

電子情報技術産業協会規格

Standard of Japan Electronics and Information Technology Industries Association

JEITA EM-3503

(**|| JEIDA-56-**1998)

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 Standard test method for substitutional atomic carbon content of silicon by infrared absorption

JEITA半導体部会 シリコン規格管理小委員会の終息に伴い、本規格は 2016年3月(平成28年3月)をもって廃止されました。 シリコン規格管理小委員会の活動記録として公開するものです。

> 1998年3月制定 2002年11月改正 2016年3月廃止

> > 作 成

シリコン技術委員会

Silicon Technologies Committee

情報処理標準化運営委員会

Managing Committee on Information Technology Standardization

発 行

社団法人 電子情報技術産業協会

Japan Electronics and Information Technology Industries Association

目 次

序	文
目	次
まえ	.がき ・・・・・1
1.	適用範囲 ······1
2.	引用規格 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
3.	概要 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
3.1	存在状態 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
3.2	濃度範囲·····2
3.3	方法 2
3.4	試料の制限・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3.5	装置2
3.6	安全 2
3.7	測定法 2
3.7.1	1 試料形状
3.7.2	2 参照試料 2 2
3.7.3	3 赤外測定 ····································
3.7.4	↓ 濃度の算出 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
4.	用語の定義・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
4.1	ベースライン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
4.2	ベースライン吸光度
4.3	全半値幅 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
5.	妨害干涉 ·····3
5.1	測定条件 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
5.2	参照試料 3
5.3	装置精度 3
5.4	装置調整・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3
5.5	試料形状 3
5.6	バックグラウンド吸収 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・

5.7	温度
5.8	検出限界 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
5.9	抵抗率 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
6.	装置 ••••••••••••••••••••••••••••••••••••
6.1	赤外分光 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
6.2	厚み測定
6.3	加工 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
6.4	温度
7 . ·	サンプリング・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
7.1	測定位置
8.	測定及び参照試料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
8.1	試料厚さ
8.2	加工 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
8.2.1	厚さ均一性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
8.2.2	仕上げ
8.2.3	厚さ精度—補正機能なしの場合 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
8.2.4	厚さ精度—補正機能付きの場合・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
8.2.5	寸法5
8.3	参照試料
8.4	抵抗率 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
9.	測定手順 ····································
9.1	装置の点検
9.1.1	ベースライン ・・・・・5
9.1.1	.1 複光束型装置
9.1.1	2 単光束型装置 ····································
9.1.1	3 測定及び確認······5
9.1.1	.4 对策 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
9.1.2	0%透過率(T)線······5
9.1.2	.1 複光束分散型装置 ····································
9.1.2	2 FT-IR 装置 ······5
9.1.3	直線性
9.2	厚さ
9.3	表面処理 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
9.4	測定条件
9.5	赤外透過スペクトル・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
9.6	吸光度ベースライン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・

9.7	ピーク波数及び吸光	変の決定 ・		• • • • • • •			• • • • • • • • • • •	
9.8	全半値幅 · · · · · · ·							
9.9	アポダイゼイション	関数 ⋯⋯						
10.	計算							
10.1	吸収係数							
10.2	2 濃度・・・・・							
11.	報告データ ・・・・・・							
12.	精度と信頼性 ・・・・・・							
12.1	赤外吸収測定 · · · · ·							
12.2	と 放射化分析及び SIM	S 分析 ····						
12.3	6 炭素の存在状態・・・・							
赤外	ト吸収によるシリコン結	晶中の置換	與型炭素原	原子濃度	の標準測な	定法の解説		

序 文

わが国の半導体産業は、現代社会の基盤産業として重要性が益々大きくなっています。なかでも、シリ コン関連技術は、超LSIの高密度化、高集積化、高性能化の重要な基盤技術として、一層の技術向上を図 る必要があります。

旧社団法人日本電子工業振興協会(JEIDA)では、シリコン結晶中の酸素、炭素が結晶品質に大きな影響を持つことから、「シリコン技術委員会」に酸素・炭素濃度測定法専門委員会を設け、その測定法について調査してきました。

この規格は、シリコン結晶中の置換型炭素原子の濃度を赤外吸収によって決定する際の標準測定法並び に吸収係数と置換型炭素原子濃度の間の変換係数を規定するもので、委員会においての 1983 年から 1992 年までの間の活動の成果として生まれたものであります。

シリコン技術委員会は、全般的に 1981 年からは ASTM(米国)、SEMI、DIN(独国)との定期会合を持つことによって、国際的な規格へと貢献と調和に努めてまいりましたが、この規格につきましては、その成果を 1987 年の ASTM の会合にも発表し、ASTM F 1391 の制定の基礎データの提供を行ってきました。

規格の国際的な統一性を尊重する点から、この規格は米国 ASTM F 1391-93 として既に規格化されているものを基本としました。若干異なる点は、JEIDA での検討には用いられましたが ASTM には触れられていない絶対濃度の測定法について補足し、ASTM 規格に明記されていない炭素の存在状態に関して記述したこと、及び JEIDA で検討しなかった低温測定の部分を削除したことであります。

この規格が各方面で広く利用され、わが国電子工業の発展のための一助となれば幸いであります。

なお,規格制定に当たり,ご指導,ご協力いただいた,関係官庁,関係会社,有識者及び委員各位に対 し深く感謝の意を表する次第であります。

平成 14 年 11 月

シリコン技術委員会委員長 垂 井 康 夫

(5)

電子情報技術産業協会規格

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

Standard test method for substitutional atomic carbon content of silicon by infrared absorption

まえがき この規格は、従来使われていた ASTM F 123 を見直すために行われた、旧社団法人日本電子工 業振興協会(以下,JEIDA という。)のシリコン技術委員会の酸素・炭素濃度測定法専門委員会等におい て 1983 年から 1992 年までの間の活動の成果として生まれたものを基本としている。その間複数回に及ぶ 赤外吸収の国内ラウンドロビン計測及び放射化分析を行い、その結果を解析した。その成果は 1987 年の ASTM の会合に発表され、ASTM F 1391 (ドイツにおいても、DIN50438/2 として規格化されている。(¹)) として制定された(²)。

この規格で規定する測定法は、原理的に光の吸収に関して、吸光度が厚さと濃度との積に比例する関係 (³)を利用している。文中の分光学的用語及び半導体技術に関する用語は、特別な用語を除き規定せず、文 部科学省の学術用語辞典に準拠した。

- **注(¹)** DIN50438/2 と ASTM 規格では若干相違がある。
 - (²) さらに, 1993 年から 1997 年まで行った測定精度に関する検討により修正を行い, この規格が 完成した。
 - (³) 炭素濃度を c,単位濃度の炭素原子による吸収能を ε ,試料の厚さを d,入射光強度を I_o ,透 過光強度を I とすれば, $I_n(I_o/I) = \varepsilon dc$,すなわち吸収係数を α とすると $\alpha = \varepsilon c$ である。

1. 適用範囲 この規格は、シリコン単結晶中の置換型炭素原子濃度を赤外吸収によって決定する際の標 準測定方法を規定すると共に、吸収係数と置換型炭素原子濃度の間の変換係数を規定するものである。

2. 引用規格 次に掲げる規格は、この規格に引用されることによって、この規格の規定の一部を構成す る。これらの引用規格のうちで、発行年 [日本工業規格(以下、JISという。)の場合は、発効年]を付記 してあるものは、記載の年の版だけがこの規格の規定を構成するものであって、その後の改正版、 Amendment 又は追補には適用しない。発行年(又は発効年)を付記していない引用規格は、その最新版 (Amendment・追補を含む)を適用する。

ASTM F 1391-93 Standard Test Method for Substitutional Atomic Carbon Content of Silicon by Infrared Absorption

3. 概要

3.1 存在状態 この測定法は、シリコン単結晶中の孤立した置換型炭素原子の濃度を、その特有の赤外 吸収ピークにより決定する方法に関するものである。炭素は通常は全て置換型格子位置に入り、特殊な場 合にのみシリコンカーバイドとして析出する。そこで通常の場合には、この測定法によって置換型炭素濃 度を測定することができる。

3.2 濃度範囲 この測定法による炭素濃度測定の有効範囲は、上は融点におけるシリコン中の最大可溶 置換炭素量(約 7ppma, 3×10¹⁷ atoms/cm³)から、下は検出限度すなわち約 0.04ppma, 2×10¹⁵ atoms/cm³ で ある。

3.3 方法 この測定法は、炭素濃度とシリコン中の置換炭素に関連する赤外吸収帯の吸収係数との相関 関係を利用するものである。吸収帯のピークは 605 cm⁻¹ すなわち 16.5 μ m にある。

3.4 試料の制限(⁴) この測定法は, p型の 3 Ω cm 以上,又は n型の 1 Ω cm 以上のシリコンの試料に適用 可能である。ウェーハはどのような結晶方位でもよく,試料両面は鏡面仕上げを必要とする。

