

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年4月25日(25.04.2013)



(10) 国際公開番号

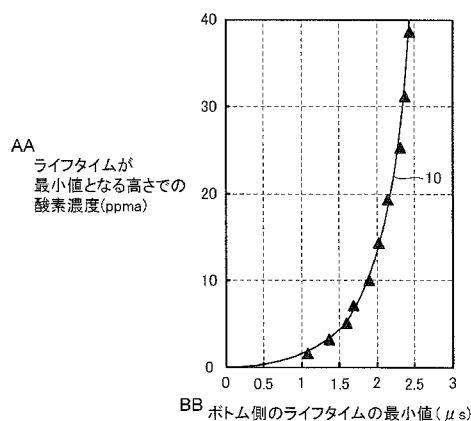
WO 2013/058036 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 22/00 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/073282
- (22) 国際出願日: 2012年9月12日(12.09.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-229529 2011年10月19日(19.10.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番22号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大石 隆一(OISHI, Ryuichi).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (Fukami Patent Office, p.c.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目2番7号 中之島セントラルタワー Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SILICON BLOCK INSPECTION METHOD AND FABRICATION METHOD, SILICON BLOCK, SILICON WAFER FABRICATION METHOD, SILICON WAFER, SOLAR CELL ELEMENT, AND SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: シリコンブロックの検査方法および製造方法、シリコンブロック、シリコンウェハの製造方法、シリコンウェハ、太陽電池素子ならびに太陽電池モジュール

[図1]
FIG. 1



AA Oxygen concentration at height where lifetime reaches minimum (ppma)
BB Bottom-side lifetime minimum value (μs)

(57) Abstract: The present invention provides a method of inspecting a silicon block which is cut from a polycrystalline silicon ingot that is formed by uniaxial coagulation, comprising: a lifetime measurement step of measuring the lifetime of a silicon block minority carrier; and an oxygen concentration computation step of computing from the lifetime which is measured in the lifetime measurement step the oxygen concentration of the silicon block.

(57) 要約: 本発明は、一方向凝固により形成された多結晶シリコンインゴットから切り出されたシリコンブロックの検査方法であって、シリコンブロックの少数キャリアのライフタイムを測定するライフタイム測定工程と、ライフタイム測定工程において測定したライフタイムからシリコンブロックの酸素濃度を算出する酸素濃度算出工程と、を含むシリコンブロックの検査方法を提供する。

WO 2013/058036 A1

明 細 書

発明の名称：

シリコンブロックの検査方法および製造方法、シリコンブロック、シリコンウェハの製造方法、シリコンウェハ、太陽電池素子ならびに太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、シリコンブロックの検査方法、当該検査方法を経て製造されるシリコンブロックの製造方法およびシリコンブロック、当該検査方法を経て製造されるシリコンウェハの製造方法およびシリコンウェハ、当該シリコンウェハを用いて製造される太陽電池素子および太陽電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] 環境問題から石油などの代替として自然エネルギーの利用が注目されている。太陽電池は大きな設備を必要とせず、稼働時に騒音などが出ないこともあり、日本や欧州などで特に積極的に導入されてきている。太陽電池の中ではカドミウムテルルなどの化合物半導体からなるものが登場してきたものの、物質自体の安全性やこれまでの実績、またコストパフォーマンスの面から、結晶系シリコンを基板として用いたシリコン太陽電池が大きなシェアを占めている。結晶系シリコンの基板は、さらに単結晶型、多結晶型に分類される。

[0003] シリコン太陽電池に用いられるシリコンの大部分は、坩堝内の熔融シリコンをボトム側から一方向に凝固させたシリコンインゴットを所定サイズのシリコンブロックに切り出し、そのブロックをマルチワイヤーソーなどの加工機で薄くスライスして得られたシリコンウェハが用いられている。このような方法で製造されたシリコンウェハは大部分が多結晶であるが、一部単結晶の種結晶を利用するなどして部分的に単結晶であるものなども製造されている。太陽電池には、B（ホウ素）をドーピングしたP型結晶シリコンウェハ

が広く使われている。

[0004] 一方、J. Schmidt and A. Cuevas, J. Appl. Phys. 86, 3175 (1999) (非特許文献1)に記載の通り、Bドーピングシリコンウェハを用いて作製された太陽電池では、光により太陽電池が劣化することが知られている。これは光照射により少数キャリアである電子のトラップとなるB-O対が生成されるためであると考えられる。そのため、光劣化率はB濃度、O（酸素）濃度の関数となっている。

