

# JEITA

電子情報技術産業協会規格

Standard of Japan Electronics and Information Technology Industries Association

*JEITA EM-3511*

## 表面光起電力法を利用した p型シリコンウェーハ中のFe濃度測定法

Method for measuring Fe concentration in p-type silicon wafers  
by using surface photovoltage method

2009年6月制定

2016年3月廃止

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。

作 成

シリコン技術専門委員会

Technical Committee on Silicon Technology

半導体技術委員会

Technical Committee on Semiconductor Technology

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

	ページ
1 適用範囲 .....	1
2 引用規格 .....	1
3 用語及び定義 .....	1
4 安全に関する注意 .....	2
5 測定法の概略 .....	2
6 環境 .....	2
7 試料 .....	3
8 装置 .....	3
9 測定の手順 .....	4
10 記録 .....	4
附属書 A (参考)	
表面光起電力法を利用した p 型シリコンウェーハ中の Fe 濃度測定法のラウンドロビン .....	5
表面光起電力法を利用した p 型シリコンウェーハ中の Fe 濃度測定法の解説 .....	8

## 電子情報技術産業協会規格

# 表面光起電力法を利用した p 型シリコンウェーハ中の Fe 濃度測定法

## Method for measuring Fe concentration in p-type silicon wafers by using surface photovoltage method

### 1 適用範囲

この規格は、表面光起電力法を用いて単結晶 p 型シリコンウェーハの少数キャリア拡散長を測定し、その値を利用して Fe 濃度を求める方法を規定する。

### 2 引用規格

次に掲げる電子情報産業協会規格（以下、**JETIA** 規格と略す。）及び国際規格は、この規格に引用されることによって、この規格の一部を構成する。これらの引用規格は、その最新版（追補を含む。）を適用する。

- |                        |  |
|------------------------|--|
| <b>JEITA EM-3509</b>   | 表面光起電力法によるシリコンウェーハの少数キャリア拡散長測定のための前処理法   |
| <b>ISO 14644-1</b>     | Cleanrooms and associated controlled environments – Part 1: Classification of air cleanliness                                      |
| <b>SEMI MF391-1106</b> | Test Methods for Minority Carrier Diffusion Length in Extrinsic Semiconductors by Measurement of Steady-State Surface Photovoltage |
| <b>SEMI MF978-1106</b> | Test Method for Characterizing Semiconductor Deep Levels by Transient Capacitance Techniques                                       |

### 3 用語及び定義

この規格で用いる主な用語及び定義は、次による。

#### 3.1

##### 表面光起電力

光の照射によって試料表面に生じる静電ポテンシャルの変化。

#### 3.2

##### SPV

表面光起電力（Surface Photovoltage）の略称。

#### 3.3

##### 少数キャリア拡散長

半導体中の少数キャリアがその寿命の間に拡散する距離。

#### 3.4

##### 再結合中心

多数キャリアと少数キャリアを捕獲して再結合させる局在準位を、禁制帯中に形成する不純物や格子欠陥。

### 3.5

#### Fe-B 対

B をドーパントとする p 型シリコン中において、B と格子間 Fe が結びついて形成する対。

### 3.6

#### Fe の活性化

B をドーパントとする p 型シリコン中で形成されている Fe-B 対を、加熱又は光照射によって格子間 Fe と B に解離する処理。

## 4 安全に関する注意

適切な安全及び健康対策は、すべて、この規格の使用者の責任において講じられなければならない。

## 5 測定法の概略

B をドーパントとする p 型シリコン中の Fe は、室温下で、Fe-B 対を形成している。Fe-B 対は、約 200 °C での加熱又は高強度の光照射によって、格子間 Fe と B に解離する。Fe-B 対を形成している状態と格子間 Fe の状態とで、少数キャリア拡散長に与える影響の度合いが異なる。このことを利用して、Fe-B 対の解離前後で、表面光起電力法によって少数キャリア拡散長を測定し、以下の関係式で Fe 濃度を求める。

$$[\text{Fe}] = C \times (L_a^{-2} - L_b^{-2}) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、[Fe]の単位は  $1/\text{cm}^3$  であり、 $L_b$ 、 $L_a$  は、それぞれ、Fe の活性化の前と後の少数キャリア拡散長であり、単位は  $\mu\text{m}$  である。C は係数であり、 $C \approx 1 \times 10^{16}$  とする場合が多い。しかし、試料となるシリコンウェーハの B 濃度、 $L_b$ 、 $L_a$  の測定条件、殊に過剰キャリアの注入量や、Fe の活性化の条件などの、様々な要素に依存して適切な C の値は異なってくる。よって、この規格による Fe 濃度測定に先立ち、 $L_b$ 、 $L_a$  の値と、DLTS 法<sup>1)</sup>による Fe 濃度との関係を求めることにより、C を決定しておく必要がある。また、Fe 濃度計算のための係数 C として、いかなる値を使うかについては、測定者と測定結果の利用者との間で合意しておかなければならない。

注<sup>1)</sup> SEMI MF978-1106 で規定されている。

## 6 環境

温度 (23±3) °C、相対湿度 30 % から 70 % のクリーンルーム内で測定を行う。クリーンルームのグレードは、ISO 14644-1 に規定された Class 7 又はそれよりも高いクリーン度であること。

## 7 試料

B をドーパントとする単結晶 p 型シリコンウェーハであって、B 濃度は、 $1 \times 10^{14}$  から  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$  でなければならない。この規格で規定する測定に先立ち、**JEITA EM-3509** に従って前処理を行うこと。

測定の結果、Fe 濃度が  $1 \times 10^{13}/\text{cm}^3$  を超えていた場合、その測定結果は信頼性に劣るので注意しなければならない。また、Fe-B 対又は格子間 Fe が再結合中心として支配的とみなせるような試料でなければならない。Cu, Cr, Co などの、光照射や加熱で状態が変化する Fe 以外の金属が混入していると、Fe 濃度測定値に誤差を与えるためである。

## 8 装置

### 8.1 SPV 測定器

少数キャリア拡散長の測定に使用する。**SEMI MF391-1106** で規定された仕様を満たす測定器であること。

### 8.2 Fe 活性化のための装置

以下に示す二通りの装置のいずれか一方を Fe の活性化に使用する。

#### a) ホットプレート及びアルミニウム板

加熱によって Fe の活性化を行う場合、試料温度を急速に昇温することが必要であるため、通常、ホットプレートを用いる<sup>2)</sup>。試料を 200-210 °C に加熱する機能を有しなければならない。試料に対するホットプレートからの金属汚染を防ぐ措置を講じなければならない。そのためには、ホットプレートと試料となるウェーハの間に、清浄なシリコンウェーハ又はテフロンシートを介するとよい。

ホットプレートによる加熱後、試料を室温に急冷するため、アルミニウム板を使用する。試料の裏面全面に接触する広い面積であって、厚さが 1 cm 以上のもの。

**注**<sup>2)</sup> 複数枚の試料を一度に熱処理する目的で、オープンを使う場合もある。ただし、ホットプレートと同等程度に、試料温度を 200-210 °C まで急速に昇温、冷却させることが必要となる。

#### b) 光照射の光源

波長が 0.7  $\mu\text{m}$  から 1.1  $\mu\text{m}$  の光を主な波長成分とする光源であること。高輝度であることが求められ、ハロゲンランプ又はフラッシュランプが使用されることが多い。0.7  $\mu\text{m}$  以下の波長成分は、フィルタによってカットすることが望ましい。光照射による試料の温度上昇を防止する措置を講じる必要がある。光照射によって何割の Fe-B 対が解離するかは、光源の波長帯、照射強度、照射時間に強く依存するため、解離の割合と照射時間<sup>3)</sup> の関係を、使用する光源ごとに把握し、試料中の Fe-B 対のほとんど全てが解離するのに十分な照射時間を確かめておく必要がある<sup>4)</sup>。

**注**<sup>3)</sup> フラッシュランプの場合は、フラッシュの回数。

**注**<sup>4)</sup> 光の照射時間  $t$  を長くするとともに、Fe-B 対が解離していき、少数キャリア拡散長  $L_a(t)$  は短くなっていく。 $t$  がある一定の時間  $t_1$  を超えると、 $L_a(t)$  の減少が、測定器のバラつきに隠れて検出できなくなる程度にまで緩やかなる。この規格の Fe 濃度測定においては、光照射の時間は  $t_1$  以上でなければならない。

