同一インゴットから切り出された TK 1 ～5 は TK1 から TK5 にかけて，インゴットの上部から下部にかけて順番に切り出されたウエハーであるということがはっきりとわかる．TK12 のみ相関関係が低い理由として PL スペクトルの FE ピークが非常に小さいことと，多結晶の試料であるので，P 濃度の面内分布の影響を受けた（PL の分析スポット径：約 3 mm に対し，SIMS の分析スポット径：約 50 μm）等が考えられる．図 5.1.3-(b) および(c)より，ICP-MS は 1×10^{15} cm^{-3} 以下の定量性が低いと考えられる．

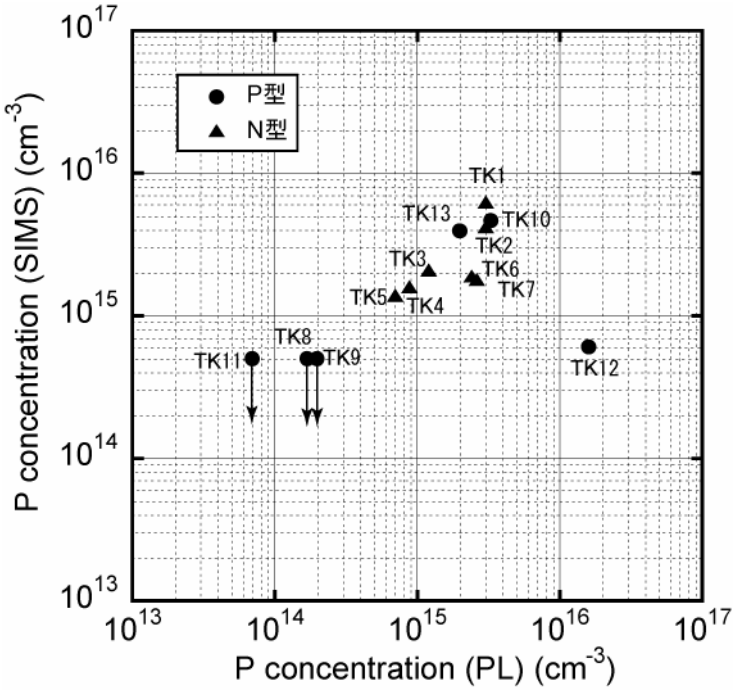

図 5.1.3-(a). PL，SIMS の P 濃度定量比較.

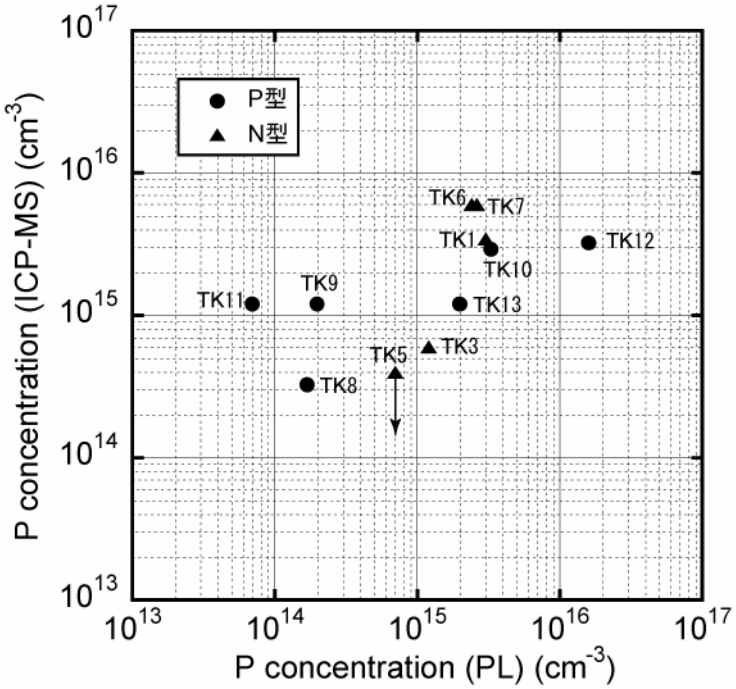

図 5.1.3-(b). PL，ICP-MS の P 濃度定量比較.

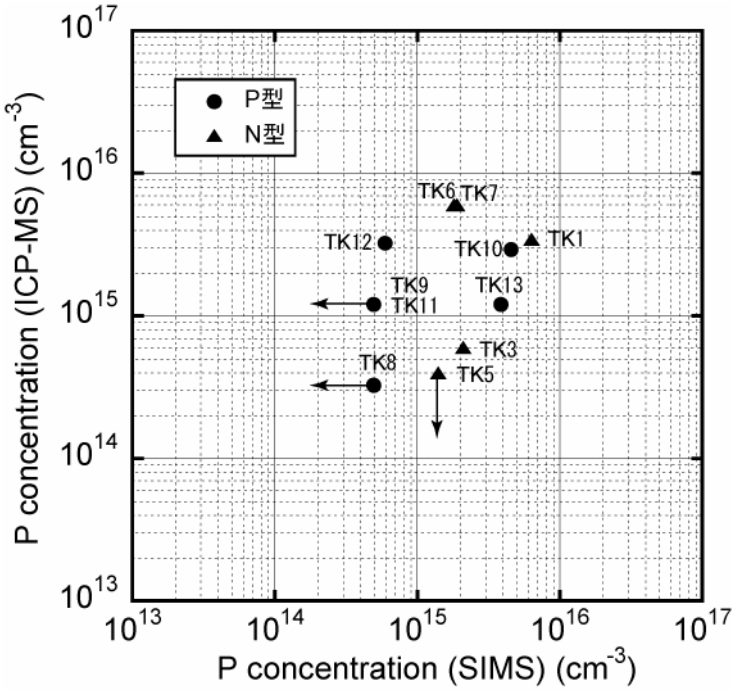

図 5.1.3-(c). SIMS，ICP-MS の P 濃度定量比較.