注(⁴) ASTM F 1391-93 に準拠。

3.5 装置 この測定法は、500から 2000cm⁻¹までの波数領域(波長 20~5µm)で作動する赤外分光計に適用されることを想定したものである。

3.6 安全(⁵) この測定法には、その使用に当たっての安全の問題についての検討は含まれていない。この測定法を使用するに先だって、適切な安全及び健康対策を講じかつ限定適用範囲を設定することは全て使用者の責任である

注(⁵) ASTM F 1391-93 に準拠。

3.7 測定法

3.7.1 試料形状 測定用のウェーハは厚さ約 2.0mm で両面研磨して準備する。

3.7.2 参照試料 低炭素含有量の参照試料を,測定試料と同様に準備する。

3.7.3 赤外測定 装置が適正に立ち上げられていることを確かめてから,測定試料と参照試料の透過スペクトルを 500cm⁻¹から 700cm⁻¹の波数範囲(波長 20.0~14.3µm)で複光束分散型又は単光束フーリエ 変換型(FT-IR)赤外分光計により装置製造業者の説明書に従って測定する。吸光度スペクトルはこれらの 透過スペクトルから得られ,その結果炭素だけのスペクトルが二つの吸光度スペクトルの差として得られ る。

3.7.4 濃度の算出 この吸光度スペクトルの炭素ピークの両側にわたってベースラインを引き,ピーク とベースラインでの吸光度を記録する。吸収係数はこれら二つの値と試料の厚さから算定され,このピー ク高さを試料厚さで補正し,定数を掛けて置換型炭素の濃度を計算する。

4. 用語の定義 この規格で用いる主な用語の定義は、次による。

4.1 ベースライン 吸光度スペクトルの炭素ピークの両側の点を結ぶ,不純物のない場合に得られるスペクトルを示すように引かれた直線(図1参照)。



図1 ベースラインの引き方を示す吸光度スペクトル例

4.2 ベースライン吸光度 炭素ピークに対応した波数におけるベースラインの値。これは炭素が含まれない場合の吸光度を表し、吸光度ピーク高さを求めるのに用いられる。

4.3 全半値幅 FWHM(Full Width at Half Maximum の頭文字)の訳で、ベースラインから測った吸光度 が最大値の半分になる所の吸収帯幅。

5. 妨害干涉

5.1 測定条件 検出器に迷光が入った場合には,計算された吸収係数は小さく,したがって炭素濃度が 低く出てくる傾向が生じる。

5.2 参照試料 参照試料の炭素濃度は、両試料の比較による誤差を最小にするために、2×10¹⁵atoms/cm³ (0.04ppma)以下にしなければならない。炭素濃度が 0.04ppma よりはるかに少ない参照試料は入手困難で ある。したがって検出限界の 0.04ppma 近辺の低炭素含有量シリコンの測定は、必然的に差測定だけになり、 参照試料の絶対温度測定は困難である。

5.3 装置精度 分光光度計の利用技術が炭素濃度の測定可否を左右する。ベースラインでの透過率が約40%であるのに対して、炭素ピークでの透過率が非常に低いので、分光計の直線性は非常に良くなければならない。また、波数の精度も、炭素ピークが非常に強い格子吸収帯の肩にのっているので重要である。

5.4 装置調整 炭素吸収帯の許容全半値幅は, 6cm⁻¹以下である。それより幅が広い場合は, 測定試料と 参照試料の厚さの組合せが不適当か, 歪又は装置の分解能調整が不十分なためである。分散型の装置での 過大な吸収幅は,装置のバランス調整の誤り又は走査速度が速すぎる場合に生じうる。フーリエ変換型装 置では,過大な半値幅は広すぎる光源の絞りを使用した場合に生じる。

5.5 試料形状 試料の大きさが装置の光束寸法以下である場合には, 誤差が生じる。これを解決するには, 試料に合った絞りを使用するか, 試料上の光束径を減少させるような絞りを使用する。

5.6 バックグラウンド吸収 約 610cm⁻¹ (16 µ m) にあるシリコンの基本の2フォノン格子振動帯は非常 に強く,この吸収ピークの半値幅は 9cm⁻¹である(⁶)。この幅の広いピークは、シリコン中の炭素の吸収帯 の波長に近い所に存在するため炭素吸収帯の強度測定に問題を生じる。

注(⁶) F. A. Johnson, Proc. Phys. Soc., 73, pp. 265-272 (1959).

5.7 温度 格子振動帯の強度に及ぼす温度の影響を打ち消すため、参照試料と測定試料は同じ温度にしなければならない。

5.8 検出限度 この測定法の最低検出限度値は、スペクトルの信号対雑音比で定まるので、高い感度を 得ようとすれば、測定時間を長くすること及び分光光度計を安定させることが必要である。

5.9 抵抗率(⁷) 抵抗率が p型で 3Ω cm 以下, n型で 1Ω cm 以下のシリコン試料では,自由キャリア吸収 のために透過エネルギが殆どの分光計の動作に必要な水準以下に減少してしまう。

注(⁷) ASTM F 1391-93 に準拠。

6. 装置

6.1 赤外分光 分光光度計はコンピュータ化されたもの、そうでないもののいずれでもよい。分散型及 びフーリエ変換型赤外分光光度計のいずれに対しても、分光計の波数分解能は 500cm⁻¹ から 700cm⁻¹ で 2cm⁻¹以内になるように設定する必要がある。分光光度計の全走査波数域は 500cm⁻¹ から 2000cm⁻¹の領域 を含まなければならない。

6.2 厚み測定 マイクロメータキャリパ又はその他の試料の厚さを測定する装置は,試料の厚さを 0.0025mm の精度で測定できるものでなくてはならない。

6.3 加工 シリコンをスライスし研磨する装置及び材料は、仕上げ厚さの偏差を±0.025mm 又はそれ以下に、かつ全体の厚みの差を 0.01mm 又はそれ以下にすることが可能でなくてはならない。

6.4 温度 温度計又は試料室の温度を測る道具は,±2℃以内の精度で測定できるものでなければならない。

7. サンプリング

7.1 測定位置特に指定しない限り,炭素測定に使用するシリコン試料の測定は,ウェーハの中心で行う。

8. 測定及び参照試料

8.1 試料厚さ 炭素濃度の測定には,約2mm厚のシリコン単結晶の試料を使用することが望ましい。

8.2 加工 測定及び参照試料は、以下の基準を満たすよう注意して加工する必要がある。

8.2.1 厚さ均一性 測定領域の厚みの変化は±0.005mm 以下であること。

8.2.2 仕上げ 表面の仕上げ状態は測定試料と参照試料で同じであること。

8.2.3 厚さ精度—補正機能なしの場合(⁸) 複光束の単純な分散型赤外分光光度計を用いて測定する場合は、測定試料と参照試料の中心での最終厚みは 0.01mm 以内で一致すること。

注(⁸) ASTM F 1391-93 に準拠。

8.2.4 厚さ精度—補正機能付きの場合(⁹) 計算機付きの複光束分散型又は単光束 FT-IR 分光計を用いて 測定する場合には,測定試料と参照試料の中心での最終厚みは±0.01mm 以内で一致すること。

注(⁹) ASTM F 1391-93 に準拠。

8.2.5 寸法 表面領域は試料保持具に関して充分に大きく,入射光が測定及び参照試料の横に回りこまないこと。

8.3 参照試料(¹⁰) 参照試料は,置換型炭素濃度が最低で,自由キャリア濃度については 500cm⁻¹ から 2000cm⁻¹の波数領域においてキャリアによる赤外吸収の観測されないものから選択すべきものとする。

注(¹⁰) 使用に適した参照試料を選ぶ最良の方法は、多くの異なった低炭素結晶から同じ厚みの研磨 した試料を製作し、それらを赤外分析計で相互に比較することである。605cm⁻¹で最高相対透 過率を示す試料が参照試料として使用できる。

8.4 抵抗率 測定及び参照試料の抵抗率は, p型で3Ωcm以上, n型で1Ωcm以上でなくてはならない。

9. 測定手順

9.1 装置の点検

9.1.1 ベースライン "騒音"レベルを測定するための 100% ベースラインを先に確認する。

9.1.1.1 複光束型装置 複光束型装置では,測定及び参照試料用光路の両方を空にして透過スペクトルを 測定する。

9.1.1.2 単光束型装置 単光束型装置では,透過スペクトルを測定試料用光路を空にして二回測ったスペクトルの比で測定する。二つのスペクトルは,試料を装着してスペクトルを二つ連続して測るのに必要な時間以上の間隔をおいて求めなければならない。

9.1.1.3 測定及び確認 どちらの装置の場合も,透過スペクトルを波数範囲が 500cm⁻¹から 700cm⁻¹ にわたるようにプロットし, 100%ベースラインを確認する。

9.1.1.4 対策 ベースラインが 500cm⁻¹から 700cm⁻¹の全領域にわたって 100±0.5%であれば, 次のステップに進む。その基準が満たされない場合は、この基準が満足されるように装置の調整又は修理を行う必要がある。

9.1.2 0%透過率(T)線 0%透過率線を確認する。複光束,単光束どちらの場合も0%を下回る量は±0.5% を越えてはならない。

9.1.2.1 複光束分散型装置 複光束分散型装置(DIR)では、測定試料側の光束を遮って、透過スペクト ルを 500cm⁻¹から 700cm⁻¹にわたって測定する。

