

SEMI PV9-0611

TEST METHOD FOR EXCESS CHARGE CARRIER DECAY IN PV SILICON MATERIALS BY NON-CONTACT MEASUREMENTS OF MICROWAVE REFLECTANCE AFTER A SHORT ILLUMINATION PULSE

短時間光パルス照射後のマイクロ波反射率の非接触測定による、PV シリコン材料の過剰キャリア減衰(ライフタイム)試験方法

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。

SEMI スタンダー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)。

本スタンダードは、global Photovoltaic Committee で技術的に承認されている。現版は 2011 年 5 月 13 日、global Audits and Reviews Subcommittee にて発行が承認された。2011 年 6 月に www.semiviews.org および www.semi.org で入手可能となる。初版は 2010 年 10 月発行。

1 目的

1.1 半導体のフリーキャリア密度がそれほど高くない場合、過剰キャリアの減衰時間は(以降は減衰時間と記述する)は禁制帯エネルギーギャップにそのエネルギーが位置する不純物により支配される。多くの金属不純物はシリコン中にそのような再結合中心を形成し、減衰時間を減少させ、ソーラーセルの効率に影響を与える。高効率セルの場合、所期の高性能デバイスを得るためには減衰特性を注意深く制御する必要がある。

1.2 この試験法¹は、各種の単結晶、多結晶ウェーハ、ブリック、およびインゴットの減衰時間を測定する手順を取り扱う。本試験法はマイクロ波光導電減衰法(μ -PCD)に基づくもので、光励起後の導電率の減衰を光照射により発生した過剰キャリアの減衰時間で測定する。

2 範囲

2.1 本試験法は n-, p-タイプ、単結晶および多結晶シリコン材料のキャリア再結合過程における過剰キャリアの減衰を測定する。試料の室温抵抗値は測定装置の検出感度から定められる値より大きくなければならない。その値は通常 0.05–10 $\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にある。本測定法は適当な導電率検出感度があれば、ブリック、インゴット、アズカット、ラップド、エッチド、ポリッシュウェーハに適用することができる。

2.2 表面再結合が無視でき、注入キャリアがごく少量であり、キャリアの捕獲または欠乏変調(depletion modulation)が見られない場合(3.7 参照)、過剰キャリアの減衰の測定は低注入時のバルク過剰キャリアライフタイム(τ_b)を測定することになる。しかし、ウェーハにおいては表面再結合を完全に抑制することは大変難しく、ライフタイム測定は表面処理後のウェーハの表面状態に依存することが多い。さらに、レーザー出力や波長が減衰時間の測定値に影響を与える(3 参照)。SN 比(S/N)を上げキャリア捕獲や欠乏変調の影響を避けるために、しばしば高レベルの励起が用いられる。この場合、過剰キャリアの減衰から過剰キャリアライフタイム値を求めることは可能であるが、より高度な手法が必要となる²。従って、本試験は過剰キャリアライフタイム測定を目的とせず、表面再結合が十分抑止できないまたは励起レベルが必ずしも低くなく、減衰時間がキャリア再結合時間と等しくない場合の減衰時間の測定を取り扱う。

¹ この試験法はマイクロ波反射率によるマイクロ波光導電減衰の非接触測定法を規定した SEMI MF1535 がその適用範囲を単結晶シリコンウェーハに限定していたものを発展させたものである。この試験法は EN 50513 の 13.2.2 に規定された試験法と整合している。

² Lauer, K., Laades, A., Übensee, H., Metzner, H., and Lawrenz, A., “Detailed Analysis of the Microwave-detected Photoconductance Decay in Crystalline Silicon.” *J. Appl. Phys.*, **104**, (2008): pp. 104–503.

2.3 本試験法においては、光パルスによる過剰キャリアの生成に続いて起こるウェーハ導電率の減衰はウェーハのマイクロ波反射率の挙動を測定することで求めることができる。過剰キャリアの減衰とマイクロ波導電率の減衰は広いレンジでは線形ではない。しかし、わずかなキャリア密度の変化の場合、この試験法で規定されたマイクロ波周波数範囲において両社の関係はリニアであると考えられる。光パルスによる過剰キャリアの生成に続いて起こるかわめて短時間に低下するマイクロ波反射シグナルを図 1 に示す。さらにこの図では 2 つの過剰キャリアの減衰時間が以下の条件によることを示す。

2.3.1 主モードで測定した減衰時間 τ_1 はバルクおよび表面物性および測定条件に影響される。

2.3.2 $1/e$ 減衰時間 τ_e は励起レベルと侵入深さ(レーザー波長によって決定される)に依存する。また、照射直後の過剰キャリアは表面近傍に分布することから、 $1/e$ 減衰時間は表面状態に強く影響される。一方で、減衰カーブの初期部における S/N 比およびデータ分析の単純さのおかげで、 τ_e は容易に迅速に測定される。

