

SEMI PV13-0813

TEST METHOD FOR CONTACTLESS EXCESS-CHARGE-CARRIER RECOMBINATION LIFETIME MEASUREMENT IN SILICON WAFERS, INGOTS, AND BRICKS USING AN EDDY-CURRENT SENSOR

渦電流センサを用いたシリコンウェーハ、インゴット、およびブリックの過剰電荷 キャリア再結合ライフタイムの非接触測定に関する試験方法

Notice: This translation is a REFERENCE COPY ONLY. If differences should exist between the English version and a translation in any other language, the English version is the official and authoritative version.

免責事項: この SEMI スタンドは、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。

SEMI スタンド日本語翻訳版をご利用にあたっての注釈を本文の末尾に記載しております(「すべきである」「しなければならない」について等)。

本スタンドは、the Photovoltaic Materials Global Technical Committee で技術的に承認されている。現版は 2013 年 6 月 4 日、global Audits and Reviews Subcommittee にて発行が承認された。2013 年 8 月に www.semiviews.org および www.semi.org で入手可能となる。初版は 2011 年 2 月発行。前版は、2011 年 11 月発行。

1 目的

1.1 過剰電荷キャリア(以下「過剰キャリア」)再結合ライフタイムは、シリコン太陽電池デバイスの設計、製造、およびプロセスコントロールにおける中心的なパラメータである。このライフタイムの測定は、過剰キャリア密度に基づいた物理的に意味のある結果が得られ、それによって太陽電池の設計の最適化や効率の予測が可能になる。本試験方法では、バルクライフタイム、表面再結合速度、ドーパント拡散のエミッタ飽和電流密度など、太陽電池において重要である、より基本的なパラメータの観点から、この再結合ライフタイムをさらに詳しく分析するための方法についても記述する。この試験方法は、渦電流センサを用いた準定常状態光導電率(QSSPC)法および過渡法による測定を含む。

2 範囲

2.1 このスタンドでは、キャリア再結合ライフタイムが 0.1~15,000 μs の範囲内であるシリコンウェーハ、インゴット、およびブリックの過剰キャリアライフタイムを測定するための方法を記述する。

2.2 本測定は、過剰キャリア密度がウェーハ試料の場合は $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3} \sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、バルク試料(厚さ 1 cm 以上)の場合は $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内で適用できる。

2.3 本文書で記述する方法は、抵抗率が $0.1 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10000 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内である試料に用いる。

2.4 このスタンドでは、ウェーハまたはバルクシリコン試料の評価用としてそれぞれ 2 種類ずつ、合計 4 種類の測定方法論を記述する。いずれの測定法も、無線周波数と照射光源で励起した誘導コイル(渦電流)センサを用いて実行する。2 種類の方法では QSSPC 法を用いる。この技法では光生成を測定するため、光度検出器が必要である。また、用いるべき校正方法についても本文書の範囲内で取り上げる。

2.4.1 ウェーハ用過渡モード(Transient Mode for Wafers) — この試験方法は、厚さが 1 mm 以下のウェーハ形状のシリコン試料に適している。このスタンドで記述するように、過渡モードは、過剰キャリアライフタイムが光照射の遮断時間と比較して長い場合に用いる。

2.4.2 ウェーハ用 QSSPC モード(QSSPC Mode for Wafers) — この試験方法は、厚さが 1 mm 以下のウェーハ試料に適している。このスタンドで記述するように、QSSPC モードは、光励起中に取得したデータの分析によってライフタイムを求める場合に用いる。

2.4.3 バルク物質用過渡モード(Transient Mode for Bulk Material) — この試験方法は、厚さが 1 cm を超える試料の測定に用いるものとし、光照射の遮断時間よりはるかに長いキャリアライフタイムの測定に用いる。

2.4.4 バルク物質用 QSSPC モード (QSSPC Mode for Bulk Material) — この試験方法は、厚さが 1 cm を超える試料に用いるものとし、光励起中に取得したデータの分析によってキャリア再結合ライフタイムを求める。