（c）As 濃度定量結果比較

PL と SIMS の As 濃度定量性を比較した結果を図 5.1.4-(a)に，PL と ICP-MS の As 濃度定量性を比較した結果を図 5.1.4-(b)に，SIMS と ICP-MS の As 濃度定量性を比較した結果を図 5.1.4-(c)に示す．図 5.1.4-(a)より，各試料において，定量下限以下の試料を除き PL と SIMS の As 定量の結果は，非常に強い相関があるといえる．また，As の偏析係数約 0.3 であり，TK１～5 はインゴットの As 偏析の痕跡をはっきり残している．しかし，いずれの試料においても SIMS 測定の As 濃度の方が, PL 測定の As 濃度よりも高くなっていることから, SIMS, PL いずれかの検量線がずれていることが考えられる．PL の As 検量線は今回の測定条件に完全に一致していない JIS 法の検量線を高濃度に延長したものを用いたので，この検量線が若干ずれている可能性が高いと考える．ICP-MS はいずれの試料も PL，SIMS 結果に比べかなり低い結果となった．

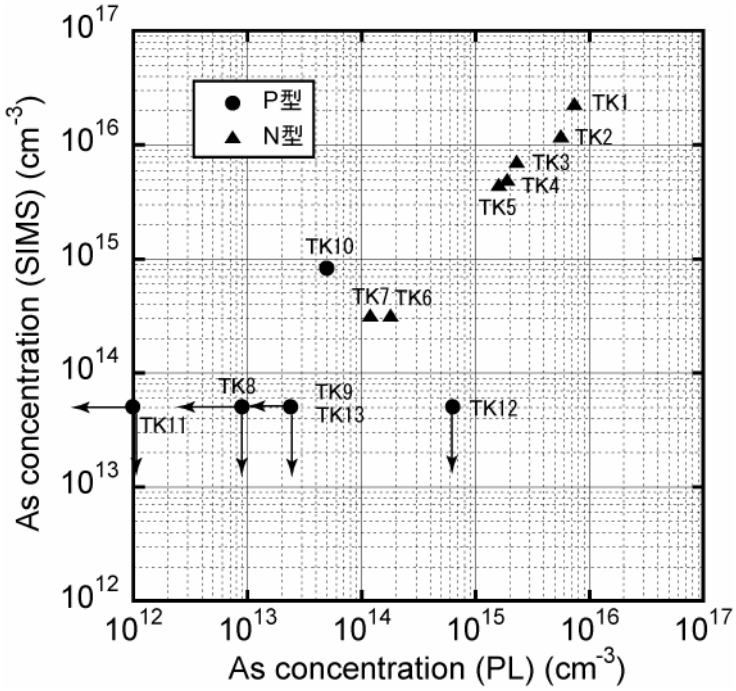

図 5.1.4-(a). PL，SIMS の As 濃度定量比較.

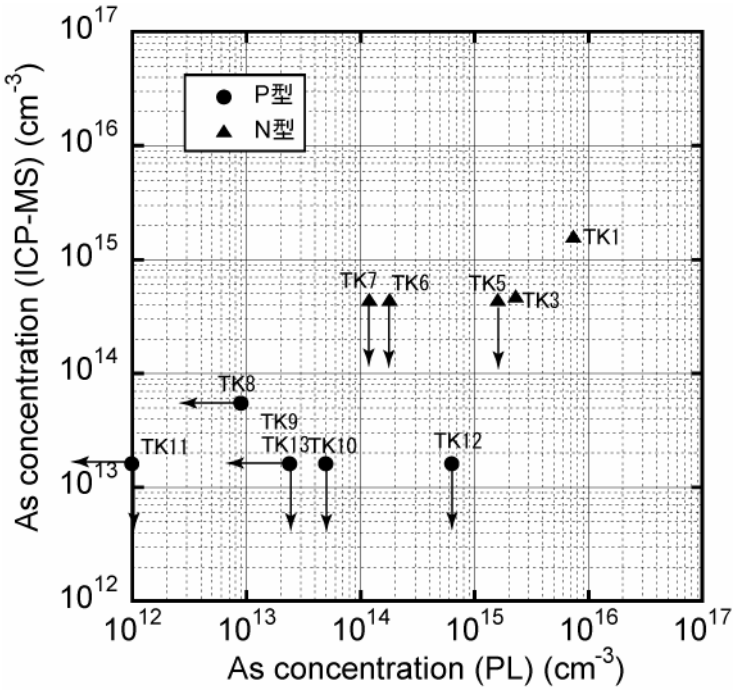

図 5.1.4-(b). PL，ICP-MS の As 濃度定量比較.

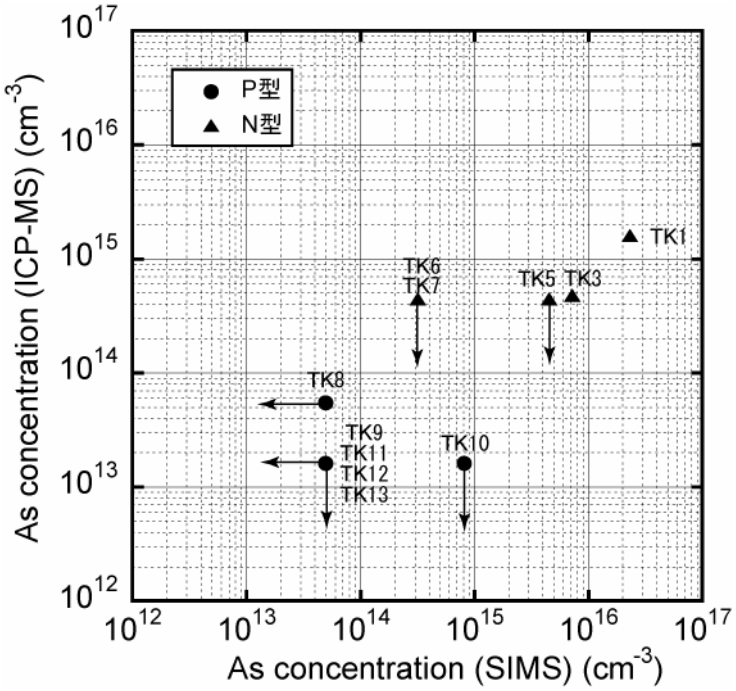

図 5.1.4-(c). SIMS，ICP-MS の As 濃度定量比較.