9.1.2.2 FT-IR装置 FT-IR装置では,単光束バックグラウンドスペクトル(光束が空の場合のみ)を200cm ⁻¹から 1000cm⁻¹にわたって測定する。検出器が応答しない波数領域(大抵の検出器では 300cm⁻¹以下) で記録されたエネルギが,上記の利用域の最大信号の1%を越えてはならない。

9.1.3 直線性 シリコンの参照試料の大気を基準としたスペクトルを,波数 1600cm⁻¹ から 2000cm⁻¹ に わたって測定し装置の"中間領域直線性"を測定する。透過率の値がこの波数領域にわたって 53.8±2%で ない場合は,装置の非直線応答を調整する。

9.2 厚さ 測定及び参照試料の厚みを測定し、その中心で 2±0.01mm であることを確認する。

9.3 表面処理 測定機関では,最初の測定の直前に,参照試料を含めて全ての試料について表面酸化膜 を除去するために10%フッ酸を用いてエッチングを行う。ただし,この処置は,表面酸化膜が10nm以下 の場合には省いてもよい。試料室の温度を±2℃の精度で測定し記録する。

9.4 測定条件 複光束装置では、測定試料を試料光束中に置き、参照試料を参照光束中に置き、吸収スペクトルを少なくとも 500cm⁻¹から 700cm⁻¹を含む範囲で測定し記録する。波数分解能は 605cm⁻¹において 2cm⁻¹以内とする。スペクトルの測定は、試料室を真空、乾燥窒素又は乾燥酸素雰囲気とする。試料は、赤外光束が試料の中心を通るように、また試料表面に垂直に入射するように置く。

9.5 赤外透過スペクトル コンピュータの付いていない複光束分散型装置では、参照光束で炭素の含まれていない参照試料の、そして試料光束で測定試料の透過スペクトルをそれぞれ測定する。

コンピュータ付きの分散型装置(CA-DIR)及び単光束測定装置では、測定試料のスペクトルと参照試料 のスペクトルを 9.4 測定条件と同一の条件で続けて測定する。まず光路を空にしてバックグラウンドスペ クトルを測定する。次に測定試料の透過スペクトルと参照試料の透過スペクトルを測定する。そして、こ れらをバックグラウンドスペクトルで割って透過率スペクトルを得る。さらにこれを吸光度スペクトルに 変換する。次に参照試料吸光度スペクトルを「測定試料厚さ/参照試料厚さ」(差係数)倍し、この規格化 した炭素を含まない試料の吸光度スペクトルを測定試料の吸光度スペクトルから引いて、炭素だけの吸光 度スペクトルを得る。

9.6 吸光度ベースライン 炭素だけの吸光度スペクトルを 500cm⁻¹から 700cm⁻¹の範囲にわたってプロ ットするためには、580cm⁻¹から 615cm⁻¹にわたって直線を引くことでベースラインを決定する(¹¹)。

注(¹¹) もし、測定装置が数学的処理能力を有していれば、測定試料吸光度スペクトルから参照試料 吸光度スペクトルを引くのを、ピーク外領域の 580cm⁻¹から 615cm⁻¹の範囲のベースライン が最も平らになるように差係数を調整して行う。この方法により、シリコンによる 2 フォノ ン吸収帯が除かれ炭素のみのスペクトルが得られる。吸光度ベースラインの両端の波数は、 1996 年に委員会で決定した(解説参照)。

9.7 ピーク波数及び吸光度の決定 波数 603 cm⁻¹から 607 cm⁻¹の領域での最大吸光度に対応する波数の 位置を決定する。その波数を5桁までWpとして記録する。吸収ピークでの吸光度を最大吸光度 Apとして 記録する。さらにWpにおける 9.6 吸光度ベースラインで定義したベースラインの値としてのベースライ ン吸光度 Abを記録する。Ap及び Abの両者とも3桁の有効数字で記録すること。

9.8 全半値幅 ピークの全半値幅(FWHM)を測定し記録する。ピークの全半値幅が 6cm⁻¹よりも大き い場合は,適切なスペクトルが得られていないことになる。そのときは,装置をさらに調整しなければな らない。試料に応力が加わっているためと考えられる。全半値幅に影響する要因のリストについては, **5.4** 装置調査を参照すること。適切な全半値幅を得るためには,装置を調整する。

9.9 アポダイゼイション関数 FT-IR 装置については,使用したアポダイゼイション関数(¹²)を記録する。 また,分散型赤外装置(DIR)については,スリット幅を記録する。

注(¹²) 干渉計光路差を変数とする透過光強度を,光波数を変数とする透過光スペクトルにフーリエ 変換する際の包絡関数。

10. 計算

- **10.1 吸収係数** 吸光度と吸収関数に関する次式を使用して,吸収係数 a を計算する(¹³)。
 - **注(¹³)** この式には多重反射の補正は含まれていない。この補正は 610cm⁻¹ の格子振動吸収が非常に 強いため不要である(厚さ 2mm の場合の透過率は約 5%である)。入射光強度 I₀, 透過光強度 I, 吸光度 A, 吸光係数 α, 厚み d, X は次の関係がある。

 $I/I_0 = e^{-\alpha d} = e^{-\alpha X/10} = 10^{-A}$

上記のように吸光度 A は対数の底が 10,吸収係数 α は自然対数,厚み d は cm 単位,X は mm 単位としているため,ここでは α =10 (ln10) A/X の関係がある。

 $\alpha = \frac{23.03}{X} \left(\mathbf{A}_{\mathbf{P}} - \mathbf{A}_{\mathbf{b}} \right) \qquad (1)$

ここに、X は試料の厚み、単位 mm。

Ap=炭素のみの吸光度スペクトルのピーク値

A_b=炭素のみの吸光度スペクトルのベースライン値

10.2 濃度 次の式を使用して,置換型炭素濃度を ppma 又は atoms/cm³の単位で計算する。この換算係数 は **12.2 放射化分析及び SIMS 分析**に述べる放射化分析の結果得られたものである (¹⁴)。

atoms/cm³ = $8.2 \times 10^{16} \alpha$

ppma=1.64 α

- 注(¹⁴) N. Inoue, T. Arai, T. Nozaki, K. Endo, and K. Mizuma, Emerging Semiconductor Technology, ASTMSTP960, D. C. Gupta and P. H. Langer, eds., ASTM, 1987, pp. 365-377. 巡回測定を委員会で解析した結果の換算係数は, (2)式に示すように 8.07 であった。その後, ASTM で統計処理をやり直した結果上記の 8.2 となり, これが ASTM 規格として採用された。
- 11. 報告データ 次の情報を報告する。
 - (1) 使用した装置,測定者,測定日付
 - (2) 測定及び参照試料の番号
 - (3) 試料室の温度
 - (4) 測定及び参照試料の厚み
 - (5) 試料の照射された領域の位置及び寸法
 - (6) FT-IR 装置については、(a)使用したアポダイゼイション関数、(b)ゼロフィリング量、(c)1cm⁻¹
 当たりのデータ数。分散型装置については、(a)走査時間/cm⁻¹、(b)分光器スリット幅、
 (c)600cm⁻¹における分解能。
 - (7) 吸収ピークの全半値幅
 - (8) 吸収ピークの波数, W_P, 単位 cm⁻¹
 - (9) 置換型炭素による吸収係数, α, 単位 cm⁻¹
 - (10) 炭素濃度, 単位 ppma 又は atoms/cm³
 - (11) 使用した変換係数

12. 精度と信頼性⁽¹⁵⁾

注(¹⁵) 新井敏弘 遠藤一佳 井上直久 野崎正,電子工業月報,第29巻第4号,(1987) p.37., 新井敏弘 遠藤一佳 井上直久 野崎正,シリコン結晶の炭素濃度測定の標準化「シリコン 標準化に関する調査研究報告書」,JEIDA (1989) p.35.