[0005] したがって、結晶系シリコンウェハから製造した太陽電池の光劣化率を規定値以下に抑えるためにはウェハ中のB濃度、O濃度を評価する必要がある。B濃度はICP等の不純物分析や簡便な抵抗測定からも簡易評価可能であるが、酸素濃度は、スライスまで行った後にウェハの状態で測定を行うか、あるいはブロックに近い位置、あるいはブロックから薄板サンプル（約2 mm厚程度が適当）を切り出し、研磨、エッチング処理等を行った後にフーリエ変換赤外分光装置（FT-IR）などで評価する必要があった。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 非特許文献1：J. Schmidt and A. Cuevas, J. Appl. Phys. 86, 3175 (1999)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上述のような酸素濃度測定では、以下のような問題が生じる。スライスまで行ないウェハ状態で酸素濃度を測定し、酸素濃度が規定値よりも高かった場合、スライスの加工費やカーフロスとなってしまうシリコン材料費など大きなコストアップ要因となる。また薄板サンプルを準備し評価する場合には、サンプル作製に手間がかかりやはりこの場合もコストアップ要因となる。

[0008] 本発明は、上記問題点を回避するために行ったものであり、シリコンプロ

ックの状態で、シリコン中の酸素濃度を簡便に評価することができるシリコンブロックの検査方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者は鋭意研究の結果、シリコンブロックの少数キャリアライフタイムのボトム側最小値とその高さ位置での酸素濃度との間に相関があることを見出し、本発明に至った。
- [0010] 本発明は、一方向凝固により形成された多結晶シリコンインゴットから切り出されたシリコンブロックの検査方法であって、シリコンブロックの少数キャリアのライフタイムを測定するライフタイム測定工程と、ライフタイム測定工程において測定したライフタイムからシリコンブロックの酸素濃度を算出する酸素濃度算出工程と、を含むシリコンブロックの検査方法を提供する。
- [0011] 本発明の検査方法の一実施形態においては、ライフタイム測定工程は、シリコンブロックの高さ方向の複数の位置で少数キャリアのライフタイムを測定する工程であり、酸素濃度算出工程は、高さ方向に二分したボトム側半分の位置で測定したライフタイムの内、最ボトム部を除いたライフタイムの最小値から、当該最小値をとる基準位置の酸素濃度を算出する工程を含む。
- [0012] 本発明の検査方法においては、多結晶シリコンインゴットの製造条件に応じて予め導き出された、シリコンブロックのボトム部からトップ部への高さ方向の酸素濃度の減衰特性と、酸素濃度算出工程で算出した基準位置の酸素濃度とを用いて、シリコンブロックの不使用領域を決定する不使用領域決定工程をさらに含むことが好ましい。
- [0013] また本発明は、シリコンブロックを準備する工程と、上述のシリコンブロックの検査方法により当該シリコンブロックの検査を行ない、上記不使用領域決定工程で決定した不使用領域を切除する工程と、を含むシリコンブロックの製造方法およびかかる製造方法により製造されたシリコンブロックを提供する。
- [0014] また本発明は、シリコンブロックを準備する工程と、上述のシリコンブ

ックの検査方法によりシリコンブロックの検査を行ない、上記不使用領域決定工程で決定した不使用領域を切除する工程と、上記不使用領域を切除したシリコンブロックをスライスしてシリコンウェハを作製する工程と、を含むシリコンウェハの製造方法およびかかる製造方法により製造されたシリコンウェハを提供する。

[0015] さらに本発明は、上述のシリコンウェハを備える太陽電池素子、およびかかる太陽電池素子の複数が電氣的に接続されてなる太陽電池モジュールを提供する。

発明の効果

[0016] 本発明のシリコンブロックの検査方法によると、簡易な方法で酸素濃度を算出することができ、酸素濃度が所定値以下であるシリコンブロックおよびシリコンウェハ、さらにはこのようなシリコンウェハからなる太陽電池素子および太陽電池モジュールを低コストで提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]シリコンブロックのボトム側半分におけるライフタイムの最小値とその高さでの酸素濃度との関係を示す図である。

[図2] (A) シリコンブロックAの高さ方向の位置に対するライフタイムの測定結果を示すグラフであり、(B) シリコンブロックBの高さ方向の位置に対するライフタイムの測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0018] [シリコンブロックの検査方法]

本発明のシリコンブロックの検査方法は、シリコンブロックの少数キャリアのライフタイムを測定するライフタイム測定工程と、ライフタイム測定工程において測定したライフタイムからシリコンブロックの酸素濃度を算出する酸素濃度算出工程と、を含む。本発明によると、酸素濃度を直接測定しなくても、ライフタイムの測定という簡便な方法により酸素濃度を算出することができる。

[0019] (シリコンブロックの形成工程)