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上の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項を決定し、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 キャリアライフタイムは通常、過剰キャリア密度と強い相関関係がある¹。したがって、データを比較するために、各ユーザが同じ過剰キャリア密度でライフタイムを報告する必要がある。

3.2 シリコン中では、常温においてキャリア捕獲が存在することがある。光パルスの停止後（過渡法の場合）または光度が低い場合（QSSPC法の場合）、試料中に電子または正孔の捕獲が発生すると、他のタイプのキャリアの過剰濃度が高い状態にとどまる。多くの試験法では、捕獲特性が存在する場合、補正技法を適用しない限り²（付属書 1 を参照）、低い過剰キャリア密度範囲に基づくライフタイムの報告を避けている。捕獲の発生を示す特性は、過剰キャリア密度が $1 \times 10^{12} \sim 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内である場合に、過剰キャリア密度の減少に伴って測定されるライフタイムが急激に増加することである。こうした低いキャリア密度における見かけ上高いライフタイムは、高い過剰キャリアライフタイムを示すものではない³。補正が必要な場合は補正後と補正前の両方のデータを表示して、ライフタイムと過剰キャリア密度のカーブ全体を表示するとよい。データを比較するユーザは、もしあれば、捕獲補正を指定する必要がある（付属書 1 を参照）。

3.3 ドープント拡散接合または表面電荷によって生じた逆転層のいずれかの接合がデバイス内にある場合は、付属書 1 にあるような補正を適用しない限り、空乏領域変調 (DRM) 特性が存在する低キャリア密度でのデータは報告しないこと^{4,5}。データを比較するユーザは、もしあれば補正を指定する。

3.4 シリコン中のキャリア移動度は、負の温度係数を持つ。したがって、試料を加熱すると光励起を積分した負の光導電率として現れ、非常に長い（熱）時定数を持つ暗状態での光導電率ベースラインに戻る。この効果は、高濃度にドープされた薄い試料において、特に高い光度を用いて低ライフタイム試料からの信号を観察する場合に、見られることがある。

3.5 真性（非ドープ）シリコンに非常に近い試料（シート抵抗が 2000 Ω を超えるもの）は、このスタンダードで記述する二次校正曲線から逸脱する可能性がある⁶。

3.6 ウェーハ試料の光の拡散距離および吸収深さがウェーハ厚さよりもはるかに小さい場合、過剰キャリア密度を計算する際に用いるべき有効厚さは、ウェーハ厚さの代わりに拡散距離と吸収深さの合計の 2 倍とする。⁷

3.7 移動度が不明の試料では、QSSPC ライフタイムの不確定性は移動度の不確定性に比例する。

3.8 表面励起と表面検出を用いた過渡法または QSSPC 法によるバルク測定は、励起深さ、拡散距離、および検出深さによって規定される表面近傍の局所的なライフタイムのみを測定する。この測定量は、シリコンバルクの 1 ～ 5 mm の深さまで及ぶ。

3.9 バルク試料の過渡測定は、実際のバルクリフタイムの下限を示す。

3.10 QSSPC バルク測定に用いる、測定されるライフタイムからバルクリフタイムへの伝達関数については、関係者の間で合意する必要がある。

3.11 このテスト方法では、厚さが 0.1 cm 未満のウェーハおよび厚さ 1 cm を超えるバルク物質に関する方法論を記述する。0.1 ～ 1 cm の範囲内の試料も測定可能であるが、単純仮定を適用できないことから、データの分析に

¹ Bothe, K., and Schmidt, J. “Electronically activated boron-oxygen-related recombination centers in crystalline silicon.” *J. Appl. Phys.*, 99, 013701, 2006.

² Macdonald, Daniel, and Cuevas, Andres “Trapping of minority carriers in multicrystalline silicon.” *Applied Physics Letters*, 74, (1999): p. 1710.

³ SEMI MF28-0707.

⁴ Bail, M., Schulz, M., and Brendel, R., “Space-charge region-dominated steady-state photoconductance in low-lifetime Si wafers.” *Applied Physics Letters*, 82 (2003): p. 757.

⁵ Cousins, P. A., Neuhaus, D. H., and Cotter, J.E. “Experimental verification of the effect of depletion-region modulation on photoconductance lifetime measurements.” *Journal of Applied Physics*, 95 (2004): p. 1854.