12.1 赤外吸収測定 赤外吸収のラウンドロビン測定は JEIDA によって行われた。21 機関の測定結果を 表1に示す。図2には,測定試料の標準偏差が濃度値と共に増えることを示してある。

濃度と赤外吸収係数の関係の直線が原点を通らなかったのは、参照試料に炭素がわずかに含まれていたためと考えられる。放射化分析による濃度値が 4.3×10¹⁵atoms/cm³であるのに対し、図3から得られる較正直線は、

[C] =0.807× α (cm⁻¹) +0.044 (×10¹⁷ atoms/cm³) ······ (2) であり、切片は参照試料の濃度と一致している。

Sample Number	Number of Measurements	Mean Value of Concentration of Substitutional Carbon	Sample Standard Deviation
1	21	2.79	0.204
2	21	3.89	0.342
3	21	0.23	0.059
4	21	0.35	0.050
5	21	0.74	0.100
6	21	0.93	0.081
7	21	1.03	0.079
8	21	1.25	0.168
9	21	0.41	0.083
10	21	0.84	0.123
11	20	0.80	0.081
12	20	0.94	0.135
13	20	0.99	0.095
14	20	0.30	0.097
15	20	0.46	0.084
16	20	0.71	0.070
17	20	1.07	0.108
18	20	1.46	0.145
19	20	3.41	0.276
20	20	0.31	0.051
21	20	0.45	0.073
22	20	0.51	0.099
23	20	0.74	0.116
24	20	0.16	0.055
25	20	0.62	0.100
26	20	0.87	0.131

表 1 ラウンドロビン測定結果



図2 赤外測定標準偏差の濃度依存性(ASTM F 1391-93)

12.2 放射化分析及び SIMS 分析 赤外測定した試料中の炭素濃度を,放射化分析によって測定した。試料に³He を照射し,炭素を下記の反応によって放射化した。

¹²C (³He, α) ¹¹C (β^+ , 半減期 20 分)

次に表面の汚れをエッチングによって除いてから、化学的に炭酸リチウムとして分離し¹¹Cの崩壊に伴い発生する陽電子の消滅によるガンマ線を測定した。放射化の標準試料としてグラファイトを用いた(¹⁶)。 結果の標準偏差は、炭素濃度レベル1×10¹⁷、1×10¹⁶、1×10¹⁵、2×10¹⁴atoms/cm³に対して、それぞれ4、8、 20、50%であった。

SIMS 分析も行ったが、両者の値は SIMS の誤差(約15%)の範囲で一致した。

注(16) 結果を表1に示す。

12.3 炭素の存在状態 シリコン結晶中の炭素は置換型に入り,格子間位置に入ることは考えにくい。濃度の非常に高い試料を熱処理したり中性子照射したりするとシリコンカーバイドとして析出する可能性がある。この場合赤外吸収は置換型炭素とは異なる波長にピークをもつ。図3に示すように,置換型炭素による赤外吸収係数と放射化分析による全炭素濃度に直線関係が成り立っていることから,今回用いた試料が置換型以外の炭素を含んでいる可能性は小さいと考えられる。



図3 赤外吸収係数と放射化分析濃度値との関係(17)

注(¹⁷) 注(¹⁵)参照

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 標準測定法の解説

この解説は、本体及び付属書に規定・記載した事柄、並びに関連した事柄を説明するもので、規格の一 部ではない。

1. 制定の背景及び経緯

1.1 制定の背景 従来,炭素濃度の赤外吸収測定にはASTM F 123 規格で定められた方法が一般に用いられてきたが,1981年に改定された方法にはベースラインの引き方が定められていないなど不備があった。 また,炭素の吸収は非常に大きな格子振動吸収の肩にあるため標準測定法を用いてもうまく測れないという問題があった。そこで JEIDA のシリコン技術委員会において,酸素濃度測定の標準化が一段落したあと を受けて,炭素濃度測定標準化を推進するために第10専門委員会が設置されることが決定された。

1.2 標準測定法の検討及び ASTM 規格の改正 1983 年 4 月に第 1 回の会合をもち活動を開始し,測定試料を作製し,米国 ASTM の F123-81 規格をもとに巡回測定に用いる標準測定法を検討した。次に 1984 年 1 月から 1985 年 2 月にかけて 18 機関による赤外巡回測定を行い,さらに一部の試料について放射化分析を行った。得られたデータについて統計処理を行い,換算係数を決定した。この結果をもとに 1986 年 1 月の ASTM 委員会に標準測定法並びに換算係数の改訂を提案し,協議の後,改正の運びとなった。この過程でNBS によりデータの統計処理の見直しが行われ,換算係数がわずかに変化した。これは 1989 年に ASTM F 1391 として規格化された。

1.3 標準試料作製に伴う見直し 当時の装置の精度(分散型複光束装置も広く使われていた)と測定技術では、標準測定法を定めそれに従って測っても、機関によっては誤差が大きく、しかも低濃度試料はうまく測れなかった。このため、酸素濃度標準試料にならって炭素も標準試料を作ってほしいという要望が多く、作製に着手した。1986年秋から炭素濃度標準試料作製・頒布のための作業を行って、1991年11月に頒布した。なお、1988年10月からは第10専門委員会を炭素濃度測定法専門委員会と名称変更した。この測定は測定機メーカが行った。

1.4 規格の作成 1993 年から酸素濃度及び炭素濃度測定法の規格を作成するため、酸素・炭素濃度測定 法専門委員会として改組した。この規格は、1990 年頃の ASTM F 1391 のドラフトを翻訳したものがベー スになっている。ASTM 規格そのものとは構成の異なる部分があるが、それより詳しいため使用に便利と 考えられるのでそのままにしている。着手より 10 年経過する間に測定技術と要求が高度化したため、主と して低炭素濃度試料の測定に対応できるよう見直しを行い、ベースラインが修正された。また、それに関 連して標準試料の参照試料の再検討が行われた。

備考 社団法人日本電子工業振興協会(JEIDA)と社団法人日本電子機械工業会(EIAJ)は 2000 年 11 月に統合され、社団法人電子情報技術産業協会(JEITA)となった。この規格は、旧 JEIDA-56-1998 を JEITA 規格の様式に変更して英語版を追加したもので、規格内容は旧 JEIDA-56-1998と同様 である。 2. ベースラインの根拠 標準測定法を決定した時点では、測定装置の精度が十分でないため、高炭素濃度・高酸素濃度の試料が用いられた。この結果、C-0ペアの吸収が炭素吸収ピークの近傍に現われるため、 ベースラインは、それらの吸収の外である 640cm⁻¹ と 560cm⁻¹ が両端となるよう選ばれた(¹⁸)。

一方,現実に用いられている低炭素濃度試料の測定においては、ベースラインの位置によって濃度値が 変動することが分かり、差係数(試料吸収と参照試料吸収の差をとるときの掛率)依存性も最も小さい615 -580cm⁻¹をベースラインの両端とすることに決定した。これによって、換算係数は変化しないことが確 かめられた(¹⁹)。

注(18) 注(14)参照

(19) 注(10)参照

3. JEITA EM-3503 審議委員会の構成表

情報処理標準化運営委員会

委員長 柴田 彰 ㈱デンソーウェーブ

シリコン技術委員会

委	員	長	垂	井	康	夫	東京農工大学
幹		事	畄	山	重	夫	産業技術総合研究所
	同		金	山	敏	彦	産業技術総合研究所
	同		小	Ш		浩	日本電子㈱
委		員	井	上	直	久	大阪府立大学
	同		大	橋	弘	通	㈱東芝
	同		福	田	哲	生	富士通㈱
	同		宮	崎	守	正	三菱住友シリコン㈱
	同		松	本	行	雄	アクセント オプティカル テクノロジーズ(株)
	同		今	井	久	也	旭化成マイクロシステム(株)
	同		辻	村		学	㈱荏原製作所
	同		青	島	孝	明	エム・イー・エム・シー㈱
	同		諸	星		洋	キヤノン(株)
	同		伊佐	言治		弘	キヤノン(株)
	同		進	藤	健	<u> </u>	黒田精工㈱
	同		中	井	康	秀	㈱コベルコ科研
	同		河	野	光	雄	コマツ電子金属㈱
	同		竹	中	卓	夫	信越半導体㈱
	同		島	田		孝	ソニー(株)
	同		藤	野	誠	<u> </u>	㈱デンソー
	同		宮	下	守	也	㈱東芝

	同		松	下	嘉	明	東芝セラミックス㈱
	同		吉	瀬	Æ	典	日本エーディーイー(株)
	同		北	野	友	久	日本電気㈱
	同		小	林	誠一	一郎	㈱東日本セミコンダクタテクノロジーズ
	同		中	嶋	定	夫	㈱日本国際電気
	同		河	合	直	行	㈱日立製作所
	同		高	崎	金	岡山	㈱富士通研究所
	同		吉	住	恵	_	松下電器産業㈱
	同		大	石	博	司	松下電器産業㈱
	同		清	水	保	弘	三菱住友シリコン㈱
	同		益	子	洋	治	三菱電機㈱
	同		秋	山		哲	(株)レイテックス
	同		神	保		丞	ワッカー・エヌエスシーイー㈱
事	務	局	中	瀬		真	创電子情報技術産業協会
	同		高	梨	健	<u> </u>	创電子情報技術産業協会

ウェーハ測定標準専門委員会

委	員	長	宮	崎	守	正	三菱住友シリコン㈱(平成 14 年 4 月~)
	同		桝	井		積	信越半導体㈱(~平成14年3月)
委		員	井	上	直	久	大阪府立大学
	同		武	縄	智	章	アクセント オプティカル テクノロジーズ㈱
	同		青	島	孝	明	エム・イー・エム・シー(株)
	同		本	間	則	秋	キヤノン(株)
	同		住	江	伸	吾	(株)コベルコ科研
	同		松	本		圭	コマツ電子金属㈱
	同		篠	宮		勝	信越半導体㈱
	同		滝	澤	律	夫	ソニー(株)
	同		竹	田	隆	<u> </u>	東芝セラミックス(株)
	同		菊	池	浩		日本電気㈱
	同		斎	藤	滋	晃	㈱日立製作所
	同		金	田		寛	(㈱富士通研究所
	同		米	田	健	司	松下電器産業㈱
	同		木	村	泰	広	三菱電機㈱
	同		碇			敦	ワッカー・エヌエスシーイー㈱
客		員	小	Щ		浩	日本電気㈱
	同		河	合	健	<u> </u>	河合企画
事	務	局	高	梨	健	<u> </u>	钳電子情報技術産業協会



Standard of Japan Electronics and Information Technology Industries Association



(JEIDA-56-1998)

Standard test method for substitutional atomic carbon

content of silicon by infrared absorption

Established in March, 1998 Revised in November, 2002

Prepared by

Silicon Technologies Committee

Managing Committee on Information Technology Standardization

Published by

Japan Electronics and Information Technology Industries Association

11, Kanda-Surugadai 3-shome, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0062, Japan

Printed in Japan

Translation without guarantee in the event of any doubt arising, the original standard in Japanese is to be evidence.

