



電子情報技術産業協会規格

Standard of Japan Electronics and Information Technology Industries Association

*JEITA EM-3512*

**シリコン結晶中の窒素濃度測定法**  
**Method for measuring nitrogen concentration**  
**in silicon crystals**

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。

2009年9月制定

2016年3月廃止

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

まえがき	
序文 .....	1
安全に関する注意 .....	1
第一部 赤外吸収法によるシリコン結晶中の格子間窒素対の濃度の測定法 .....	2
附属書 A (規格) 赤外吸収法の特殊な処理法 .....	12
第二部 荷電粒子放射化分析によるシリコン結晶中の窒素の定量 .....	22
附属書 B (参考) シリコン結晶中の窒素濃度測定法の巡回測定の結果 .....	39
附属書 C (参考) SIMS によるシリコン結晶中の窒素濃度測定法の SEMI 規格に対する補足 .....	57
解説 .....	63
1 制定の趣旨 .....	63
2 審議中特に問題となった事項 .....	64
3 工業所有権などに関する事項 .....	66
4 国際規格との対比 .....	67
5 審議委員 .....	67

## まえがき

この規格は、社団法人 電子情報技術産業協会（**JEITA**）の窒素濃度測定標準化 TF の審議を経て、シリコン技術専門委員会で承認した。

この規格は、著作権法によって保護されている著作物であるため、許可なくこの規格の一部又はすべてを複製・転載することを禁止する。

この規格は、この規格の一部が、工業所有権（特許権、実用新案権、意匠権など）に抵触する可能性に関係なく制定されている。社団法人 電子情報技術産業協会は、このような工業所有権にかかわる責任を負わない。

この規格は、**JEITA TSC-16**（電子情報技術産業協会規格類の作成基準）の様式によって作成した規格である。

## 電子情報技術産業協会規格

## シリコン結晶中の窒素濃度測定法

## Method for measuring nitrogen concentration in silicon crystals

## 序文

この規格は、シリコン単結晶中の窒素濃度を、赤外吸収法、放射化分析法、二次イオン質量分析 (SIMS) 法により測定する方法をまとめたものである。赤外吸収法は酸素や炭素の濃度測定法として最も普通に用いられている方法で、窒素についても用いられているが感度・精度に課題があり、また、現状では高濃度域で支配的な格子間窒素対のみを測っている。SIMS は既に SEMI 規格があり、現状では標準的方法として用いられていて感度・精度が優れているが、高度な専門的分析装置と技術を必要とし、結晶を熱処理した場合に特に現れる析出窒素の測定法は未確立である。放射化分析法は存在状態によらず、すべての窒素を測定できるので基準となる方法であるが、特殊な装置を必要とするため一般的には用いにくく、感度・精度は現在向上中である。同じ試料について三つの方法により多くの機関で測定し、結果を比較した結果、いずれの方法でもほぼ同じ結果が得られるようになり、約  $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup> 以上で、融点での固溶度  $4 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup> 以下の濃度については高精度が得られている。濃度約  $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup> 以下については、赤外吸収測定法は現在検討中であり対象外とするが、SIMS については検討を行い、良好な結果を得たので**附属書**にまとめてある。

三つの方法の要点は学術論文に報告されている<sup>[a, b, c]</sup>。赤外吸収法については酸素・炭素の規格も参考にさせていただきたい<sup>[d, e]</sup>。SIMS 法については、既に SEMI 規格があるため、JEITA 規格を改めて制定することはしない。JEITA で検討した改良点として、高感度化のために本 WG にオブザーバとして参加していただいた機関により以前に開発されたラスタージェン法が、WG の検討結果を反映して、改訂された ASTM 規格に導入されている。しかし、この方法の詳細が記述されていないため、本規格の**附属書**に記述した。さらに、本 TF では SIMS 法による  $10^{13}$ /cm<sup>3</sup> 台の低濃度の測定と析出物の定量法の予備検討を行い、良い結果を得た。そこで、その方法も**附属書**に述べている。