⁶ Macintosh, K., Guo, J. H., Abbot, M. D., and Bardos, R. A. “Calibration of the WCT-100 Photoconductance Instrument at Low Conductance.” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2008): p. 279.

⁷ Bowden and Sinton. “Determining Lifetime in Silicon Blocks and Wafers with Accurate Expressions for Carrier Density.” *Journal of Applied Physics*, 102, 124501, 2007.

はコンピュータシミュレーションが必要になるかもしれない。本文書で記述するウェーハまたはバルク分析の適用は、0.1～1 cm の範囲の試料に関しては近似にすぎない。

3.12 この試験方法は、渦電流センサを試料のエッジから十分に(センサ面で 1～3 mm)離して配置したときに最も正確である。

4 参照スタンダードおよび文書

4.1 SEMI スタンダードおよび安全ガイドライン

SEMI M59 — Terminology for Silicon Technology

SEMI MF28 — Test Methods for Minority Carrier Lifetime in Bulk Germanium and Silicon by Measurement of Photoconductivity 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 MF533 — Test Methods for Thickness and Thickness Variation of Silicon Wafers

SEMI MF723 — Practice for Conversion Between Resistivity and Dopant Density for Boron-Doped, Phosphorus-Doped and Arsenic-Doped Silicon

4.2 SEMI Auxiliary Information

SEMI AUX017 — Contactless Lifetime Measurements in Silicon Wafers, Ingots, and Blocks

SEMI AUX026 — Research Report on Interlaboratory Study to Establish Precision Statements for SEMI PV13, Test Method for Contactless Excess-Charge-Carrier Recombination Lifetime Measurement in Silicon Wafers, Ingots, and Bricks Using an Eddy-Current Sensor

4.3 ASTM Standards⁸

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

4.4 EN Standards⁹

EN 50513 — Solar Wafers – Data Sheet and Product Information for Crystalline Wafers for Solar Cell Manufacturing

注意: 別途指示のない場合、引用された全ての文書は最新版を指す。

5 用語

5.1 本試験法で用いるものを含め、頭字語、用語、およびシンボルは、SEMI M59 に記載され、定義されている。

5.2 略語および頭字語

5.2.1 *QSSPC (quasi-steady-state photoconductance)* — 準定常状態光導電率

5.2.2 *IQE (internal quantum efficiency)* — 内部量子効率

5.2.3 *RF (radio-frequency)* — 無線周波数

5.2.4 *DRM (depletion-region modulation)* — 空乏領域変調

5.2.5 *B-Cz (boron-doped Czochralski silicon)* — ボロンドープ CZ シリコン

5.2.6 *FZ (float zone (floating zone) silicon)* — FZ シリコン

5.3 記号

5.3.1 τ_{eff} — 試料の有効測定キャリア再結合ライフタイム。価電子帯または伝導帯中の過剰電荷キャリアに電子・正孔再結合が生じるまでの平均時間間隔。

⁸ ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, USA; Telephone: 610.832.9585, Fax: 610.832.9555, <http://www.astm.org>

⁹ CENELEC, European Committee for Electrotechnical Standardization, Ave. Marnix 17, B-1000 Brussels. EN 50513 specifies a special case of the QSSPC for wafer specimens described here.

5.3.2 τ_{bulk} — 試料のバルクキャリア再結合ライフタイム。表面再結合が無視できるレベルに低下した場合に、価電子帯または伝導帯中の過剰電荷キャリアに電子・正孔再結合が生じるまでの平均時間間隔。

