

Selected Article

一般論文

太陽電池用シリコンの酸素及び炭素の分析アプリケーション紹介

阪倉 誠司

シリコンは半導体のみならず、近年では太陽電池用の材料として注目されている。シリコン中には酸素や炭素といった不純物が存在し、これらの元素はその電氣的性質に影響を与えることが知られており、微量域での管理が重要となっている。酸素・窒素分析装置EMGAシリーズ及び炭素・硫黄分析装置EMIAシリーズは、迅速かつ高精度で微量域の測定が可能な装置としてその地位を確保しており、長い歴史の中でさまざまなアプリケーション開発も同時に行なわれてきた。本稿ではそのアプリケーションの一例として、太陽電池用シリコンの酸素と炭素の分析方法について紹介する。

はじめに

太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換できる太陽電池は、石油などの化石燃料に代わる、CO₂などの温室効果ガスを発生しないクリーンエネルギー源として注目されている。一般的に太陽電池は高純度の結晶シリコンが用いられているが、シリコンは半導体分野でも重要な材料であるため、太陽電池用シリコンの不足が世界的に深刻な問題となっている。また、太陽光発電エネルギーは化石燃料によるエネルギーと比較して数倍も高価であった^[1]。しかし近年ソーラークラスグレードシリコン(SOG-Si)と呼ばれるシリコン材料の新しい製造プロセスが開発された。このSOG-Siの純度は5N~7N程度であり、半導体グレードシリコン(SEG-Si)の純度11N以上と比較して低コストでの製造が可能である。シリコンの抵抗値が0.005~0.0015Ωの間であれば、SOG-Siとして使用可能であるが、この抵抗値は酸素や炭素などの不純物の影響を受けるため、発電効率を向上させるにはこれらの濃度管理が重要となってくる。

一般的にシリコン中の酸素や炭素分析には赤外線吸収法(FT-IR)が用いられており、米国材料試験協会(ASTM; American Society for Testing and Materials)などで標準化されているが、高ドープの単結晶は、赤外線を透過しないために測定できないという問

題がある。また2次イオン質量分析法(SIMS)では極微量域の測定しかできず、また超高真空が必要で分析時間が長いといった欠点があった。このため、酸素・窒素分析装置EMGA-920及び炭素・硫黄分析装置EMIA-920Vを用いて、高精度でシリコン中の酸素及び炭素を分析する手法を検討した。

EMGA-920を用いたシリコン中酸素の測定

酸素・窒素分析装置EMGA-920

酸素・窒素分析装置EMGA-920は鉄鋼、非鉄、電子材料など、材料中の酸素、窒素を高精度に同時分析する装置であり、工程管理や品質管理、新材料開発などの研究開発にも用いられている。図1にEMGA-920の外観を示す。装置本体は試料融解・ガス抽出部と検出部から構成されており、試料融解・ガス抽出部にはインパルス炉が用いられている。

この装置の酸素測定原理は、不活性ガス融解-赤外線吸収法(the inert gas fusion infrared absorption method; GFA)^[2-7]が用いられている。不活性ガス(ヘリウム)中で、黒鉛ルツボに大電流(~1000A)を流しジュール熱を発生させ、黒鉛ルツボを約3000℃に加熱すること

でルツボ中に含まれているガス成分の脱ガスを行う。その後、試料を融解する温度に黒鉛ルツボを加熱し、検出器のゼロ補正後、試料を黒鉛ルツボ中に投下する。投下された試料は黒鉛ルツボ内で融解し、試料中に含まれる酸素は黒鉛ルツボの炭素と反応して一酸化炭素として抽出され、キャリアガスのヘリウムによって検出部に搬送され、非分散型赤外線検出器(NDIR)で測定が行われる。



図1 EMGA-920の外観

EMGA-920を用いたシリコン中酸素の測定方法

シリコン中の酸素の測定を行う場合、不活性ガス融解-赤外線吸収法では分析値のばらつきが大きいという問題があった。これはシリコン表面の汚染による酸化膜によるものであり、精度良く分析を行うためには表面の酸化膜を取り除いた後に内部酸素のみを測定する必要がある。これまで、この酸化膜を除去するためにフッ化水素酸などによる酸処理を行っていたが、本法では、不活性ガス融解-赤外線吸収法を用いて、シリコン表面の酸化膜(表面酸素)の除去と内部酸素の分離測定を行い、精度向上を図った。この測定方法は、シリコン試料を不活性ガス雰囲気中の1300℃で予備加熱することで表面酸化膜を取り除き、その後試料を融解して内部酸素の測定を行う。この表面酸素と内部酸素の分離測定は、鉄鋼分野では微量酸素を高精度で測定できる測定方法として報告^[8-10]されている。

