

赤外吸収分光法による多結晶シリコン中の酸素および炭素濃度の定量測定

機械・材料技術部 小野春彦
明治大学理工学部 石塚貴英
小椋厚志

フーリエ変換赤外分光法を用いて、太陽電池用多結晶シリコン中の格子間酸素および置換型炭素を定量測定する技術を検討した。単結晶シリコンで確立している JEIDA 標準測定法を検証し、単結晶とは異なる多結晶特有の問題を明らかにした。多重反射の効果は不純物濃度が低いほど、また試料が薄いほど強く、このため多結晶測定のように薄い試料を用いる場合には、炭素においても酸素と同様に、多重反射の補正をする必要があることがわかった。

キーワード：太陽電池，シリコン，多結晶，軽元素，酸素，炭素，濃度，赤外吸収

1 はじめに

石油燃料の枯渇や地球環境問題への懸念から、無尽蔵の太陽エネルギーを利用した太陽光発電（太陽電池）への期待が高まっている。なかでも、多結晶シリコンを主流としたシリコン系太陽電池が世界の生産量の実に 82%（2008 年度）を占めている¹⁾。家庭用電力供給のための分散電源として、住宅用の多結晶シリコン太陽電池の需要は今後も一層拡大するものと予想されるが、一般家庭への普及にはさらなるコスト低減が必要である。

実際、材料・装置・プロセスの簡素化によるコスト低減への努力がなされているが、このような技術の簡素化は、ともすれば結晶欠陥²⁾や不純物³⁾の混入をもたらし、変換効率を落としてしまう^{4,5)}。すなわち、コストと変換効率の両立が課題であり、多結晶シリコン中の結晶欠陥や不純物の理解・制御を目的とした基礎研究の積み上げが重要である。シリコン結晶中の結晶欠陥や不純物については、古くから研究が行われてきた。しかし、ULSI グレードの単結晶シリコン基板が早い時期に無転位化・高純度化されたために、それらの挙動は必ずしも明らかになってはいない。

我々は、多結晶シリコン中の軽元素に着目している。太陽電池用多結晶シリコンは主にキャスト法により作られるが、低コスト化プロセスにより、酸素、炭素、窒素などの軽元素が大量に混入する^{6,10)}。これらの挙動を明らかにするためには、その濃度を定量測定することが重要である。

本研究報告は、フーリエ変換赤外分光法（FTIR：Fourier Transform Infrared Spectroscopy）を用いた軽元素濃度定量法に関する。特に、格子間酸素および置換型炭素について、単結晶シリコンで確立している JEIDA 標準測定法を検証し、多結晶シリコンの測定に適用する際の、単結晶とは異なる多結晶特有の問題を明らかにした。

2 実験方法

JEIDA 標準測定法を検証するために、格子間酸素測定用 JEIDA 標準試料を用いた。これらは、酸素濃度が大きい方から H [10×10^{17} atoms/cm³], M [8.9×10^{17} atoms/cm³], L [6.2×10^{17} atoms/cm³] の 3 種類の CZ-Si 結晶と、参照用の FZ-Si 結晶で、厚さはいずれも 2.00 mm である。

実試料の例として、市販の単結晶 Si 基板、ならびに Si イングットから切り出した単結晶試料の測定を行った。

測定は、フーリエ変換赤外分光装置（Bruker IFS-113v）を用い、分解能 2 または 4 cm⁻¹ で測定した。ビームスプリッターは Ge/KBr、検出器は DTGS（比較のため MCT）、光源はグローバーランプを用いた。積算回数は 400 回を基本とした。

測定の手順ならびに取得したデータの解析は、JEIDA の資料^{11,12)}を参考にした。

3 結果および考察

3. 1 JEIDA 標準測定法

Si 結晶中の格子間酸素および置換型炭素による赤外吸収は、それぞれ 1107 cm⁻¹ と 605 cm⁻¹ に顕著なピークとして検出される。JEIDA（(社)日本電子工業振興協会）はラウンドロビン測定により、LSI 用単結晶シリコン基板中の酸素、および炭素濃度の測定法を標準化した^{11,12)}。ここには、シリコン結晶中の格子間酸素原子および置換型炭素原子の濃度を赤外吸収法によって決定する際の標準測定法、ならびに吸収係数と各原子濃度との間の換算係数が規定されている。表 1 に測定条件の一部を示す。

