

SEMI PV1-0211

TEST METHOD FOR MEASURING TRACE ELEMENTS IN SILICON FEEDSTOCK FOR SILICON SOLAR CELLS BY HIGH-MASS RESOLUTION GLOW DISCHARGE MASS SPECTROMETRY

高分解能グロー放電質量分析を用いたシリコン太陽電池用シリコン原料中の微量元素測定に関するテスト方法

免責事項:この SEMI スタンダードは、投票により作成された英語版が正式なものであり、日本語版は日本の利用者各位の便宜のために作成したものです。万が一英語と日本語とに差異がある場合には英語版記載内容が優先されます。

本スタンダードは、global Photovoltaic Committee で技術的に承認されている。現版は 2010 年 12 月 21 日、global Audits and Reviews Subcommittee にて発行が承認された。2011 年 2 月に www.semiviews.org および www.semi.org で入手可能となる。初版は 2009 年 3 月発行、前版は 2009 年 7 月発行。

1 目的

- 1.1 このテスト方法はバルクシリコン原料中の微量不純物元素、特にシリコン太陽電池の性能に影響を与えるものの管理に用いることができる。
 1. 太陽電池ウェーハの目標バルク抵抗率に影響を与える故意または偶然に添加されたドーパント濃度
 2. 太陽電池ウェーハの少数キャリアライフタイムを劣化させる金属(例:鉄)やその他の不純物の濃度
- 1.2 このテスト方法は単結晶または多結晶シリコンウェーハの製造に用いられるシリコン原料の品質チェックや製品認定に用いることができる。
- 1.3 このテスト方法はシリコン原料、単結晶または多結晶シリコン等のシリコンの製造プロセスや製品の研究と開発に用いることができる。
- 1.4 このテスト方法は単結晶または多結晶シリコン太陽電池の不良または性能劣化の評価に用いることができる。
- 1.5 このテスト方法は購入、販売、または内部管理用に研究や開発支援、製品品質のモニターや認定する際の世界中の分析測定施設共通のプロトコルと測定データを提供するために用いることができる。
- 1.6 日常の測定における大部分の元素の検出限界は 100 µg/kg (1-100 ppbwt) である。

2 範囲

- 2.1 このテスト方法はシリコン原料中に含まれる大部分の周期律表元素(バックグラウンドノイズの大きい大気中の C, O, N, H および希ガスを除く)の磁場型高質量分解能グロー放電質量分析法を用いた測定法をカバーしている。このテスト法はシリコン中の各元素の化学的、電気的挙動に依存しないので、それぞれの元素のトータル含有量を測定することができる。
 - 2.1.1 このテスト方法は HR-GDMS 分析を行うのに必要なすべての情報を含むものではない。必要な分析感度を得るためにはコンピュータ制御つき測定装置、経験をつんだ作業員による熟達した操作が必要である。このテスト方法では微量元素分析の信頼性に影響を与えることが知られているいくつかの要素(例えば、試料準備、相対感度設定、検出限界の設定)について取り扱う。
- 2.2 このテスト方法は、粉状、粒状、フレーク状、塊状等のポリシリコン、単結晶、多結晶ウェーハやスラグ等、さまざまな物理形状のシリコンに適用することができる。
- 2.3 このテスト方法は、あらゆるドーパントタイプと濃度のシリコン原料に適用することができる。
- 2.4 このテスト方法は、ppbwt から ppmwt レベルの元素濃度をもつシリコン原料のバルク分析に特に配慮している。
- 2.5 検出感度はブランク値またはカウントスピード制約により決まるが、測定装置により変わることがある。
- 2.6 このテスト方法は以下を補うものである:

2.6.1 ウェーハ、インゴット、ブロックのバルク抵抗率測定法 (SEMI MF397, SEMI MF43, SEMI MF525, SEMI MF673, SEMI MF84)。複数のドーパントがシリコンの抵抗率を補償したり高めるレベルで含まれている場合はそれぞれのドーパント濃度を正確に測定することはできない (SEMI MF397, SEMI MF43, SEMI MF525, SEMI MF673, SEMI MF84)。