放射化分析法の規格はいかなる元素に関してもまだ規格がないため、規格化することにした。巡回測定の結果は通常は**附属書**に収められることが多いが、放射化分析については本文に入れた。

本規格には、引用規格はない。

用語及び定義は特にない。

## 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。

[a] N. Inoue, K. Shingu and K. Masumoto, Semiconductor Silicon 2002, p. 875

[b] N. Inoue, N. Fujiyama and H. Yagi, Diagnostics on Semiconductors 2002

[c] N. Inoue, K. Masumoto, M. Shinomiya, K. Kashima, K. Eifuku, M. Koizumi, T. Takahashi T. Takenawa, A. Karen, K. Shingu and H. Yagi, Proc. Silicon Materials Science and Technology X (Electrochem. Soc., 2006 p. 453

[d] JEIDA-61-2000 赤外吸収によるシリコン中の格子間酸素原子濃度の標準測定法

[e] JEITA EM-3503 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規格

## 第一部 赤外吸収法によるシリコン結晶中の格子間窒素対の濃度の測定法 目 次

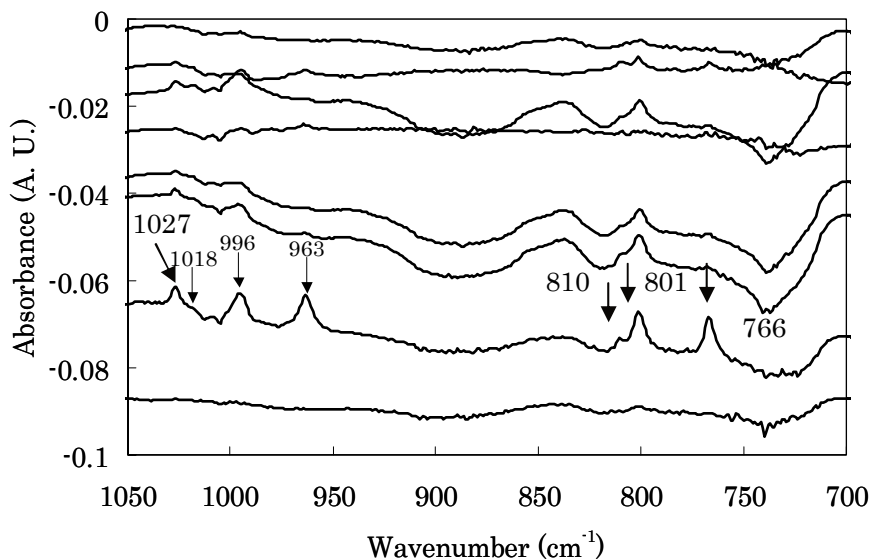
	ページ
1 シリコン結晶中の窒素の状態と赤外吸収 .....	3
2 試料・測定法・条件 .....	5
2.1 試料 .....	5
2.2 装置と測定条件 .....	5
3 測定 .....	6
3.1 装置の精度の確認と安定化 .....	6
3.2 透過光強度スペクトルの記録 .....	7
4 ピーク吸光度の導出：スペクトル処理（バックグラウンド吸光度の決定） .....	7
4.1 手順の概要 .....	7
4.2 吸収ピークの選定 .....	8
4.3 バックグラウンド差吸収の求め方（ベースライン） .....	8
5 吸収係数の算出 .....	9
5.1 概要 .....	9
5.2 CZ結晶の加重和の重み .....	10
5.2.1 同一構造からの赤外吸収ピークの強度比 .....	10
5.2.2 構造による換算係数の重み .....	10
5.2.3 加重和の例 .....	10
6 濃度の算出 .....	11
6.1 FZシリコン結晶 .....	11
6.2 CZシリコン結晶 .....	11
7 報告 .....	11
附属書 A（規格） 赤外吸収法の特種な処理法 .....	12
序文 .....	12
A.1 ベースラインの処理法 .....	12
A.2 CZ結晶において $1000\text{cm}^{-1}$ 帯吸収を用いる場合の酸素関連吸収の消去 .....	15
A.3 CZ結晶に対する熱処理による簡便化方法 .....	17
A.4 低抵抗試料の測定 .....	18
A.5 薄い試料の測定 .....	19