シリコンブロックの形成工程の一形態を説明する。まず、溶融坩堝内にシリコン原料を投入し、加熱手段により溶融坩堝内のシリコン原料を溶融させ、その後、溶融坩堝内のシリコン原料がすべて溶融した後に、坩堝を傾けて溶融坩堝の上縁部にある注湯口から鑄型にシリコン融液を注湯する。注湯後は、鑄型内のシリコンをボトム部から冷却してボトム部からトップ部まで高さ方向に一方向凝固させた後、炉外に取り出せる温度まで温度制御しながら徐冷し、最終的に炉外に取り出す。このようにして、四角形型の多結晶シリコンインゴットを形成する。

[0020] そして、多結晶シリコンインゴットから、バンドソーなどを用いて、四角形型の多結晶シリコンブロックを切り出す。切り出したシリコンブロックに対して、必要に応じて、寸法出し、エッチングなどの仕上げ工程を行なってもよい。

[0021] (ライフタイム測定工程)

本明細書では、 μ PCD法（マイクロ波光導電率減衰法）による少数キャリアのライフタイムを用いた例を示すが、他の方法も使用可能である。本明細書におけるライフタイムの測定方法は、シリコンブロックの側面の高さ方向における複数の位置で、Semilab社製ライフタイム測定装置WT-2000を用いて測定を行なう。レーザー波長904nm、パルス幅200ns、レーザースポット1mm²、レーザー出力 1.2×10^{13} (photons)、TimeRange0.1ms、Sensitivity100mVでレーザー光を照射して測定する。測定するラインは1ラインでもよいが、より精度を上げるためには、シリコンブロックを幅方向に所定間隔でスキャンし、同一の高さの位置における複数の測定値の平均値をその高さにおけるライフタイムとする。スキャンを行なう所定間隔および測定値の数はシリコンブロックのサイズに応じて適宜決定することができる。たとえば、幅が156mmのシリコンブロックに対して、幅方向に20mm間隔でスキャンを行ない8ラインで測定し、ある高さでの8ラインでの測定値の平均値をその高さにおけるライフタイムとすることができる。各ラインにおける高さ方

向のライフタイムの測定間隔は限定されないが、たとえば2 mm間隔とすることができる。

[0022] なお、ライフタイムの測定に関しては、標準サンプルは存在しないため較正は各装置ごとに異なる。したがって、図1のグラフの縦軸は較正によって異なるため、予め各装置ごとに作成しておく必要がある。

[0023] (酸素濃度算出工程)

シリコンブロックのライフタイムと、酸素濃度との関係に基づき、ライフタイム測定工程で測定したライフタイムから、シリコンブロックの酸素濃度を算出する。シリコンブロックの酸素濃度は、各高さの位置での酸素濃度が算出されることが好ましい。算出されたシリコンブロックの酸素濃度は、シリコンブロックを評価する上で有用である。たとえば、シリコンブロックをスライスしてシリコンウェハを作製するに際して、算出した酸素濃度に基づいて酸素濃度が所定の範囲内である領域を選択し、使用領域とすることにより、酸素濃度を直接測定しなくても酸素濃度が所定の範囲内であるシリコンウェハを作製することができる。以下、ライフタイムと酸素濃度の関係の一例、およびその関係を用いて行なう不使用領域決定工程について説明する。

[0024] <ライフタイムと酸素濃度の関係の一例>

シリコンブロックの側面の複数の高さの位置で測定したライフタイムであって、シリコンブロックを高さ方向に二分したボトム側半分のライフタイムの測定値の内、高さ0の位置（最ボトム部）の測定値を除く最小値（以下、単に「ボトム側のライフタイムの最小値」ともいう）と、ライフタイムがかかる最小値となる高さ（本明細書においては「基準位置」ともいう）での酸素濃度との間に、図1の曲線10に示すような正の相関関係があることが見出された。なお、シリコンブロックにおいて、「高さ方向」は一方向凝固における凝固方向と一致する方向であり、「最ボトム部」は高さ方向において一方向凝固の起点の最も近くに位置する。

[0025] 図1は、10個のシリコンブロックのサンプルについて側面のライフタイムを測定し、その後シリコンブロックをスライスして複数枚のウェハとし、

ライフタイムが最小値であった高さのウェハの酸素濃度を測定し、測定データをプロットして得たグラフである。酸素濃度の測定は、フーリエ変換赤外分光装置（F T - I R）による赤外吸収法で行なった。

[0026] 図1においては、横軸はシリコンブロックのボトム側半分におけるライフタイムの最小値を示し、縦軸はライフタイムが最小値となる高さでの酸素濃度を示す。なお、ボトム側半分のライフタイムの最小値を求めるためには、ライフタイム測定工程において、少なくともボトム側においては、高さ方向の位置において2 mmのピッチでライフタイムが測定されることが好ましい。ボトム側半分のライフタイムの最小値を決定するに際して、最ボトム部の測定値を除いた理由としては、ライフタイムの試料端部でのデータが、入射ビームの当たり方の少しの変動に敏感で不安定になる傾向があるためである。