（d）Al 濃度定量結果比較

SIMS と ICP-MS の Al 濃度定量性を比較した結果を図 5.1.5 に示す．ICP-MS の Al 濃度定量の結果は，Al が試料中の B や P 濃度と同程度であり，抵抗率に影響することを示しているが，SIMS の Al 濃度定量の結果はいずれも，検出下限以下，また存在しても B，P 濃度の 100 分の 1 以下で, 抵抗率算出には無視できる程度の濃度であることを示しており, これは, PL の主張と一致している．このため，ICP-MS の結果は，測定時の汚染の影響で Al の定量性が低くなっていることが考えられる．

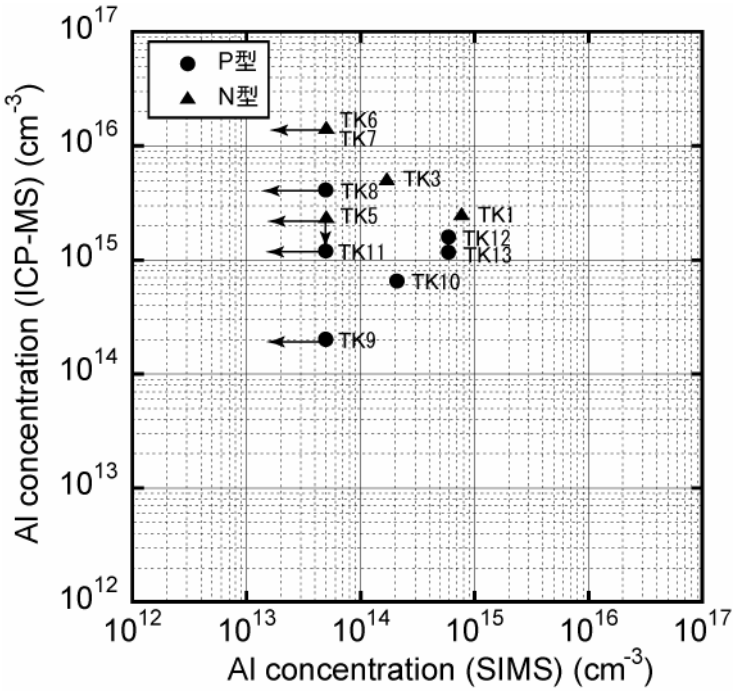

図 5.1.5. SIMS，ICP-MS の Al 濃度定量比較.

5.1.2.　実測抵抗値と，定量分析結果より算出した抵抗値の比較

TK1～13 の PN 判定，および抵抗値測定を行なった結果と，各種定量方法より得られた不純物濃度より算出した抵抗値の結果を表 5.1.2 に示す．算出抵抗値は B，P をドーパントとして計算した場合，B，P，As をドーパントとして計算した場合，B，P，As，Al をドーパントとして計算した場合を示している．また表中の網掛け部は n 型，その他の部位は p 型を示している．

表 5.1.2. 実測抵抗値と算出抵抗値.

	実測抵抗値（Ω・cm）	算出抵抗値（Ω・cm）							
		B,P			B,P,As			B,Al,P,As	
		PL	SIMS	ICP-MS	PL	SIMS	ICP-MS	SIMS	ICP-MS
TK1	0.26	1.85	1.15	2.49	0.53	0.25	1.36	0.26	5.05
TK2	0.44	2.25	1.89	—	0.66	0.39	—	0.4	—
TK3	0.64	8.07	8.71	9.88	1.61	0.66	15.3	0.67	2.27
TK4	0.93	60.2	21.6	—	2.66	0.92	—	0.94	—
TK5	1.05	71.9	21.6	10.3	2.69	1.01	10.3	1.03	10.3
TK6	6.23	1.91	2.36	0.92	1.78	2.04	0.92	2.04	1.5
TK7	4.93	1.78	2.49	0.92	1.71	2.13	0.92	2.13	1.5
TK8	18.8	9.33	12.1	14.5	9.33	12.1	15.4	12.1	2.76
TK9	3.0	0.83	1.10	1.17	0.83	1.10	1.17	1.10	1.15
TK10	7.74	2.25	2.53	1.74	2.25	2.97	1.74	2.97	1.61
TK11	1.57	0.69	1.10	1.26	0.69	1.10	1.26	1.10	1.15
TK12	2.31	1.29	1.36	1.64	1.29	1.36	1.64	1.36	1.40
TK13	1.55	0.29	1.72	1.54	0.29	1.72	1.54	1.72	1.37

（a）B，P をドーパントとして抵抗率を算出した場合.

実測抵抗値と PL 結果より算出した抵抗値の比較を図 5.1.6-(a)に, SIMS 結果より算出した抵抗値の比較を図 5.1.6-(b)に, ICP-MS 結果より算出した抵抗値の比較を図 5.1.6-(c)に示す. 図 5.1.6-(a)，(b)，（c）共に TK 1 ～5 の算出抵抗値が実測値と大きく異なっている．これは PL，SIMS において比較的よい相関が得られている TK6～13 に比べ，As 濃度が抵抗率に影響を及ぼす程の高い濃度を含んでいることが原因として考えられる.

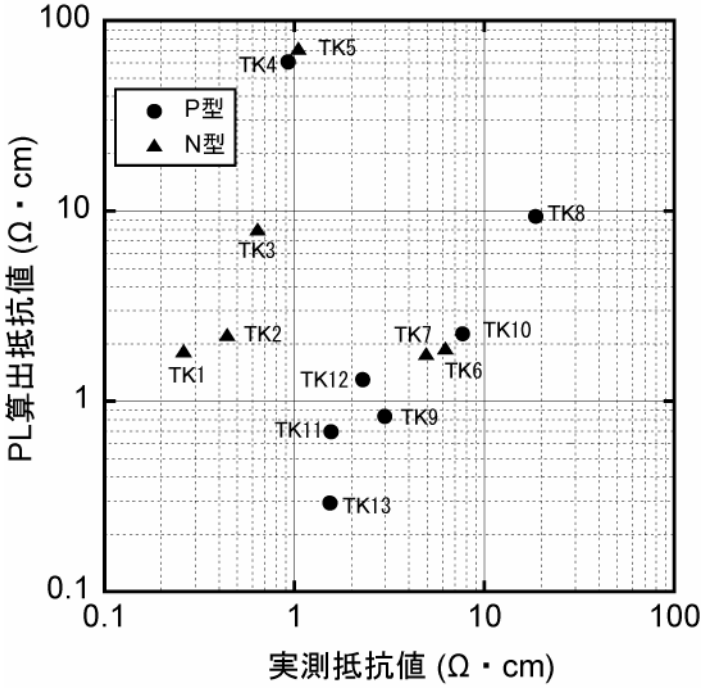

図 5.1.6-(a). 実測抵抗値と PL 算出抵抗値の比較（B，P をドーパントとする）.