本文の参考文献は**附属書 A** と共通のため、**附属書**の末尾にまとめた。

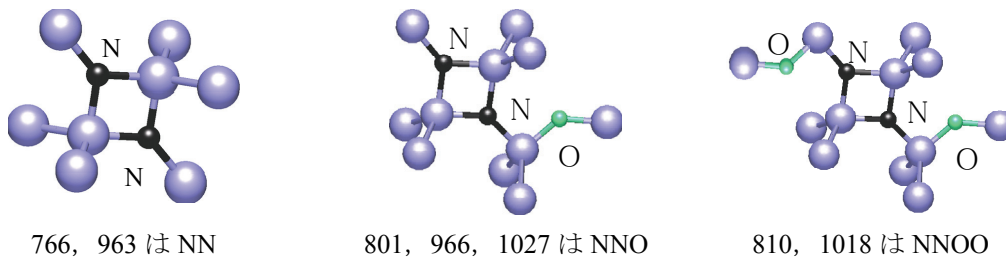
## 1 シリコン結晶中の窒素の状態と赤外吸収

FZシリコン結晶中の窒素は  $766\text{ cm}^{-1}$  と  $963\text{ cm}^{-1}$  に赤外吸収ピークをもち、窒素濃度測定に用いられ、 $963\text{ cm}^{-1}$  の赤外吸収ピークから濃度への換算係数  $1.83 \times 10^{17}\text{ atoms/cm}^2$  が決定され、一般的に用いられている<sup>[1]</sup>。その構造は格子間窒素対 (NN) である<sup>[2]</sup>。一方、窒素ドープ CZシリコン結晶では、**図 1 (a)** に例を示すように七つの赤外吸収ピークがある<sup>[3]</sup>。この内二つは FZシリコン結晶の吸収と同じである。残りの内三つは**図 1 (b)** に示すように格子間窒素対に格子間酸素が 1 個付随した構造 (NNO) に起因する<sup>[4]</sup>。残りの二つは格子間窒素対に格子間酸素が 2 個付随した構造 (NNOO) に起因すると示唆されており<sup>[4]</sup>、計算<sup>[5]</sup> や実験的にもほぼ確認されている<sup>[6, 7]</sup>。同じ構造から二つ以上の吸収ピークが見られるのは、局在振動モードが異なるため、低波数側は格子間酸素と同じ  $\text{H}_2\text{O}$  型、高波数側は中心を窒素とし周囲にシリコンが 3 個付いたアンモニアなどと同じ構造の  $\text{BF}_3$  型の振動によっていると考えられる。なお、 $1027\text{ cm}^{-1}$  の吸収は窒素に付随した格子間酸素原子の振動で、通常の格子間酸素 ( $1107\text{ cm}^{-1}$ ) の場合より低波数にシフトしている。これらのピークは互いに重なり合っているため、それらを分離したものを**図 1 (c)** に示す。**表 1** に、以上の振動モードと、吸収の大きい場合に Lorentz 関数をフィッティングした場合の半値幅と、直線ベースラインが引ける場合の両端の目安<sup>[a]</sup>を示す。本規格で対象とする濃度約  $1 \times 10^{14}\text{ atoms/cm}^3$  以上ではこの他には強い赤外吸収ピークが見られないことから、これらの赤外吸収ピークを測定することにより全窒素に近い濃度が測定できると考えられる。一方、これ以下の濃度では、以上のピークは非常に弱くなるが、別の構造が支配的になっていると考えられているので<sup>[8, 9]</sup>、ここに示す方法では濃度測定はできない。 $1 \times 10^{14}\text{ atoms/cm}^3$  以下の赤外吸収については検討中である<sup>[10]</sup>。以上の他に CZシリコン結晶を熱処理した場合などに一部の窒素が析出するが<sup>[11]</sup>、赤外吸収ピークは幅広く低いバンド状になると推定され、測定上もまだ検出されていないため同じく測ることができない。