5.3.3 $\Delta n(t)$ — (時間依存性) 平均過剰キャリア密度

5.3.4 $G(t)$ — 電子・正孔対の(時間依存性) 光生成率

5.3.5 $S_{front/back}$ — 表面または裏面再結合速度

5.3.6 J_{0e} — ドーパント拡散層のエミッタ飽和電流密度

5.3.7 w — ウェーハ厚さ

5.3.8 D — 散係数

5.3.9 $\mu_{n/p}$ — 電子または正孔の(ドーパントおよび過剰キャリア密度依存性)キャリア移動度

5.3.10 N_{AD} — ドーパントアクセプタまたはドナーの濃度

5.3.11 $\Delta\sigma$ — 光励起に起因する過剰伝導率。

6 試験方法の概要

6.1 ウェーハ試料の測定方法 — ウェーハ試料を校正済み渦電流センサの繰り返し可能な近接位置に置き、時間依存性光プロファイルで光を照射する。

6.1.1 ウェーハ用過渡モード — 光を突然遮断した後、得られる渦電流センサ出力電圧を時間の関数として測定する。渦電流センサからのデータを、装置の校正 (§ 9) を用いて光導電率の単位に変換した後、関係者の間で合意されたシリコンの移動度関数を用いてキャリア密度に変換し、レポートに記録する。このデータをキャリア密度減衰の各ポイントで分析し、キャリア密度の関数としてキャリア再結合ライフタイムを得る。

6.1.2 ウェーハ用 QSSPC モード — ウェーハ試料に光を照射しながら、照射出力電圧と渦電流センサ出力電圧を同時に測定する。装置の校正 (§ 9) を用いて、渦電流センサからのデータを光導電率の単位に変換する。その後、関係者の間で合意されたシリコンの移動度関数を用いてこのデータをキャリア密度に変換し、レポートに記録する。また、光度検出器の校正関数 (§ 9.4.1) を用いて、試料への入射光強度を光生成に変換する。この追加の入力により、照射時ならびに照射を遮断した後の減衰時の過剰キャリアライフタイムの計算が可能になる。

6.2 バルク試料の測定方法 — バルクシリコン試料を校正済み渦電流センサの繰り返し可能な近接位置に置き、時間依存性光プロファイルで光を照射する。

6.2.1 バルク試料用過渡モード — 光を突然遮断した後、得られる渦電流センサ出力電圧の減衰を測定する。渦電流センサからのデータを、装置の校正 (§ 9) を用いて光導電率の単位に変換した後、関係者の間で合意されたシリコンの移動度関数を用いてキャリア密度に変換し、レポートに記録する。このデータをキャリア密度減衰時の各ポイントで分析し、キャリア密度の関数としてキャリア再結合ライフタイムを得る。表面再結合が多い試料では、表面近傍のキャリアが減少するにつれて、測定されるライフタイムがバルクライフタイムに漸近的に近づき、ピークキャリア密度が表面からバルク内部に移行する。

6.2.2 バルク試料用 QSSPC モード — バルク試料に光を照射しながら、照射出力電圧と渦電流センサ出力電圧を同時に測定する。装置の校正 (§ 9) を用いて、光生成中に取得された渦電流センサからのデータを光導電率の単位に変換する。その後、関係者の間で合意されたシリコンの移動度関数を用いてこのデータをキャリア密度に変換し、レポートに記録する。また、光度検出器の校正関数 (§ 9.4.1) を用いて、試料への入射光強度を光生成に変換する。場合によって表面再結合の効果を確実に計算し、測定された過剰キャリア密度再結合ライフタイムに基づくバルクライフタイム値 (τ_{bulk}) の報告が可能な変換関数を得ることができる。

7 装置

7.1 装置 — 装置は、4つのコンポーネントで構成する。

7.1.1 RF 渦電流センサ — シリコン試料のシート抵抗において単調な電圧を出力するセンサ。このセンサは、シリコン試料の既知の近接位置への配置可能な機械的構成を備えること。

7.1.2 光源 — 光源は、波長 350~1150 nm の単色か、あるいは広帯域 (例えば、フィルタ付きの広帯域光源) である。いずれの場合も、光源のスペクトル特性が明確になっていること。

7.1.3 基準光度検出器 (以下「光度検出器」)。この光度検出器は、シリコン試料の範囲全体にわたって、光に含まれる全ての波長に応答する。光度検出器の時間応答は、QSSPC 法に用いる光源の時間応答の 10 倍高速で

なければならない。QSSPC 法に用いる基準光度検出器は、試料中に電子・正孔対を生じさせる 300～1150 nm の光源波長範囲に対して既知のスペクトル応答を有していなければならない。