JEITA standards are established independently to any existing patents on the products, materials or processes they cover. JEITA assumes absolutely no responsibility toward parties applying these standards or toward patent owners.

 \bigodot 2002 by the Japan Electronics and Information Technology Industries Association

All rights reserved. No part of this standard may be reproduced in any form or by any means without prior permission in writing from the publisher.

Contents

Intro	oduction	1
1.	Scope ·····	1
2.	Normative references	1
3.	Outline ·····	2
3.1	Existing status	2
3.2	Range of content	2
3.3	Method ·····	2
3.4	Restriction on sample	2
3.5	Equipment	2
3.6	Safety · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2
3.7	Test method	2
3.7.1	Shape of sample	2
3.7.2	2 Reference sample	2
3.7.3	3 Infrared test	2
3.7.4	4 Calculation of content	2
4.	Definition of terms	2
4.1	Baseline	2
4.2	Baseline absorbance	3
4.3	Full width at half maximum (FWHM)	3
5.	Disturbance interference	3
5.1	Test condition	3
5.2	Reference sample	3
5.3	Accuracy of equipment	3
5.4	Adjustment of equipment	3
5.5	Shape of sample	4
5.6	Background absorption	4
5.7	Temperature	4
5.8	Detection limit	4
5.9	Registivity	4
6.	Equipment	4
6.1	Infrared spectrum	4
6.2	Thickness measurement	4
6.3	Manufacturing	4
6.4	Temperature	4
7.	Sampling	4
7.1	Measuring position	4
8.	Test and reference samples	4
8.1	Thickness of sample	4

JEITA EM-3503

8.2 Manufacturing	• 4
8.2.1 Uniformity of thickness	• 5
8.2.2 Finish	• 5
8.2.3 Accuracy of thickness (in case of having no correction function)	• 5
8.2.4 Accuracy of thickness (in case of having a correction function)	• 5
8.2.5 Size	• 5
8.3 Reference sample · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	• 5
8.4 Resistivity	• 5
9. Test procedure	• 5
9.1 Inspection of equipment	• 5
9.1.1 Baseline	• 5
9.1.1.1 Equipment of double beam type	• 5
9.1.1.2 Equipment of single beam type	• 5
9.1.1.3 Test and confirmation	• 5
9.1.1.4 Measures	• 5
9.1.2 0% Transmittance (T) line ·····	• 5
9.1.2.1 Equipment of double beam dispersion type	• 5
9.1.2.2 FT-IR equipment	• 6
9.1.3 Linearity	• 6
9.2 Thickness	• 6
9.3 Surface treatment	• 6
9.4 Test condition	• 6
9.5 Infrared transmission spectrum	• 6
9.6 Absorbance baseline	• 6
9.7 Peak wave number and absorbance determination	• 7
9.8 Full width at half maximum (FWHM)	• 7
9.9 Apodization function ·····	• 7
10. Calculation	• 7
10.1 Absorption coefficient	• 7
10.2 Content	• 7
11. Report data	• 8
12. Accuracy and reliability	• 8
12.1 Infrared absorption test	• 8
12.2 Activation analysis and SIMS analysis	• 10
12.3 Carbon existence status	• 10

Explanation for Standard test method	
for substitutional atomic carbon content of silicon by infrared absorption	• 11

Standard of Japan Electronics and Information Technology Industries Association

Standard test method for substitutional atomic carbon content of silicon by infrared absorption

Introduction

This standard is based upon the results of the activities by Technical Committee, Test Method for Oxygen and Carbon Content, of Silicon Technical Committee of Japan Electronic Industry Development Association between 1983 and 1992, which reviewed the conventional **ASTM F 123**. During this period they performed more than two times of a domestic round-robin measurement and an activation analysis by infrared absorption, and analyzed the results thereof. These results were presented in the ASTM meeting of 1987 and became **ASTM F 1391** (²) (and standardized as **DIN50438/2** in German as well (¹)).

This standard utilizes the following formula (³) where in principle light absorbance is proportional to the product of a thickness and content. The terms of a spectroscopy and a semiconductor technology in this document will not be specifically defined except the special terms and shall be in accordance with the Technical Terms Dictionary issued by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology.

- **Note** (¹) There are some differences between **DIN50438/2** and ASTM Standard.
 - (²) Furthermore, this Standard has been completed with modifications made by study of the accuracy of the tests in between 1993 and 1997.
 - (³) Where a carbon content is c, absorptivity by atomic carbon of a unit content is ε , a thickness of the sample is d, strength of an incident light is I_o and strength of a transmission light is I, the formula is In(I_o/I)= ε dc, or, being an absorption coefficient as α , $\alpha = \varepsilon$ c.

1. Scope This standard specifies a conversion coefficient between an absorption coefficient and a substitutional atomic carbon content as well as a standard test method to determine a substitutional atomic carbon content in silicon monocrystal by infrared absorption.

2. Normative references The following standards containprovisions which, through reference in this Standard, contituteprovisions of this Standard. If the indication of the year of issue [the year coming into effect, in case of the Japanese Industrial Standard (hereinafter referred to as JIS)] is given to these referred standards, only the edition of indicated year constitutes the provision of this Standard but the revision, amendment or supplement made thereafter in not applied. The normative references without the indication of the year of issue (or the year of coming into effect) apply limiting only to the most recent edition (including the amendment and supplement).

ASTM F 1391-93 Standard Test Method for Subustitutional Atomic Carbon Content of Silicon by Infrared Absorption

3. Outline

3.1 Existing status This test method is to determine the content of substitutional atomic carbon isolated in monocrystalline silicon by its peculiar infrared absorption peak. All of carbon normally enters into the substitutional lattice position and only in special case carbon will be separated as silicon carbide. Therefore the substitutional carbon content is normally determined by this method.

3.2 Range of content The effective scope of the carbon content test by this test method is between a maximum volume of fusible substitutional carbon in silicon at the point of fusion (about 7ppma, $3x10^{17}$ atoms/cm³) and a minimum limit of the detectable volume, or about 0.04ppma, $2x10^{15}$ atoms/cm³.

3.3 Method This test method utilizes a correlation between the carbon content and the absorption coefficient in the infrared absorption band for substitutional carbon in silicon. The peak of the absorption band is in 605cm⁻¹, or 16.53 μ m.

3.4 Restriction on sample (⁴) This test method can be applied to a silicon sample of 3Ω cm or more, type p, or 1Ω cm or more, type n. Silicon wafer of any crystal orientation can be acceptable and both sides of the sample shall be polished.

Note (⁴) Accordance with ASTM F 1391-93.

3.5 Equipment This test method is assumed to use an infrared spectrometer operating over the range of a wave number, 500 to 2000cm⁻¹ (wavelength of 20 to 5 μ m).

3.6 Safety (5) In this test method safety issues in its use are not considered. It is a user's responsibility to take appropriate measures for safety and health prior to its use and to establish a scope of the limited application.

Note $(^5)$ Accordance with ASTM F 1391-93.

3.7 Test method

3.7.1 Shape of sample Wafers of about 2.0mm thickness polished on the both sides shall be prepared.

3.7.2 Reference sample Reference samples with low carbon content shall be prepared in the same manner of test sample.

3.7.3 Infrared test After confirmation of an appropriate function of the equipment, the transmission spectrum of the test sample and the reference sample shall be tested over the range of a wave number, 500cm^{-1} to 700cm^{-1} , (the wavelength of 20.0 to 14.3 μ m) in accordance with the manufacturers' instruction depending upon an infrared spectrometer of a double beam dispersion type or a single beam Fourier transform type (FT-1R).

The absorbance spectrums can be obtained from these transmission spectrums and as a result of the spectrum for carbon only can be gotten as a difference of these two absorbance spectrums.

3.7.4 Calculation of content The baseline shall be drawn bridging the both sides of the carbon peak in this absorbance spectrum, and absorbance at both of the peak and the baseline shall be recorded. The absorption coefficient can be calculated from these two values and the thickness of the sample, and the substitutional carbon content can be calculated by correcting the height of peak with the thickness of the sample and multiplying by a constant.

4. Definition of terms The definitions of main terms used in this standard are as follows.

4.1 Baseline This is a straight line showing a spectrum obtained from a case of no impurities, by linking both sides of the carbon peak in an absorbance spectrum (See Fig. 1).