2.6.2 低温フーリエ変換赤外分光法 (SEMI MF1630)。微量レベルのドーパント濃度の測定が可能。しかし (シリコン結晶中の) 格子間に存在するドーパントのみ測定可能であり、ポリシリコン中の濃度については結晶育成をしない限り測定できない。

2.6.3 フォトルミネッセンス法 (SEMI MF1389)。シリコン単結晶中の III-V 不純物濃度測定が可能であるが、シリコン単結晶が必要であり、シリコン太陽電池の性能に影響を与える可能性のあるその他の微量バルク不純物の濃度測定はできない。

2.6.4 二次イオン質量分析。GDMS と同等あるいはそれ以下の検出限界でシリコン中の周期律表のすべての微量元素のバルク濃度の測定が可能であるが、少数の元素を取り扱う場合を除いて GDMS に比しコスト高。

2.6.5 安定状態表面フォトルテージ測定 (SEMI MF391)。シリコンの少数キャリアの拡散長測定およびボロンドープシリコン中の鉄濃度の測定が可能、しかし、少数キャリアの拡散長に影響を及ぼす可能性のあるその他の元素 (ボロンドープシリコンを除く) の濃度測定はできない。

2.6.6 光伝導減衰法 (SEMI MF28)。バルクシリコン中の少数キャリアライフタイムの測定が可能、しかし少数キャリアライフタイムに影響を与える元素の濃度測定はできない。

2.6.7 酸抽出法を用いた原子吸光分析法 (SEMI MF1724) または ICP 質量分析法。シリコンの表面汚染元素の濃度測定が可能、バルクシリコン中の不純物濃度測定はできない。

2.6.8 μ -PCD 法 (SEMI MF1535)。バルクシリコン中の再結合キャリアライフタイムの測定が可能、再結合キャリアライフタイムに影響を与える可能性のある各元素の濃度測定はできない。

注意: このスタンダードおよび安全ガイドラインはその使用に関連した全ての安全問題を取り扱うことを意図していない。この文書の使用者は、その責任において、適切な安全および健康上実施すべき事柄を確立し、また使用前に法規制やその他の制限への適用性を判断するものである。

3 制限

3.1 適切な測定サンプルの準備および支持材料の準備が行われない場合は測定試料を汚染する場合がある。

3.2 GDMS 装置材料、特にイオンソース/サンプル反応チャンバーが汚染を持ち込み測定サンプルに起因しない誤ったシグナルを発生することがある。ブランクテスト試料測定でこのチェックをすることができる(¶ 8.4.3 参照)。

3.3 シリコンテストサンプルに先立って測定されたシリコン以外のサンプルが検出機構のイオン光学系に他の元素とのクロスコンタミネーションを起こし、測定サンプルに起因しない誤ったシグナルを発生することがある。ブランクテスト試料測定でこのチェックをすることができる。

3.4 シリコン原子または分子結合のイオン、プラズマガス(アルゴン)、雰囲気中の不純物(水素、炭素、窒素、酸素)およびソースコンポーネント(通常タンタル)からのバックグラウンドが、微量レベルの質量分析中の特定の同位元素のイオン電流測定において無視できない干渉を起こすことがある。これらの干渉事例を表 1 に示す。

3.5 GDMS 測定値較正用の基準試料の偏りは計測値の偏りの原因となる。この偏りには基準試料中に含まれる不純物の公称値の誤りや不純物の不均一に起因するものが含まれる。この問題は多結晶シリコンから作成された基準試料の場合には特に重要である。

3.6 測定器の質量分解能や検出感度が干渉を排除するのに不十分な場合、質量干渉が起こることがある。

3.7 測定試料の表面の不均一性(例えば粗さ、尖ったエッジ)が増すと測定の正確さや精度が劣化することがある。この劣化はメカノケミカル研磨、電気化学研磨、酸エッチング等で試料表面やエッジを適当に調製することで抑制したり防止することができる。