以下に、多重反射を考慮した JEIDA 標準酸素濃度測定法の概要を記載する。図 1 は FTIR により測定した酸素ピーク（1107 cm⁻¹）付近の透過率差スペクトルである。まず、

透過率のスペクトルにおいて 1040, 1160 cm⁻¹ を直線で結びベースラインとする。次に、吸収ピークの最低透過率をピーク値 (Tp) とし、そのピーク値と同じ波数のベースライン上の透過率をベース値 (Tb) とし、これら 2 つの値を用い以下の方法で酸素濃度を求める。

通常、赤外吸収から不純物等の濃度を求める場合には、Lambert-Beer の法則 (1) 式が用いられる。すなわち、透過率 T から吸収係数 α を求めてこれに換算係数をかけることにより、厚さ x cm の試料中の不純物濃度を求める。

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln T \quad \dots\dots\dots (1)$$

しかし、シリコン中の酸素濃度を求める場合、多重反射の効果を無視することができない。JEIDA 標準測定では、多重反射を考慮した (2) 式を用いて、透過率 T から吸収係数 α を求めることが規定されている。

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln \frac{(R^2 - e^{2\alpha x}) + \sqrt{(R^2 - e^{2\alpha x})^2 + 4R^2 T^2 e^{2\alpha x}}}{2R^2 T} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし、R は反射率 (400~2000 cm⁻¹ で、Si の反射率は 0.300)、α_L はシリコン格子振動による吸収係数 (1107 cm⁻¹ 付近で、α_L=0.85 cm⁻¹) である。

JEIDA に従えば、まず (2) 式により、透過率のピーク値 Tp からピーク吸収係数 α_p を、透過率のベース値 Tb からベース吸収係数 α_b をそれぞれ求める。次に、格子間酸素の吸収係数を α_o=α_p-α_b として、これに換算係数 K を掛け次式から格子間酸素濃度の実測値を求める。

$$[O_i] (\text{atoms/cm}^3) = K \times \alpha_o \quad \dots\dots\dots (3)$$

換算係数 K は格子間酸素の場合、JEIDA のラウンドロビン測定により、3.14×10¹⁷ cm⁻² と定められた (IOC-88 と呼ばれる)¹¹⁾。ただし、この換算係数の値は多重反射を考慮した補正を行った場合のみ有効であることに注意すべきである。炭素の場合は多重反射の補正をする必要はない (この点については後述する) ので、(2) 式の代わりに (1) 式を用いればよい。置換型炭素の換算係数は 8.2×10¹⁶ cm⁻² である¹²⁾。

3. 2 JEIDA 標準試料の測定

次に、上述の標準測定法に従い、JEIDA から配布された格子間酸素標準試料を測定した結果について述べる。特に DTGS 検出器で多重反射を考慮した場合と、しない場合とについて、各標準試料の酸素濃度表示値と比較した (表 2)。なお、MCT 検出器の結果については後述する。

多重反射の補正を行った測定値は、各試料の表示値とかなり良い精度で一致することがわかる。これに対し、多重反射の効果を補正しない場合、いずれの試料においても、

表 1 標準測定法の条件 (抜粋)^{11,12)}

	格子間酸素	置換型炭素
測定試料厚	0.4 ~ 4 mm (推奨 2 mm)	2 mm
多重反射	考慮する	考慮しない
測定分解能	4 cm ⁻¹	2 cm ⁻¹
換算係数	3.14 E17	8.2 E16

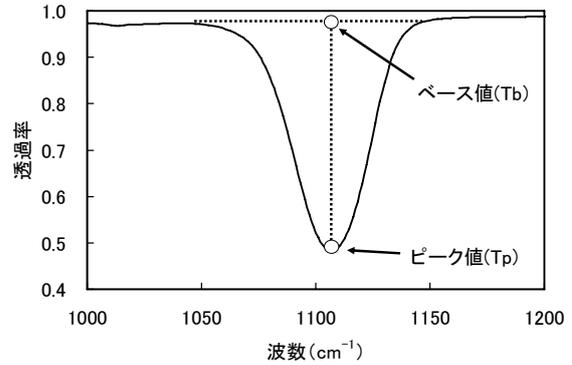


図 1 JEIDA 規格による酸素濃度標準測定法

表 2 JEIDA 標準試料の酸素濃度測定値 (単位は 1E17 atoms/cm³)