Fig. 1 Example of Absorbance Spectrum showing Baseline

4.2 Baseline absorbance This is a value of the baseline in the wave number corresponding to the carbon peak. This shows absorbance in the case containing no carbon and is used for determining a height of the absorbance peak.
4.3 Full width at half maximum (FWHM) This is a width of the absorption band where absorbance of the baseline is a half of its maximum value.

5. Disturbance interference

5.1 Test condition When a stray light enters into the detector, the absorption coefficient is calculated to be smaller and therefore carbon content tends to be lower.

5.2 Reference sample The carbon content of the reference sample shall be $2x10^{15}$ atoms/cm³ or less in order to make a margin of an error the minimum in comparison of both samples. It is difficult to obtain the reference sample with the carbon content of far less than 0.04ppma. Therefore, the test of silicon with low content of carbon, about 0.04ppma, which is a limit of detection, is inevitably made by only testing the difference, and it is difficult to measure an absolute temperature of the reference sample.

5.3 Accuracy of equipment The test of the carbon content depends upon the use technology of a spectrophotometer. As transmittance at the carbon peak is very low while that at the baseline is about 40%, linearity of the spectrophotometer must be very good. Also, the accuracy of a wave number is very important, because the carbon peak is on the shoulder of the very strong lattice absorption band.

5.4 Adjustment of equipment The allowable FWHM of the carbon absorption band shall be 6cm⁻¹ or less. If it is wider than that, it is because the combination of the thickness of the test sample and the thickness of the reference sample is not appropriate, or the resolving power of the equipment is not well adjusted. The excessive absorption width in the dispersive type of equipment can be caused by wrong balance adjustment of the equipment or too fast scanning speed. In the Fourier transform type of equipment, the excessive width at half maximum can be caused by use of a diaphragm of a too wide light source.

5.5 Shape of sample When the size of the sample is less than the size of the light beam of the equipment, a margin of an error will be caused. In order to solve this problem, an appropriate diaphragm for the sample shall be used or a diaphragm for reducing the diameter of the light beam on the sample shall be used.

5.6 Background absorption The basic 2 phonon lattice vibration band of silicon at about 610cm^{-1} ($16 \mu \text{ m}$) is very strong and the width at half maximum of the absorption peak is $9 \text{cm}^{-1}(^6)$. As this wide peak is near the wavelength of the carbon absorption band in silicon, it will cause problem for measurement of the strength of the carbon absorption band.

Note (⁶) F. A. Johnson, Proc. Phys. Soc., 73, pp. 265-272 (1959).

5.7 Temperature The temperatures of the reference sample and the test sample shall be same in order to eliminate the influence of a temperature on the strength of the lattice vibration band.

5.8 Detection limit Since the value of the minimum detection limit of this test method is determined by the ratio of a spectrum signal versus a noise, it is necessary for obtaining a high sensitivity by this method to have a long period of testing and to keep a spectrophotometer stable.

5.9 Registivity $(^7)$ For the silicon sample with resistivity of 3 Ω cm or less in type p, or 1 Ω cm or less in type n, the transmission energy will reduce to the level under necessary standard for the operation of most spectrometers, due to free carrier absorption.

Note $(^7)$ Accordance with ASTM F 1391-93.

6. Equipment

6.1 Infrared spectrum Any spectrophotometer can be used whether it is computerized or not. Whether the infrared spectrophotometer is a dispersive type or a Fourier Transform type, it is necessary to set the wave number resolution of the spectrometer within 2cm^{-1} over 500cm^{-1} to 700cm^{-1} . All scanning wave number range of the spectrophotometer shall cover from 500cm^{-1} to 2000cm^{-1} .

6.2 Thickness measurement The equipment for measuring the thickness of the sample including the micrometer calipers shall have a capability of measurement with an accuracy of 0.0025mm.

6.3 **Manufacturing** The equipment or material for slicing or polishing silicon shall have a capability of making a finished thickness with a tolerance of ± 0.025 mm or less, and a difference of a entire thickness 0.01mm or less.

6.4 **Temperature** The thermometer or other tool for measuring the temperature of a sample room shall have a capability of measurement with an accuracy of $\pm 2^{\circ}$ C.

7. Sampling

7.1 Measuring position Unless otherwise specified, the test of the silicon sample to be used for the carbon test shall be made at the center of wafer.

8. Test and reference samples

8.1 Thickness of sample Monocrystal silicon of about 2mm thickness should be used for the test of carbon content.

8.2 Manufacturing Test and reference samples need to be carefully manufactured in order to comply with the following standards.

8.2.1 Uniformity of thickness The variation of the thickness of the test area shall be ± 0.005 mm or less.

8.2.2 Finish The surface finish of the test sample and the reference sample shall be same.

8.2.3 Accuracy of thickness (in case of having no correction function) (⁸) In case of the test by the simple infrared spectrophotometer of the double beam dispersion type, the final thickness at the center of the test sample and the reference sample shall be same within 0.01mm accuracy.

Note $\binom{8}{}$ Accordance with ASTM F 1391-93.

8.2.4 Accuracy of thickness (in case of having a correction function) (⁹) In case of the test by the spectrophotometer of the double beam dispersion type with a computer or a single beam FT-1R type, the final thickness at the center of the test sample and the reference sample shall be same within ± 0.01 mm accuracy.

Note (⁹) Accordance with ASTM F 1391-93.

8.2.5 Size The surface area shall be sufficiently wide considering a sample-supporting device in order to prevent an incident light from going around into the side of test and reference samples.

8.3 Reference sample $(^{10})$ The reference sample shall be selected from silicon with the lowest content of substitutional carbon and without observation of infrared absorption by the carrier over the wave number range of 500^{-1} cm to 2000^{-1} cm as to a free carrier concentration.

Note (¹⁰) The best method for selection of the reference sample suitable for the use is to manufacture polished samples of the same thickness from many crystals of different low carbon content and to compare them each other by the infrared spectrometer. The sample showing the maximum relative transmittance at 605cm⁻¹ can be used as the reference sample.

8.4 **Resistivity** Resistivity of the test sample and the reference sample shall be 3Ω cm or more in the type p, or 1Ω cm or more in the type n.

9. Test procedure

9.1 Inspection of equipment

9.1.1 Baseline 100% baseline shall be confirmed in advance for a measurement of "noise" level.

9.1.1.1 Equipment of double beam type In the equipment of the double beam type, the transmission spectrum shall be tested with keeping both of the light paths for the test sample and reference sample empty.

9.1.1.2 Equipment of single beam type In the equipment of the single beam type, the transmission spectrum shall be determined by the ratio of the spectrums of two tests with keeping the light path for the test sample empty.

9.1.1.3 Test and confirmation In either equipment, the transmission spectrum shall be plotted over the wave number range of 500^{-1} cm to 700^{-1} cm and 100% baseline shall be confirmed.

9.1.1.4 Measures If the baseline is $100\pm0.5\%$ all over the range of 500^{-1} cm to 700^{-1} cm, the subsequent step may be taken. Unless the above standard is complied with, the equipment shall be adjusted or modified so that this standard may be satisfied.

9.1.2 0% Transmittance (T) line The 0% transmittance line shall be confirmed. In either case of the double beam or the single beam, the value under 0% shall not be over $\pm 0.5\%$.

9.1.2.1 Equipment of double beam dispersion type In the equipment of the double beam dipersion type (DIR), the transmission spectrum shall be tested over the range of 500⁻¹cm to 700⁻¹cm with blocking the light beam on the test sample.

9.1.2.2 FT-IR equipment In the FT-IR equipment, the single beam background spectrum (only in case that

the beam is empty) shall be tested over the range of 200^{-1} cm to 1000^{-1} cm. The energy recorded in the area of wave number where the detector does not respond (300^{-1} cm or less in most of the detector) shall not exceed 1% of the maximum signal of the above available range.

9.1.3 Linearity By the test of the spectrum based on the atmosphere of the silicon reference sample over the wave number range of 1600^{-1} cm to 2000^{-1} cm, "Intermediate Area Linearity" of the equipment shall be tested. Unless the value of transmittance is $53.8 \pm 2\%$ all over this wave number range, the non-liner response of the equipment shall be adjusted.

9.2 Thickness The thickness of the test sample and the reference sample shall be measured and shall be confirmed to be 2 ± 0.01 mm at its center.

9.3 Surface treatment In testing organizations, all samples including the reference sample shall be etched with 10% hydrofluoric acid in order to remove the surface oxide film right before the first test, provided that this treatment can be eliminated in case that the thickness of the surface oxide film is 10nm or less. The temperature of the sample room shall be measured with an accuracy of $\pm 2^{\circ}$ C and recorded.

9.4 Test condition In the equipment of the double beam type, the absorption spectrum shall be tested and recorded over at least 500⁻¹cm to 700⁻¹cm (inclusive) with leaving the test sample in the sample beam and the reference sample in the reference beam. The wave number resolving power shall be 2cm⁻¹ or less at 605cm⁻¹. The spectrum test shall be done in the sample room that is of a vacuum, or of a dry nitrogen or dry oxygen atmosphere. The sample shall be placed so that the infrared beam may go through the center of the sample and it may perpendicularly enter into the surface of the sample.

