キャスト成長した多結晶シリコン中の窒素の析出

彦 機械・材料技術部 小 野 春 千 藤 勎 化学技術部 材料化学チーム 加 英 明治大学 塚 貴 理工学部 石 椋 厚 志 小

太陽電池用多結晶シリコン中の窒素について、その結合状態とミクロな分布の様子をフーリエ変換赤外分光法で調べた.特に、窒素析出物の分布状態を高い空間分解能で検出することに成功した.本手法は今後、多結晶シリコン中の軽元素の挙動と粒界等の結晶欠陥との関係を、ミクロスケールで解明する上で非常に有効な手段となることが期待される.

キーワード:太陽電池,シリコン,多結晶,不純物,窒素,赤外吸収,析出

1 はじめに

太陽電池用の多結晶シリコンは一般にキャスト法により 作製されるが、炭素、窒素、酸素等の軽元素が多量に混入 することが知られている[1].キャスト法では酸化珪素製 のるつぼが用いられており、そのままではシリコン凝固後 にシリコン結晶とるつぼが融着してしまうので、離型材と して窒化珪素が使われる.多結晶シリコン中の軽元素のう ち、窒素は主にこの離型材から混入し、粒界等の結晶欠陥 近傍で析出したり、太陽電池の変換効率に影響を及ぼすこ とが懸念されている.

多結晶シリコン中の軽元素不純物の濃度は、多いとは言 え $10^{16} \sim 10^{17}$ cm⁻³ (1~10 ppm) であるため、これらを高 感度に検出する手段として、フーリエ変換赤外吸収法 (FTIR) が有力である. FTIR では軽元素の濃度ばかりで なく、化学結合状態に関する知見も得ることができる.

本報告では、多結晶シリコン中の軽元素不純物、特に窒素の結合状態に関し、赤外分光法による分析評価研究事例 を紹介する.多結晶では単結晶とは異なり、結晶粒界の存 在により窒素が析出しやすくなっているものと推定される.

2 実験方法

測定に用いた試料は、キャスト法で成長した多結晶シリ コンを、厚さ 0.40 mm または 2.00 mm に両面鏡面仕上げ したウエーハである. 軽元素に関連した赤外吸収ピークを、 フーリエ変換赤外分光計 (Bruker IFS-113v) により調べた. DTGS 検出器を用い、波数分解能 4 cm⁻¹、積算回数 400 回 で詳細なスペクトルを得た.

軽元素および析出物のミクロな分布は,顕微赤外分光計 (JASCO IRT-7000) により測定した.16 チャネル・リニア アレイ MCT 検出器を用いて,12.5μmの設定空間分解能 で $0.2 \times 0.8 \text{ mm}^2$ の領域をマッピングした.

3 結果と考察

単結晶シリコン中の窒素は孤立した原子の状態では存在 せず、複合欠陥の形で存在することが知られている[2]. 図1は、結晶粒径の比較的大きい(数~十数 mm)多結晶 シリコンにおいて得られた窒素関連の赤外吸収スペクトル の一例である.750 cm⁻¹から 1050 cm⁻¹にかけて、窒素複 合欠陥による吸収ピークが検出された.

図1の766と963 cm⁻¹の吸収は、図2(a)に示すNN複 合体による振動モードで、また、801、996、1026 cm⁻¹の 吸収は図2(b)に示すNNO複合体によるものである.こ れらは単結晶で観測されるものと全く同じである.結晶成 長の過程で離型材からシリコン融液中に溶け出した窒素原 子が、単結晶と同様に複合欠陥の形で多結晶シリコン中に 混入していることがわかる.



図1 窒素複合欠陥による赤外吸収スペクトル



図2シリコン結晶中の窒素複合欠陥 (a)NN複合体,(b)NNO複合体

一方,図3は結晶粒径の比較的小さい(1 mm 前後)多 結晶シリコンにおいて得られた,図1と同じ波数域の赤外 吸収スペクトルである.800から950 cm⁻¹にかけて特徴的 な3つのピークを含む吸収バンドが出現している.この吸 収バンドは,以下の研究報告との比較から,上述の窒素が 析出した結晶性の窒化珪素(α-Si₃N₄)に起因するものと 考えられる.

Komarov et al.[3]と Theodossiu et al.[4]は,シリコンウエ ーハに窒素をイオン注入した試料を熱処理し,注入直後の アモルファス Si₃N₄が熱処理後に α - Si₃N₄に結晶化するこ とを報告している.彼らの赤外吸収スペクトルは,明白な 3本の強いピークなどからなっていて,我々の観測した図 3のスペクトル形状と全く同じである.このスペクトル構 造に他の吸収が混ざったようなスペクトルを多くの論文で 見るが,それらとは異なり,我々の試料中にはほとんど混 じり気のない状態で α - Si₃N₄が存在すると言える.

図4上は、顕微赤外測定によって得られた窒素析出物の ミクロな分布の様子である.1ピクセルは12.5µmに設 定しており、光路の広がりによる分解能の低下を考慮して も、これまでにこのレベルの高空間分解能でFTIRによる 不純物マッピングを行った報告例はない.図4下は、図3 の1080 cm⁻¹に観測される酸素析出物(非晶質SiO₂)の分 布を上と同じ領域でマッピングしたものである.本手法が ミクロスケールでの軽元素の挙動を解明するために非常に 有効な手段であることを示している.



図3 析出物による赤外吸収スペクトル



図4 析出物(上:窒素、下:酸素)のミクロ分布 白い領域が高密度に対応する

4 まとめ

キャスト法により成長した多結晶シリコン中の窒素について、その結合状態とミクロな分布の様子をフーリエ変換 赤外分光法で調べた.結晶粒径の比較的大きい結晶では、 単結晶の場合と同様に、窒素はNNまたはNNO複合欠陥 として混入しているのに対し、結晶粒径の比較的小さい結 晶では、結晶性の窒化珪素(α-Si₃N₄)の形で析出していた.本研究では特に、析出物の分布状態を高い空間分解能 で検出することに成功した.本手法は今後、多結晶シリコン中の軽元素の挙動と粒界等の結晶欠陥との関係を、ミク ロスケールで解明する上で非常に有効な手段となることが 期待される.

文献

- K. Arafune, T. Sasaki, F. Wakabayashi, Y. Terada, Y. Ohshita, and M. Yamaguchi ; Physica B, **376-377**, 236 (2006).
- [2] Q. Sun, K. H. Yao, H. C. Gatos, and J. Lagowski, ; J. Appl. Phys. **71**, 3760 (1992).
- [3] F. F. Komarov, I. A. Rogalevich and V. S. Tishkov ; Radiation Effects, 39, 163 (1978).
- [4] E. Theodossiu, H. Baumann, W. Mats, and A. Mücklich ; phys. stat. sol.(a) **194**, 47 (2002).