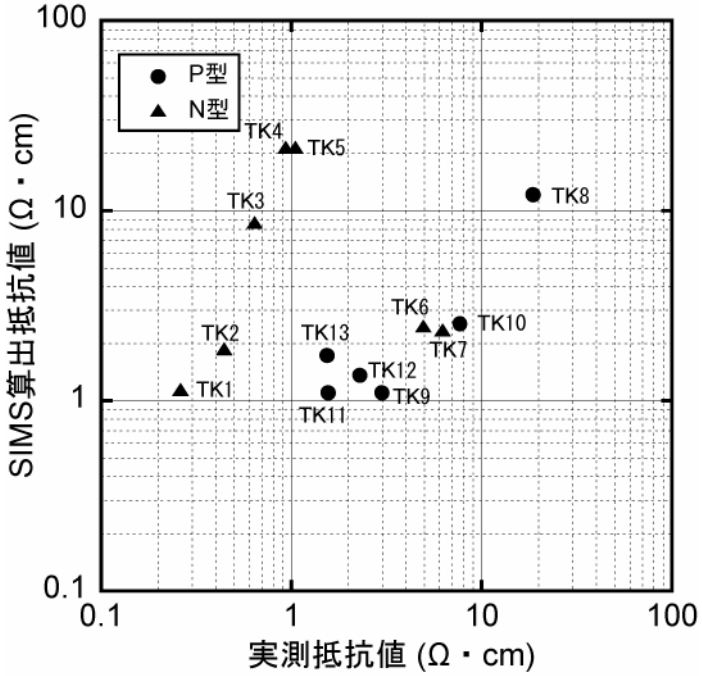

図 **5.1.6-(b).** 実測抵抗値と **SIMS** 算出抵抗値の比較（**B**，**P** をドーパントとする）**.**

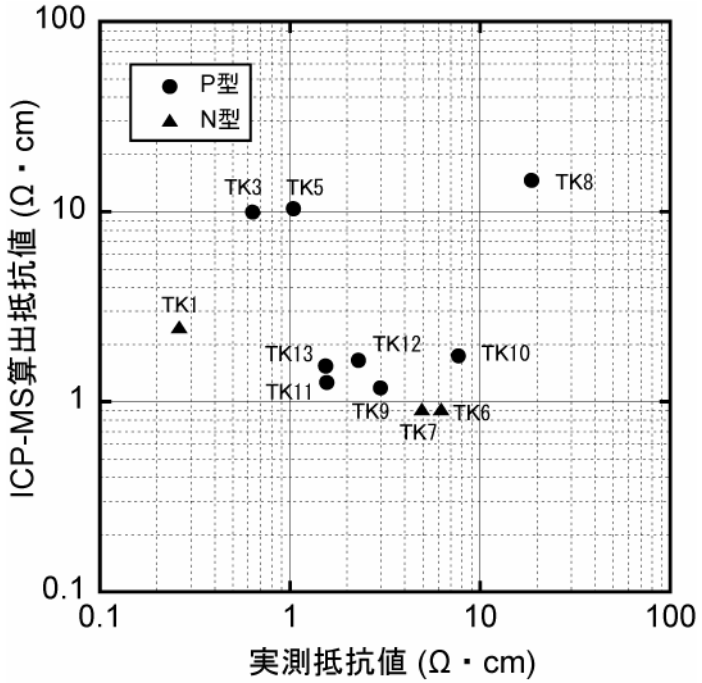

図 **5.1.6-(c).** 実測抵抗値と **ICP-MS** 算出抵抗値の比較（**B**，**P** をドーパントとする）**.**

（b）B，P，As をドーパントとして抵抗率を算出した場合.

実測抵抗値と PL 結果より算出した抵抗値の比較を図 5.1.7-(a)に, SIMS 結果より算出した抵抗値の比較を図 5.1.7-(b)に, ICP-MS 結果より算出した抵抗値の比較を図 5.1.7-(c)に示す. 図 5.1.7-(a)，(b)に示すように図 5.1.6-(a)，(b)に比べ，PL 定量，SIMS 定量からの算出抵抗値と実測抵抗値との関係によい相関が得られていることがわかる．ただし，PL の算出抵抗値よりも SIMS の算出抵抗値の方が実測抵抗値により一致していることから，本研究の PL 高濃度不純物定量分析法にまだ改善すべき点があるということもわかった．ICP-MS では As 濃度が他の 2 つの定量測定と大きく異なっていたが，図 5.1.7-(c)に示すように算出抵抗値が実測抵抗値と相関が弱い事から，測定環境の影響などなんらかの原因で ICP-MS の As 濃度の定量性が低くなったと考えられる.

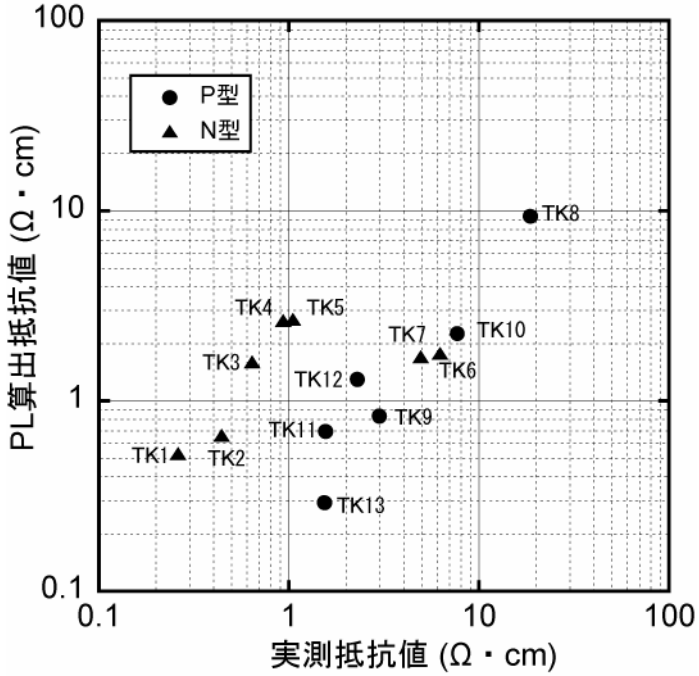

図 5.1.7-(a). 実測抵抗値と PL 算出抵抗値の比較（B，P，As をドーパントとする）.