## 9 測定の手順

**9.1 SEMI MF391-1106** で規定された方法によって、Fe の活性化前の少数キャリア拡散長 ( $L_b$ ) を測定する。

**9.2** 以下の二通りの方法のいずれか一方によって、試料中の Fe の活性化を行う。

**a)** ホットプレートによって、200-210 °C で 3 分間、試料を加熱する。加熱後、試料をアルミニウム板にのせて、室温まで急冷する。

**b)**  $L_b$  を測定した点に対して光照射を行う。照射時間又はフラッシュの回数は、**8.2 b)** で求めた条件に従う。

**9.3**  $L_b$  を測定したのと同一点において、**SEMI MF391-1106** で規定された方法によって、Fe の活性化後の少数キャリア拡散長 ( $L_a$ ) を測定する。

**9.4** 式 (1) に従って、Fe 濃度を計算する。

## 10 記録

次の情報を付記する。

- a)** 実施日時、温度、湿度
- b)** 少数キャリア拡散長 ( $L_b$ ,  $L_a$ ) の測定に使用した SPV 測定器
- c)** Fe 濃度計算に使った式 (1) 中の係数  $C$  の値
- d)** Fe-B 対の解離に使用した装置
- e)** Fe の活性化前の少数キャリア拡散長 ( $L_b$ )
- f)** Fe の活性化後の少数キャリア拡散長 ( $L_a$ )
- g)** Fe 濃度計算結果

また、少数キャリア拡散長測定に使用された数種類の波長の入射光のうちの、最も短い波長の入射光に対応した SPV 信号の強度を、 $L_b$  測定時、 $L_a$  測定時のそれぞれについて記録することが望ましい。

## 附属書 A (参考) 表面光起電力法を利用した p 型シリコンウェーハ中の Fe 濃度測定法のラウンドロビン

### A.1 目的

この規格で制定された方法による Fe 濃度測定の間接的な把握と、DLTS 法及び Wafer Digestion 法<sup>1)</sup>との比較を目的とする。

注<sup>1)</sup> 化学分析によるバルク金属不純物濃度の測定法。以下の文献を参照のこと。

L. Fabry, R. Hoelzl, A. Andrukhiv., K. Matsumoto, J. Qiu, S. Koveshnikov, M. Goldstein, A. Grabau, H. Horie, and R. Takeda, J. Electrochem. Soc., vol.153 (2006) G566

### A.2 参加機関

ラウンドロビンには、次の機関が参加した（五十音順）。

コマツ電子金属(株) (現 SUMCO TECHXIV(株)), (株)SUMCO, 信越半導体(株), 東芝セラミックス(株) (現コバレントマテリアル(株))

### A.3 実験

#### A.3.1 試料の仕様と測定前表面処理

ラウンドロビンには、CZ 結晶の引き上げ時に Fe を意図的にドーピングした、直径 100 mm、面方位 (100) の CZ シリコンウェーハを 4 枚使用した。その他の詳細は表 A.1 に示す。試料表面の初期化のために、機関 A にて、SC1 洗浄の後に 5% のフッ酸で酸化膜を除去し、超純水でリンスしてスピン乾燥機で乾燥させた。その後、クリーンルーム大気中に 1 週間放置してからラウンドロビン測定を開始した。ここで、JEITA EM-3509 に規定された方法で前処理を行わなかったのは、JEITA EM-3509 の適用範囲外の高濃度の Fe を含有するウェーハがラウンドロビン試料に含まれていたためである<sup>2)</sup>。SPV による Fe 濃度測定の前ラウンドロビンの後、参考として、機関 A にて JEITA EM-3509 による前処理を試料に施し、改めて、SPV による Fe 濃度測定を行った。

注<sup>2)</sup> JEITA EM-3509 は、試料中の Fe 濃度の上限を  $1 \times 10^{13}/\text{cm}^3$  としている。

表 A.1—ラウンドロビンで使用了試料

	Thickness	Doped B concentration	Target Fe concentration
Fe12#1	485 $\mu\text{m}$	$2.4 \times 10^{14}/\text{cm}^3$	$\approx 1 \times 10^{12}/\text{cm}^3$
Fe12#2			
Fe13#1		$1.0 \times 10^{15}/\text{cm}^3$	$\approx 1 \times 10^{13}/\text{cm}^3$
Fe13#2			

### A.3.2 ラウンドロビンの方法・手順

機関 A での表面処理と SPV による Fe 濃度測定の後、機関 B, C, D にて、SPV による Fe 濃度測定が順次行われた。機関 B, C, D では、測定前の表面処理は行わなかった。測定は、各ウェーハの中心 1 点で行われた。各機関とも、SEMI MF391-1106 で標準化されている二通りの SPV 法のうちの、Linear photovoltage, constant photon flux (LPVCPF) 法で少数キャリア拡散長を測定した。入射光の波長は 0.8 μm から 1.0 μm に統一した。Fe の活性化の方法と Fe 濃度計算の係数は、表 A.2 に示した。

機関 D での測定の後、機関 A にて JEITA EM-3509 に規定された方法で前処理を行ってから、再び SPV による Fe 濃度測定を行った。その後、各ウェーハの中心付近から小片を二個ずつ切り出し、一個は DLTS 法で、もう一個は Wafer Digestion 法で Fe 濃度を測定した。

表 A.2—Fe 活性化の方法及び係数 C

	Fe activation	Pre-factor C
Lab A	illumination	$1.1 \times 10^{16}$
Lab B	hot plate (210 °C, 3 min)	$1.05 \times 10^{16}$
Lab C	illumination	$1.1 \times 10^{16}$
Lab D	illumination	$1.1 \times 10^{16}$

### A.4 ラウンドロビンの結果

表 A.3 に、Fe の活性化前後の、SPV による少数キャリア拡散長の測定値を示す。Fe の活性化前では、どの機関の測定値とも、4 機関の全平均に対して 10 % 内外のズレに収まっており、互いに近い値を示した。その一方、活性化後では、機関 D が、他の 3 機関に比べて拡散長が長めになっており、Fe の活性化が他機関に比べて十分でなかったものと思われる。表 A.3 には、4 機関における SPV のラウンドロビンの後に、機関 A にて JEITA EM-3509 の前処理を行っての再測定結果も示した。ラウンドロビン先頭の機関 A での測定結果に対して、おおむね 10 % 以内のズレに収まっていた。

表 A.4 及び図 A.1 に、上記の少数キャリア拡散長から求めた Fe 濃度と、DLTS 法、Wafer Digestion 法による Fe 濃度を示した。上述のとおり、機関 D の Fe 濃度測定値は、他の 3 機関よりも低目になった。

機関 D を除く 3 機関の SPV による Fe 濃度測定値では、機関 B がホットプレートを、機関 A, C が照射を Fe の活性化に使っており、Fe の活性化の方法の違いに起因する機関間差が懸念された。しかし、結果として、機関間差は小さく、よく一致した値を示した。また、DLTS 法・Wafer Digestion 法と SPV による Fe 濃度測定の結果を比較したが、明瞭な大小関係は見られなかった。



表 A.3—Fe 活性化前後の少数キャリア拡散長の測定結果

Sample	Minority Carrier Diffusion Length ( $\mu\text{m}$ )						
	Lab A	Lab B	Lab C	Lab D	Average of 4 laboratories	Lab A (JEITA EM-3509)	
Fe12#1	Before	193	209	218	217	209	222
	After	88.7	81.9	84.0	98.4	88.3	92.3
Fe12#2	Before	210	214	222	221	217	222
	After	90.1	81.0	85.0	100.1	89.1	91.6
Fe13#1	Before	106	122	102	109	110	93
	After	26.2	23.5	25.0	38.9	28.4	26
Fe13#2	Before	91.0	104.9	91.0	98.6	96.4	99
	After	24.6	23.0	23.0	40.6	27.8	28

表 A.4—Fe 濃度測定結果

Sample	Fe concentration obtained by SPV ( $/\text{cm}^3$ )					Fe concentration ( $/\text{cm}^3$ )	
	Lab A	Lab B	Lab C	Lab D	Lab A (JEITA EM-3509)	DLTS	Wafer Digestion
Fe12#1	$1.1 \times 10^{12}$	$1.4 \times 10^{12}$	$1.3 \times 10^{12}$	$9.1 \times 10^{11}$	$1.1 \times 10^{12}$	$6.0 \times 10^{11}$	$1.3 \times 10^{12}$
Fe12#2	$1.1 \times 10^{12}$	$1.3 \times 10^{12}$	$1.3 \times 10^{12}$	$8.8 \times 10^{11}$	$1.1 \times 10^{12}$	$6.4 \times 10^{11}$	$1.4 \times 10^{12}$
Fe13#1	$1.5 \times 10^{13}$	$1.8 \times 10^{13}$	$1.7 \times 10^{13}$	$6.4 \times 10^{12}$	$1.5 \times 10^{13}$	$1.1 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{12}$
Fe13#2	$1.7 \times 10^{13}$	$1.9 \times 10^{13}$	$1.9 \times 10^{13}$	$5.6 \times 10^{12}$	$1.3 \times 10^{13}$	$9.5 \times 10^{12}$	$6.9 \times 10^{12}$