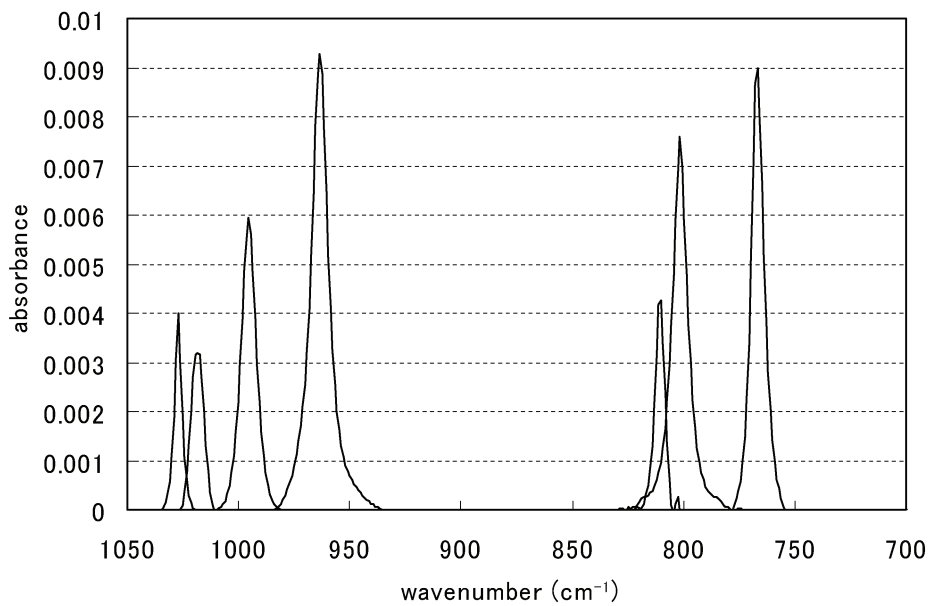
以上のことから、本方法の赤外吸収により濃度約  $1 \times 10^{14}\text{ atoms/cm}^3$  以上のシリコン結晶中の格子間窒素対の濃度を測定することができる。



(a) 窒素を含まない参照試料との差吸収スペクトル



(b) 吸収の起源となる構造の模式図



(c) ピーク分離による各吸収ピーク

図 1—窒素含有 CZ シリコン結晶（ノンドーブ高抵抗, as-grown）の窒素関連吸収スペクトルの例

表 1—格子間窒素対を含む構造からの赤外吸収ピーク

波数 (cm <sup>-1</sup> )	構造	振動モード	半値幅 (cm <sup>-1</sup> )	低波数端 (cm <sup>-1</sup> )	高波数端 (cm <sup>-1</sup> )
766	NN	H <sub>2</sub> O	7.3	754	778
801	NNO	H <sub>2</sub> O	6.5	779	823
810	NNOO	H <sub>2</sub> O	4.7	800	820
963	NN	BF <sub>3</sub>	7.4	950	978
996	NNO	BF <sub>3</sub>	6.6	978	1014
1018	NNOO	BF <sub>3</sub>	3.3	1012	1024
1027	NNO	(O <sub>i</sub> )	3.2	1017	1037

## 2 試料・測定法・条件

### 2.1 試料

#### 2.1.1 試料の厚さ、表面加工、比抵抗など

酸素や炭素濃度の測定においては、標準では厚さ 2 mm の両面鏡面研磨試料が、また、実用的には片面鏡面研磨のウエハも使われている。しかし、窒素の濃度はこれらに比べて低いため、感度・精度を向上させるために、本規格を検討するための巡回測定において試料の厚さを 10 mm とし、両面鏡面研磨とした<sup>[12, 13, 14]</sup>。厚さ 2 mm や 1 mm の両面鏡面研磨試料や片面鏡面研磨のウエハでも測定が可能であるが、感度・精度が悪くなっていく。これについては**附属書 A (規格)** で述べる。なお、高抵抗試料が測りやすく<sup>[14]</sup>、低抵抗試料ではフリーキャリア吸収により試料の透過率が低くなって信号が検出できないため測定ができないことがあるが、1.7 Ωcm まで高抵抗試料と同様の結果が得られることが確かめられており、これについても**附属書 A (規格)** で述べる。

