メスバウア分光で見たシリコン中の鉄不純物

吉 田 豊*

1. は じ め に

半導体シリコンは超集積電子デバイスに加えて太陽電池の基盤材料として極めて高い需要の伸びがあり、近年原材料不足も叫ばれている。これに伴い、基盤ウェーハの厚さも薄くなり、シリコン結晶の原子スケール欠陥評価技術やプロセス欠陥制御が最近ますます重要になっている。

メスバウア分光によるシリコン中の鉄不純物(10^{10} – 10^{18} /cm³)の研究を筆者が開始してすでに10年以上の歳月が流れた。我々の実験結果はこれまで一般的に半導体の研究開発分野で受け入れられてきたシリコン中の鉄原子の描像では記述できない多くの新しい結果を含んでいる。本稿では、まず、シリコン中の鉄不純物の問題をまとめ、次に、我々が開発した3つの異なるメスバウア分光計測技術を組み合わせた、検出限界ギリギリの極微量鉄不純物を含むシリコン材料の基本的問題への挑戦を紹介する。

約1 nm厚の⁵⁷Feをシリコンウェーハ表面に故意汚染して拡散過程のその場観察に挑んだ「高温メスバウア分光実験」では精密な温度変化を測定すると1年に3個程度の試料しか実験できない。また、理化学研究所仁科加速器センターを利用した「インビーム実験」は、平均1年から2年に1度、実質3日程度の実験時間を積み重ねて計測技術を開発しイオン注入直後の孤立鉄原子の動的挙動を追跡した結果である。いずれの実験も最近の忙しい研究現場では不可能な研究であろう。

最後に紹介する「顕微メスバウア分光装置」は、材料の表面から200 nmまでの深さ領域に存在する鉄原子をスペクトル成分ごとに約20 μmの空間分解能でマッピング観察できる装置で、メスバウア効果を利用する鉄原子だけに敏感な顕

微鏡である。シリコン中の様々な欠陥に捕捉され不均一に分布する鉄不純物を成分ごとに分けてマッピングすることを目指している。現在、製品化も視野にいて開発を継続している段階であるが、この顕微鏡の最も重要な応用分野のひとつとして鉄鋼材料がある。本誌の読者にも興味を持っていただけるのではないかと期待している。

2. シリコン中の鉄不純物とメスバウア分光

シリコン中の微量金属不純物や結晶欠陥は、結晶成長時やその後のデバイス製造プロセスで導入され、半導体の電気特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。例えば、シリコン太陽電池では凝固過程で利用される坩堝離型剤に鉄不純物が含まれ、インゴットに取り込まれる。これがキャリア捕獲中心となり発電効率低下の大きな原因のひとつとなっている。つまり、シリコン中の金属不純物に関する問題は温暖化ガス削減と直結し極めて重要な研究テーマとなっている。

半導体シリコン結晶中の鉄不純物の研究は1950年代に開始されてからすでに半世紀以上の歳月が過ぎているが、その固溶度や格子位置、荷電状態など未だ不明な点が多い。一般的には、鉄はシリコン結晶中では格子間原子としてのみ存在し、固溶度を超える鉄は鉄シリサイドとして表面または結晶粒界などに析出していると考えられている⁽¹⁾⁽²⁾。しかしながら、従来の評価法ではシリコンバンドギャップ中に不純物準位がなければ鉄は検出されない場合も多く、シリコン中に含まれるすべての鉄不純物を検出できていない可能性がある。また、表面から故意汚染された結晶では拡散・熱処理後に“表面析出物”を化学的に除去した後に電氣的評価されることも多い。固溶度や拡散係数に関する実験では、多くの場合、高温で短時間熱処理後“急冷”され、室温でSiウェー

* 静岡理科大学教授；理工学部物質生命科学科(〒437-8555 袋井市豊沢2200-2)
Iron Impurities in Silicon Observed by Mössbauer Spectroscopy; Yutaka Yoshida (Shizuoka Institute of Science and Technology, Faculty of Engineering Science, Department of Materials and Life Science, Fukuroi)
Keywords: Fe impurity, silicon, diffusion, solubility, charge states, interstitial Fe, substitutional Fe, Mössbauer spectroscopy
2007年5月3日受理