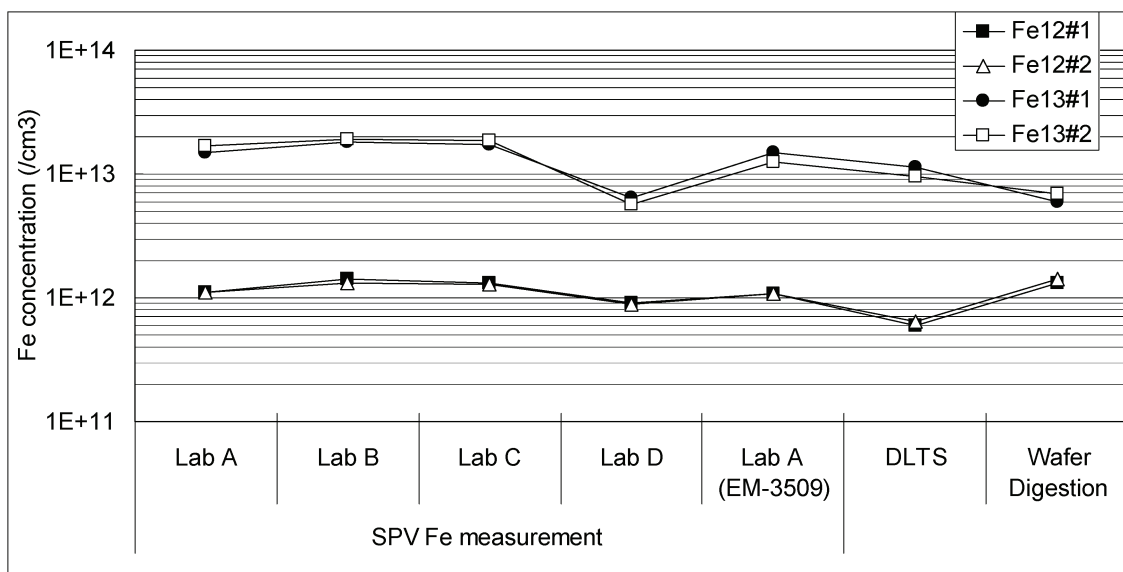


図 A.1—Fe 濃度測定結果

# 表面光起電力法を利用した p 型シリコンウェーハ中の Fe 濃度測定法の解説

この解説は、本体及び附属書に規定・記載した事柄並びにこれら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

半導体素子の微細化及び高集積化に伴い、素子製造プロセス及び基板材料であるシリコンウェーハ中の、金属汚染の低減が求められてきた。従来から、シリコンウェーハ内部の金属汚染を評価する方法の一つとして、表面光起電力（SPV）法による少数キャリア拡散長測定が利用されてきた。この少数キャリア拡散長測定法は、1973年に American Society for Testing and Materials によって標準化され、数度の改定がなされた後、現在は SEMI 規格に移管されて SEMI MF391-1106 として規格化されている。

1990年、Zoth, Bergholz によって、B ドープの p 型シリコン中の Fe が、Fe-B 対を形成している状態か、格子間 Fe の状態かによって、少数キャリア拡散長に与える影響の度合いが異なることを利用した Fe 濃度測定法が提案された<sup>[1]</sup>。この方法は、化学分析による測定や DLTS 法に比べて高速であり、高い技能・熟練度を必要としないため、広く普及している。

しかし、SEM MF391-1106 では、少数キャリア拡散長測定が規格化されているのみであるため、Fe 濃度測定までをカバーする規格の制定が求められた。

## 2 制定の経過

2003年4月、SPV法による少数キャリア拡散長測定のための、試料の表面処理の標準化を目的として、当協会のウェーハ測定標準専門委員会（現ウェーハ測定標準小委員会）に、SPV法の前処理標準化ワーキンググループが設置された。このワーキンググループでの活動に基づいて規格案が作成され、2005年7月、JEITA 規格 JEITA EM-3509 が制定された。それに引き続き、SPV法の前処理標準化ワーキンググループにて Fe 濃度測定法の規格案を作成し、これらの活動に基づいて規格案が作成され、シリコン技術専門委員会及びウェーハ測定標準小委員会の書面審議を経て、2009年6月に、本規格 JEITA EM-3511 が制定された。

## 3 工業所有権等に関する取扱い

JEITA は、この規格の内容に関する工業所有権等に対して、一切責任を負わない。

## 4 原理

### 4.1 SPV 法による少数キャリア拡散長の測定

SPV 法では、光照射によって過剰キャリアを注入し、それに対応して生じる表面電位の変化（光表面起電力）から、少数キャリアの拡散長を求める。その手順は、SEMI MF391-1106 で規定されており、数通りの異なる波長の単色光を入射し、それぞれの波長の入射光に対応して発生する SPV 信号  $\Delta V$  と、入射光に対する Si の吸収係数  $\alpha$  との関係から、少数キャリア拡散長  $L$  を求める。原理的には(1)式の関係がある。

$$\Phi_{\text{eff}}/\Delta V = A (S+D/L) (1+L/\alpha) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $\Phi_{\text{eff}}$  は実効的な光の入射量、 $\Delta V$  は SPV 信号の強度、 $S$  は表面再結合速度、 $D$  は少数キャリアの拡散係数、シリコンの吸収係数である。ただし、表面が空乏状態のときは、

$$A = (qn_0/kT) \exp (qV/kT) \quad \dots\dots\dots (2)$$

表面状態が反転状態のときは、

$$A = qn_i^2/(kTn_0) \quad \dots\dots\dots (3)$$

となる。ここで、 $q$  は電子の電荷量、 $n_0$  は非照射下のバルクの自由キャリア密度、 $k$  はボルツマン定数、 $V$  は表面障壁高さ、 $n_i$  は真性自由キャリア密度である<sup>[2]</sup>。(1)式から分かるとおり、 $\Phi_{\text{eff}}/\Delta V$  と  $\alpha^{-1}$  との関係が一次直線に回帰することができ、この回帰直線から、少数キャリア拡散長を求める。

### 4.2 少数キャリア拡散長の測定値から Fe 濃度を求める方法

室温の B ドープの p 型シリコン中では、Fe は Fe-B 対を形成している。約 200 °C の加熱又は強い光の照射（以下、Fe の活性化と呼ぶ。）によって、格子間 Fe と置換型 B に解離する。Fe-B 対と格子間 Fe とでは、少数キャリア拡散長に与える影響が大きく異なることを利用し、Fe の活性化の前後で少数キャリア拡散長を測定し、その値を使って Fe 濃度を計算できることが、Zoth らによって示された<sup>[1]</sup>。

少数キャリア拡散長と Fe 濃度の関係は、式(4)で表される。

$$[\text{Fe}] = C \times (L_a^{-2} - L_b^{-2}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $[\text{Fe}]$  の単位は ( $\text{cm}^{-3}$ ) であり、 $L_b$  は Fe の活性化前の少数キャリア拡散長、 $L_a$  は Fe の活性化後の少数キャリア拡散長で、 $L_b$ 、 $L_a$  の単位は  $\mu\text{m}$  である。Zoth らの実験結果によると、B 濃度が 1 から  $3 \times 10^{15}/\text{cm}^3$  のシリコンウェーハに対しては、この係数  $C$  は  $1.06 \times 10^{16} \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$  であった。

1993 年、Fe の活性化は光照射によっても起こることが、Lagowski らによって示された<sup>[3]</sup>。これ以降、 $L_b$  の測定、Fe の活性化、 $L_a$  の測定、Fe 濃度の算出といった、一連の操作を自動的に行う、Fe の活性化のための光照射装置を組み込んだ SPV 測定器が市販されるようになり、広く普及している。

### 4.3 Fe 濃度算出式における係数 C に関わる問題

Zoth らの実験によって、式(4)における係数 C は  $1.06 \times 10^{16} \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$  と求められた。この係数は、Fe の活性化によって何割の Fe-B 対が解離したか（以下、解離率と呼ぶ。）に依存する。Zoth らの実験では、Fe の活性化後のために、 $210^\circ\text{C}$  で 3 分加熱した後、試料を Al プレートに接触させて急冷する方法を採っており、 $L_a$  測定時点の解離率が約 70 % だった<sup>[2]</sup>。Fe 濃度測定機能を有する市販の SPV 測定器では、Fe の活性化に光照射を利用している場合が一般的であり、これらにおいても、係数 C を 1 ないし  $1.1 \times 10^{16} \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$  としていることが多い。しかし、近年の Macdonald らの研究によって、十分な光照射によって 99 % 以上の Fe-B 対が分解することを示されており<sup>[4]</sup>、光照射で Fe の活性化を行う場合は、Zoth らが求めた係数 C は有効でないことが明らかになってきた。