試料	表示値	補正後	補正無し	MCT
L	6.2	6.3	6.9	7.0
M	8.9	8.7	9.3	9.5
H	10	10.4	11.1	11.5

表示値より酸素濃度が大きな値となっている。これは、多重反射によって入射光が結晶内部を往復することにより実効的な試料厚さが大きくなり、酸素濃度を過大評価してしまうことによるものである。

3. 3 多結晶ならではの測定上の問題点

JEIDA 規格の標準測定法により、厚さ 2 mm の標準試料を用いれば、信頼性の高い測定結果が得られることがわかった。しかし、多結晶シリコンの場合、単結晶との違いは結晶粒の存在である。つまり、多結晶の評価においては、粒径数~数十 μm の結晶粒構造に対応した不純物のミクロな分布を調べたい。そのために、①薄い試料で測定したい、②顕微赤外法を用いたい、という要求がある。

まず、①について検討を行った。赤外吸収の透過測定では、試料の厚さ方向の情報が積分されるので、JEIDA 標準測定で規定されているような 2 mm 厚の試料では、2mm より小さな結晶粒との対応が不可能となる。このため、できるだけ薄い試料で測定を行うことになる。このことが定量測定上どのように影響するのかを調べた。さらに、②についてもこれまで検討されてこなかった新たな問題点を指摘する。

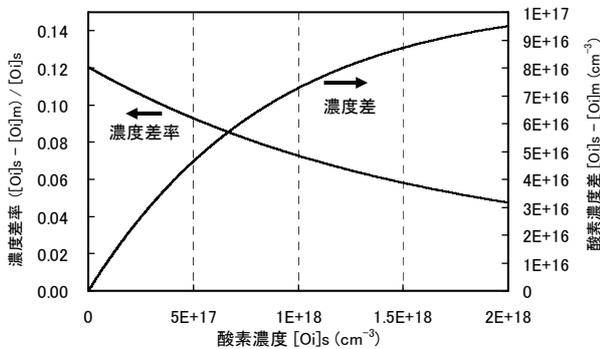
3. 3. 1 酸素濃度定量値への影響

試料の厚さや不純物濃度によって多重反射の効果がどのように現れるのかを明らかにするため、(1)式と(2)式を用いて、多重反射考慮の有無により算出される測定値の酸素濃度依存性、および試料厚依存性を計算した。ただし、簡単のため、ベース吸収係数 α_b をゼロと仮定し、換算係数は多重反射考慮の有無に関わらず 3.14×10^{17} とした。

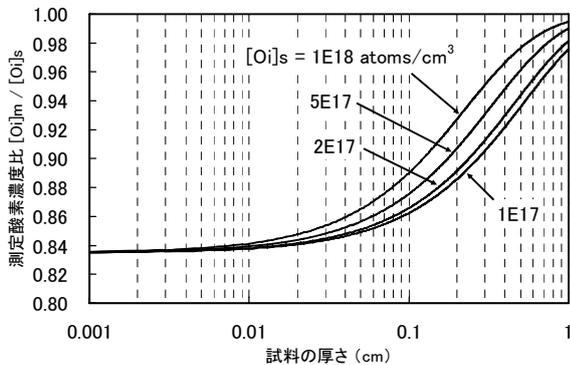
図2(a)は、厚さがJEIDA標準試料と同じ2mmの場合について計算した結果である。多重反射を考慮して補正した格子間酸素濃度を $[O]_m$ 、補正を行わない濃度を $[O]_s$ とする。図の縦軸右に濃度差 $([O]_s - [O]_m)$ を、また縦軸左に濃度差率 $([O]_s - [O]_m)/[O]_s$ をとり、 $[O]_s$ に対する依存性を示した。格子間酸素濃度が高くなるほど、多重反射考慮の有無による濃度差が大きくなるが、濃度差率は小さくなっていくことがわかる。たとえば、濃度が 1×10^{18} atoms/cm³のとき、濃度差は 7×10^{16} atoms/cm³ほどあり、濃度比では7%の差があることがわかった。