[0027] 酸素濃度の測定方法としては、その他、不活性ガス溶融法やS I M S（二次イオン質量分析法）などで測定することもできるが、図1はF T - I Rによる赤外吸収法で測定した酸素濃度の値を用いる。本明細書において、F T - I Rで測定した酸素濃度値は、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製N i c o l e t 6 7 0 0 F T - I R、波数分解用4 c m⁻¹、スキャン回数1 2 8回で測定を行なった値である。

[0028] 以上より、検査対象のシリコンブロックについて、シリコンブロックのボトム側半分のライフタイムの最小値から、図1の曲線10に示す関係を用いることにより、その高さでの酸素濃度が導き出されることがわかる。

[0029] なお、図1に示すように、酸素濃度が高いほど少数キャリアのライフタイムデータが高くなる理由は必ずしも明らかではないが、通常ボトム側の坩堝から凝固後に固相拡散してくるライフタイムキラー（鉄などの重金属）が、酸素析出などにゲッターリング（捕捉）されることで、シリコン結晶内部の不純物濃度が下がるためであると考えられる。

[0030] <高さ方向の各位置での酸素濃度の算出方法の一例>

多結晶シリコンインゴットから切り出されたシリコンブロックにおいて、

酸素濃度は、ボトム部からトップ部の高さ方向に減衰する。かかる減衰は、多結晶シリコンインゴットの製造条件に応じた特定の減衰特性にしたがうものである。本発明の検査方法を実施するに際して、この減衰特性が予め導き出されていることが好ましい。

[0031] 高さ方向の酸素濃度の減衰特性は、多結晶シリコンインゴットの製造条件、すなわち多結晶シリコンインゴットを製造する際に用いる装置や成長条件などに依存する。装置の真空系リークや、シリコン原料溶融時の温度などによっても減衰特性が異なる場合がある。予め導き出された高さ方向の酸素濃度の減衰特性に基づくと、ある高さでの酸素濃度が算出されれば、他の高さでの酸素濃度も算出することができる。すなわち、ライフタイムが最小値となる基準位置での酸素濃度からシリコンブロック全域の酸素濃度を算出することができる。

[0032] (不使用領域決定工程)

本発明の検査方法においては、酸素濃度算出工程の後、不使用領域決定工程を行なうことができる。不使用領域決定工程を行なう場合、本発明の一実施形態においては、シリコンブロックの側面のライフタイムを測定してボトム側のライフタイムの最小値を決定し、ライフタイムの最小値を図1の曲線10に関係に当てはめてその高さでの酸素濃度を算出し、かかる酸素濃度を予め導き出された高さ方向の酸素濃度の減衰特性に当てはめて、酸素濃度が所定の濃度となる高さを決定する。そして、たとえば、酸素濃度が所定の濃度未満の領域を使用領域とし、所定の濃度以上の領域を不使用領域とすることができる。所定の濃度は、シリコンブロックの使用用途、所望の性能等に応じて適宜決定することができる。このように決定されたシリコンブロックの不使用領域は、好ましくはシリコンブロックから切除する。

[0033] 本発明の検査方法の他の実施形態として、ライフタイム測定工程での測定に基づくライフタイムの最小値が所定の値以上である場合には、酸素濃度算出工程において酸素濃度が高いと判断し、酸素濃度が高いと判断されたシリコンブロックについてのみ詳細な評価を行なうようにする実施形態が挙げら

れる。ここでのライフタイムの所定の値は、たとえば $2\ \mu\text{s}$ とすることができる。この実施形態においては、本発明の検査方法を用いて、大雑把なスクリーニングを行なうことができる。

[0034] [シリコンブロック]

本発明のシリコンブロックは、シリコンブロックを準備する工程と、上述の検査方法によりシリコンブロックの検査を行ない、好ましくは不使用領域決定工程において決定された不使用領域を切除する工程と、を含む方法により製造される。

[0035] このような製造方法により、酸素濃度を直接測定することなく、酸素濃度が所定の濃度未満の領域のみからなるシリコンブロックを調整することができる。したがって、酸素濃度を直接測定する場合に必要なコストをかける必要がないため、シリコンブロックおよびこれをスライスして作製するシリコンウェハの低価格化に有用である。

[0036] [シリコンウェハ]

本発明のシリコンウェハは、シリコンブロックを準備する工程と、上述の検査方法によりシリコンブロックの検査を行ない、好ましくは不使用領域決定工程において決定された不使用領域を切除する工程と、を含む方法により製造されたシリコンブロックを用い、これをマルチワイヤソーなどでスライスして作製する。

[0037] [太陽電池素子]