ハ中の鉄原子の全鉄濃度や深さ分布が評価されている。実際、1000℃での報告されている固溶度⁽²⁾は $1.4 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ と極めて低いが、後に述べるようにシリコン表面に蒸着した2桁以上高い濃度の鉄が固溶することをメスバウア実験は示している。

格子間鉄原子はシリコンバンドギャップ中に図1に示すような深い準位を形成することが知られ⁽¹⁾⁽²⁾、ドーパント濃度を変化させフェルミ準位を変えることにより、荷電状態も変化する。また、p型シリコンでは鉄原子はドーパントとペアを形成し、アクセプター準位やドナー準位を与えることも知られている。しかしながら、置換格子位置の鉄原子の存在については、多くの実験が行われたがイオン注入後のメスバウア分光実験を除いて、「置換鉄原子を直接検出した実験はない」⁽²⁾とされている。

さて、シリコン中の鉄原子をメスバウア分光により研究する場合の長所や短所を考えてみよう。メスバウア分光⁽³⁾⁻⁽⁷⁾はプローブ原子核と周囲の電子との超微細相互作用による核のエネルギー準位の変化を観測する。このため、プローブ原子の第一近接の原子配列変化に敏感で、Si中の異なる格子位置のFe原子、Feクラスター、さらにFe-Si析出物など異なるスペクトル成分として観察することができる。しかも検出限界以上(高温吸収体実験： $10^{15} \sim 10^{16} \text{ } ^{57}\text{Fe}/\text{cm}^3$ 、インビーム実験： $10^{11} \text{ } ^{57}\text{Fe}/\text{cm}^3$)のFe原子はたとえ電荷を持たなくてもすべて検出できる。但し、スペクトル成分の数ができる限り少なくなるように実験条件を設定しないと解析が極めて困難になる。つまり鉄原子プローブが見る局所環境を如何に少なく設定できるかが、実験家の腕の見せ所である。

高温測定では、Fe原子のジャンプ頻度が 10^7 1/s 程度の温度領域では、拡散による“線幅増加やスペクトル成分の平均化”なども期待され、Fe原子の“自己相関関数”に関する情報⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾も得られる。逆に、線幅が広がる温度領域では各スペクトル成分を分離して議論できない。

シリコン中の鉄原子は格子欠陥やドーパントとクラスターを形成し様々なドナーやアクセプター準位を生成する。これらの準位が占有されているかどうかはメスバウア・スペクトルの“アイソマー・シフト($\delta \text{ mm/s}$)”の変化を通して直接観測することができる。すなわち、 δ 値は核位置のs電子密

度 $|\psi_s(0)|^2$ に比例し、鉄原子のイオン価に大きく影響を受けるので、不純物準位の変化を試料温度や照射光強度や波長の関数で詳細に調べることも可能となる。

メスバウア分光を利用したシリコン中の鉄原子に関する研究はこれまでイオン注入技術を組み合わせて行われてきた⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。特に、ハーンマイトナー研究所で実施されたクーロン励起・反跳イオン注入法によるインビーム・メスバウア分光実験⁽⁹⁾、そしてオンライン質量分析器CERN/ISOLDEを利用した低エネルギーイオン注入実験⁽¹⁰⁾では格子間鉄原子の拡散その場観察に成功している。後者では置換格子位置の鉄原子によるスペクトル成分も観測されている。一方、我々の実験⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁹⁾では、高温メスバウア分光による実験を中心に行い、熱平衡状態ではシリコン中の鉄原子は主に置換格子位置に固溶し、その固溶度は少なくとも従来報告されている値よりも2桁以上大きいことを示す実験結果を得ている⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁶⁾。また、高エネルギー・イオン注入直後では、格子間および置換格子鉄原子とその拡散挙動が観測されている⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾。

3. シリコン中の典型的な ^{57}Fe メスバウア・スペクトル

図2に実験室で得られたp型FZ-Si中の ^{57}Fe メスバウア・スペクトルを示す。p型FZ-Si表面に $1.4 \text{ nm-}^{57}\text{Fe}$ を蒸着後、1000℃で20日間真空熱処理(測定)、その後室温で光照射中に得られた共鳴吸収スペクトルである。1.85 GBq- ^{57}Co 線源をメスバウアドライブ先端に固定し、最大ドップラー速度 $\pm 3 \text{ mm/s}$ で振動させながら14.4 keV透過 γ 線をドップラー速度の関数で計数した。FZ-Siウェーハ厚は600 μm で、測定時間は2日間程度である。