7.1.4 データ取得システム — このシステムは、光度検出器および装置からの電圧を十分な時間および電圧分解能で記録することができる。サンプリングレートは、過渡法の場合はライフタイムの時定数の、QSSPC 技法の場合は光度変動の 10 倍高速でなければならない。

7.1.5 この装置のブロック図を図 1 に示す。

7.1.5.1 ウェーハ試料の場合、ウェーハの下方に渦電流センサを配置すれば、上方から試料への光照射をまったく遮らないようにすることができる。

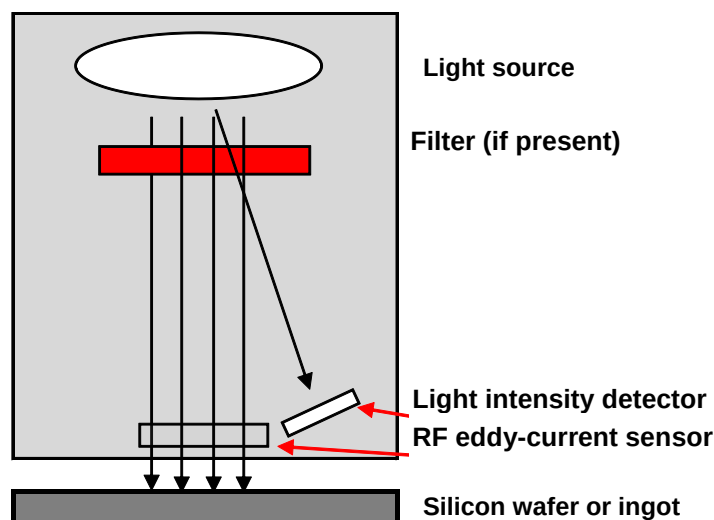


図 1
RF QSSPC および RF 過渡モードライフタイム測定のための装置

8 試験試料

8.1 ウェーハ(過渡モードおよび QSSPC モード)ライフタイム測定用の試験試料は、厚さが 10 μm ～1 mm で、渦電流センサの検出領域より大きい任意のシリコンウェーハでよい。ウェーハのパッシベーション処理の有無は問わない。

8.2 バルク(過渡モードおよび QSSPC モード)ライフタイム測定用の試験試料は、厚さが 1 cm を超え、渦電流センサの検出範囲より少なくとも 5 mm 大きい任意のシリコン試料である。表面はアズカットでよいが、1200 グリット以下に表面研磨すると最良の結果が得られる。¹⁰

9 校正および標準化

9.1 均一にドーピングされた単結晶シリコンから、少なくとも 4 枚の試料からなるウェーハセットを準備する。関係者の間で合意された方法(例えば、SEMI MF533)で厚さを測定する。次に、4 ポイントプローブで抵抗率値を測定する(SEMI MF84)。シート抵抗は、抵抗率を試料厚さで除算した値である。この校正セットは、目的とする導電率および光伝導率の測定範囲をカバーすること。

9.2 校正ウェーハごとに、各ウェーハをセンサの繰り返し可能な近接位置に置いて、無照射状態で渦電流センサの出力を測定する。ウェーハとセンサの間の距離を記録する。最小二乗最適法による二次フィッティングを用いて、導電率との関係を校正済みウェーハセットの出力信号の関数として求める。得られたカーブは測定データをシート導電率の絶対単位に変換するのに用いる。

¹⁰ Olsen, Espen and Ovrelid, Eivind "Optimizing the Properties of Multicrystalline Silicon Cast in a Pilot Scale Furnace." Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Dresden, Germany, WIP-Renewable Energies (2006): pp. 1049–1051.