また、Zoth らの実験では、B 濃度が 1 から  $3 \times 10^{15}/\text{cm}^3$  のシリコンウェーハを使っているが、係数 C は B 濃度に依存するので、試料の B 濃度が 1 から  $3 \times 10^{15}/\text{cm}^3$  の範囲外であれば、Zoth らが求めた  $C = 1.06 \times 10^{16} \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$  は、もはや有効でないことが、同じく Macdonald らによって示されている<sup>[4]</sup>。

このように、Fe の活性化に光照射を利用し、かつ、様々な B 濃度のシリコンウェーハに対して、係数 C を 1 ないし  $1.1 \times 10^{16} \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$  とすることには問題が多いが、その一方で、長年にわたってこの値が使われて来たことに注意を要する。

### 4.4 Fe の検出限界について

一般に、ブランクとみなせる試料を最低 20 回は繰り返して測定し、その平均値を X、標準偏差を  $\sigma$  とすると、検出限界は、 $X+3\sigma$  (Kaiser の定義)<sup>[5]</sup>、又は  $X+3.29\sigma$  (Currie の定義)<sup>[6]</sup> と定義される。しかし、近年の SPV 測定器の性能向上に伴い、装置性能に比して十分ブランクとみなせるような、Fe をはじめとする金属不純物が極低濃度の試料の入手が、容易でなくなっている。また、繰り返して Fe 濃度測定を行うことによる試料の変化についての懸念があることなど、SPV の場合は、上記の方法で検出限界を求めるには困難が伴う。

その問題を解決するために、少数キャリア拡散長の繰返し精度から検出限界を試算する方法が Lagowski らによって提案されている<sup>[7]</sup>。しかし、この参考文献では、少数キャリア拡散長の繰返し精度が、少数キャリア拡散長の長短によらず一定であることを仮定しており、測定器の実状には合わない。さらに洗練する余地がある。

## 5 審議中特に問題となった事項

審議中に特に問題になった事項は以下のとおりである。

### a) 係数 C に関わる問題

Fe 濃度計算の係数 C をいくつとして規定するか、審議中問題となった。解説の箇条 3 にあるとおり、光照射で Fe の活性化を行う市販の SPV 測定器にとっては、係数 C を 1 ないし  $1.1 \times 10^{16} \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$  とし Fe 濃度を計算することは適当ではないことが、近年の詳細な研究で分かってきた<sup>[4]</sup>。例えば、その一方、シリコンウェーハの検査において、長年にわたって 1 から  $1.1 \times 10^{16} \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$  という値がよく使われてきたので、これとは異なる係数 C を規定すると、取引上の混乱を来す、という懸念も審議において示された。

そこで、この規格では、厳密を期する場合、SPV 測定器と Fe 活性化装置の仕様や試料となるウェーハ中の B 濃度に応じて係数 C を決定すべきであることと、1 から  $1.1 \times 10^{16} \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$  という慣例的に使われてきた値を使う場合には、測定者とデータを利用する関係者間の合意、例えば、シリコンウェーハメーカーとデバイスメーカーの間の合意を必要とすることを明記した。

## b) 検出限界

本規格で規定された Fe 濃度測定の検出限界がどの程度なのか、審議の過程で関心がもたれた。しかし、検出限界は測定器の性能に依存しており、規定することが困難であるため、本規格では取り上げなかった。

## 6 規定項目の説明

### 6.1 測定法の概略 (本体の箇条 5)

解説の箇条 3 参照。

### 6.2 環境 (本体の箇条 6)

SPV 法による少数キャリア拡散長測定は、試料の表面状態、具体的には、表面の有機物汚染や水分吸着に強く影響される。また、試料温度によっても少数キャリア拡散長が変化するので、温度・湿度・クリーン度が管理されていなければならない。

### 6.3 試料 (本体の箇条 7)

JEITA EM-3509 で規定された測定前処理法には、試料を加熱する工程が含まれている。試料中の Fe 濃度が高いと、加熱によって Fe が析出するため<sup>[8]</sup>、JEITA EM-3509 では、試料中の Fe 濃度の上限を  $1 \times 10^{13}/\text{cm}^3$  としている。それに伴い、この規格でも Fe 濃度の上限が設けられた。また、この規格の測定法は、Fe の活性化処理で Fe-B 対が解離する以外の変化は起こらないことを前提としているので、ホットプレート等による加熱で Fe の活性化を行う場合、析出するほど高濃度の Fe を含有する試料では、Fe 濃度の測定誤差が大きくなる。このことも、Fe 濃度の上限が設けられた理由である。

上述のとおり、Fe の活性化処理で Fe-B 対が解離する以外の変化は起こらないことが、この規格の測定法の前提である。しかし、試料内部が Cr, Cu, 又は Co で汚染されていると、光照射や加熱によって少数キャリア拡散長が変化することが知られており<sup>[9, 10, 11]</sup>、これらの元素が Fe に比べて無視できない濃度で試料に含まれている場合も、Fe 濃度測定の誤差となる。

### 6.4 装置 (本体の箇条 8)

この規格では、少数キャリア拡散長測定のための SPV 測定器と、Fe の活性化の装置を別々に規定したが、 $L_b$  の測定、Fe の活性化、 $L_a$  の測定、Fe 濃度の算出、といった一連の操作を自動的に行う、Fe の活性化のための光照射装置を内蔵した SPV 測定器が市販されている。

光照射による Fe の活性化では、照射される光に 0.7  $\mu\text{m}$  以下の波長成分が含まれていると、試料表面の有機物が分解されることに起因して、 $L_b$  測定時と  $L_a$  測定時とで SPV 信号の大きさが変化する場合があります<sup>[12]</sup>、フィルタでカットすることが望ましい。

光照射の条件は、照射光の強度をはじめとする装置の仕様に強く依存するので、普及している様々な仕様の装置に対して統一的な照射条件を規定することはできないが、Lagowski らは、フィルタリングしていないハロゲンランプを光源として 10  $\text{W}/\text{cm}^2$  を連続照射する場合、15 秒以内に Fe-B 対の解離が完了する、としている<sup>[3]</sup>。

#### 6.5 測定の手順（本体の箇条 9）及び記録（本体の箇条 10）

光照射や加熱による Fe の活性化の工程で、試料表面の有機物汚染や水分が脱離することによって、SPV 信号の大きさが変化する場合があります。このことが Fe 濃度測定の見誤差の原因になる場合がありますので、少数キャリア拡散長測定に使用された数種類の波長の入射光のうちの、最も短い波長の入射光に対応した SPV 信号の強度を、 $L_b$  測定時、 $L_a$  測定時のそれぞれについて確認するとともに、記録することが望ましい。最も短い波長の入射光に対応する SPV 信号に注目するのは、より長波長の入射光による SPV 信号に比べて、表面の変化に対して敏感で、逆に、試料のバルクの変化に対しては鈍感であることによる。

### 7 参考文献

- [1] G. Zoth and W. Bergholz, J. Appl. Phys., vol. 67 (1990) 6764
- [2] L. Jastrzebski, O. Milic, M. Dexter, J. Lagowski, D. DeBusl, K. Nauka, R. Witowski, M. Gordon and E. Presson, Proc. of 2nd Int'l Symp. on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, PV92-12 (1992) 294
- [3] J. Lagowski, P. Edelman, A. M. Kontkiewicz, O. Milic, W. Henley, M. Dexter, L. Jastrzebski, and A. M. Hoff, Appl. Phys. Lett., vol. 63 (1993) 3043
- [4] D. H. Macdonald, L. J. Geerligs and A. Azzizi, J. Appl. Phys., vol. 95 (2004) 1021
- [5] H. Kaiser, Spectrochim. Acta, vol. 3 (1947) 40
- [6] L. A. Currie, Anal. Chem., vol. 40 (1968) 586
- [7] J. Lagowski, P. Edelman and V. Faifer, Recombination Lifetime Measurements in Silicon, ASTM STP 1340, D. C. Gupta, F. R. Bacher, and W. H. Hughes, Eds., American Society for Testing and Materials, (1998)
- [8] K. Graff and H. Pieper, J. Electrochem. Soc., Vol. 128, (1981) 669
- [9] K. Mishra, and R. Falster, Electrochemical Society Proceedings, Extended. Abstracts, vol. 92-2 (1992) 632
- [10] W. B. Henley, D. Ramappa and L. Jastrzebski, Appl. Phys. Lett., vol. 74 (1999) 278
- [11] N. Pic, M. L. Polignano, D. Caputo, G. Salvá, M. Sardo and A. Danel, Proc. of High Purity Silicon IIV, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, PV2002-20 (2002) 505
- [12] J. Lagowski and P. Edelman, Proc. of High Purity Silicon IV, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, PV96-13 (1996) 5523



Standard of Japan Electronics and Information Technology Industries Association

*JEITA EM-3511*

**Method for measuring Fe concentration in p-type silicon wafers  
by using surface photovoltage method**

Established in June, 2009

Prepared by

Technical Committee on Silicon Technology  
Technical Committee on Semiconductor Technology

Published by

Japan Electronics and Information Technology Industries Association

Chiyoda First Bldg. South Wing, 2-1, Nishikanda 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-0065, Japan

Printed in Japan

In case of a disagreement between the translation and the original version of the standard or technical report in Japanese, the original version will prevail.