メスバウア分光は ^{57}Fe 原子核が周りの電子と超微細相互作用することによる 10^{-8} eV 程度の核エネルギー準位の変化を計測する。この程度のエネルギー変化は通常の放射線検出器のエネルギー分解能ではまったく検出することが不可能である。そこで、“メスバウア効果(γ 線無反跳共鳴放射・吸収)”を利用して、 ^{57}Co がEC壊変して生成される ^{57}Fe 励起

図1 シリコン中の鉄に関連したエネルギー準位。ドーパントの種類と濃度でフェルミ準位は変化する。図はp型Siの場合で $1.0 \times 10^{15} \text{ B/cm}^3$ に対応したフェルミ準位($E_F + 0.24 \text{ eV}$)が記入されている。

図2 室温で測定したp型FZ-Si中の ^{57}Fe メスバウア・スペクトル。

状態(寿命は 100 ns)から放出される 14.4 keV- γ 線に対して数 mm/s の 1 次ドップラーシフトを与え“吸収スペクトル”を得ている。

スペクトルはローレンツ関数の重ね合わせで最小二乗法により解析している。図 2 の場合には 5 本のローレンツ成分が必要である。何組の成分が解析に必要なかは、ローレンツ関数の重ね合わせと実際に計測されるデータとの差異(χ^2)のみならず、スペクトル成分の線幅、温度変化(2 次ドップラーシフト)なども測定し総合的に判断する。図 1 のスペクトルの場合、後に紹介するインビーム・メスバウア実験で得られる置換格子および格子間位置の孤立鉄原子成分(A)および(C)の位置は既知としてまずフィッティングの初期値として利用する。スペクトルはこの 2 成分だけでは不十分であることは明らかで、成分(B), (D_1), (D_2)を加えて解析している。実際、すべてのパラメータを開放して収束し、最終的に得られた値はインビーム実験結果と誤差内で一致する。

図 2 の(A)~(C)の各成分はシングレット、成分(D_1)および(D_2)はダブルレットである。各成分の吸収が最大となるドップラー速度位置をアイソマー・シフト(δ mm/s)と呼ぶ。ダブルレットの場合は 2 本の吸収線位置の中央が δ 値に対応する。これは ^{57}Fe 核位置の電荷密度 $|\phi(0)|^2$ に比例したシフトで、強磁性 αFe の 6 本の吸収線の中心からのシフトとして表すことになっている。 δ 値は ^{57}Fe の格子位置や荷電状態、さらに主に第一近接に存在する原子の種類や格子欠陥などを反映している。また、一番外側の成分(D_1)および(D_2)はダブルレットで立方対称からのずれの存在、すなわち ^{57}Fe 核の四極子モーメントと電場勾配との相互作用のため四極子分裂(Δ mm/s)していることを意味している。成分(D_1)および(D_2)は一見シングレットにも思えるが、これまでの様々な

物質中の ^{57}Fe に対する δ 値のデータベース⁽⁷⁾からダブルレットと判断できる。

各成分の同定はメスバウア分光によるこの種の研究で最も重要でしかも困難な点である。電子状態の理論計算から核位置の電荷密度を計算することは基本的には可能であるが、半導体シリコン中の異なる荷電状態の鉄不純物に対応したアイソマー・シフト値の計算はない。唯一、1993年に Kübler ら⁽²⁰⁾による Si 中の格子間および置換格子位置の Fe^0 原子に対する計算結果があり、それぞれ $\delta = 0.89$ mm/s および 0.1 mm/s という値が報告されている。図 2 で観測される(A)から(D)成分は以下に述べる様々な実験結果から、それぞれ置換格子 Fe^0 原子($\delta = -0.06$ mm/s), 格子間 Fe^0 原子($\delta = 0.40$ mm/s), 格子間 Fe^+ 原子($\delta = 0.80$ mm/s), そして Fe-Fe クラスター($\delta = 0.40$ mm/s, $\Delta = 2.6$ mm/s)と現在までのところ同定されている。今後、大きなクラスターやスパースルサイズによる理論計算が可能になれば実験値と計算値との比較も可能になるだろう。