図2は、この分離測定の測定シーケンスを表したものである。装置に試料をセットした後、黒鉛ルツボを電力7 kW (2900℃)で40秒間加熱し、黒鉛ルツボ中に含まれているガス成分の脱ガスを行う。その後黒鉛ルツボを1.8 kW (1300℃)で50秒間加熱し、黒鉛ルツボの温度が安定したところで試料を黒鉛ルツボ中に投下する。この温度ではシリコンは融解しないため、表面酸素のみが一酸化炭素として除去される。表面酸素が除去された後、不活性ガス雰囲気中の黒鉛ルツボ内で120秒間十分な冷却を行う。

その後、試料を黒鉛ルツボから取り出し、再度装置にセットし、再び黒鉛ルツボを電力7 kW (2900℃)で40秒間加熱脱ガスし、次にシリコンが融解する3.4 kW (2100℃)で140秒間加熱する。電力印加後の100秒間で、黒鉛ルツボから発生する一酸化炭素を安定させ、そこで検出器のゼロ補正を行う。その後表面処理が行われた試料を黒鉛ルツボ内に投下し、試料が融解され、発生した一酸化炭素を非分散型赤外線検出器で測定を行い、酸素濃度を求めた。

表面酸素を除去したシリコンを黒鉛ルツボから取り出して再度装置にセットする時に大気に触れるため、表面が再酸化されることが考えられるため、黒鉛ルツボから取り出したシリコンを、素早く装置にセットして測定した場合と取り出したシリコンを湿度60%の室温で10分間放置してから測定した場合の酸素濃度の比較を行ったところ、酸素の測定結果に有意差が見られなかった。このことから、表面酸素を除去したシリコンを再度取り出し、装置にセットする間では、シリコン表面の大気による再酸化は起こらない、あるいは検出限界以下であると推測される。

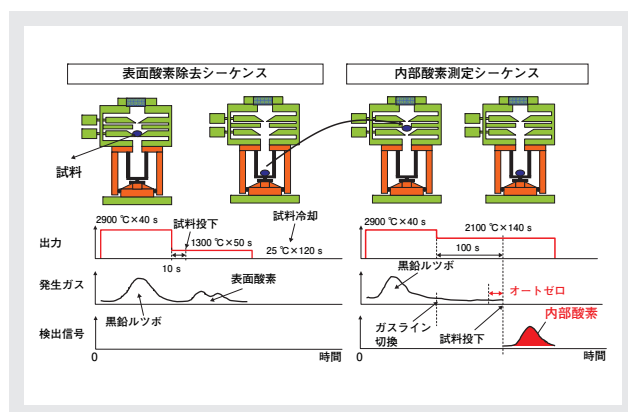


図2 表面酸素と内部酸素の分離測定の測定シーケンス

FT-IRでの酸素測定結果との相関

この測定方法を用いて、FT-IRで酸素濃度を測定した $12.1 \sim 15.2 \times 10^{17}$ atoms/cm³の試料7水準について測定を行った。試料の形状は6×13×2 mmで、約0.35 gのものをを用いた。表1に測定に用いた試料のFT-IRと不活性ガス融解-赤外線吸収法での測定結果を示す。

表面酸化膜を取り除いて測定を行ったシリコン試料の相対標準偏差は 9.8×10^{17} atoms/cm³で0.8%、 13.0×10^{17} atoms/cm³で2.7%という結果が得られた。またFT-IRとの決定係数は0.9962という結果が得られた(図3)。試料Aについては、シリコン中にボロンなどがドープされ

Selected Article 一般論文 太陽電池用シリコンの酸素及び炭素の分析アプリケーション紹介

ているため、FT-IRでの測定は不可能であった。このように、P型やN型の半導体を作るために、シリコン中にボロンやリンを高濃度にドーピングしている場合はFT-IRで測定できないことがあるが、不活性ガス融解-赤外線吸収法では測定が可能である。