9.5 Infrared transmission spectrum In the equipment of the double beam dispersion type without a computer, the transmission spectrum of the reference sample containing no carbon and test sample shall be tested by reference beam and sample beam respectively.

In the equipment of the dispersion type with a computer (CA-DIR) and the equipment of the single beam type, the spectrum of the test sample and the reference sample shall be continuously tested under the same conditions as described in item **9.4**.

First of all the background spectrum shall be tested with keeping the light path empty. Then the transmission spectrum of the test sample and the reference sample shall be tested. The transmittance spectrums can be obtained by dividing these transmission spectrums by the background spectrum. Furthermore these shall be converted to the absorbance spectrums. The reference sample absorbance spectrum shall be multiplied by [thickness of test sample/thickness of reference sample] (difference coefficient), which will be an absorbance spectrum of the sample without standardized carbon. Finally the absorbance spectrum of carbon only can be obtained by subtracting this absorbance spectrum of the sample without standardized carbon from the absorbance spectrum of the test sample.

9.6 Absorbance baseline The baseline shall be determined by drawing the straight line from 580 cm^{-1} to 615 cm^{-1} so that the absorbance spectrum of carbon only can be plotted over the range of 500 cm^{-1} to 700 cm^{-1} (¹¹).

Note (¹¹) If the test equipment has a capability of a mathematical processing, the difference coefficient shall be adjusted so that the baseline at the off-the-peak range of 580cm⁻¹ to 615cm⁻¹ will be the most gentle slope, for subtraction of the absorbance spectrum of the reference sample from the absorbance spectrum of the test sample. By this method 2 phonon absorption band due to silicon will be removed and the spectrum of carbon only can be obtained. The wave numbers at both ends of the absorbance baseline were determined in the Committee of 1996. (Refer to the

Explanation. Messrs. Toshihiro Arai, Masaharu Watanabe, etc will publish the details in the Japan Electronic Industry Monthly Report.)

9.7 Peak wave number and absorbance determination The position of the wave number corresponding to the maximum absorbance in the range of the wave number of 603 cm⁻¹ to 607 cm⁻¹ shall be determined. The wave number in five figures shall be recorded as W_p. The absorbance at the absorption peak shall be recorded as the maximum absorbance A_p. The baseline absorbance A_b as a value of the baseline defined in the item **9.6** at W_p shall be recorded. Both of A_p and A_b shall be recorded in three significant figures.

9.8 Full width at half maximum (FWHM) FWHM of the peak shall be tested and recorded. If FWHM of the peak is more than 6cm⁻¹, it is assumed that the appropriate spectrum is not obtained. In such a case, the equipment shall be further adjusted or it is considered that the sample is under the stress. The item **5.4** shall be referred to regarding the list of causes affecting FWHM. The equipment shall be adjusted in order to obtain an appropriate FWHM.

9.9 Apodization function For the FT-IR equipment the used apodization function (¹²) shall be recorded and for the infrared spectrometer of the dispersion type (DIR) the slit width shall be recorded.

Note (¹²) The envelope function for Fourier transformation from the strength of the transmission light with interferometer light path difference as a variable to the transmission light spectrum with the light wave number as a variable.

10. Calculation

10.1 Absorption coefficient The absorption coefficient, α shall be calculated by use of the following formula regarding the absorbance and the absorption coefficient (¹³).

Note $(^{13})$ This formula does not include a correction of multiplex reflection. As this correction is of very strong lattice vibration absorption of 610cm⁻¹, it is not needed (the transmittance is about 5% in case of 2mm thickness). There is the following relation among strength of incident light I₀, strength of transmission light I, absorbance A, absorption coefficient α , thickness d and X.

$$I/I_0 = e^{-\alpha d} = e^{-\alpha X/10} = 10^{-A}$$

As the base of the logarithm of absorbance A is 10, absorption coefficient α is a natural logarithm, the thickness d is a unit of cm and X is a unit of mm, there is a relation of $\alpha = 10$ (In 10) A/X.

$$\alpha = \frac{23.03}{X} \left(A_{\rm P} - A_{\rm b} \right) \tag{1}$$

Where, X = thickness of sample (unit: mm)

 A_p = peak value of absorbance spectrum of carbon only

 A_b = baseline value of absorbance spectrum of carbon only

10.2 Content The substitutional carbon content shall be calculated in the unit of ppma or atoms/cm³ by use of the following formula. This conversion coefficient is obtained as a result of activation analysis (14).

 $atoms/cm^3 = 8.2 \times 10^{16} \alpha$

ppma = 1.64 α

Note (¹⁴) N. Inoue, T. Arai, T. Nozaki, K. Endo, and K. Mizuma, Emerging Semiconductor Technology, ASTMSTP960, D. C. Gupta and P. H. Langer, eds., ASTM, 1987, pp. 365-377

The conversion coefficient as a result of analysis of a circulatory test by the Committee was 8.07 as shown in the formula (2). Thereafter, as a result of reprocessing of a statistical data by ASTM, it became 8.2 and it was adopted as ASTM Standard.

- 11. Report data The following information shall be reported.
 - (1) The equipment used, the testing person, the test date
 - (2) The number of the test sample and the reference sample
 - (3) The temperature of the sample room
 - (4) The thickness of the test sample and the reference sample
 - (5) The position and the size of the irradiated area of the sample
 - (6) For FT-IR equipment, (a) appotization function used, (b) zero filling volume, (c) data number per 1 cm⁻¹
 For the equipment of the dispersive type, (a) scanning time/cm⁻¹, (b) width of slit of spectrometer, (c) resolving power at 600 cm⁻¹
 - (7) FWHM of the absorption peak
 - (8) The wave number of the absorption peak, W_p , unit cm⁻¹
 - (9) The absorption coefficient by substitutional carbon, α , unit cm⁻¹
 - (10) Carbon content, unit ppma or $atoms/cm^3$
 - (11) The conversion coefficient used

12. Accuracy and reliability (¹⁵)

Note (¹⁵) Toshihiro Arai, Kazuyoshi Endo, Naohisa Inoue, Tadashi Nozaki, Electronic Industry Monthly Report, Volume 29 No.4, (1987) p. 37
 Toshihiro Arai, Kazuyoshi Endo, Naohisa Inoue, Tadashi Nozaki, Standardization of Test of Carbon Content in Silicon "Research and Study Report regarding Silicon Standardization", JEIDA (1989) p. 35

12.1 Infrared absorption test he round-robin measurement of infrared absorption was conducted by JEIDA.Table 1 shows the test results by 21 organizations. Fig. 2 shows that the standard deviation of the test sample is increasing with the content value.

As the reason why the straight line showing the relation of the content and the infrared absorption coefficient does not pass through the origin of the coordinates, it is assumed that a little volume of carbon was included in the reference sample. While the value of the content by an activation analysis is 4.3×10^{15} atoms/cm³, the calibration line obtained from Fig. 3 is

(C) =0.807 x α (cm⁻¹) + 0.044 (x 10¹⁷ atoms/cm³)(2)

The slice is same as the content of the reference sample.

Sample Number	Number of Measurements	Mean Value of Concentration of Substitutional Carbon	Sample Standard Deviation
1	21	2.79	0.204
2	21	3.89	0.342
3	21	0.23	0.059
4	21	0.35	0.050
5	21	0.74	0.100
6	21	0.93	0.081
7	21	1.03	0.079
8	21	1.25	0.168
9	21	0.41	0.083
10	21	0.84	0.123
11	20	0.80	0.081
12	20	0.94	0.135
13	20	0.99	0.095
14	20	0.30	0.097
15	20	0.46	0.084
16	20	0.71	0.070
17	20	1.07	0.108
18	20	1.46	0.145
19	20	3.41	0.276
20	20	0.31	0.051
21	20	0.45	0.073
22	20	0.51	0.099
23	20	0.74	0.116
24	20	0.16	0.055
25	20	0.62	0.100
26	20	0.87	0.131

Table 1 Round-Robin test result



Fig. 2 Content dependency of infrared test standard deviation (ASTM F 1391-93)

12.2 Activation analysis and SIMS analysis The carbon content in the sample by the infrared test was tested by the activation analysis. Carbon was emitted according to the following reaction by irradiating ³He on the sample.

¹²C (³He, α) ¹¹C (β^+ , a half-value period 20 minutes)

After removing surface corrosion by etching, lithium carbonate was chemically separated and gamma rays due to annihilation of positrons generated in decay of ¹¹C were measured. Graphite was used as a standard sample for activation (¹⁶). For the carbon content levels of 1×10^{17} , 1×10^{16} , 1×10^{15} , 2×10^{14} atoms/cm³, the standard deviations as a result were 4, 8, 20, 50% respectively.

In the SIMS analysis, the values thereof were same as those of activation analysis within the SIMS's tolerance (about 15%).

Note $(^{16})$ The result is shown in **Table 1**

12.3 Carbon existence status Carbon in crystal silicon enters into the substitutional lattice position and it unlikely enters into the interstitial position. There is a possibility that carbon will be separated as silicon carbide, if the sample of a very high content is heat-treated or irradiated by neutrons. In this case, the infrared absorption has a peak at a different wavelength than that of the substitutional carbon. As there is a relation of linearity between infrared absorption coefficient by substitutional carbon and the content of all carbon by the activation analysis as shown in **Fig. 3**, the possibility that the sample used this time may contain other carbon than the substitutional carbon is considered to be small.