9.3 バルク試料用 QSSPC および過渡モード — ウェーハ試料に関するカーブの取得に加えて、少なくとも 4 つの均一にドーピングされた 15 mm 厚 (以上) の試料からなるシリコン試料セットを用いて、¶ 9.1 および¶ 9.2 に記述されたプロセスを繰り返して、バルク導電率 (バルク抵抗率の逆数) との二次関係を出力信号の関数として求める。バルク導電率の場合は、SEMI MF84 に示されている温度制御および補正と共に、SEMI MF43 の方法を用いる。

9.3.1 センサの検出深さの決定 — 検出深さは、4 ポイントプローブによって報告された抵抗率 ($\Omega\cdot\text{cm}$) を、少なくとも 15 mm 厚のバルク試料について測定報告されたシート抵抗 (Ω) で除算した値である。

9.4 照射光源の校正

9.4.1 以下に示す 4 つの方法のいずれかを用いて、測定対象試料の光生成の比例定数を基準光度検出器の出力信号の関数として求める。この校正は、過渡測定モードでは不要である。

9.4.1.1 測定対象デバイスと同一の光生成能をもつウェーハを用いる。例えば、同一の厚さ、表面処理と表面の粗さ、誘電性 (型と厚さ)。かつ、キャリア再結合ライフタイムが 100~1000 μs の範囲のウェーハ。このウェーハのキャリア再結合ライフタイムを、過渡法 (基準光度検出器が不要) および QSSPC 法を用いて測定する。過渡法によって測定されたライフタイムが再現されるように基準光度検出器の校正を決定する。^{11,12}

9.4.1.2 校正済みの装置による測定でライフタイムが既知のウェーハセットを用いる。既知の値が再現されるように新しい装置の校正を決定する。

9.4.1.3 光源の照射スペクトルを用いて、測定試料における光生成と光度検出器からの出力信号の両方をシミュレートする。13 それには、モデル太陽電池を (PC1D 14 または関係者の間で合意された別のプログラムを用いて) 作成し、光強度検出器の既知のスペクトル応答を用いて出力信号を求める。次に、(正しいシリコン厚さおよび誘電体層の) 試料のモデルにおける光生成を、光源からの同じスペクトル入力に対して出力される光度検出器信号と比較する。両者の比率が、同じ光源に対する光度検出器からの単位信号当たりの測定試料の校正済み光生成である。

9.4.1.4 測定対象試料の分光透過および反射が既知である場合、光源のスペクトルに対する光生成は、吸収された光子の合計に電子の電荷を乗算した値の合計値として計算することができる。この値を同じ光源に対する光度検出器からの電圧信号で除算すると比例定数が得られる。

10 手順

10.1 ウェーハ試料の過渡法測定:

10.1.1 ウェーハ厚さ、基板抵抗率、および温度を測定する。

10.1.2 センサの上に、式 1 を用いた導電率校正の際に記録した距離を開けて試料を置く。

10.1.3 照射光源を用いて、ウェーハの予測されるライフタイムよりも長い時間、試料に光を照射した後、照射を突然遮断する。

10.1.4 照射を遮断した後の導電率の変化を測定する。

10.1.5 式 2, 3, および 4 に記述されているように、光導電率を平均注入キャリア密度に変換する。

10.1.6 式 6 を用いて、測定で得られるキャリア密度の範囲における実効ライフタイムを過剰キャリア密度の関数として求める。

10.1.7 必要に応じて、付属書 2 に示されているように、測定された実効ライフタイムから解釈パラメータ (J_{0e} , S , τ_{bulk} など) を計算する。

10.2 ウェーハ試料の QSSPC 法測定

10.2.1 ウェーハ厚さ、基板抵抗率、および温度を測定する。

¹¹ Lago Aurrekoetxea, Rosa, et al. "Lifetime Measurements by Photoconductance Techniques in Wafers Immersed in a Passivating Liquid." Journal of the Electrochemical Society, 148 (4) (2001): pp. G200–G206.

¹² Trupke, T., and Bardos, R. "Self-consistent determination of the generation rate from photoconductance measurements." Applied Physics Letters, 85 (2004): p. 3611.

¹³ Roth, T., Rosenitis, P., Warta, W., and Glunz, S. W. "Photoconductance-based excess carrier lifetime measurements on unpassivated silicon samples." Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany, WIP-Renewable Energies (2009): pp. 2004–2007.

¹⁴ Basore, P.A., and Clugston, D. A. "PC1D/Version 4 for Windows: From Analysis to Design." Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, California, Optical Archives, Inc. (1997): p. 377.