表1 GFAとFT-IRの酸素濃度測定結果

試料	($\times 10^{17}$ atoms/cm ³)		
	FT-IR 参照値	GFA 平均値 相対標準偏差(%)	
A	-	9.8	0.8
B	12.1	11.9	0.9
C	12.3	12.2	1.6
D	13.2	13.0	2.7
E	13.5	13.4	2.0
F	14.2	14.3	2.4
G	14.6	14.6	2.2
H	15.2	15.2	1.0

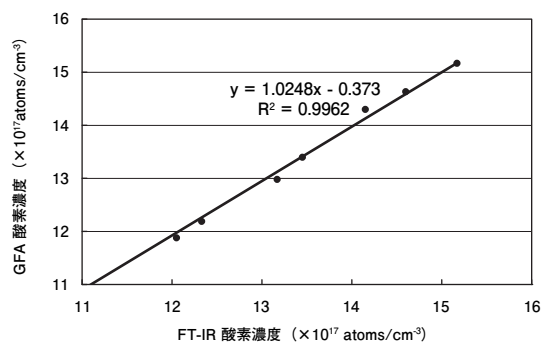


図3 GFAとFT-IRの酸素濃度の相関

EMIA-920Vを用いたシリコン中炭素の測定

炭素・硫黄分析装置EMIA-920V

炭素・硫黄分析装置EMIA-920Vは鉄鋼、非鉄金属、合金鋼、特殊金属、銅石無機物などに含まれる炭素・硫黄を同時分析する装置である。図4にEMIA-920Vの外観を示す。

この装置の炭素測定原理には、酸素気流中燃焼-赤外線吸収法が用いられており、燃焼炉には高周波誘導加熱炉と管状電気抵抗炉の2種類があるが、EMIA-920Vは取り扱いが簡便で、迅速に高温まで温度上昇が可能な高周波誘導加熱炉を用いている。試料を磁性ルツボに入れ、高周

波誘導電流を流すことで電磁誘導による渦電流が発生し試料が加熱される。酸素気流中で加熱されることで試料が燃焼し試料中の炭素はキャリアガスの酸素と反応して二酸化炭素(一部は、一酸化炭素)が発生する。しかし、試料のみでは燃焼反応が起こりにくいため、助燃剤としてタンゲステン(W)やスズ(Sn)、銅(Cu)、純鉄(Fe)などが用いられる。発生した二酸化炭素や一酸化炭素はキャリアガスの酸素によって検出部に搬送され、非分散型赤外線検出器(NDIR)で測定される。



図4 EMIA-920Vの外観

EMIA-920Vを用いたシリコン中炭素の測定方法

EMIA-920Vの測定条件として、鉄鋼試料などの場合は通常助燃剤としてW1.5 gとSn0.3 g、高周波出力は175 mAという条件を用いる。シリコン中炭素の測定を行う場合、標準の助燃剤のみでは試料が完全に燃焼しない場合があり、通常より大きな熱量を得るためにWを3.0 gに増やし、発生した熱量を長時間持続させるために純鉄を0.5 g添加した。また、燃焼時の熔融金属の粘性を下げるためにSnを1.0 gとした。しかし粘性が低下した影響で熔融金属がルツボへ侵食し抽出ピークにテーリングが見られるようになり、その結果、炭素分析値にばらつきが見られるようになった。このため高周波出力の設定を150 mAとしてテーリングが極力起こらないようにした。シリコン中炭素分析の測定条件を表2に示す。

表2 シリコン中炭素分析の測定条件

高周波炉出力設定	ステップ1	0 mA - 150 mA	5秒
	ステップ2	150 mA - 150 mA	35秒
助燃剤	Fe		1.0 g
	W		3.0 g
	Sn		1.0 g

シリコンの粒径と炭素分析値の関係

シリコン中炭素の測定時にはその粒径がポイントとなる。粒径が大きいと燃焼しにくく、反対に粒径が細かすぎると表面積が大きくなり、表面汚染の影響で炭素分析値が高くなることが考えられる。そこで市販のシリコン(2-3 mm, 純度99.999%)を2 mm以上, 1~2 mm, 1 mm以下にふるいで分類し, 試料質量0.2 gでそれぞれの炭素分析値と再現性及び抽出波形の比較を行った。結果を表3に示す。

表3 シリコンの粒径と炭素濃度の関係

粒径	(mass ppm)	
	平均値	標準偏差
<1 mm	132.79	12.65
1 mm-2 mm	82.41	1.56
>2 mm	80.53	6.44