Fig.3 Relation between infrared absorption coefficient and content value by activation analysis (¹⁷)

Note $(^{17})$ See Note $(^{15})$

Explanation for Standard test method for substitutional atomic carbon content of silicon by infrared absorption

The following description have been compiled to describe the matters provided in the standard proper and their associated matters, and is not part the standard.

1. Background and progress of establishment

1.1 Background The method specified in **ASTM F 123** has been traditionally used for the infrared absorption test of the carbon content but there was a flaw that the method revised in 1981 did not define the way of drawing the baseline. Also, there was a problem that, as carbon absorption was on the shoulder of very large lattice vibration absorption, it was not well tested by the standard test method. Therefore, after the standardization of the oxygen content test was completed, it was decided in the Silicon Technologies Committee that the No.10 Special Committee would be established for promotion of the standardization of the carbon content test.

1.2 Study of standard test method and revision of ASTM Standard In April of 1983 they had the first meeting and started the activity. They manufactured the test sample and studied the standard test method for use in the circulatory test, based upon ASTM F 123-81. Between January of 1984 and February of 1985, they had the infrared circulatory test in 18 organizations and further had an activation analysis of a portion of the samples. They had a statistical processing of the obtained data and determined the conversion coefficient. They proposed the revision of the standard test method and the conversion coefficient to ASTM Committee based upon the results thereof in January of 1986 and the revision became effective after discussion. During this process, there was a review of the statistical processing of data in NBA and the conversion coefficient was a little changed. This became ASTM F 1391 in 1989.

1.3 Review in manufacture of standard sample There was a large margin of an error of the test, and the sample of a low content could not be tested well, even in accordance with the determined standard test method, because of the then accuracy of the equipment (the equipment of the dispersion double beam type was extensively used) and test technology. Accordingly, as there were many requests that a standard sample should be made for carbon like the standard sample of the oxygen content, they started to manufacture the standard sample. They had done the work for manufacture and distribution of the standard sample of the carbon content since the autumn of 1986 and distributed it in November of 1991. The name of the No.10 Special Committee was changed to be the Test Method for Carbon Content Special Committee in October of 1988. The measurement equipment manufacturer made this test.

1.4 Making of standard This has been reorganized as the Test Method for Oxygen and Carbon Content Special Committee for making the Standards of the oxygen content and the carbon content test methods since 1993. These Standards are based upon the translation of the draft of **ASTM F 1391** of around 1990. Although some of them are different from ASTM Standards themselves in their composition, they have been unchanged because they have more details than ASTM and it seems to be more convenient.

As the test technology and the requirements have become advanced during these 10 years since they started to study, they have reviewed the test method in order to test mainly the sample of the low carbon content and modified the baseline. Also, relating to this they have restudied the reference sample as the standard sample.

Remark When the Japan Electronic Industries Development Association (JEIDA) and the Electronic Industries Association of Japan (EIAJ) merged in November 2000, the Japan Electronics and Information Technology Industries Association (JEITA) was formed. This Standard has been established by aligning the former JEIDA 56-1998 with the style of JEITA standards and by adding the English edition. Therefore, the contents of this Standard are the same as the former JEIDA 56-1998.

2. Ground of baseline When the standard test method was determined, the sample of the high carbon content and high oxygen content was used because the accuracy of the equipment was not satisfactory. As the result, absorption of the C-O pair appeared near the carbon absorption peak and therefore the both sides of the baseline were selected to be 640 cm^{-1} and 560 cm^{-1} , which were outside of such absorption (¹⁸).

On the other hand, it was found that the content value would change depending upon the position of the baseline in the test of the sample of the low carbon content actually used, and it was determined that the both sides of the baseline should be 615-580 cm⁻¹, which were least dependency on the difference coefficient (the multiplying rate for taking the difference of sample absorption and reference sample absorption). Because of this it was confirmed that the conversion coefficient did not change (¹⁹).

Note $(^{18})$ See Note $(^{14})$.

Note $(^{19})$ See Note $(^{10})$.

3. Committee member

Managing Committee on Information Technology Standardization

Chairman	Akira Shibata	DENSO WAVE INCORPORATED
Channan	Akira Sinuata	DENSO WAYE INCOM OKATED

Silicon Technologies Committee

Chairman	Yasuo Tarui	Tokyo University of Agriculture and Technology
Co-Chairman	Shigeo Okayama	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
Co-Chairman	Toshihiko Kanayama	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
Co-Chairman	Hiroshi Koyama	JEOL Ltd.
Member	Naohisa Inoue	Osaka Prefecture University
Member	Hiromichi Ohashi	Toshiba Corp.
Member	Tetsuo Fukuda	FUJITSU LIMITED
Member	Morimasa Miyazaki	SUMITOMO MITSUBISHI SILICON CORPORATION
Member	Yukio Matsumoto	Accent Optical Technologies Co., Ltd.
Member	Hisaya Imai	Asahi Kasei Microsystems Co., Ltd.
Member	Manabu Tsujimura	Ebara Corporation
Member	Takaaki Aoshima	MEMC Japan Ltd.
Member	Hiroshi Morohoshi	Canan Inc.
Member	Hiroshi Isaji	Canan Inc.
Member	Kenichi Shindo	KURODA Precision Industries Ltd.
Member	Yasuhide Nakai	Kobelco Research Institute, Inc.
Member	Mitsuo Kohno	Komatsu Electronic Metals Co., Ltd.
Member	Takao Takenaka	Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.
Member	Takashi Shimada	Sony Corp.
Member	Seiji Fujino	DENSO CORPORATION
Member	Moriya Miyashita	Toshiba Corp.
Member	Yoshiaki Matsushita	Toshiba Ceramics Co., Ltd.
Member	Masanori Yoshise	JAPAN ADE LTD.
Member	Tomohisa Kitano	NEC Corp.
Member	Seiichiro Kobayashi	Eastern Japan Semiconductor Technologies
Member	Sadao Nakajima	Hitachi Kokusai Electric Inc.
Member	Naoyuki Kawai	Hitachi, Ltd.
Member	Kanetake Takasaki	Fujitsu Laboratories Ltd.

JEITA EM-3503 Explanation

Member	Keiichi Yoshizumi	Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.
Member	Hiroshi Ohishi	Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.
Member	Yasuhiro shimizu	SUMITOMO MITSUBISHI SILICON CORPORATION
Member	Yoji Mashiko	Mitsubishi Electric Corp.
Member	Satoshi Akiyama	RAYTEX CORPORATION
Member	Susumu Jinbo	Wacker NSCE Corp.
Secretariat	Makoto Nakase	Japan Electronics and Information Technology Industries Association
Secretariat	Kenichi Takanashi	Japan Electronics and Information Technology Industries Association

Wafer Measurement Standard Technical Committee

Chairman	Morimasa Miyazaki	SUMITOMO MITSUBISHI SILICON CORPORATION (2002.4 \sim)
Chairman	Tsumoru Masui	Shin-Etsu Handotai Co., Ltd. (~2002.3)
Member	Naohisa Inoue	Osaka Prefecture University
Member	Tomoaki Takenawa	Accent Optical Technologies Co., Ltd.
Member	Takaaki Aoshima	MEMC Japan Ltd.
Member	Noriaki Homma	Canon Inc.
Member	Shingo Sumie	Kobelco Research Institute, Inc.
Member	Kei Matsumoto	Komatsu Electronic Metals Co,. Ltd.
Member	Tsumoru Masui	Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.
Member	Ritsuo Takizawa	Sony Corp.
Member	Ryuji Takeda	Toshiba Ceramics Co., Ltd.
Member	Hiromasa Kikuchi	NEC Corp.
Member	Shigeaki Saito	Hitachi, Ltd.
Member	Hiroshi Kaneta	Fujutsu Laboratories Ltd.
Member	Kenji Yoneda	Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.
Member	Yasuhiro Kimura	Mitsubishi Electric Corp.
Member	Atsushi Ikari	Wacker NSCE Corp.
Guest Member	Kenichi Kawai	Kawai Standard Consulting
Guest Member	Hiroshi Koyama	JEOL Ltd.
Secretariat	Kenichi Takanashi	Japan Electronics and Information Technology Industries Association

(社)電子情報技術産業協会が発行している規格類は、工業所有権(特許、実用新案など)に関する抵触の有無に関係なく制定されています。
(社)電子情報技術産業協会は、この規格類の内容に関する工業所有権に対して、一切の責任を負いません。

JEITA EM-3503

2002年11月発行

発行(社)電子情報技術産業協会 標準・技術部
 〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台 3-11
 TEL 03-3518-6434 FAX 03-3295-8727

印 刷 (有)ウイード 〒162-0041 東京都新宿区早稲田鶴巻町 556 TEL 03-3513-5751 FAX 03-3513-5752

禁 無 断 転 載

この規格類の全部又は一部を転載しようとする場合 は,発行者の許可を得て下さい。