#### 2.1.2 参照試料

窒素の赤外吸収による濃度測定においては、酸素・炭素の場合と同様に、窒素を含む測定試料の赤外吸収スペクトルから、窒素を含まない参照試料の赤外吸収スペクトルを差し引く補償法が用いられる。参照試料は測定試料と同じ厚さで抵抗率や酸素濃度・厚さや表面仕上げなど、窒素濃度以外の特性が測定試料にできるだけ近いものが望ましい。

#### 2.1.3 試料の状態

格子間窒素対の 1000 cm<sup>-1</sup> 付近の赤外吸収ピークの波数域には、CZ シリコン結晶においては、酸素を含むサーマルドナーと格子間酸素対に起因すると見られる赤外吸収ピークが存在する<sup>[15]</sup>。酸素関連吸収のない 800 cm<sup>-1</sup> 付近の窒素吸収を用いればこの影響はない。しかし、FZ 結晶で用いられてきた 1000 cm<sup>-1</sup> 付近の赤外吸収ピークを用いる場合は妨害となる。As-grown シリコン結晶中のサーマルドナーの濃度は 1×10<sup>14</sup>/cm<sup>3</sup> から 1×10<sup>15</sup>/cm<sup>3</sup> に達するため、サーマルドナーや格子間酸素対吸収の方が窒素の赤外吸収より大きくなることも稀ではなく、測定が困難になる。そこでドナーキラー熱処理をした試料を測定する方法が提案されている<sup>[10]</sup>。ただし、最も大きな酸素関連吸収である格子間酸素対吸収 (1013 cm<sup>-1</sup>) はこの方法でも除くことができず妨害となる。詳細を**附属書 A (規格)** に示す。

## 2.2 装置と測定条件<sup>[16]</sup>

### 2.2.1 装置と環境

測定には精度や直線性のよい、フーリエ変換型赤外分光光度計を用いる。窒素関連吸収ピークは、700-1100 cm<sup>-1</sup> の範囲にわたるので、装置は測定可能範囲がこれより広い中赤外領域用を用いる。検出器にはこの範囲で感度のよいもの、例えば、液体窒素で冷却された MCT か通常の TGS を用いる。MCT の方が感度がよいが、TGS でも問題はない。

装置を設置する部屋は、温度が安定していないと、例えば、測定試料と参照試料のバックグラウンド吸収の差が大きくなって、測定誤差が大きくなる。安定性の要求は測定限界の目標によるが、1 °C 以内が望ましい。

光学系や試料室の水蒸気は測定誤差の増大や検出限界の悪化の原因となるため、これらには水蒸気を含まぬ乾燥窒素や乾燥空気を必要な量だけ流す<sup>[7]</sup>。



## 2.2.2 装置性能

測定精度が要求を満たすように測定条件を検討すると共に、それを確認するために装置性能をテストする必要がある。窒素の赤外吸収ピークは非常に小さいため、測定の感度・精度が高い必要がある。濃度の例として  $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup> をとれば、酸素濃度の約  $10^4$  倍であり、赤外吸収ピークの大きさもそれに比例して小さくなる。しかも窒素は上に述べたように少なくとも 3 種の状態が混在するため、個々の状態に対応する吸収ピークはさらに小さくなる。簡単のため個々の成分が  $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup> あり、換算係数が状態によらず同じとすれば、ピーク吸光度は、厚さ 10 mm の試料を用いても<sup>[12]</sup>、 $1 \times 10^{14} / 1.83 \times 10^{17} / 2.303 = 2 \times 10^{-4}$  と非常に小さい。したがって、高精度の測定のためには、ノイズやバックグラウンド吸収のピーク周りでの波数依存性をこれよりも十分小さくしなければならない。