この結果から, シリコンの粒径が1 mm以下の場合には細かすぎためコンタミの影響で分析値が明らかに高くなっている。また, 1~2 mmと2 mm以上の抽出波形の比較を図5に示す。(a)は粒径1~2 mmの炭素波形, (b)は粒径2 mm以上の炭素波形4つを重ね合わせたものである。表3と図5の結果から, 1~2 mmの粒径の方がシャープな抽出波形で再現性も良く, また, 分析値の標準偏差も小さいことから燃焼状態が良いことがわかる。このことから, シリコン中の炭素分析を行う際には粒径が1~2 mmのものをを用いるのが最も良いと考えられる。

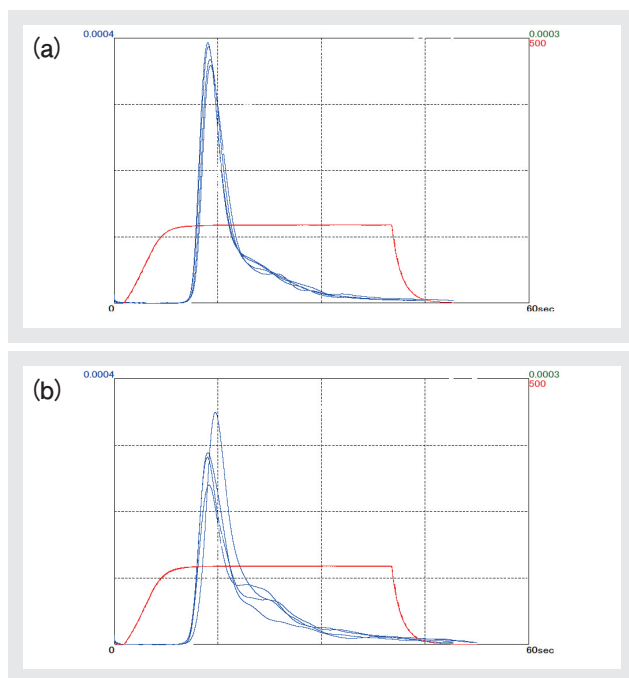


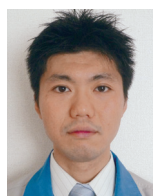
図5 1~2 mmと2 mm以上の抽出波形の比較
(a)粒径1~2 mmの炭素波形
(b)粒径2 mm以上

おわりに

本稿では太陽電池用シリコンの酸素・炭素の分析アプリケーションとして, 酸素・窒素計(EMGA-920シリーズ)によるシリコンの表面酸素と内部酸素の分離測定, 及び炭素・硫黄計(EMIA-920Vシリーズ)での最適なシリコン粒径による炭素測定について紹介した。これらの測定方法は現在課題となっている太陽電池の発電効率の向上など, 太陽電池用シリコンの品質改良や新規開発に役立つと考えられる。また, 今後もさまざまな分野で新たな材料の開発などが行なわれるが, 時代のニーズに適したアプリケーション開発を迅速に行いタイムリーに提供したい。

参考文献

- [1] 河本 洋, 奥和田久美, 高純度シリコン原料技術の開発動向, 科学技術政策研究所, (2007).
- [2] G. Stinger, S. Gara, S. Pahlke, H. Schwenk, E. Guerrero, M. Grasserbauer, Fresenius Z. Anal. Chem, 333, 576-582(1989).
- [3] R. W. Shaw, R. Bredeweg, P. Rossetto, J. Electrochem. Soc, 138, 582-585(1991).
- [4] T. J. Shaffner, and D. K. Schroder, Semiconductors and semimetals, 42, 53-93, (1994).
- [5] W. M. Bullis, Semiconductors and semimetals, 42, 95-152, (1994).
- [6] M. Ando, M. Watanabe, Y. Shiraishi, M. Imai and Y. Yatsurugi, Electrochem. Soc., 1996, 96-13, 566, (1996).
- [7] M. Watanabe, JEITA, 419, 25, (1997).
- [8] 伊藤清孝, 小池政弘; 鉄と鋼 87, 756-761(2001).
- [9] 内原 博, 坂東 篤, 吉田智至, 池田昌彦, 中原武利; 分析化学, 52, 27-33, (2003)
- [10] 内原 博, 坂東 篤, 池田昌彦, 中原武利; 鉄と鋼, 89, 988-993, (2003).



阪倉 誠司

Seiji Sakakura

株式会社堀場製作所
分析アプリケーションセンター
アプリケーション・リサーチチーム