© JEITA :2009 - Copyright - all reserved

No part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means without permission in writing from the publisher.



## Contents

	page	
<b>1 Scope</b> .....	1	
<b>2 Referenced Standards</b> .....	1	
<b>3 Terminology</b> .....	1	
<b>4 Safety Considerations</b> .....	2	
<b>5 Summary of Test Method</b> .....	2	
<b>6 Environment</b> .....	2	
<b>7 Sample</b> .....	3	
<b>8 Apparatus</b> .....	3	
<b>9 Measuring Procedure</b> .....	4	
<b>10 Recording</b> .....	4	
 <b>Appendix A (Reference)</b>		
<b>Round robin test for Fe concentration measurement</b> <b>in p-type silicon wafers by using surface photovoltage method</b> .....	5	
 <b>Explanation for method for measuring Fe concentration</b> <b>in p-type silicon wafers by using surface photovoltage method</b> .....		8

Standard of Japan Electronics and Information Technology Industries Association

# Method for measuring Fe concentration in p-type silicon wafers by using surface photovoltage method

## 1 Scope

This standard prescribes the Fe concentration measuring method using the values obtained from measuring the minority carrier diffusion lengths in a single-crystal p-type silicon wafer using the photovoltage method.

## 2 Referenced Standards

Standards of Japan Electronics and Information Technology Industries Association (hereinafter referred to as the **JEITA** Standard) and the international standards listed below constitutes part of this standard through references to this standard. The latest version (including their appendices) of these standards should apply.

<b>JEITA EM-3509</b>	Sample preparation method for minority carrier diffusion length measurement in silicon wafers by surface photovoltage method
<b>ISO 14644-1</b>	Clean rooms and associated controlled environments – Part 1: Classification of air cleanliness
<b>SEMI MF391-1106</b>	Test Methods for Minority Carrier Diffusion Length in Extrinsic Semiconductors by the Measurement of Steady-State Surface Photovoltage
<b>SEMI MF978-1106</b>	Test Method for Characterizing Semiconductor Deep Levels by Transient Capacitance Techniques

## 3 Terminology

Key terms and definitions used in this standard are described below.

### 3.1

#### **Surface Photovoltage**

Changes in the electrostatic potential generated by illumination of light to the specimen surface.

### 3.2

#### **SPV**

Surface photovoltage acronym.

### 3.3

#### **Minority carrier diffusion length**

Distance of diffusion in the lifetime of a minority carrier in a semiconductor.

### 3.4

#### **Recombination center**

Impurities and lattice defects forming at a localized level in the forbidden band, capturing and recombining the minority and majority carrier.

### 3.5

#### Fe-B pair

Pair formed by B combining with interstitial Fe in p-type silicon using B as the dopant.

### 3.6

#### Fe activation

Process to dissociate the Fe-B pair, formed in p-type silicon with B as the dopant, into interstitial Fe and B by heat or light illumination.

## 4 Safety Considerations

Appropriate safety and health measures need to be implemented under the responsibility of the users of this standard.

## 5 Summary of Test Method

Fe in p-type silicon with B as the dopant forms a Fe-B pair at room temperature. The Fe-B pair dissociates into interstitial Fe and B by heat at approximately 200 °C or illumination of strong light. Depending on whether Fe is paired with B or in the interstitial site, the degree of influence it causes on the minority carrier diffusion length is different. Based on this phenomenon, measuring the difference in the minority carrier diffusion length before and after the dissociation of the Fe-B pair will provide Fe concentration using the formula shown below.

$$[\text{Fe}] = C \times (L_a^{-2} - L_b^{-2}) \dots\dots\dots (1)$$

Where [Fe] is defined in the unit of 1/cm<sup>3</sup> and L<sub>b</sub> and L<sub>a</sub> respectively express minority carrier diffusion lengths in μm, before and after Fe activation. C is a factor and often considered to be C ≐ 1×10<sup>16</sup>. However, an appropriate value of C depends on the various elements, such as the concentration of B in the silicon wafer specimen, measurement conditions of L<sub>b</sub> and L<sub>a</sub>, particularly the amount of excess carrier injection and the condition for Fe activation. Hence, prior to measuring the Fe concentration as prescribed in this standard, it is necessary to determine the value of C, from the relationship between the values for L<sub>b</sub> and L<sub>a</sub>, and Fe concentration derived from the DLTS method<sup>1)</sup>. Moreover, the party responsible for making the measurement and the users of the measurement results should agree in on what the value of C that is to be used as the factor for this formula to calculate Fe.

**Note**<sup>1)</sup> This method is prescribed in **SEMI MF978-1106**.

## 6 Environment

Measurements are to be taken in a clean room environment at the temperature of 23±3 °C and relative humidity of 30-70 %. The clean room used should be a Class 7 or higher in rating as prescribed in **ISO 14644-1**.

## 7 Sample

The test sample (hereinafter referred to as 'sample') used shall be a single-crystal p-type silicon wafer using B as the dopant, whose B concentration should be between  $1 \times 10^{14}$  and  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ . Before taking the measurement as prescribed in this standard, the wafer should be pretreated as specified in **JEITA EM-3509**.

If the result of the measurement indicates a Fe concentration of  $1 \times 10^{13}/\text{cm}^3$  or higher, the measurement is considered to be low in credibility and close attention should be given thereto. Moreover, the Fe-B pair or the interstitial Fe should be the predominant recombination center of the sample to be used. This is because if other metals such as Cu, Cr or Co that react to the heating or light illumination contaminate the sample, a measurement error to the Fe concentration will result.

## 8 Apparatus

### 8.1 SPV measuring system

To be used for measuring the minority carrier diffusion length. The instrument that satisfies the specification prescribed in **SEMI MF391-1106**.

### 8.2 Fe activation apparatus

Use one of the two set-ups listed below to activate Fe.

#### a) Hot plate and aluminum plate

To activate Fe by heat, it is necessary to raise the temperature of the sample rapidly and usually hot plates are used<sup>2)</sup>. The hot plate should be capable of heating the sample to 200-210 °C. Steps should be taken to prevent metal contamination of the sample by the hot plate. To this end, placing a clean silicon wafer piece or a Teflon sheet between the hot plate and the sample wafer is recommended.

Use an aluminum plate to rapidly cool down the sample to room temperature, after hot plate heating. The aluminum plate should be large enough so that the entire backside of the sample's surface will be in contact and it should have a thickness of 1 cm or more.

**Note**<sup>2)</sup> An oven may be used to heat multiple samples in a single batch. The oven should be designed to rapidly raise the sample's temperature to 200-210 °C then cool them, in a manner comparable to hot plates.

#### b) Light source for illumination

The light source with a main wavelength component of 0.7-1.1  $\mu\text{m}$  should be used. High intensity is required and often a halogen or flash lamp is used. It is desirable to cut the wavelength component of less than 0.7  $\mu\text{m}$  with a filter. Steps should be taken to prevent light illumination from raising the temperature of the sample.

As the percentage of the Fe-B pair to be dissociated by the light illumination is strongly dependent on the wavelength band, intensity and time of illumination, it is necessary to understand the relationship between the illumination time<sup>3)</sup> and the percentage of dissociation for each type of the light source used, as well as to determine the illumination time sufficient to dissociate most of the Fe-B pairs in the sample<sup>4)</sup>.

**Note**<sup>3)</sup> The number of flashes, when a flash lamp is used.

**Note**<sup>4)</sup> An increase in the length of illumination  $t$  will enhance Fe-B pair dissociation and the minority carrier diffusion length  $L_a(t)$  will be shortened. When  $t$  exceeds a certain time  $t_1$ , the decline of  $L_a(t)$  will become slight and no longer detectable and indistinguishable from the margin of error of the measuring system. Hence in measuring the Fe concentration as prescribed in this standard, the time of illumination should be more than  $t_1$ .

## 9 Measuring Procedure

**9.1** Measure the minority carrier diffusion length ( $L_b$ ) before Fe activation using the method specified in **SEMI MF391-1106**.