注 1: 過剰キャリアライフタイムはどんな場合においても材料固有の物性値ではなく、注入された過剰キャリア密度やその他の条件に依存することから、一般的に、測定された減衰時間を過剰キャリアライフタイムと一義的に結びつけることはできない(この問題についてはこれまで技術文献で広く議論されているが、SEMI MF1535 の関連情報 1 にその一端を示す。また SEMI AUX017 を参照のこと)。

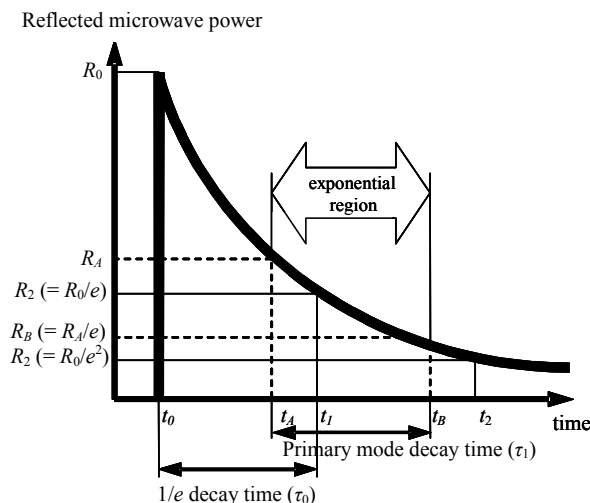


図 1
マイクロ波反射出力の減衰カーブと主モードおよび $1/e$ ライフタイム

2.4 本試験法は $0.1 \mu\text{s}$ to $>1 \text{ ms}$ の範囲の過剰キャリアライフタイムの測定に適している。最短時間の限界は光源の遮断特性や減衰シグナル検出器のサンプリング頻度に支配されるのに対し、最長時間は試料サイズと表面再結合速度により決定される。適切な表面処理手順 (関連情報 1 を参照) を用いることで比較的薄いウェーハやその他の試料から数十ミリ秒の長時間の過剰キャリアライフタイムを測定することができる。

2.5 たとえ得られた結果が試験片の真の物性値ではない場合を含め、すべての場合において、この試験法は当該材料を用いた太陽電池の特性に関連した情報を提供するものと期待される。このように、この試験法は、EN 50513 の 2009 年 3 月版の 14.2.2 に示されているとおり、有効なキャリアライフタイム測定に利用可能である。しかし、測定者間の測定値が適切に比較できるように測定に関わるあらゆる条件をモニターし記録することが重要である。

2.6 この試験法は研究開発、工程管理、さらに材料受け入れテストに利用可能である。しかし、この試験から得られた結果は試料の表面処理法(もし使用したのであれば)、測定時の試料温度、キャリア生成時のレーザー波長、レーザー出力、パルス間隔、スポットサイズ、そして、減衰の過渡状況を分析するために用いられる波形分析アルゴリズムに依存する。したがって、この試験法が材料仕様または受け入れ検査に用いられる場合、比較検討可能なデータを得るためにサプライヤと購入者はこれらのすべてのパラメータについて事前に合意しておく必要がある。

2.7 本試験の測定結果をもとに不純物の混入原因やその性質について判定することは本試験法の範囲を超えている。不純物の同定と密度については通常 SEMI MF978 に適合して製造された DLTS 法測定装置または不純物特性についての適当なカタログを備えたその他の容量または電流変化分光分析技術³, またはライフタイム分光分析法⁴を用いることにより確かな情報を得ることができる。

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 当該キャリアの再結合ライフタイムが過剰な荷電キャリアが再結合する前に表面に拡散する場合、表面再結合がライフタイムに影響を及ぼす。その場合、関連情報 1 に述べるようにバルク中の過剰キャリアの減衰を測定することによりウェーハ表面における再結合の影響を抑制しなければならない。

3.1.1 本試験法により信頼できる測定結果を得られるように、適切な表面処理を用いることにより安定した表面状態を実現しなければならない。

3.1.2 熱酸化を用いる場合はさらなる注意が求められる。特に高酸素ウェーハの場合、酸化中にウェーハ内部に酸素析出物が生成することがある。このような析出物の存在はウェーハの減衰時間挙動を変える可能性があり (¶ 3.2 参照) 本試験法を用いて測定するのに不適な試料となる。

3.2 ウェーハ面に対して垂直方向のキャリア再結合特性のバラツキが不正確な測定の原因になることがある。このバラツキは(1)ウェーハ表面に平行した $p-n$ または高低ドーパント ($p-p^+$ または $n-n^+$) 接合 (2) 異なった再結合特性をもつ領域 (たとえば内部に酸素析出物のあるウェーハとそのような析出物のない表面層) の存在により起こることがある。

3.3 シリコン中の不純物の再結合特性は温度に強く依存する。測定値の比較を行う場合 (例えばあるプロセスの前後やサプライヤとユーザーの間), 両者の測定を同じ温度で行う必要がある。