## 2.2.3 測定条件

測定精度を制限する測定条件として、波数分解能がある。波数分解能は赤外吸収ピークの形を崩さない程度に狭くする必要があるので、そのために検出器への入射光量が小さくなって S/N が悪くなる傾向がある。窒素濃度測定では赤外吸収ピークが小さいため S/N の維持が重要であり、波数分解能は通常  $2 \text{ cm}^{-1}$  が推奨される<sup>[13, 14]</sup>。

フーリエ変換型赤外分光光度計による測定では繰り返し測定の平均により誤差を減少させる。積算回数を多くすると通常その平方根に比例して S/N が改善されるが、一方、測定時間が比例して増え、その間の装置の状態の変動による誤差の増大が考えられる。そこで、装置や測定環境により感度・精度が最良となる回数を選択することが望ましい。

本規格では測定は実用的な室温<sup>[12]</sup>で行うことを前提としている。

測定には試料と参照試料を用いて窒素以外の赤外吸収を相殺するが、測定試料と参照試料の測定条件や環境（温度など）が同じでないと、相殺が不完全となるため、測定試料と参照試料を交互に測定することが望ましい。

# 3 測定

## 3.1 装置の精度の確認と安定化

### 3.1.1 S/N

S/N が、窒素赤外吸収ピーク域で測定すべき吸収ピークの大きさに比べて十分よいことを測定前に確かめる必要がある。方法の一例として、参照試料を 2 回測定し、その差吸収が目標とするピークの大きさに比べて十分小さいことを調べることがある<sup>[17]</sup>。その際広い波数範囲に着目する程、差やその波数依存性が大きくなる。窒素赤外吸収ピークが小さい場合にはピークの範囲がどんどん狭くなるから、その範囲での変動が少なればよいことになる。したがって、広い波数範囲と、狭い範囲での S/N に注意する。ノイズの目安は低濃度を測定する場合、広帯域で吸光度にして 0.001 以下、ピークの周辺などの狭帯域で 0.0001 以下であり、例を図 2 に示す。

### 3.1.2 安定性

測定が長時間にわたる場合には、必要な時間にわたって同一試料を測定し精度確認の場合と同様な再現性を調べる。複数の日にまたがる場合も同様である。試料交換によって装置の温度や水蒸気量が変わるため、試料交換後の水蒸気吸収の変動を測定して、水蒸気吸収が、測定ピークの吸収の大きさの再現性に影響しないまでに安定してから測定をする必要がある。

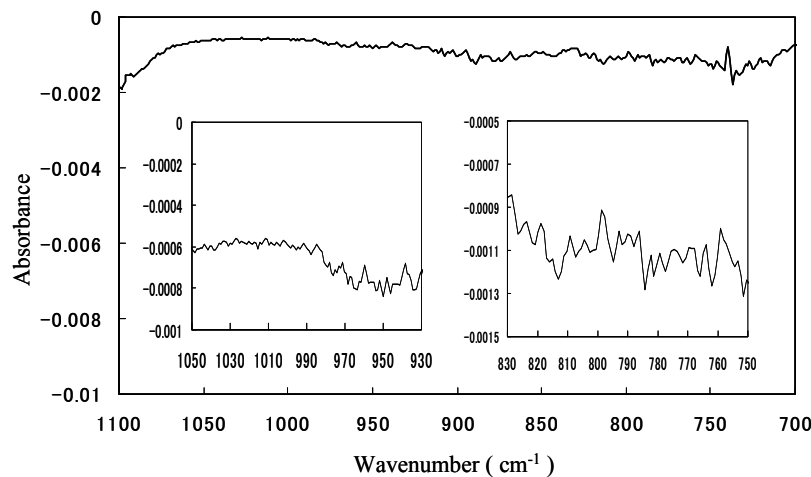


図 2—同じ測定を 2 回繰り返した場合の差吸収スペクトルの例（挿入図は比較的狭帯域の場合）

### 3.2 透過光強度スペクトルの記録

窒素の赤外吸収ピークは波数  $766\text{ cm}^{-1}$  から  $1027\text{ cm}^{-1}$  にわたっているので、少なくとも図 1 (a) に例を示すように  $700\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  の範囲の透過光強度スペクトルを記録する。窒素を含まない参照試料の透過光強度スペクトルも記録する。積算回数（時間）は十分な S/N が得られるのに必要な回数とする。