本発明のシリコンウェハを使用して p-n 接合を形成した後、反射防止膜、電極を取り付けることで太陽電池素子が形成される。本発明の太陽電池素子は、上述したように、酸素濃度検査に追加のコストをかけることなく仕様を満たしたシリコンウェハを準備して製造することができるので、低価格化に有用である。

[0038] [太陽電池モジュール]

本発明の太陽電池素子の複数を電氣的に接続することにより、太陽電池モジュールが形成される。本発明の太陽電池モジュールは、上述したように、

酸素濃度検査に追加のコストをかけることなく仕様を満たしたシリコンウェハを準備して製造することができるので、低価格化に有用である。

実施例

[0039] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下の実施例、比較例においては、シリコンブロックからシリコンウェハを作製するが、シリコンウェハの酸素濃度の仕様は10ppma未満とする。

[0040] [実施例1]

ボトム部からトップ部への高さ方向の一方向凝固により形成したシリコンインゴットから、バンドソーを用いてシリコンブロックを切り出し、高さ20cmの四角形型のシリコンブロックを二つ（シリコンブロックA，シリコンブロックB）用意した。本実施例では、本発明の方法にしたがって以下のようにシリコンブロックの検査を行ない、作製するシリコンウェハの仕様に合わせて、酸素濃度が10ppma未満の領域をシリコンブロックの使用領域とした。

[0041] 本実施例の製造条件により形成されたシリコンブロックの高さ方向の位置と酸素濃度の関係は、ボトム部の高さ方向の位置を0cmとし、高さ方向の位置をボトム部からの距離でX（cm）とすると、高さ方向の位置X（cm）での酸素濃度Ox（ppma）は、以下の式（1）でよくフィッティングできることを、同一製造条件のシリコンブロックを複数用いて予め確認した。したがって、式（1）に示される関係を、本実施例のシリコンブロックの酸素濃度の減衰特性とする。

[0042] $Ox = \text{最ボトム部の酸素濃度} / (X + 0.8)^{0.7}$ 式（1）

式（1）に示す関係には、ボトム部からトップ部の高さ方向に酸素濃度が減衰する性質が反映されている。

[0043] シリコンブロックA，Bについて、その側面の複数の高さの位置のライフタイムを測定した。測定には、Semilab社製ライフタイム測定装置WT-2000を用いた。レーザー波長904nm、パルス幅200ns、レ

ーザースポット 1 mm^2 、レーザー出力 1.2×10^{13} (photons)、TimeRange 0.1 ms、Sensitivity 100 mV でレーザー光を照射して測定し、シリコンブロックの 8 ラインの同一の高さの位置における測定値の平均値をその高さにおけるライフタイムとした。シリコンブロックの側面におけるライフタイムは、最ボトム的位置から 2 mm 毎に測定した。

[0044] 図 2 (A) および図 2 (B) は、それぞれシリコンブロック A, B の測定結果をプロットしたグラフである。図 2 (A) および図 2 (B) 中、横軸はシリコンブロックの高さを表し、縦軸は各高さでのライフタイムを表している。なお、横軸は、中心からの距離で高さを示し、中心を 0 として、それより高い位置をプラスで、それより低い位置をマイナスで示す。すなわち、図 2 (A) および図 2 (B) の横軸において、中心より左側はシリコンブロックのボトム側半分であり、中心より右側はシリコンブロックのトップ側半分である。

[0045] シリコンブロック A, B のライフタイムの測定結果から、シリコンブロックの中心よりボトム側半分のライフタイムの測定値の内、最ボトム部の測定値を除く最小値は、それぞれ高さ 2 mm の位置の $1.6\text{ }\mu\text{s}$ と、高さ 17 mm の位置の $2.3\text{ }\mu\text{s}$ であった。このボトム側半分のライフタイムの最小値から、図 1 に示す曲線 10 の関係に基づきその高さの酸素濃度を求めたところ、ライフタイムが最小値 $1.6\text{ }\mu\text{s}$ となる位置での酸素濃度は 5.1 ppm であり、ライフタイムが最小値 $2.3\text{ }\mu\text{s}$ となる位置での酸素濃度は 25.3 ppm であった。そして、ライフタイム最小値をとる高さ方向の位置 (X) と、その位置での酸素濃度 O_x を式 (1) に代入して最ボトム部の酸素濃度を算出したところ、シリコンブロック A, B においてそれぞれ 5.1 ppm ($= 5.1\text{ ppm} \times (0.2 + 0.8)^{0.7}$) と 48.0 ppm ($= 25.3\text{ ppm} \times (1.7 + 0.8)^{0.7}$) であった。シリコンブロック A では、最も酸素濃度が高い最ボトム部の酸素濃度が 5.1 ppm であるのでシリコンブロックの全領域において酸素濃度は 10 ppm 未満で