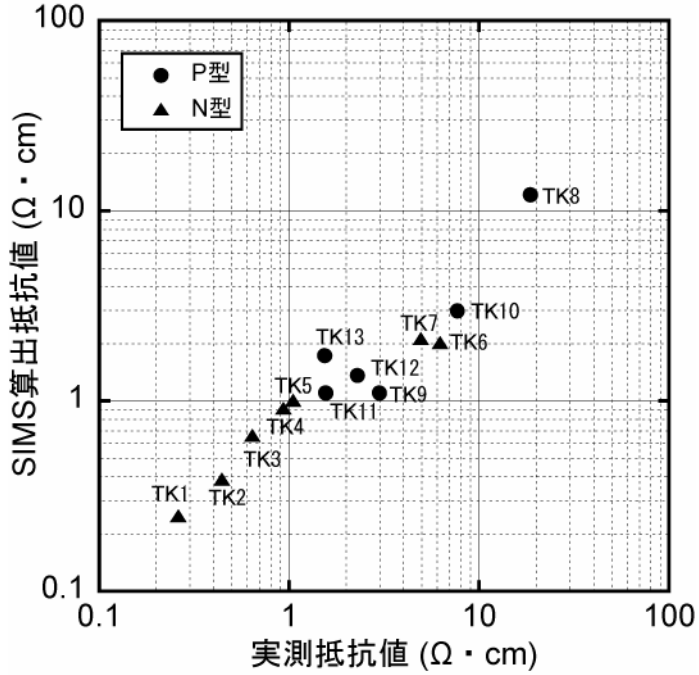

図 **5.1.7-(b).** 実測抵抗値と **SIMS** 算出抵抗値の比較（**B**，**P**，**As** をドーパントとする）**.**

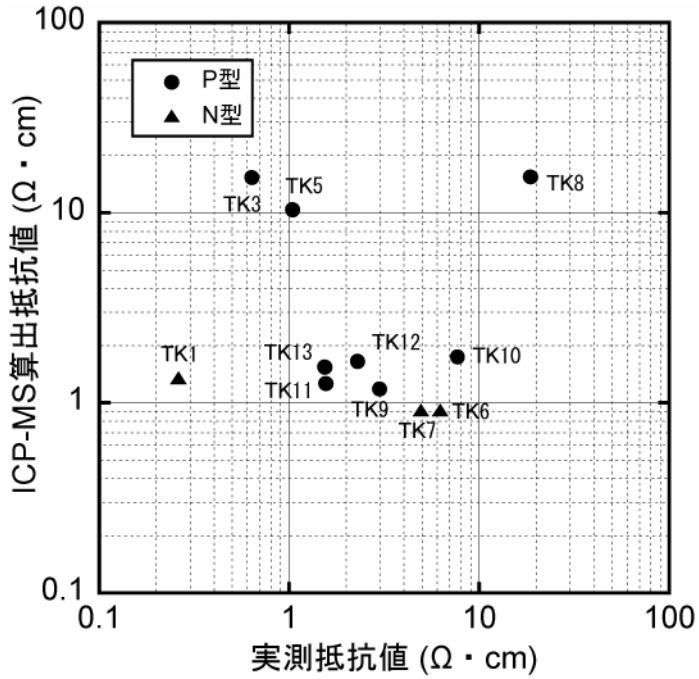

図 **5.1.7-(c).** 実測抵抗値と **ICP-MS** 算出抵抗値の比較（**B**，**P**，**As** をドーパントとする）**.**

（c）B，P，As，Al をドーパントとして抵抗率を算出した場合.

SIMS 結果より算出した抵抗値の比較を図 5.1.8-(a)に, ICP-MS 結果より算出した抵抗値の比較を図 5.1.8-(b)に示す. 図 5.1.8-(a)の B, P, As, Al を含めた SIMS 抵抗値の結果は図 5.1.7-(b)の B，P，As での抵抗率の結果とほぼ一致することから，Al 濃度は抵抗率に影響しない程度の微量であるということが再確認できた．この結果は PL と一致する．ICP-MS では Al を含めた算出抵抗率結果でも図 5.1.8-(b)に示すように実測抵抗率との相関が弱いため，今回の ICP-MS での Al 濃度の定量性は低いといえる.

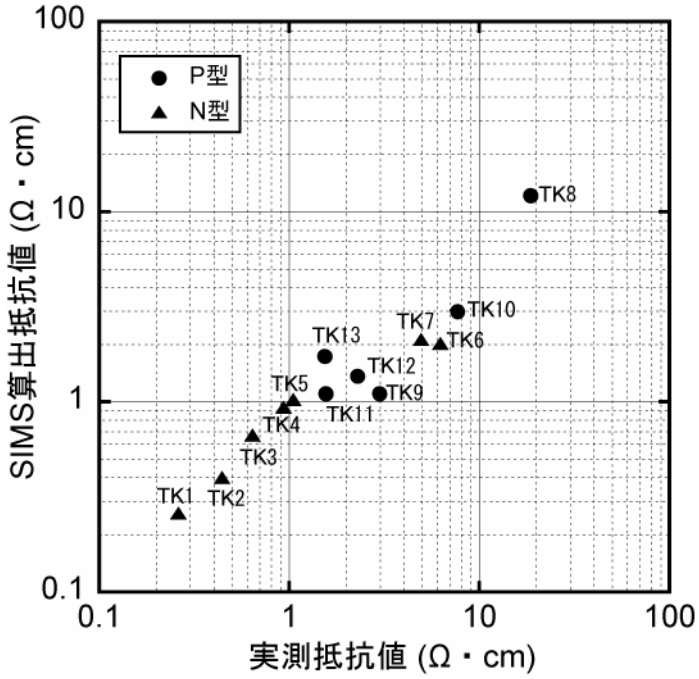

図 5.1.8-(a). 実測抵抗値と SIMS 算出抵抗値の比較（B，P，As，Al をドーパントとする）.

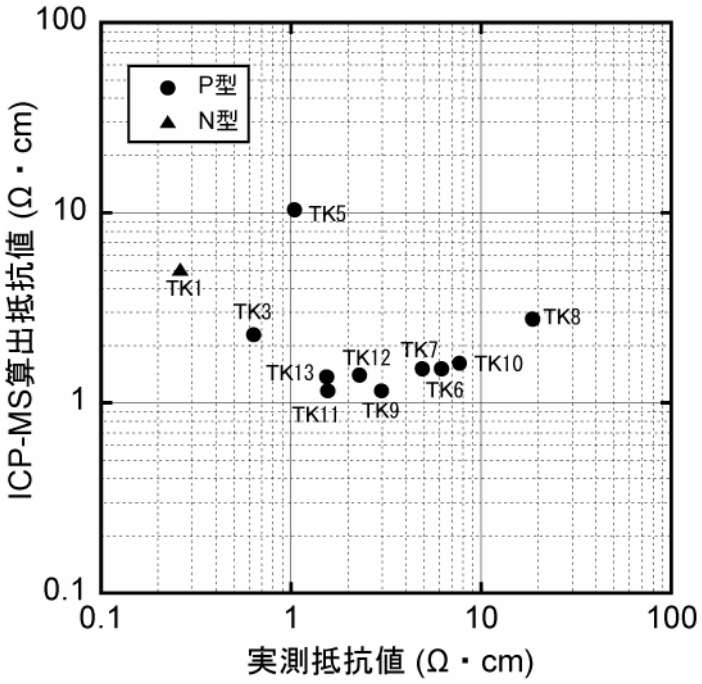

図 **5.1.8-(a).** 実測抵抗値と **ICP-MS** 算出抵抗値の比較（**B**，**P**，**As**，**Al** をドーパントとする）**.**