**9.2** Activate Fe using one of the two methods indicated below.

- a) Heat the specimen for three minutes at 200-210 °C on a hot plate. After heating, place the sample on an aluminum plate and rapidly cool it down to room temperature.
- b) Irradiate the point of measurement of  $L_b$ . The time of illumination or number of flashes shall conform to the conditions specified in **8.2 b)** above.

**9.3** Measure the minority carrier diffusion length after Fe activation ( $L_a$ ) at the point of  $L_b$  measurement using the method specified in **SEMI MF391-1106**.

**9.4** Calculate Fe concentration using the equation (1).

## 10 Recording

Record the following data.

- a) Date and time of measurement, temperature, humidity
- b) Type of the SPV measuring system used for measuring minority carrier diffusion length ( $L_b$ ,  $L_a$ )
- c) Value of factor C used in the equation (1) for calculating Fe concentration
- d) Setup used for Fe-B pair dissociation
- e) Minority carrier diffusion length before Fe activation ( $L_b$ )
- f) Minority carrier diffusion length after Fe activation ( $L_a$ )
- g) Result of calculation for Fe concentration

Moreover, at the time of  $L_b$  and  $L_a$  measurement, it is desirable to record the SPV signal intensity that corresponds to the shortest wavelength illumination, among the lights of varying wavelengths used for the minority carrier diffusion length measurement.

## Appendix A (Reference)

### Round robin test for Fe concentration measurement in p-type silicon wafers by using surface photovoltage method

#### A.1 Objective

Objective for this study is to understand the deviation in the results of Fe concentration measurements prescribed in this standard as conducted by different institutions in addition to compare this test method to the DLTS and wafer digestion methods<sup>1)</sup>.

**Note**<sup>1)</sup> Method to measure concentration of bulk metal impurities using chemical analysis. Refer to article: L. Fabry, R. Hoelzl, A. Andrukhiv., K. Matsumoto, J. Qiu, S. Koveshnikov, M. Goldstein, A. Grabau, H. Horie, and R. Takeda, J. Electrochem. Soc., Volume 153, No.6, April 2006, Pages G566-G571.

#### A.2 Participants

The following organizations have participated in this round robin study (alphabetical order).

Komatsu Electronic Metals Co., Ltd. (currently Sumco Techxiv Corporation), Shin-Etsu Handotai Co., Ltd., Sumco Corporation and Toshiba Ceramics Co., Ltd. (currently Covalent Materials Corporation)

#### A.3 Experiment

##### A.3.1 Specification for sample and surface treatment prior to measurement

Four CZ (100) silicon wafers with 100 mm diameter intentionally doped with Fe in the process of CZ crystal pulling were used for the round robin study. **Table A.1** provides the details of the sample. To initialize the surface of the sample, after SC1 cleaning, oxide film is removed by a 5 % concentration of hydrofluoric acid, then rinsed in ultrapure water and dried in a spin dryer located at company A. Then the samples were left for one week in a clean room atmosphere before starting the round robin measurement. Pretreatment as specified in **JEITA EM-3509** was not applied in this case, because the wafers with high Fe concentration, not covered by the specification of **JEITA EM-3509** were included in the samples for the round robin<sup>2)</sup>. After the Fe concentration was measured by SPV during the round robin, preconditioning as specified in **JEITA EM-3509** was applied to the sample and the Fe concentration was measured by SPV anew, at company A for reference.

**Note**<sup>2)</sup> The maximum Fe concentration in any sample as specified in **JEITA EM-3509** is  $1 \times 10^{13}/\text{cm}^3$ .

**Table A.1 – Samples used in the round robin**

	Thickness	Doped B Concentration	Target Fe Concentration
Fe12#1	485 $\mu\text{m}$	$2.4 \times 10^{14}/\text{cm}^3$	$\cong 1 \times 10^{12}/\text{cm}^3$
Fe12#2			
Fe13#1		$1.0 \times 10^{15}/\text{cm}^3$	$\cong 1 \times 10^{13}/\text{cm}^3$
Fe13#2			

**A.3.2 Method and procedure of the round robin**

After the surface treatment and the Fe concentration was measured by SPV at company A, Fe concentration was consecutively measured at companies B, C and D. Surface treatment before measurement was not carried out at companies B, C and D. Measurement was made at the center point of each wafer. Each company measured the minority carrier diffusion length using the linear photovoltage constant photon flux (LPVCPF) method, which is one of the two SPV methods standardized under **SEMI MF391-1106**. Incident wavelength was standardized at 0.8-1.0 μm. The method of Fe activation and the pre-factor C used to calculate Fe concentration are indicated in **Table A.2**.

After the measurements were taken at company D, the samples were pretreated by the method specified in **JEITA EM-3509** then the Fe concentration was measured using SPV again at company A. Subsequently two small pieces were cut out from the center of each wafer, and measured for Fe concentration; one piece by the DLTS method and the other piece by the wafer digestion method.

**Table A.2 – Method of Fe activation and Pre-factor C**

	Fe Activation	Pre-factor C
Lab A	illumination	$1.1 \times 10^{16}$
Lab B	hot plate (210 °C, 3 min)	$1.05 \times 10^{16}$
Lab C	illumination	$1.1 \times 10^{16}$
Lab D	illumination	$1.1 \times 10^{16}$

**Note** “Lab” refers to the R&D center of each company respectively.

**A.4 Result of the round robin study**

**Table A.3** shows the minority carrier diffusion length before and after Fe activation, measured by SPV. Measurements obtained before Fe activation for all companies were within 10 % variance of the total average for the four companies and were very closely matched. Looking at the measurements taken after the Fe activation, the diffusion length obtained by company D was longer than that of the other three companies, implying that the Fe activation at this lab was not sufficient compared to the other companies.

**Table A.3** also shows the second measurements obtained at company A, after the round robin of SPV at the four companies, following the application of pretreatment as specified by **JEITA EM-3509**. Compared to the measurements obtained at the beginning of the round robin at company A, the second measurements were within 10 % variance of the first measurements.

**Table A.4** and **Figure A.1** show Fe concentration calculated from the minority carrier diffusion lengths as obtained above and the Fe concentration obtained by the DLTS and the wafer digestion methods. As explained above, the measurements of Fe concentration obtained at company D was lower compared to the other three companies.

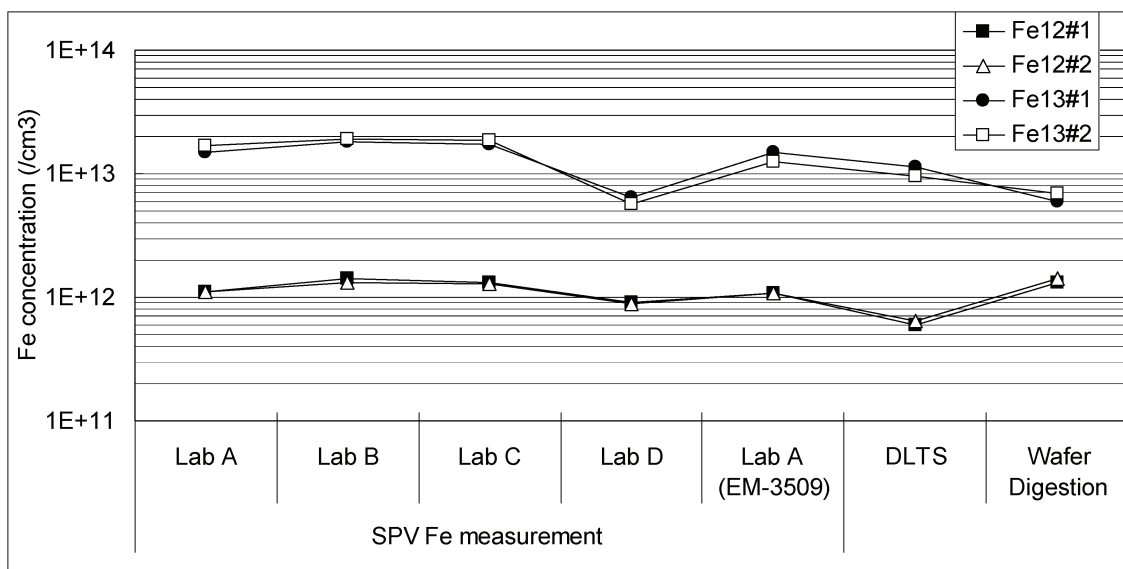
Within the measurement of Fe concentration by SPV by the three companies, excluding company D, discrepancies in the results were feared due to different methods of the Fe activation used, as company B used a hot plate while companies A and C used illumination. However the results have shown only small discrepancies among the companies and the values matched well. Results of the Fe concentration obtained by the SPV method were also compared against the values obtained by the DLTS and wafer digestion methods but a definite discrepancy was not observed.