表 1 シリコン原料の GDMS 測定における質量干渉の例

$^{38}\text{Ar}^{++}$ と $^{19}\text{F}^{+}$
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{+}$ と $^{32}\text{S}^{+}$
$^{36}\text{Ar}^{28}\text{Si}^{++}$ と $^{32}\text{S}^{+}$
$^{30}\text{Si}^{1}\text{H}^{+}$ と $^{31}\text{P}^{+}$
$^{38}\text{Ar}^{1}\text{H}^{+}$ と $^{39}\text{K}^{+}$
SiO^{+} と $^{44}\text{Ca}^{+}$, $^{45}\text{Sc}^{+}$, $^{46}\text{Ti}^{+}$
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{+}$ と $^{44}\text{Ca}^{+}$
SiOH^{+} と $^{45}\text{Sc}^{+}$, $^{46}\text{Ti}^{+}$, $^{47}\text{Ti}^{+}$
SiOH_2^{+} と $^{46}\text{Ti}^{+}$, $^{47}\text{Ti}^{+}$, $^{48}\text{Ti}^{+}$
SiOH_3^{+} と $^{47}\text{Ti}^{+}$, $^{48}\text{Ti}^{+}$, $^{49}\text{Ti}^{+}$
SiO_2^{+} と $^{60}\text{Ni}^{+}$, $^{61}\text{Ni}^{+}$, $^{62}\text{Ni}^{+}$
SiO_2H^{+} と $^{61}\text{Ni}^{+}$, $^{62}\text{Ni}^{+}$, $^{63}\text{Cu}^{+}$
$\text{SiO}_2\text{H}_2^{+}$ と $^{62}\text{Ni}^{+}$, $^{63}\text{Cu}^{+}$, $^{64}\text{Zn}^{+}$
$\text{SiO}_2\text{H}_3^{+}$ と $^{63}\text{Cu}^{+}$, $^{64}\text{Zn}^{+}$, $^{65}\text{Cu}^{+}$
$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{+}$ と $^{52}\text{Cr}^{+}$
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^{+}$ と $^{56}\text{Fe}^{+}$
$^{28}\text{Si}^{28}\text{Si}^{+}$ と $^{56}\text{Fe}^{+}$
ArSi^{+} と $^{68}\text{Zn}^{+}$, $^{69}\text{Ga}^{+}$, $^{70}\text{Ge}^{+}$
ArArH^{+} と $^{77}\text{Se}^{+}$, $^{79}\text{Br}^{+}$
$^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^{+}$ と $^{197}\text{Au}^{+}$

注: この文書の目的に照らして、質量干渉の表は一般的な事例にとどめた。干渉は不純物の濃度または PV シリコン純度のレベルにより異なるため試料に つねに注意深く調べる必要がある

4 参照スタンダードおよび文書

4.1 SEMI スタンダード

SEMI MF28 —Test Methods for Minority Carrier Lifetime in Bulk Germanium and Silicon by Measurement of Photoconductive Decay

SEMI MF43 — Test Methods for Resistivity of Semiconductor Materials

SEMI MF84 —Test Method for Measuring Resistivity of Silicon Wafers With an In-Line Four-Point Probe

SEMI MF391 —Test Method of Minority Carrier Diffusion Length in Extrinsic Semiconductors by Steady-State Surface Photovoltage

SEMI MF397 — Test Method for Resistivity of Silicon Bars Using a Two-Point Probe

SEMI MF525 —Test Method for Measuring Resistivity of Silicon Wafers Using Spreading Resistance Probe

SEMI MF673 —Test Method for Measuring Resistivity of Semiconductor Wafers or Sheet Resistance of Semiconductor Films with a Noncontact Eddy-Current Gauge

SEMI MF1389 — Test Methods for Photoluminescence Analysis of Single Crystal Silicon for III-V Impurities

SEMI MF1535 —Test Method for Carrier Recombination Lifetime in Silicon Wafers by Noncontact Measurement of Photoconductive Decay by Microwave Reflectance

SEMI MF1630 —Test Method for Low Temperature FT-IR Analysis of Single Crystal Silicon for III-V Impurities