あり、切除せずにそのままシリコンウェハの作製に用いた。シリコンブロックをマルチワイヤソーでスライス加工し、酸素濃度の仕様を満たすシリコンウェハを作製した。

[0046] シリコンブロックBについて、最ボトム部の酸素濃度である48.0ppmaを式(1)に代入して、酸素濃度が10ppmaとなるシリコンブロックの高さを求めたところ、高さ8.6cmの位置が酸素濃度10ppmaになる位置であると算出された。式(1)からわかるように、この位置より高さが低い位置は酸素濃度が10ppmaより高くなるので、高さ8.6cm以下の領域を切除して、シリコンウェハの作製に用いた。一部を切除したシリコンブロックをマルチワイヤソーでスライス加工し、酸素濃度の仕様を満たすシリコンウェハを作製した。表1は、ブロックAおよびブロックBの上述の結果をまとめたものである。

[0047] [表1]

	ライフタイム 最小値 (μ s)	高さ (mm)	最ボトム部での 酸素濃度(ppma)	ブロック切断 必要量(cm)
ブロックA	1.6	2	5.1	0
ブロックB	2.3	17	48.0	8.6

[0048] [比較例1]

実施例1と同様の方法により、ボトム部からトップ部への高さ方向の一方向凝固により形成したシリコンインゴットから、バンドソーを用いてシリコンブロックを切り出し、高さ20cmの四角形型のシリコンブロック（シリコンブロックC）を用意した。本比較例では、以下のようにシリコンブロックの検査を行ない、作製するシリコンウェハの仕様に合わせて、酸素濃度が10ppma未満の領域を使用領域とした。

[0049] 本比較例では、シリコンブロックCを切り出した際に、シリコンインゴットのシリコンブロックCに隣接した位置から結晶成長方向に平行な酸素濃度測定用の薄片を切り出した。酸素濃度を測定する上で、薄片の厚さは2mm

程度が理想的であるため、本比較例ではバンドソーで厚さ2.5mmに切断し、薄片の表面を研磨後、フッ硝酸にて0.5mmエッチングし、表面のダメージ層を除去した。このように処理した薄片について、シリコンブロックCの最ボトム部に対応する位置からシリコンブロックCの高さ方向と同じ方向に5mmピッチでF T - I Rによって格子間酸素濃度を測定した。薄片の対応する位置の酸素濃度をシリコンブロックCの高さ方向の酸素濃度とした。

[0050] この測定の結果、最ボトム部から2.5mmでは酸素濃度が10ppm以上であり、切断が必要であることが分かった。したがって、シリコンブロックCの最ボトム部から2.5mmの領域を切除して、シリコンウェハの作製に用いた。一部を切除したシリコンブロックをマルチワイヤーソーでスライス加工し、酸素濃度の仕様を満たすシリコンウェハを作製した。

[0051] 本比較例では、厚さ2.5mmの酸素濃度測定用の薄片を切り出すために、カーフロス約3mmのバンドソーにて加工を行なったため、薄片側と薄片が切り出されたシリコンインゴット側の厚さ合計6mmのシリコンがくずとなった。またその他に、バンドソー加工、薄片の研磨・エッチング加工、F T - I Rの測定など手間・費用が発生した。したがって本比較例の製造方法により製造されるシリコンウェハ、またはこれを用いて作製する太陽電池、太陽電池モジュールは、実施例1の製造方法により製造されるシリコンウェハまたはこれを用いて作製する太陽電池、太陽電池モジュールと比較してコストアップとなる。

[0052] [比較例2]

実施例1と同様の方法により、ボトム部からトップ部への高さ方向の一方向凝固により形成したシリコンインゴットから、バンドソーを用いてシリコンブロックを切り出し、高さ20cmの四角形型のシリコンブロック（シリコンブロックD）を用意した。本比較例では、シリコンブロックの状態での酸素濃度の検査は行わずに、シリコンウェハを作製してから酸素濃度の検査を行ない、酸素濃度が10ppm未満のものを良品とし、酸素濃度が1

0 p p m a 以上のものを不良品とした。

[0053] シリコンブロックDをマルチワイヤソーでスライス加工し、ブロック最ボトム部に対応するシリコンウェハから15枚おきにF T - I R測定を行なった結果、最ボトムから90枚が酸素濃度の仕様を満たしていないことが分かった。そこで、該当の90枚を不良品として抜き取り、残りを酸素濃度の仕様を満たしているシリコンウェハとした。

[0054] 本比較例では、最終的に不良品として処理される最ボトム部分から90枚をウェハ化するためのスライス処理、不良品として処理される90枚のウェハのスライス時に発生したシリコンくずの処理およびF T - I R測定処理の手間と費用、その他（90枚分の生産減分の固定費アップなど）の費用などがかかった。したがって本比較例の製造方法により製造されるシリコンウェハ、またはこれを用いて作製する太陽電池、太陽電池モジュールは、実施例1の製造方法により製造されるシリコンウェハまたはこれを用いて作製する太陽電池、太陽電池モジュールと比較してコストアップとなる。