**Table A.3 – Measurements of the minority carrier diffusion length before and after Fe activation**

Sample	Minority Carrier Diffusion Length ( $\mu\text{m}$ )						
	Lab A	Lab B	Lab C	Lab D	Average of 4 laboratories	Lab A (JEITA EM-3509)	
Fe12#1	Before	193	209	218	217	209	222
	After	88.7	81.9	84.0	98.4	88.3	92.3
Fe12#2	Before	210	214	222	221	217	222
	After	90.1	81.0	85.0	100.1	89.1	91.6
Fe13#1	Before	106	122	102	109	110	93
	After	26.2	23.5	25.0	38.9	28.4	26
Fe13#2	Before	91.0	104.9	91.0	98.6	96.4	99
	After	24.6	23.0	23.0	40.6	27.8	28

**Table A.4 – Results obtained for Fe concentration**

Sample	Fe concentration obtained by SPV ( $/\text{cm}^3$ )					Fe concentration ( $/\text{cm}^3$ )	
	Lab A	Lab B	Lab C	Lab D	Lab A (JEITA EM-3509)	DLTS	Wafer Digestion
Fe12#1	$1.1 \times 10^{12}$	$1.4 \times 10^{12}$	$1.3 \times 10^{12}$	$9.1 \times 10^{11}$	$1.1 \times 10^{12}$	$6.0 \times 10^{11}$	$1.3 \times 10^{12}$
Fe12#2	$1.1 \times 10^{12}$	$1.3 \times 10^{12}$	$1.3 \times 10^{12}$	$8.8 \times 10^{11}$	$1.1 \times 10^{12}$	$6.4 \times 10^{11}$	$1.4 \times 10^{12}$
Fe13#1	$1.5 \times 10^{13}$	$1.8 \times 10^{13}$	$1.7 \times 10^{13}$	$6.4 \times 10^{12}$	$1.5 \times 10^{13}$	$1.1 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{12}$
Fe13#2	$1.7 \times 10^{13}$	$1.9 \times 10^{13}$	$1.9 \times 10^{13}$	$5.6 \times 10^{12}$	$1.3 \times 10^{13}$	$9.5 \times 10^{12}$	$6.9 \times 10^{12}$



**Figure A.1 – Results of Fe concentration measurements**



## Explanation for method for measuring Fe concentration in p-type silicon wafers by using surface photovoltage method

These explanatory notes are intended to explain the subject and the related matters specified or described within the standard and its Appendix; they do not constitute a part of the standard.

### 1 Background for establishment

The high level of integration and shrinkage of semiconductor devices have been seeking to reduce the metal contamination during the manufacturing process of the device and in the silicon wafer substrate. Conventionally, the SPV method to measure the minority carrier diffusion length was used as one of the methods to assess the metal contamination in silicon wafers. This minority carrier diffusion length measuring method was standardized by the American Society for Testing and Materials in 1973, and since then it has undergone several revisions. Today the standard has been incorporated into the **SEMI** standards as **SEMI MF391-1106**.

In 1990, Zoth and Bergholz proposed a measuring method for Fe concentration recognizing the fact that the state of Fe in B-doped p-type silicon, i.e., whether they form an Fe-B pair or are in a state of interstitial Fe, will affect the minority carrier diffusion length<sup>[1]</sup>. Compared to chemical analysis or the DLTS method, the proposed method was much faster and did not require a high level of skill or proficiency, hence it became widely used.

However, **SEMI MF391-1106** only specified the measuring method for the minority carrier diffusion length and there was a need to establish a standard that incorporated the measurement of Fe concentration.

### 2 Establishment process

In April 2003, a Working Group for Standardization of Pretreatment for the SPV Method was established under the Technical Committee of Wafer Measurement and Standards of **JEITA** (currently the Sub-committee on Wafer Measurement and Standards) aiming to standardize the sample surface treatment for measuring the minority carrier diffusion length using the SPV method. A draft standard was prepared from the activities undertaken by the Working Group and it became established as **JEITA** standard **JEITA EM-3509** in July 2005. Subsequently, the Working Group for the Standardization of Pretreatment for the SPV Method continued to draft the standard method for measuring Fe concentration and delivered a draft based on their activities. The draft standard was deliberated in writing by the Technical Committee on Silicon Technology and Sub-committee for Wafer Measurement and Standard and then was established as standard **JEITA EM-3511** in June, 2009.

### 3 Considerations on industrial property rights

**JEITA** shall not be held liable to any industrial property rights pertaining to the contents of this standard.

## 4 Theory

### 4.1 Measurement of minority carrier diffusion length by the SPV method

Within the SPV method, the excess carriers are injected by light illumination and the minority carrier diffusion length is calculated from the difference in the surface voltage (surface photovoltage) generated in response. The procedure is specified in **SEMI MF391-1106** where the monochromatic light of several different wavelengths are used as incident light, and the minority carrier diffusion length  $L$  is obtained from the SPV signal generated in response to the incident light of each wavelength,  $\Delta V$ , and in relation to absorption coefficient  $\alpha$  of Si to incident light. Theoretically the relationship can be formulated as:

$$\Phi_{\text{eff}}/\Delta V = A(S+D/L)(1+L/\alpha) \quad \text{..... (1)}$$

Where  $\Phi_{\text{eff}}$  is the effective photon flux,  $\Delta V$  is the strength of the SPV signal,  $S$  is the surface recombination velocity,  $D$  is the diffusion coefficient for the minority carriers and  $\alpha$  is the absorption coefficient of Si. When the surface is depleted,

$$A = (qn_0/kT) \exp(qV/kT) \quad \text{..... (2)}$$

and when the surface is in inverse condition,

$$A = qn_i^2/(kTn_0) \quad \text{..... (3)}$$

Where  $q$  is the electric charge of an electron,  $n_0$  is the density of the free carrier in the non-irradiated bulk,  $k$  is the Boltzmann constant,  $V$  is the surface barrier height and  $n_i$  the intrinsic free carrier density<sup>[2]</sup>. As can be seen in formula (1), the relationship between  $\Phi_{\text{eff}}/\Delta V$  and  $\alpha^{-1}$  can be regressed to a linear function. From this linear function, minority carrier diffusion length is to be calculated.

### 4.2 Obtaining Fe concentration from the measurement of the minority carrier diffusion length

Fe forms Fe-B pairs at room temperature in B-doped p-type silicon. By heating to 200 °C or by the illumination of a strong light (hereafter referred to as Fe activation) Fe-B pairs dissociate to become interstitial Fe and substitutional B. As the influence caused on the minority carrier diffusion length greatly differ between the Fe-B pair and interstitial Fe, Zoth et al determined that by measuring the minority carrier diffusion length before and after, Fe activation will make it possible to calculate Fe concentration<sup>[1]</sup>.

In this case the relationship between the minority carrier diffusion length and Fe concentration could be expressed in formula (4).

$$[\text{Fe}] = C \times (L_a^{-2} - L_b^{-2}) \quad \text{..... (4)}$$

Where, the unit of  $[\text{Fe}]$  is  $/\text{cm}^3$ ,  $L_b$  is the minority carrier diffusion length before activation,  $L_a$  is the minority carrier diffusion length after Fe activation, and both  $L_b$  and  $L_a$  are expressed in the unit of  $\mu\text{m}$ . According to the experimental results of Zoth et al., factor  $C$  was  $1.06 \times 10^{16} \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$  for the silicon wafer with a B concentration of 1 to  $3 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ .

In 1993, Lagowski et al. have shown that the illumination of light causes Fe activation<sup>[3]</sup>. Since then, SPV measuring equipments installed with a light illumination unit for Fe activation that automatically conducts the series of processes:  $L_b$  measurement, Fe activation,  $L_a$  measurement and calculation of Fe concentration; became commercially available and are widely used.

### 4.3 Issues regarding factor C used in calculation of Fe concentration

Zoth et al. have derived by experiment that factor C in equation (4) is  $1.06 \times 10^{16} \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}\text{s}$ . The factor depends on the percentage of Fe activated in Fe-B dissociation (hereinafter referred to as the dissociation ratio). In the experiment of Zoth et al. the sample was heated to 210 °C for 3 minutes then rapidly cooled by placing it in contact with an Al plate, after Fe activation, which resulted in a dissociation ratio of approximately 70 % at the time of measurement of  $L_a$ <sup>[2]</sup>. In commercially available SPV measuring systems with Fe concentration measuring capabilities, light illumination is generally used to activate Fe, and these systems often also use the factor C value of 1 to  $1.1 \times 10^{16} \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$ . However, in recent studies by Macdonald and others, it was revealed that with more than 99 % of the Fe-B pairs were dissociated<sup>[4]</sup> with sufficient light illumination, and it became clear that the factor C derived by Zoth et al. are not valid when Fe activation is generated by illumination.