次に、格子間酸素濃度を一定とした場合の試料厚依存性を調べた。図2(b)は、多重反射を考慮しないときの酸素濃度を1, 2, 5, 10×10^{17} atom/cm³にそれぞれ固定し、(2)式より多重反射を考慮した透過率を求め、試料の厚さを変えて酸素濃度を計算したものである。

試料厚が数mmの場合、多重反射の効果は酸素濃度に



(a)



(b)

図2 多重反射考慮の効果(格子間酸素)
(a)酸素濃度依存性, (b)試料厚依存性

強く依存するが、1mmより薄い試料では酸素濃度にほとんど依らなくなる。このとき、多重反射を考慮した実測値は、しない場合より15~16%も小さい値となることがわかる。すなわち、JEIDAで規定された2mm厚よりもさらに薄い試料を用いて格子間酸素濃度の定量測定を行う場合には、多重反射の補正が不可欠である。

3. 3. 2 炭素濃度定量値への影響

JEIDAでは、酸素の測定時には多重反射を考慮した補正をすることになっているが、炭素では多重反射の補正を必要はない。この理由を明らかにするために、上と同様に置換型炭素濃度の場合についても計算した。

酸素の場合、 1107 cm^{-1} あたりでのシリコン格子振動による吸収係数 α_L は、 0.85 cm^{-1} である¹⁾。シリコンの格子振動による吸収係数は波数により異なるので、炭素の場合には、置換型炭素の波数域 605 cm^{-1} での吸収係数 α_L を用いる必要がある。

図3はFZ-Si結晶のシリコン格子振動による吸収スペクトルである。酸素を含まないので、 1107 cm^{-1} あたりの吸収は格子振動のみの成分である。置換型炭素の吸収ピークがある 605 cm^{-1} には、非常に強い格子振動のピークが現れており、この位置の吸収強度は、 1107 cm^{-1} 付近の吸収強度の約10倍に達する。すなわち、炭素測定の場合の 605 cm^{-1} では、 α_L は約 8.5 cm^{-1} であると見積もられる。

上で見積もった炭素ピーク付近の格子振動による吸収係数 α_L を用いて、酸素の場合と同様に、厚さ2mmの場合について多重反射の有無による濃度差を比較した結果が図4(a)である。ただし、多重反射を考慮して補正した置換型炭素濃度を $[C]_m$ 、補正を行わない濃度を $[C]_s$ とする。炭素の場合も同様に、濃度が高くなるに従い濃度差は大きく、濃度差率は小さくなっている。しかし、たとえば濃度が 1×10^{18} atoms/cm³で比べると、濃度差は約 1.2×10^{15} atoms/cm³で、濃度比では0.001程に過ぎない。このような理由から、炭素測定においては、 α_L が大きいため多重反射による効果が無視できるので、JEIDAの炭素濃度標

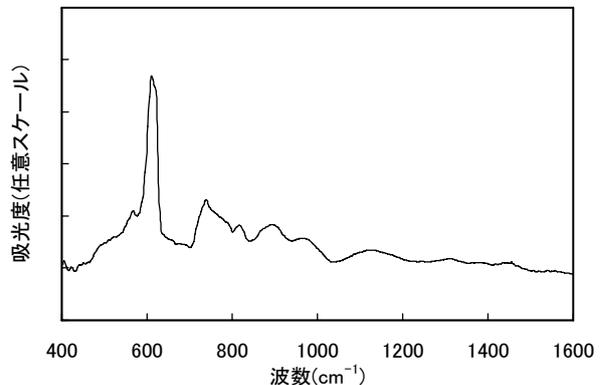


図3 Siの格子振動による吸光度スペクトル

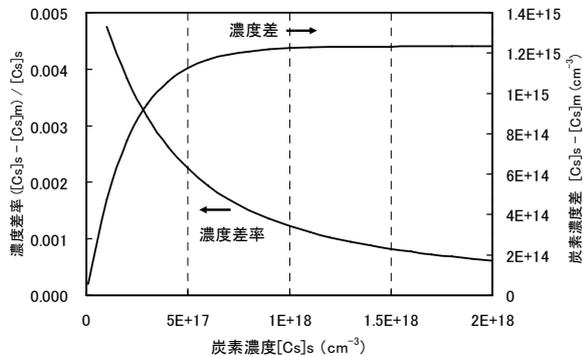
準測定法では、多重反射を考慮しない単純な吸収係数の式を用いた Lambert-Beer の法則が適用されている。逆にいえば、酸素測定では α_L が小さいために、多重反射の考慮が必要となる。

