

SEMI PV1-0309

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

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 2008 年 11 月 19 日、global Audits and Reviews Subcommittee にて発行が承認された。2009 年 2 月に www.semi.org で、そして 2009 年 3 月に CD-ROM で入手可能となる。

1 目的

1.1 このテスト方法は太陽電池 (PV) グレードのバルクシリコン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PV用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PV用シリコン原料、単結晶または多結晶シリコン等のPV用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PV用シリコン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PV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、経験をつんだ作業者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PV用シリコンに適用することができる。

2.4 このテスト方法は、ppbwtからppmw レベルの元素濃度をもつPV用シリコン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

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)。PV用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PV用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ボルテージ測定(SEMI MF391)。PV用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PV用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PV用シリコンを除く)の濃度測定はできない。

2.6.6 光伝導減衰法(SEMI MF28)。PV用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。PV用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)。PV用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： このスタンダードはその使用に関連したすべての安全問題を取り扱うことを意図していない。このスタンダードの使用者は、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(see ¶ 8.4.3)。

3.3 PV用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。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 PV 用シリコンの 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