産業上の利用可能性

[0055] 本発明によれば、低コストで仕様を満たすシリコンウェハを製造することができるので、本発明は太陽電池分野に好適に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 一方向凝固により形成された多結晶シリコンインゴットから切り出されたシリコンブロックの検査方法であって、
- 前記シリコンブロックの少数キャリアのライフタイムを測定するライフタイム測定工程と、
- 前記ライフタイム測定工程において測定した前記ライフタイムから前記シリコンブロックの酸素濃度を算出する酸素濃度算出工程と、を含むシリコンブロックの検査方法。
- [請求項2] 前記ライフタイム測定工程は、前記シリコンブロックの高さ方向の複数の位置で少数キャリアのライフタイムを測定する工程であり、
- 前記酸素濃度算出工程は、前記高さ方向で二分したボトム側半分の位置で測定したライフタイムの内、最ボトム部を除いたライフタイムの最小値から、前記最小値をとる基準位置の酸素濃度を算出する工程を含む、請求項1に記載のシリコンブロックの検査方法。
- [請求項3] 前記多結晶シリコンインゴットの製造条件に応じて予め導き出された、前記シリコンブロックのボトム部からトップ部への高さ方向の酸素濃度の減衰特性と、前記酸素濃度算出工程で算出した前記基準位置の前記酸素濃度とを用いて、前記シリコンブロックの不使用領域を決定する不使用領域決定工程をさらに含む、請求項2に記載のシリコンブロックの検査方法。
- [請求項4] シリコンブロックを準備する工程と、
- 請求項3に記載のシリコンブロックの検査方法により前記シリコンブロックの検査を行ない、前記不使用領域を切除する工程と、を含むシリコンブロックの製造方法。
- [請求項5] 請求項4に記載の製造方法により製造されたシリコンブロック。
- [請求項6] シリコンブロックを準備する工程と、
- 請求項3に記載のシリコンブロックの検査方法により前記シリコンブロックの検査を行ない、前記不使用領域を切除する工程と、

前記不使用領域を切除した前記シリコンブロックをスライスしてシリコンウェハを作製する工程と、を含むシリコンウェハの製造方法。

[請求項7] 請求項6に記載のシリコンウェハの製造方法により製造された、シリコンウェハ。

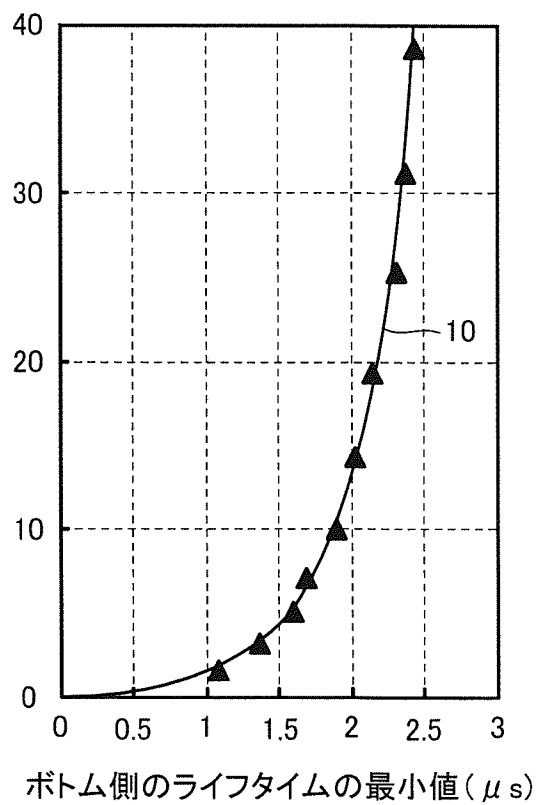
[請求項8] 請求項7に記載のシリコンウェハを備える、太陽電池素子。

[請求項9] 請求項8に記載の太陽電池素子の複数の電氣的に接続されてなる、太陽電池モジュール。

[図1]