4. 高温メスバウア分光法による単結晶および多結晶シリコン中の Fe 原子

吸収体実験では、試料のすべての深さ領域に存在する ^{57}Fe 原子の状態を調べることができる。これまでに、ドーパント濃度や試料温度などの実験条件を系統的に変化させ、格子間および置換格子 ^{57}Fe 原子の荷電状態、またクラスターやシリサイドの存在の有無について調べてきた⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁶⁾。

図 3(a)は 1.5 nm- ^{57}Fe 蒸着 n 型 FZ-Si の室温, 1273 K, および高温測定後の室温のメスバウア・スペクトル, 図 3(b)は p 型 FZ-Si の同様の実験結果で, 図 3(c)はこの試料のメ

図 3 高温メスバウア実験で得られた典型的なスペクトルと測定終了後 SIMS により求められた ^{57}Fe 原子の濃度深さ分布: (a) 1.4 nm 厚 ^{57}Fe を表面蒸着した n 型 FZ-Si ($1.9 \times 10^{19} \text{ As/cm}^3$) の蒸着直後の室温(上段), 1273 K (中段)および高温測定後室温(下段)で測定されたメスバウア・スペクトル, (b) 1.4 nm 厚 ^{57}Fe を表面蒸着した p 型 FZ-Si ($2.7 \times 10^{15} \text{ B/cm}^3$) のメスバウア・スペクトル, (c) (b) の試料の高温測定後に得られた ^{57}Fe 濃度深さ分布。

スパウア分光測定後、2次イオン質量分析法(SIMS)で ^{57}Fe 原子の深さを評価したものである。メスバウア分光測定は蒸着直後、まず、真空中で室温測定を1週間行い、その後、1273 Kで10日間、さらに室温で再度1週間の測定を行っている。図3(a), (b)の一番上のスペクトルはそれぞれn型およびp型シリコンで、いずれも室温で ^{57}Fe が表面から内部に拡散し前節で述べたシリコン中に固溶した状態であることを示す。

図3(a), (b)の真ん中のスペクトルは1273 Kで測定したもので、この温度は半導体の固有領域でドーパントの種類や濃度に関係ない結果が予想される。実際に両者はほぼ同じスペクトル成分で解析できる。現在、これらの成分は、(A)置換格子 Fe^0 、(B)格子間成分 Fe^0 、そして(E)格子間成分 Fe^{2+} と考えている。しかしながら、拡散係数⁽²⁾から予測されることは、このような高温領域では拡散による線幅増加が極めて大きく、観測されているようなシャープなシングレットとしては存在できない。従って、格子間成分(B), (E)はいずれも何らかの格子欠陥の周辺に捕捉された状態に対応していると思われる。

図3(c)から明らかなように、高温測定後の ^{57}Fe 原子濃度の深さ分布はガウス関数で記述でき、従来のシリコン中の鉄の描像から予測される「ほとんどすべて表面に鉄シリサイドとして析出している状態」ではないことが明確に判る。この深さ分布から ^{57}Fe の拡散係数を求めると1273 Kでは $D_{\text{Fe}} = 1.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ でこれまで報告されている鉄不純物拡散よりもはるかに低い値が得られる。この値はSiの自己拡散と同程度の値となっている。

このガウス分布を構成している ^{57}Fe 成分の種類が図3(b)の一番下の室温スペクトルから読み取れる。すなわち、高温測定後のp型Siスペクトルは図のように(A), (B), (F)のローレンツ関数の重ね合わせで解析できる。一方、n型Siでは成分(A), (B)のみが存在し、成分(F)がp型Siに特徴的な成分、すなわちFe-Bペア⁽²⁾と考えられる。n型SiではAsドーパントとFeのペア成分はこれまでに報告されていない。今回の実験結果から、成分(B)のアイソマー・シフト δ は格子間 Fe^{2+} や Fe^+ よりさらに核位置の電荷密度が高く、n型SiのAs($1.9 \times 10^{19} \text{ As}/\text{cm}^3$)および ^{57}Fe 濃度さらにフェルミ準位($E_{\text{c}} - 0.038 \text{ eV}$)も考慮すれば、成分(B)は格子間位置の Fe^0 と帰属できる。ただ、現在のところ、室温で観測される成分(B)が孤立した格子間 Fe^0 なのか、高温状態のように何らかの欠陥に捕捉された状態なのか、アイソマー・シフト値だけでは判断できない。今後、さらに、スペクトルの温度変化を考慮しての検討が必要である。