Zoth et al. used silicon wafers with 1 to  $3 \times 10^{15}/\text{cm}^3$  of B concentration in their experiments. However, Macdonald and others have also shown that if a specimen with B concentration outside of 1 to  $3 \times 10^{15}/\text{cm}^3$  is used, factor C derived by Zoth of  $C=1.06 \times 10^{16} \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$  is no longer valid, as factor C depends on the concentration of B<sup>[4]</sup>.

Thus using the factor C value of  $1.1 \times 10^{16} \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$  in the method using light illumination for Fe activation for varying B concentration of silicon wafer poses some questions, but on the other hand this value has been used over many years and this requires special attention.

### 4.4 Fe detection limit

In general, with an average value X of at least 20 times repeated measurement on a sample deemed to be blank, and the standard deviation  $\sigma$ , the detection limit is defined as  $X+3\sigma$  (definition by Kaiser)<sup>[5]</sup> or  $X+3.29\sigma$  (definition by Currie)<sup>[6]</sup>. However, the improvement in the performance of SPV measuring systems in recent years resulted in the difficulty of obtaining samples with the extremely low concentration of Fe or other metal impurities, that are considered as sufficiently blank against the detection capabilities of such an instrument. Moreover, repeated measurement of Fe concentration pose concern over change in properties of the sample. Hence, there are difficulties in deriving the detection limit with the method described above with SPV.

To solve the problem, Lagowski et al. proposed a method for estimating the detection limit from repeatability of the minority carrier diffusion length in an article<sup>[7]</sup>. This article, however, assumes repeatability of the minority carrier diffusion length to be constant independently to the value of diffusion length itself, which does not suit the actual measuring instruments. Further sophistication is needed.

## 5 Problems encountered in the deliberation process

Problems encountered in the deliberation process are described below.

### a) Problem of factor C

During review the factor C specification for calculating the Fe concentration became an issue. As described in section 3 of this explanatory notes, a recent detailed study found the value of  $1.1 \times 10^{16} \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$  for factor C in calculation of Fe concentration not to be appropriate with regards to the commercially available SPV measuring systems that uses light illumination for Fe activation<sup>[4]</sup>. On the other hand, the value  $1.1 \times 10^{16} \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$  has been used very often over the years in silicon wafer inspection, and a concern over possible confusion in business by specifying a different value of factor C was expressed, for example.

Therefore, this standard stipulated that in the strictest case, factor C should be determined in view of the specifications of the SPV measuring equipment and the Fe activation device as well as the concentration of B in wafer sample, and if the customarily used factor C value of 1 to  $1.1 \times 10^{16} \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$  is to be used, an agreement should be reached between the party taking the measurement and the user of the data obtained, between the silicon wafer maker and the device manufacturer, for example.

**b) Detection limit**

During the review process, interest was shown in understanding the detection limit of the Fe concentration measurement method specified in this standard. However, this standard did not discuss the detection limit because it is difficult to specify, as the limit depends on the performance of the measuring instrument.

**6 Explanations of the items specified**

**6.1 Outline of measuring method** (Section 5 of the Standard)

See section 3 of the explanatory notes.

**6.2 Environment** (Section 6 of the Standard)

Measurement of minority carrier diffusion length using the SPV method is strongly affected by the surface conditions of the sample, more specifically, by the surface contamination of organic matters or moisture adsorption. The temperature of the sample also influences the minority carrier diffusion length hence the temperature, humidity and cleanliness need to be controlled.

**6.3 Sample** (Section 7 of the Standard)

Pretreatment before measurement as specified in **JEITA EM-3509** includes a process for heating the sample. For samples with a high Fe concentration, Fe may precipitate during heating<sup>[8]</sup>, hence **JEITA EM-3509** sets the maximum Fe concentration in the sample at  $1 \times 10^{13}/\text{cm}^3$ . Accordingly, the maximum Fe concentration has been set in this standard. The measuring method presupposes that the only change to occur from Fe activation is dissociation of Fe-B pairs. Samples with a high Fe concentration when heated by a hot plate to activate Fe may result in Fe precipitation, which may pose a significant margin of error in the measurement of the Fe concentration. This is another reason for setting the maximum Fe concentration in the standard.

As described above, the very premise of the measuring method specified in this standard is that the only difference caused by Fe activation is the dissociation of Fe-B pairs. However, if the sample is contaminated with Cr, Cu or Co, it is known to change the minority diffusion length, when the sample is irradiated with light or heat<sup>[9,10,11]</sup>. When samples contain these elements in concentration that cannot be neglected compared to Fe, they could cause an error in the measurement of Fe concentration.

**6.4 Instrument** (Section 8 of the Standard)

This standard specified the use of the SPV measuring equipment and the Fe activation equipment separately for measuring the minority carrier diffusion length. On the other hand, SPV measuring equipments installed with a light illumination unit for Fe activation that automatically conducts the series of processes from the  $L_b$  measurement, Fe activation,  $L_a$  measurement to calculation of Fe concentration are commercially available.

For Fe activation by light illumination, the magnitude of the SPV signal may differ at the time of measuring  $L_b$  and  $L_a$ , as a result of the decomposition of the organic matter on the sample surface, if the light contains the wavelength component of 0.7  $\mu\text{m}$  or less<sup>[12]</sup>. Therefore, it is desirable to cut this wavelength component with a filter.

Conditions for light illumination, such as the intensity of illumination, inherently depends on the specification of the instrument used and therefore it is not possible to set a uniform condition for illumination for commonly available equipment with varying specifications. However, Lagowski et al. have stated that continuous illumination at 10  $\text{W}/\text{cm}^2$  by use of an unfiltered halogen lamp as the light source completes the dissociation of Fe-B pairs in less than 15 seconds<sup>[3]</sup>.

#### **6.5 Measuring Procedure (Section 9 of the Standard) and Recording (Section 10 of the Standard)**

The magnitude of the SPV signal may vary in the process of Fe activation by heat or illumination, as a result of organic contaminants or water desorption occurring on the sample surface. This may cause an error in the measurement of Fe concentration. Therefore, it is desirable to confirm and record the magnitude of the SPV signal at the time of measuring  $L_b$  and  $L_a$  corresponding to the shortest wavelength of incident light, among the various wavelengths of incident light used in measuring the minority carrier diffusion length. The SPV signal corresponding to the incident light with the shortest wavelength should be observed, because this signal is more sensitive to the change in the surface condition and less sensitive to the change in bulk of the sample, compared to the SPV signal when corresponding to the long wavelength.

### **7 References**

- [1] G. Zoth and W. Bergholz, *J.Appl.Phys*, vol. 67 (1990) 6764
- [2] L. Jastrzebski, O. Milic, M. Dexter, J. Lagowski, D. DeBusl, K. Nauka, R. Witowski, M. Gordon and E. Presson, *Proc. of 2nd Int'l Symp. on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, PV92-12 (1992) 294
- [3] J. Lagowski, P. Edelman, A. M. Kontkiewicz, O. Milic, W. Henley, M. Dexter, L. Jastrzebski, and A. M. Hoff, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63 (1993) 3043
- [4] D. H. Macdonald, L. J. Geerligs and A. Azzizi, *J. Appl. Phys.*, vol. 95 (2004) 1021
- [5] H. Kaiser, *Spectrochim. Acta*, vol. 3 (1947) 40
- [6] L. A. Currie, *Anal. Chem.*, vol. 40 (1968) 586
- [7] J. Lagowski, P. Edelman and V. Faifer, *Recombination Lifetime Measurements in Silicon*, ASTM STP 1340, D. C. Gupta, F. R. Bacher, and W. H. Hughes, Eds., American Society for Testing and Materials, (1998)
- [8] K. Graff and H. Pieper, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.128, (1981) 669
- [9] K. Mishra, and R. Falster, *Electrochemical Society Proceedings, Extended. Abstracts*, vol. 92-2 (1992) 632
- [10] W. B. Henley, D. Ramappa and L. Jastrezbski, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74 (1999) 278
- [11] N. Pic, M. L. Polignano, D. Caputo, G. Salvá, M. Sardo and A. Danel, *Proc. of High Purity Silicon IIV*, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, PV2002-20 (2002) 505
- [12] J. Lagowski and P. Edelman, *Proc. of High Purity Silicon IV*, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, PV96-13 (1996) 5523

(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係る確認について、責任はもちません。

JEITA EM-3511

2009年6月発行

発行 (社) 電子情報技術産業協会 電子デバイス部  
〒101-0065 東京都千代田区西神田 3-2-1  
TEL 03-5275-7258 FAX 03-5212-8121

印刷 (株) オガタ印刷  
〒102-0072 東京都千代田区飯田橋 1-5-6  
TEL 03-3264-3456

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。）