FIG.1

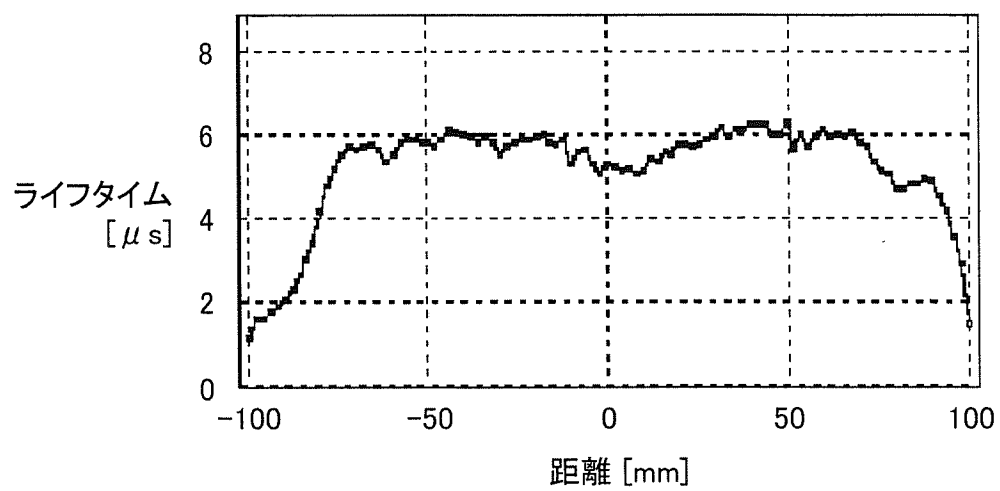
ライフタイムが
最小値となる高さでの
酸素濃度(ppma)



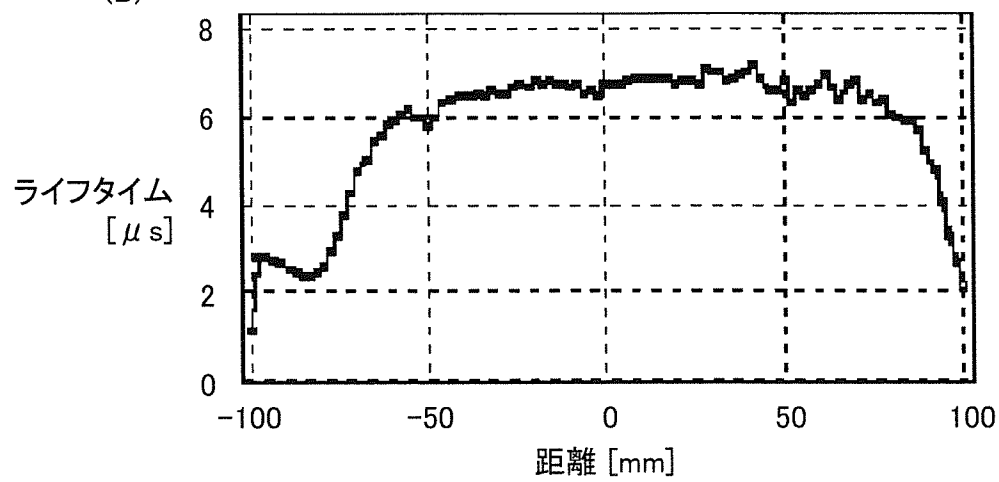
[図2]

FIG.2

(A)



(B)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/073282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N22/00 (2006.01) i, H01L31/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N22/00-G01N22/04, H01L31/04-H01L31/06, H01L21/64-H01L21/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2011-138866 A (Mitsubishi Materials Corp.), 14 July 2011 (14.07.2011), paragraphs [0005], [0010] to [0018], [0046] & WO 2011/081082 A1	5, 7-9 1 2-4, 6
Y	Futoshi KUSUOKA, "Ga Dope Oyobi B Dope Takessho Silicon Ingot no Tokusei Hyoka", Extended Abstracts (The 54th Spring Meeting, 2007); The Japan Society of Applied Physics and Related Societies no.3, The Japan Society of Applied Physics, 2007	1
Y	GATOS H C, et al., Microdistribution of oxygen in silicon and its effects on electronic properties, NASA CONF PUBL, 1982, P.163-169	1

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 December, 2012 (05.12.12)

Date of mailing of the international search report

18 December, 2012 (18.12.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01N22/00(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01N22/00-G01N22/04,
H01L31/04-H01L31/06,
H01L21/64-H01L21/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2011-138866 A (三菱マテリアル株式会社) 2011.07.14, 【0005】, 【0010】 - 【0018】, 【0046】 & WO 2011/081082 A1	5, 7-9 1 2-4, 6
Y	楠岡 大 F Kusuoka, G a ドープ及びB ドープ多結晶シリコンインゴットの特性評価, 応用物理学関係連合講演会講演予稿集 2007 春 3 Extended Abstracts (The 54th Spring Meeting, 2007); The Japan Society of Applied Physics and Related Societies No.3, (社) 応用物理学会, 2007	1

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 1 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 2 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

比嘉 翔一

2 W

4 0 0 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 9 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	GATOS H C, 外, Microdistribution of oxygen in silicon and its effects on electronic properties, NASA CONF PUBL, 1982, P.163-169	1