5. インビーム・メスバウア分光法によるシリコン中の孤立Fe原子

我々は理化学研究所の重イオン加速器を利用して、 ^{57}Fe イオン注入量 $10^{10} \sim 10^{13}$ 個によるスペクトル測定が可能で「孤立Fe原子」に関する情報が確実に得られる「インビーム・メスバウア分光法」を開発した⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾。この「入射核

破砕反応」によるインビーム・メスバウア実験では、理研リングサイクロトロンを利用して ^{58}Fe を62 MeV/uまで加速し、Beターゲットに照射し入射核破砕反応生成物である ^{57}Mn をRIPS(Riken Projectile-fragment Separator)により分離する(図4(a), (b))。この ^{57}Mn ビームを、250 μm のAlを通過させ数100 MeVまで減速させた後、試料であるSiに 10^{12} 個程度注入する。 ^{57}Mn は半減期が1.45 mで ^{57}Fe のメスバウア効果が観測可能な14.4 keV励起準位に崩壊するので、注入後約2分のプローブ ^{57}Fe 原子やその周りの局所環境に関するナノスケール情報がメスバウア・スペクトルから得られると期待される。もちろん、イオン注入時に生成される原子空孔や格子間原子などの影響がスペクトルに現れる可能性はあるが、異なる温度での系統的な測定により、格子間位置と置換格子位置のFe原子に関する情報が得られて

図4 $^{57}\text{Mn}/^{57}\text{Fe}$ インビーム・メスバウア分光の実験概略図(a)と測定チェンバー全体(b)。

図5 300 K~800 Kで測定したインビーム・メスバウアスペクトル。本測定ではSi試料が線源で吸収体を振動させて測定しているので、ドップラー速度軸は図3の吸収体実験とは正負が逆になっている。

いる。

図5は300 Kから800 Kまでインビーム・メスバウア分光法で測定したFZ-Si ($B \sim 10^{15}/\text{cm}^3$) 中の ^{57}Fe メスバウア・スペクトル⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾である。300 Kから600 Kまでは、スペクトルは2つの成分で、また700 Kおよび800 Kのスペクトルは線幅の広がった1つの成分で解析できる。左側の成分はクーロン励起インビーム・メスバウア実験⁽⁹⁾で見出され、アイソマー・シフトの理論計算⁽²⁰⁾で確認された格子間位置のFe原子、右側の成分は高温メスバウア分光実験で観測された置換格子位置のFe原子と同じ成分である。

550 K以上では、Si中のFeの拡散係数⁽²⁾からFeのジャンプ頻度が 10^7 1/sに達すると考えられるので、スペクトルに動的効果を含んでいると予想される。実際、図5で見られるように、格子間および置換格子位置のFeスペクトル成分のセンター・シフトはそれぞれ近づき、700 K以上で線幅の広がった1本の成分として“平均化”されている。これは、格子間Fe原子が数100 nsの観測時間に拡散し、周囲に存在した原子空孔と結合後、置換格子Feに変化したものと解釈できる⁽¹⁹⁾。ところで、置換格子Fe原子の拡散は図3の高温メスバウア実験で観測されたように、1273 Kでも線幅はシャープなままであり、ジャンプ頻度は 10^7 1/s以下と考えられ、従来報告されている格子間Fe拡散係数よりも数桁低いものと考えられる。

6. 顕微メスバウア分光装置

“顕微メスバウア分光装置”は、X線用に開発されたマルチキャピラリX線レンズ(MCX: Multi-Capillary X-ray Lens)⁽²¹⁾を用いて γ 線を100 μm 程度に集光し、鉄原子を含む測定材料に照射する。収束 γ 線は材料内の鉄原子に無反跳共鳴吸収(メスバウア効果)され、その後放出される内部転換電子を、マイクロチャンネルプレート(MCP: Micro Channel Plate)電子計測装置により材料面XY座標のマッピング像(顕微像)を計測する。最大測定範囲は 20×20 mm、表面から約200 nmまでに存在する安定同位体 ^{57}Fe (自然存在率2.2%)から放出される内部転換電子の観測が可能である。得られるマッピング像は走査電子顕微鏡の特性X線によるマッピング像と同等であるが、鉄原子に関する検出下限感度 10^{14} $^{57}\text{Fe}/\text{cm}^3$ 程度までは可能と考えられる。