3.4 異なった不純物中心は異なった再結合特性を有する。したがって、ウェーハ中に複数の再結合中心が存在する場合、過剰キャリアの減衰挙動は 2 種以上の時定数の影響をうける。そのような減衰曲線はどちらかの不純物固有の特性を示すものではない。

3.5 不純物中心の再結合特性はウェーハ中のドーパントのタイプとその濃度および不純物中心のエネルギーレベルが禁制帯内のどこに位置しているかに依存する。

3.6 高モードの光子注入により生じたキャリアの減衰は特にその初期減衰信号の形状に影響を及ぼす⁵。減衰シグナルの指数関数部分の減衰を測定することによりこの効果を最小にすることができる。測定条件やテスト試料によってはこのような指数関数部分が存在しないかもしれない。このような場合には、ライフタイムはシグナルが特定のレベル (通常はシグナル初期値の $1/e$, $e = 2.71828$) にまで減衰するまでの時間とする。

3.7 ライフタイム測定値はキャリアの捕獲または空乏領域の導電変調の影響をうけることがある⁶。

3.8 ライフタイムが $10\ \mu\text{s}$ 以上のブリックまたはインゴットでは、使用マイクロ波の測定深さ以上にキャリアが材料中に拡散することから、この試験法を測定に用いることはできない。

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

³ Schulz, M., ed., "Semiconductors: Impurities and Defects in Group IV Elements and III-V Compounds." Landolt-Börnstein, New Series III/22b, Springer Verlag, Heidelberg (1989): ¶ 4.2.3.1.

⁴ Rein, S., "Lifetime Spectroscopy: a Method of Defect Characterization in Silicon for Photovoltaic Applications." Springer, Berlin, 2005.

⁵ Blakemore, J. S., "Semiconductor Statistics." Dover Publications, New York (1987): § 10.4.

⁶ See, for example; Macdonald, D., Sinton, R. A., and Cuevas, A., "On the Use of a Bias-light Correction for Trapping Effects in Photoconductance-based Lifetime Measurements in Silicon." *J. Appl. Phys.* **89**, (2001): p. 2772, and Cousins, P. A., Neuhaus, D. H., and Cotter, P. A., "Experimental Verification of the Effect of Depletion-region Modulation on Photoconductance Lifetime Measurements." *J. Appl. Phys.* **95**, (2004): p. 1854.

SEMI M59 — Terminology for Silicon Technology

SEMI MF42 — Test Methods for Conductivity Type of Extrinsic Semiconducting Materials

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 Method for Thickness and Thickness Variation of Silicon Wafers

SEMI MF673 — Test Methods for Measuring Resistivity of Semiconductor Slices or Sheet Resistance of Semiconductor Films with a Non-contact Eddy-Current Gage

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

SEMI MF978 — Test Method for Characterizing Semiconductor Deep Levels by Transient Capacitance Techniques

SEMI MF1530 — Test Method for Flatness, Thickness, and Thickness Variation of Silicon Wafers by Automated Noncontact Scanning

SEMI MF1535 — Test Method for Carrier Recombination Lifetime in Silicon Wafers by Non-Contact Measurement of Photoconductivity Decay by Microwave Reflectance

4.2 EN Standard⁷

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

4.3 その他の文書

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

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 太陽光発電にかかるシリコン技術で使用される多くの用語の定義は、SEMI M59 に記載されている。

5.2 本スタンダードで使用される他の頭字語

5.2.1 PV — 太陽光発電

5.3 本スタンダードで使用される他の用語

5.3.1 $1/e$ ライフタイム (τ_e) — レーザーパルス照射からマイクロウェーブ信号がその最高値の $1/e$ にまで減少するまでの時間。

5.3.2 ブリック (brick) — インゴットから四角形に切り出され、研磨された 1 個または複数個の塊

5.3.3 インゴット (ingot) — 結晶育成工程で作られた円筒形または直方体のシリコンの塊。通常その外形寸法はわずかに不規則である。

5.3.4 主モードライフタイム (primary mode decay time (τ_1)) — マイクロウェーブの反射減衰カーブの指数曲線部分 (主モード部分) から得られたライフタイム値。

6 テスト方法の概要

6.1 ウェーハの表面処理が必要な場合、参考文献 1 に述べる表面処理法のいずれかを含め、あらかじめ合意された処理法で測定試料を処理しなければならない。

6.1.1 指定された波長、出力または光子/パルスにおいて、照射エネルギーが禁制帯エネルギーバンドギャップをわずかに上回ることで減衰時間が ≤ 10 ns 以下となりウェーハ内に過剰なホール-電子ペアが部分的に形

⁷ CENELEC member bodies より入手可能。詳細は、CENELEC website (<http://www.CENELEC.eu/>) を参照のこと。