5.2. n 型多結晶 Si の 500 mW 励起による PL 定量分析の結果と考察

3 つのインゴットからそれぞれトップ，ミドル，ボトム層から切り出した n 型多結晶 Si ウエハー9 枚の PL スペクトルを図 5.2.1 に示す．スペクトルより，B，P 発光がはっきり現れていることから，本試料において導電性を決定しているものは主に B と P であると思われる．また，Al や As の発光ピークは P のピークに比べ 100 分の 1 以下で，Al 濃度や As 濃度は無視できる程度と考えられる．

5.2.1. ドーパント濃度解析結果

PL スペクトル結果から PL 強度比 BE/FE を求め，本研究で作製した検量線を用いて B 濃度と P 濃度を定量した結果を表 5.2.1 に示す．定量結果からすべての試料で P 濃度が最も高く，n 型の導電型を決定していることが確認された．また，基本的にインゴット上部の試料ほど，偏析の効果で不純物濃度が増加していることも確認された．偏析係数は B が約 0.8，P が約 0.35 であるため，偏析効果でインゴット下部から上部にかけ B よりも P の濃度変化が大きく表れている．また，B 濃度の高さから，試料 A，B，試料 C の 2 つのグループに分けることができる．これは図 5.2.2 からも明らかであるが，この原因として，試料 A，B のインゴットは同じ坩堝を用いているのに対し，試料 C は異なる坩堝を用いており，その含有 B 濃度は前者の坩堝に比べ非常に高いことがわかっており，インゴット作製の際に坩堝から B が取り込まれたと考えられる．

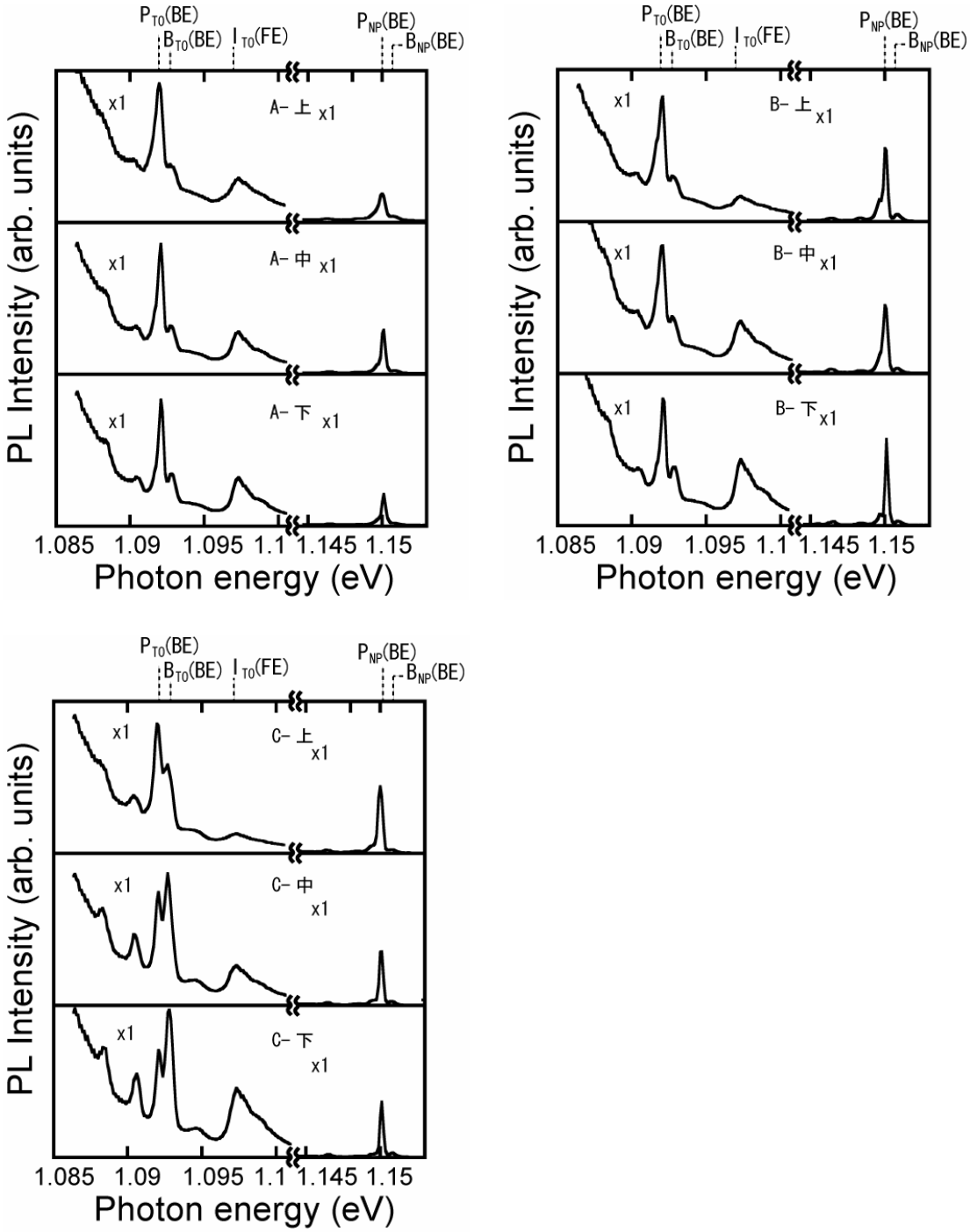

図 5.1.1. 試料 A-上，中，下，B-上，中，下，C-上，中，下の 500 mW 励起 4.2 K における PL スペクトル.

表 5.1.1. PL，SIMS，ICP-MS の B 濃度，P 濃度定量結果.