図6に“顕微メスバウア分光装置”の断面図を示す。図6左下部の ^{57}Co 線源から放出される14.4 keV γ 線は大気中に固定されているMCXを透過し、真空チャンバー内XYゴニオ上に固定されている試料表面に集光される。チャンバーはターボ分子ポンプおよびイオンポンプで排気され、内部の真空度は 10^{-5} Paである。1.85~3.7 GBq ^{57}Co 線源の有効直径は2 mm、EC壊変後 ^{57}Fe の14.4 keV励起状態から100 nsの寿命で γ 線が放射される。この γ 線のうちMCX光軸に平行な成分が透過率35%でMCX先端から出射し、図6のように58 mmの焦点距離で試料表面上に直径約100 μm で集光される。MCPおよび試料を固定しているXYゴニオは位

図6 顕微メスバウア分光装置の断面図。MCXレンズ先端から試料表面までが58 mm、スポットサイズが約100 $\mu\text{m}\phi$ 。

置微調整可能で、 γ 線の光軸調整やMCP位置の最適化などが可能である。 ^{57}Co 線源はメスバウアドライブの先端に固定され、個々のスペクトル成分のみのマッピング像も観測できる。XYゴニオはMCPによる電子の計測に同期させて、100 nm~100 μm のステップ幅で移動する。1点あたりの計数時間は10秒から100秒程度、 20×20 または 40×40 のステップ数を数時間から1日程度でスキャンし、画像データを集める。

測定例として、熱拡散により鉄で故意汚染した単結晶および多結晶シリコンウェーハ内の ^{57}Fe 分布の画像観察を紹介する。図7はp型FZ-Siウェーハ表面にパターン形成のためのマスクを置いて100 nmの厚さで ^{57}Fe 蒸着し、室温で作製した ^{57}Fe を含むドット上の組織(主にFe-Si)のマッピング像である。図7(a)が 10×10 mmの範囲、さらに図7(b)がその中心部分を 1×1 mmの範囲でスキャンして得られた像である。図7(b)から約20 μm のサイズのドットが識別できていることが判る。本測定ではMCPのエネルギースペクトルから高エネルギー部分のみを選択し、画像を形成しているので、表面近傍の ^{57}Fe 分布が観測できていると考えられる。内部転換電子の計数に着目すると最小と最大計数の比が20倍を超えており、極めて高いS/Nの計測が実現できていることが判る。

次に本稿の主題であるシリコン中の鉄不純物に関連して、1.4 nm ^{57}Fe を蒸着後、1273 Kで長時間の高温熱処理を行った多結晶Siのマッピング像を図8(a)~(c)に示す。(a)が通常のスペクトル測定モードで ± 3 mm/sでメスバウアドライブを振動させて測定したもの、(b)がドップラー速度0 mm/sで得られた像、そして(c)が(a)から(b)を差し引いた

図7 100 nm厚 ^{57}Fe を FZ-Si ウェーハ表面に蒸着し形成した ^{57}Fe を含むドット状微細組織の顕微メスバウア像。
(a) 10×10 mm 範囲, (b) 1×1 mm 範囲のマッピング像。

図8 $1.4 \text{ nm-}^{57}\text{Fe}$ 蒸着多結晶 Si を 1273 K で長時間の高温熱処理を行った後のマッピング像: (a) 通常のスペクトル測定モードで $\pm 3 \text{ mm/s}$ でメスバウアドライブを振動させて測定したもの, (b) ドップラー速度 0 mm/s で得られた像, (c) (a) から (b) を差し引いた像。

像で図2の成分(A), 即ち置換格子鉄原子の寄与を差し引いた残りで, 本試料のメスバウア・スペクトルを考慮すると主に格子間鉄原子によるコントラストが(c)図である。ただ

し, 現在までのところ個々のスペクトル成分を分離したマッピングは得られていない。また, 本試料で行った走査電子顕微鏡観察では図3のような画像は全く観測されていない。すなわち, 本顕微装置が極めて高い鉄の検出感度を有することを直接示している。

この多結晶試料では少数キャリアライフタイムの測定もっており, キャリア捕獲中心の濃度が図8(a)の中央付近で大きく異なることが確認されている。現在, 結晶粒界や転位などの格子欠陥との関連を詳細に検討している。今後, さらに低濃度鉄汚染試料を系統的に調べる予定で, 本顕微装置のマッピング観察が多結晶シリコン太陽電池の発電効率低下の原因究明に大きな寄与ができるのではないかと期待している。