酸素の場合と同様に、試料厚依存性を計算した結果が図 4 (b) である。JEIDA 規格で指定されている厚さ 2 mm においては、炭素濃度の大小に関わらず多重反射の効果はほとんど無いが、1 mm 以下の試料では多重反射の効果が強く出てくることに注意したい。実際多結晶シリコンの測定で中心となる 0.2 ~ 0.5 mm くらいの厚さの試料では、特に濃度依存性も強い。このことは、同じ厚さの試料に対してさえ、一定の換算係数を設定することができないことを意味する。すなわち、置換型炭素の測定においても、厚さの薄い試料を用いる場合には、吸収ピーク強度を濃度に変換する際、多重反射を考慮した計算を行うことが必須であるといえる。

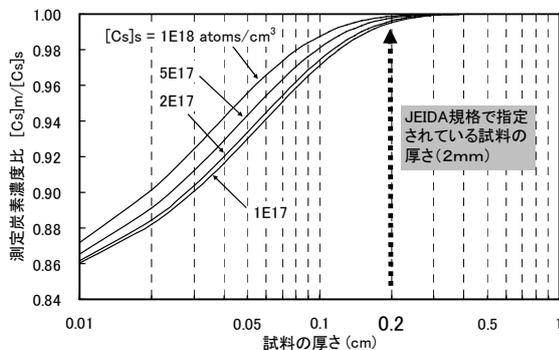
3. 3. 3 多重反射による干渉

JEIDA に規定されるよりも薄い試料を用いた場合、多重反射によるもう一つの効果として、スペクトルに干渉縞が現れ、高い分解能での測定ができなくなるという問題が出てくる。

JEIDA の規定では、格子間酸素のピーク半値幅は約 32cm^{-1} であるため、分解能は 4cm^{-1} でよい。通常、分解能 4cm^{-1}



(a)



(b)

図 4 多重反射考慮の効果(置換型炭素)
(a) 炭素濃度依存性, (b) 試料厚依存性

で 1107cm^{-1} の格子間酸素ピークを干渉なしで測定するには、厚さ 2 mm はもちろんのこと、厚さ 0.5 mm 程度のいわゆるシリコン単結晶基板でも問題ない。しかし、置換型炭素の場合、 605cm^{-1} ピークの半値幅は約 6cm^{-1} なので、JEIDA は 2 mm 厚の試料で分解能 2cm^{-1} での測定を推奨する。したがって、これよりも薄い試料で置換型炭素ピークを測定する場合には、干渉を避けるため測定分解能を落とさねばならず、注意が必要である。

3. 3. 4 顕微赤外法の注意点

JEIDA 規定は酸素炭素とも、動作が安定した TGS 系の検出器 (400cm^{-1} 以上) を用いることになっている。顕微赤外では、信号が弱いために高感度の MCT 検出器が用いられるが、MCT 特有の非線形性に注意すべきであり、定量測定には向かない。MCT の有効波数範囲は通常 700cm^{-1} 以上で、 605cm^{-1} にある置換型炭素のピークは範囲外である。低波数対応型の MCT 検出器もあるが、非線形性は同様に問題である。

前出の表 2 は、同じ測定条件下で JEIDA 標準酸素濃度試料 L, M, H を、DTGS と MCT とで測定 (顕微ではない通常の透過測定) した結果を比較したものである。MCT では、表示値及び DTGS に対し酸素濃度が 10% ほど高めに出了。これは MCT 検出器の線形性が良くないので、定量性が良くないことを表している。使用する検出器によりそれぞれ特徴があるので注意を要する。

顕微のもう一つの問題は、カセグレン対物鏡による光路問題である。JEIDA では平行な (に近い) 垂直入射光を前提としているが、顕微では、かなり急峻な角度で試料に入射する。顕微赤外は、試料表面の異物等に集光して分析することを想定しているため、本測定例のような試料内部の定量評価の場合には注意を要する。装置メーカーによる光路設計の差があるので一概にはいえないが、定量性に少なからず影響しそうである。