SEMI MF1724 — Test Method for Measuring Surface Metal Contamination of Polycrystalline Silicon by Acid Extraction-Atomic Absorption Spectroscopy

4.2 ASTM Standards¹

ASTM D1193 — Standard Specification for Reagent Water

ASTM E122 — Standard Practice for Choice of Sample Size to Estimate, With Specified Precision, the Average for a Characteristic of a Lot or Process

ASTM E135 — Standard Terminology Relating to Analytical Chemistry for Metals, Ores, and Related Materials

ASTM E691 — Standard Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method

ASTM F1593 — Standard Test Method for Trace Metallic Impurities in Electronic Grade Aluminum by High Mass-Resolution Glow-Discharge Mass Spectrometer

4.3 その他の文書

SEMI AUX019 — Research Report on Interlaboratory Study to Establish Precision Statements for SEMI PV1, Test Method for Measuring Trace Elements in Silicon Feedstock For Silicon Solar Cells by High-Mass Resolution Glow Discharge Mass Spectrometry

注意：別途指示のない場合、引用されたすべての文書は最新の出版バージョンである。

5 用語

5.1 このテスト方法で用いられる用語は ASTM E135 で用いられている用語と共通である。§ 17 で精度に関して用いられる用語は、ASTM E691 と共通である。このテスト方法に固有の必須用語のうち、ASTM E135 で扱われていないものは § 5.3 に示す。

5.2 略語および頭字語

5.2.1 *UMG* (upgraded metallurgical silicon) — 冶金法を用いて金属シリコンから不純物を除去し、シリコン純度を高めた太陽電池用ポリシリコン。

5.3 定義

5.3.1 *高分解* (*high resolution*) — 3500 超の質量分解能を指す。

5.3.2 *Si 原料* (*Si Feedstock*) — メーカーまたはユーザーから太陽電池製造に必要な品質を具備したものと認められた固体シリコン材料。

5.3.3 *標準サンプル* (*reference sample*) — すべての測定関係者から測定機器の校正または感度標準とするのに適当と認められた。材料

5.3.4 *標本* (*specimen*) — 標準サンプルまたは測定試料から適当なサイズに切り出された試料で HR-GDMS のイオン源のセッティングと測定に用いられる。

5.3.5 *測定試料* (*test sample*) — この HR-GDMS テスト方法に従って微量不純物を測定する(シリコン)材料。通常、測定試料は大きな製品バッチ(ロット、キャスト)から切り出され、バッチ全体を代表するものと考えられている。

6 測定法のまとめ

6.1 HR-GDMS(高分解能グロー放電質量分析法)は、シリコン中の mg/kg またはそれ以下の微量不純物濃度を直接測定する最も簡便な方法の一つである。シリコン材料中の大部分の元素の検出感度は ppba レベルである。測定手順は測定試料を断面積 2 ないし 9 mm²、長さ 20 mm のロッドまたは直径 15 mm 以上の平板または円盤に加工することから始まる。粉末、粒子状、小塊(1–2 mm のもの)は高純度(7N+)の支持体、例えばインジウムや黒鉛、の中にサンプルを詰め込むまたは圧縮して平板状にして測定する。

6.1.1 標本をプラズマ放電セル中に装着する。標本表面からスパッタされた原子はイオン化され二重焦点機能をもった磁気型質量分析器を通り収束したイオンビームとなる。磁場または加速電圧(またはその両方)をスキャンして質量スペクトル(イオン電流)が得られる。測定された電流からその他の干渉源からの影響成分を差し引いて質量 M_i の同位元素のイオン電流が求められる。測定電流の一部はイオン検出器自身から発せられたもの(検出器ノイズ)の可能性がある。一部は質量 M_i に近接した、しかし同一ではない、質量をもつ同位元素または分子の

¹ American National Standards Institute, Headquarters: 1819 L Street, NW, Washington, DC 20036, USA. Telephone: 202.293.8020; Fax: 202.293.9287. New York Office: 11 West 42nd Street, New York, NY 10036, USA. Telephone: 212.642.4900; Fax: 212.398.0023; <http://www.ansi.org>