	PL 定量分析	
	B（cm^{-3}）	P（cm^{-3}）
A-上	$1.8x10^{13}$	$2.6x10^{14}$
A-中	$1.7x10^{13}$	$2.4x10^{14}$
A-下	$1.6x10^{13}$	$1.8x10^{14}$
B-上	$1.9x10^{13}$	$9.0x10^{14}$
B-中	$1.8x10^{13}$	$1.7x10^{14}$
B-下	$9.4x10^{12}$	$1.1x10^{14}$
C-上	$3.0x10^{14}$	$6.0x10^{15}$
C-中	$1.5x10^{14}$	$2.2x10^{14}$
C-下	$7.4x10^{13}$	$7.8x10^{13}$

5.2.2. 実測抵抗値と，定量分析結果より算出した抵抗値の比較

表 5.2.1 に PL 定量により算出した抵抗値と実測抵抗値の結果を示す．また，PL 定量による算出抵抗値と実測抵抗値との比較を図 5.2.2 に示す．ほとんどの試料で PL 測定からの抵抗値がかなり大きくなる結果となった．これについては，P，B，以外にキャリア発生源となりうる要素が含まれている，多結晶シリコンの粒界などにより PL スペクトルに影響が出たために定量結果に誤差が生じた，または抵抗率測定に影響が出た等が考えられる．また，C-下で，PL の算出抵抗値が他に比べ，非常に高い結果になったが，インゴット下部にて P 濃度，B 濃度ともに同程度の値であったため，補償効果により抵抗率が高くなったと考えられる．

表 5.1.2. 実測抵抗値と PL 算出抵抗値.

	PL 定量分析		実測抵抗値
	$\lvert N_D-N_A \rvert$ (cm^{-3})	ρ (Ω・cm)	ρ (Ω・cm)
A-上	2.4×10^{14}	18.0	1.95
A-中	2.2×10^{14}	19.7	5.11
A-下	1.6×10^{14}	26.9	6.86
B-上	8.8×10^{14}	5.07	2.07
B-中	1.5×10^{14}	28.7	4.42
B-下	1.0×10^{14}	42.9	5.35
C-上	5.7×10^{15}	0.87	2.5
C-中	7.0×10^{13}	61.1	14.7
C-下	4.0×10^{12}	1100	38.2

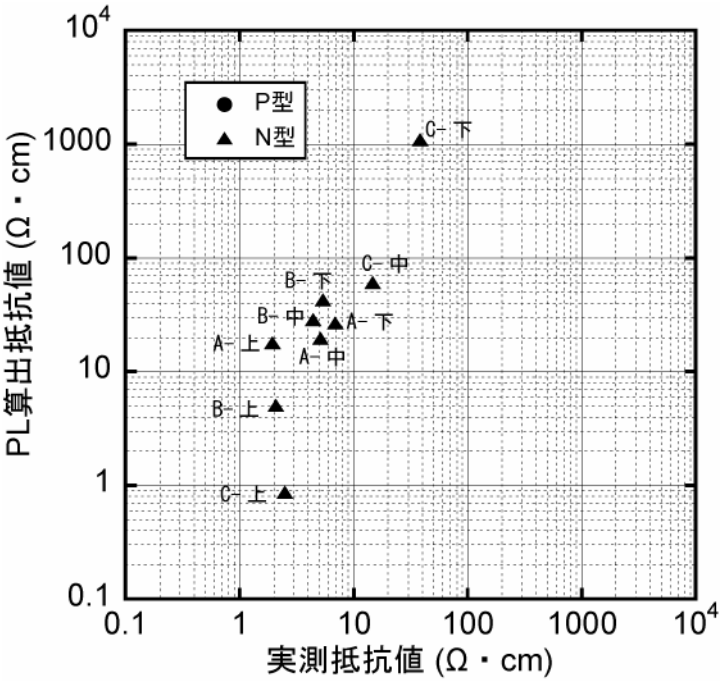

図 5.2.2. 実測抵抗値と PL 算出抵抗値の比較（B，P をドーパントとする）.

5.3. 5 章のまとめ

本章では，4 章で作成された PL による不純物定量のための検量線を用いて，実際の太陽電池用 Si のドナー，アクセプター不純物の定量測定を行なった．また，SIMS，ICP-MS でのドナー，アクセプター不純物の定量測定を依頼し，それらの結果と実測抵抗値の比較を行なった．その結果，本手法で，2×10^{16} cm^{-3} 以下で精度の高い定量を行なえることがわかった．しかし，上記の濃度を超える不純物濃度範囲では SIMS，ICP-MS による測定結果よりもわずかに不純物濃度の値が大きくなったことから，定量の精度は若干低くなっていると考える．

また，同検量線を用いて，n 型多結晶 Si の PL 定量測定を行ない，その算出抵抗値と実測抵抗値との比較を行なった．その結果，相関は得られているが，PL による算出抵抗値が実測抵抗値より 1 桁から 2 桁程度大きい結果となった．同じ多結晶試料である TK1-5，TK8-13 においては PL 算出抵抗値と実測抵抗値との違いがそれほど大きくは見られなかったことから，原因としてはインゴット作製の手法の違いによる多結晶の粒界の形状等による影響などが考えられるが，いまのところ詳細は不明である．しかし，さらなる解析を行なうことで，補正などの処理を施すことにより，PL の定量性は向上すると考えられる．

6. 本研究のまとめ

本研究では，JIS や SEMI に規定されている PL によるドナー，アクセプター不純物定量法を，従来では不可能であった 10^{15}～10^{17} cm^{-3} の高濃度領域へ拡張するための新しい測定条件を探し出し，検量線作成を試みた．その中で，励起光強度を上げることにより，生成される自由励起子の量が増加することを利用し，JIS 法で用いられている 50 mW を変更し，500 mW，1000 mW での強励起条件にて検量線を作成した．500 mW 励起での検量線は測定誤差が約±50%とそれほど大きくなく，定量に適していると考える．測定濃度限界は最大で 2.5×10^{16} cm^{-3} である．1000 mW 励起での検量線は測定濃度限界が最大で 7.8×10^{16} cm^{-3} と 500 mW 励起での検量線を上回ったが，試料の温度上昇などの影響で測定結果がばらつく傾向が見られ，測定誤差はおよそ±90 %と定量の精度は 500 mW 励起測定に比べ低いと言える．

また，作成した 500 mW 励起での検量線を用いて実際の太陽電池用 Si の不純物定量を行ない，SIMS，ICP-MS での不純物定量法の結果と，実測抵抗値との比較をし，その有効性を検証した．結果，実測抵抗値とよい相関が得られたことから，PL を用いた定量法が有効であることが確認できた．しかし，SIMS と抵抗率との相関性には劣る結果であったので，さらなる精度向上の努力を行ないたいと思う．