4 まとめ

フーリエ変換赤外分光法を用いて、太陽電池用多結晶シリコン中の格子間酸素および置換型炭素を定量測定する技術を検討した。特に、単結晶シリコンで確立している JEIDA 標準測定法を検証し、多結晶の測定を行う際に単結晶の場合とは異なる特有の問題を明らかにした。

軽元素不純物濃度を測定する際、「JEIDA 標準測定法により」と断った上で、ピーク強度にそれぞれの換算係数をかけて、これを結晶中の不純物濃度としている報告を散見する。酸素濃度については、多重反射を考慮した補正をすること¹¹⁾、また、炭素濃度については厚さ 2 mm であることが JEIDA 標準法の条件である¹²⁾。

JEIDA 標準測定法によれば、格子間酸素については多

重反射の効果を考慮するが、置換型炭素の場合は無視できる。しかしながら、多重反射の効果は不純物濃度が低いほど、また試料が薄いほど強く、このため多結晶測定のように薄い試料を用いる場合には、炭素においても酸素と同様に、多重反射の補正が不可欠であることがわかった。この補正を行わないと軽元素不純物濃度を過大評価してしまう。さらに、顕微赤外法を用いる場合、MCT 検出器やカセグレン対物鏡が定量値に影響するので、注意が必要である。

文 献

- 1) 山鹿功雄, (独)日本学術振興会結晶加工と評価技術第145委員会第118回研究会資料, p.5 (2009, 福岡)
- 2) K. Arafune, T. Sasaki, F. Wakabayashi, Y. Terada, Y. Ohshita, and M. Yamaguchi; *Physica B*, 376-377, 236 (2006).
- 3) K. Arafune, E. Ohishi, H. Sai, Y. Terada, Y. Ohshita, and M. Yamaguchi; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, 6153 (2006).
- 4) N. Usami, K. Kutsukake, K. Fujiwara, I. Yonenaga, and K. Nakajima; *Appl. Phys. Express*, 1, 075001 (2008).
- 5) 小島拓人, 福田晃司, 大下祥雄, 山口真史, (独)日本学術振興会第175委員会第6回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム予稿集, p.49, (2009, 新潟)
- 6) J. Lu, G. Rozgonyi, J. Rand, and R. Jonczyk; *Appl. Phys. Lett.*, 85, 1178 (2004).
- 7) J. Lu, G. Rozgonyi, A. Schonecker, A. Gutjahr, and Z. Liu; *J. Appl. Phys.*, 97, 033509 (2005).
- 8) P. Kulshreshtha, M. Wagener, M. Reed, O. Sulima, R. Jonczyk, and G. Rozgonyi; 17th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes, (NREL Workshop, 2007, Vail, Colorado USA) p.209.
- 9) J. Lu, M. Wagener, G. Rozgonyi, J. Rand, and R. Jonczyk; *J. Appl. Phys.*, 94, 140 (2003).
- 10) J. Lu, G. Rozgonyi, J. Rand, and R. Jonczyk; *J. Cryst. Growth*, 269, 599 (2004).
- 11) JEIDA 規格「赤外吸収によるシリコン中の格子間酸素原子濃度の標準測定法」00-基-15, JEIDA-61-2000, 2000年8月発行, (社)日本電子工業振興協会
- 12) JEIDA 規格「赤外吸収によるシリコン結晶中の置換型炭素原子濃度の標準測定法」98-基-19, JEIDA-56-1998, 1998年3月発行, (社)日本電子工業振興協会

Determination of the Oxygen and Carbon Concentration in Polycrystalline Silicon by Infrared Absorption Spectroscopy

Haruhiko ONO, Takahide ISHIZUKA, and Atsushi OGURA

We studied the quantitative determination method of interstitial oxygen and substitutional carbon concentration in polycrystalline silicon for solar cells. The standard method by JEIDA was carefully examined, so that the problems for polycrystalline instead of single crystal are clarified. Multiple reflections affect the concentration measured for samples that have less impurity concentration and with thickness thinner than the JEIDA proposal. Therefore, the correction due to multiple reflections should be considered even if for carbon as well as oxygen, when the thin samples are used for the measurements.