本装置は ^{57}Fe メスバウア効果を利用しているので, 鉄原子のみに敏感な高感度顕微鏡となっている。通常のメスバウアスペクトル(吸収スペクトル)を計測しておけば, メスバウアドライブのドップラー速度を選択することで, スペクトル各成分を個々にマッピングすることも可能になる。今後, 鉄鋼材料を初めとする鉄を含む材料の微細組織とその分析技術として幅広く利用できるものと期待できる。

7. ま と め

シリコン中の鉄不純物は電子デバイスの動作中や太陽光照射中キャリア捕獲中心となり動作不良や発電効率の低下といった問題の原因となる。実際, デバイス領域から鉄不純物を除くための“ゲッターリング技術”が開発されているが, 今も問題が解決されたわけではない。ここで紹介したメスバウア分光によるシリコン中の鉄不純物に関する基礎研究は, 高温状態, 異なるキャリア濃度, 高エネルギーイオン注入下など様々な環境で鉄原子の状態をその場観察を行った結果である。現在, さらに, 外部電圧印加時, 圧縮応力印加時, 光照射下などのスペクトル測定を行っている。“シリコン中の鉄原子”の真の姿が最近ようやく見えてきたようである。

メスバウア実験の結果は静岡理工科大学の小川茂, 有川和

文 献

- Collaboration: Physica B **273-274**(1999), 363-366.
- (11) Y. Yoshida and F. Shimura: Proc. of 8th Int. Symposium on Silicon Materials Science and Technology: Ed. H. R. Huff, U. Gösele and H. Tsuya, **98-1**(1998), 984-996.
 - (12) Y. Yoshida: in PV2003-03 of ECS, ALTECH 2003 Analytical and Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials and Processes, (2003), 479-491.
 - (13) S. Ogawa and Y. Yoshida: in Proc. of the Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2001, 330-331.
 - (14) 吉田 豊 : シリコンテクノロジー, **42**(2002), 56-61.
 - (15) Y. Yoshida, S. Ogawa, and K. Arikawa: Physica B, **340-342**(2003), 605-608.
 - (16) Y. Yoshida, S. Horie, K. Niira, K. Fukui and K. Shirasawa: Physica B, **376-377**(2006), 227-231.
 - (17) Y. Yoshida, Y. Kobayashi, K. Hayakawa, K. Yukihiro, F. Shimura, A. Yoshida, X. Diao, H. Ogawa, Y. Yano and F. Ambe: Defect and Diffusion Forum, **194-199**(2001), 29-34.
 - (18) Y. Yoshida, Y. Kobayashi, A. Yoshida, X. Diao, S. Ogawa, K. Hayakawa, K. Yukihiro, F. Shimura and F. Ambe: Hyperfine Interactions, **141-142**(2002), 157-162.
 - (19) Y. Yoshida, Y. Kobayashi, K. Hayakawa, K. Yukihiro, A. Yoshida, H. Ueno, F. Shimura and F. Ambe: Physica B, **376-377**(2006), 69-73.
 - (20) J. Kübler, A. E. Kumm, H. Overhof, P. Schwalbach, M. Hartick, E. Kankeleit, B. Keck, L. Wende and R. Sielemann: Z. Phys., **B92**(1993), 155-162.
 - (21) H. Soejima: Japan Patent 2014379 (1986); 2001797 (1988); H. Soejima and T. Narusawa, Advances in X-ray Analysis, **44**(2001), 320.

吉田 豊

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1983年 大阪大学基礎工学研究科博士後期課程修了
 1983年-1991年 Hahn-Meitner 研究所 Berlin
 (1986年-1989年 Wien 大学固体物理研究所)
 1991年 静岡理工科大学理工学部助教授
 2003年 同教授
 専門分野：物質科学，メスバウア分光
 メスバウア分光の独自の計測技術を開発。シリコン材
 料中の鉄不純物の原子スケールの評価に従事。現在、
 「メスバウア効果の応用に関する国際会議(ICAME)」
 日本代表委員として普及活動にも力を入れている。

<http://www.sist.ac.jp/~yoshida/>

★ ★