また，n 型多結晶 Si での PL 定量を行ない，実測抵抗値と比較した．その結果 PL 定量分析からの算出抵抗値と実測抵抗値は相関が見られたが，算出抵抗値が実測抵抗値の 1 桁から 2 桁ほど高い結果となってしまった．この不一致は多結晶の粒界などの影響が考えられるが今のところはっきりしていない．しかし，一定の補正を施すなどの処理により，精度のよい定量が可能であると考える．

高純度 Si は，これまでは半導体用が主用途であったが，今後は半導体用グレードが特殊品になり，太陽電池用が量産的な意味での主用途になるであろうと考えられている．そのような中で，本研究での結果がこれからの太陽電池産業の発展，さらには地球環境問題解決の一助になることを期待する．

謝辞

本論文の作成および本研究の実験を遂行するにあたり，温かく丁寧な指導を行なっていただき，ならびに物事を納得いくまで突き詰める研究者としての模範を示して戴いた東京大学大学院工学系研究科電子工学専攻の田島道夫教授に深く感謝致します．これから社会のあらゆる場面において，研究者としての姿勢をもって精進していきたいと思います.

また本研究の遂行にあたり，実験から論文作成にいたるまでの私の研究全般にわたり支援してくださった総合研究大学院大学物理科学研究科宇宙科学専攻の吉田和生氏，中川聰子氏，東京大学大学院工学系研究科電子工学専攻の杉本広紀氏，星乃紀博氏，中山啓之氏，磯野カツオ氏，明治大学大学院理工学研究科電気工学専攻小椋研究室の井上雅晶氏，池辺正俊氏，宇宙科学研究本部宇宙航空プロジェクト研究員の足立眞廣博士，ならびに研究周辺のサポートをして戴いた秘書の西川三千代氏，井出敦子氏，助手の豊田裕之氏に厚く御礼申し上げます.

最後に，大学院修士課程まで何不自由なく教育をうけさせて戴いた両親に心より御礼申し上げます.

研究発表

[1] 荻原崇，中川聰子，田島道夫：
“フォトルミネッセンスによるシリコン結晶の不純物定量法：高濃度領域への拡張”
第 68 回応用物理学会学術講演会, 4p-A-2,
北海道工業大学, 2007 年 9 月

[2] Takashi Ogihara, Satoko Nakagawa, Michio Tajima：
“Quantitative Photoluminescence Analysis of Impurities in Si: Extension to Higher Concentration Range”
The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2007, pp. 235 – 240,
Toki Messe, Niigata, Japan, November, 2007

参考文献

[1] 田島道夫: 「光学的結晶評価の基礎」, 応用物理学会結晶工学分科学会第 3 回スクールテキスト (1997).

[2] 田島道夫: 真空. 43, 1017 (2000).

[3] 田島道夫: 応用物理. 49, 752 (1978).

[4] 田島道夫: 応用物理. 51, 1255 (1982).

[5] 大平竜也: 科学技術動向 2005 年 8 月号「再生可能エネルギーの普及促進策と技術課題」(2005).

[6] S. Murashima, H. Kanamori, F. Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys. 9 (1970).

[7] L. J. van der Pauw: Philips Research Reports 13, 1 (1958).

[8] B. Pajot: Semiconductor and Semimetals 42, 191 (1994).

[9] W. M. Billis: Semiconductor and Semimetals 42, 95 (1994).

[10] 生駒敏明, 長谷川文夫: 「半導体材料の欠陥評価技術」, サイエンスフォーラム (1985).

[11] M. Grassenbauer: *Surf.Interface Anal.* 14, 623 (1989).

[12] N. Bradshaw, E. F. H. Hall, N. E. Sanderson: *J. Anal. At. Spectrum* 4, 141 (1991).

[13] 日本工業規格 JIS H0615 「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」, (日本規格協会, 1996).

[14] *Semiconductor Equipment and Materials International*, SEMI MF1389-0704 (2004).

[15] P. McL Colley, E. C. Lightowlers: Semicond. Sci. Technol. 2, 157 (1987).

[16] K. L. Schumacher, R. L. Whitney: J. Electron. Mater. 18, 681 (1989).

[17] "ELECTRICAL INDUSTRIES IN JAPAN -Renewable Energy Power Generation Systems-", *JEMA annual report* (2006).

[18] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 新エネルギー技術開発部: 「2030 年に向けた太陽光発電ロードマップ（PV2030）」 (2004).

[19] Jianhua Zhao: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 82, 53 (2004).

[20] 髙場芳朗, 岡本諭: 「多結晶シリコン太陽電池の高効率化技術」, *Sharp Technical Journal*, 93, 16 (2005).

[21] M. Kittler, W. Seifert, T. Arguirov, I. Tarasov and S. Ostapenko: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 72, 465 (2002).

[22] 高橋均: 「多結晶 Si 材料の不足はまだまだ続く」, *NIKKEI ELECTRONICS 2006.9.25*, 195 (2006).

[23] 小田開行: 「原材料の新たな展開」, 第 23 回太陽光発電シンポジウム資料, 太陽光発電協会, 8 (2006).

[24] http://www.nedo.go.jp/kankobutsu/nedonews/166/1-5.html

[25] http://www.pi.hitachi.co.jp/solazure/index.html
[26] J. I. Pankov: *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1971).
[27] 国府田隆夫, 柊元宏: 「光物性測定技術」, 東京大学出版会 (1983).
[28] M. Tajima: Appl. Phys. Lett., 32, 719 (1978).
[29] M. Tajima: in Semiconductor Technologies 1982 ed. J. Nishizawa, 1 (OHM, Tokyo: North-Holland, Amsterdam, 1982).
[30] G. Beni, T.M.Rice: Phys. Rev. B18, 768 (1978).
[31] J. Shah, M. Combescot, A. H. Dayem: Phys. Rev. Lett. 38, 85 (1977).
[32] T. Schmidt, K. Lischka: *Phys. Rev. B*, 45, 8989 (1991).
[33] J. Weber, W. Schmid, R. Sauer: *Phys. Rev. B*, 21, 2401 (1979).
[34] R. Sauer: *Phys. Rev. Lett.*, 31, 376 (1973).
[35] *2004 Annual Book of ASTM Standards*, 10.05, F723-99, 243 (American Society for Testing Materials, West Conshohocken, 2004).
[36] 「フォトルミネッセンス法によるシリコン結晶の評価へのコメント」: 応用物理. 47, 752 (1978).
[37] H. Shibata, M. Sakai, A. Yamada, K. Matsubara: Jpn. Apl. Phys. 44, 6113 (2005).