FZ シリコン結晶では  $766\text{ cm}^{-1}$  と  $963\text{ cm}^{-1}$  の二つの赤外吸収ピークのうち  $963\text{ cm}^{-1}$  のピークが用いられている<sup>[1]</sup>。CZ シリコン結晶ではこれらの他に表 1 に示した  $801$ ,  $810$ ,  $996$ ,  $1018$ ,  $1027\text{ cm}^{-1}$  の吸収ピークのスペクトルも用いる。

## 4 ピーク吸光度の導出：スペクトル処理（バックグラウンド吸光度の決定）

### 4.1 手順の概要

赤外吸収から窒素濃度を求めるためには、FZ 結晶では従来の酸素や炭素の場合と同様に一つの吸収のみに着目すればよい。具体的な手順は以下の CZ 結晶の場合と同じである。

CZ 結晶の場合には三つの構造に対する吸収ピークの吸光度を求め、適当な方法でそれらの加重和を求める必要がある。また、ピーク吸収を求めるのに障害となるバックグラウンド吸収の影響を除く必要がある。そのための手順は以下のとおりである。

- ① 試料や要求精度に応じて、三つの構造に対する複数のピークの中から、感度・精度が最良のピークを選ぶ。

さらに、それらのピークの吸光度を求めるには、

- ② まず、測定試料と参照試料の透過光強度スペクトルを吸光度スペクトルに変換し、
- ③ それらの差吸光度スペクトルを求める。そして、
- ④ ピーク位置でのバックグラウンド差吸収の大きさをベースラインにより求め、
- ⑤ ピーク吸光度から差し引いて窒素による吸光度を求める。

なお、感度・精度を評価したり、改善するためには、三つ以外の吸収ピークについてもこれらを行い、比較することが有効である。

## 4.2 吸収ピークの選定

### 4.2.1 FZ 結晶

FZ 結晶の場合には窒素はほとんどすべて格子間窒素対のみになっているため、それによる吸収である 766 か 963  $\text{cm}^{-1}$  の吸収ピークを用いる。従来との整合性をよくするためには 963  $\text{cm}^{-1}$  吸収ピークを用いる。

### 4.2.2 CZ 結晶

CZ 結晶の場合は、三つの構造に対して、それぞれ二つ以上ある吸収ピークのどれかを用いることができる。可能な組合せは多数あるが、それぞれの吸収には後で例を示すような特有の問題がある。代表例としては、以下の二通りが考えられる。

- ① 従来から FZ 結晶で用いられ、CZ 結晶ではこれまでの文献で主に用いられている 1000  $\text{cm}^{-1}$  付近の組 (963, 996, 1018  $\text{cm}^{-1}$ ) を用いる場合
- ② 酸素吸収の妨害のない 800  $\text{cm}^{-1}$  付近の組 (766, 801, 810  $\text{cm}^{-1}$ ) を用いる場合

## 4.3 バックグラウンド差吸収の求め方（ベースライン）

### 4.3.1 概要

ピーク位置でのバックグラウンド吸収の高さは、一般に差吸収スペクトルの赤外吸収ピークに直線のベースラインを引くことにより決定される。FZ 結晶の場合は、窒素吸収ピークが単独で他の吸収ピークと離れていて、しかも妨害となる他の成分による吸収がないか又は波数依存性が無視できるほど小さいため、通常酸素や炭素の場合と同様に差吸収スペクトルの単一のピークに対して直線のベースラインを引くことができ、窒素吸収の大きさの決定は容易である。しかし、CZ 結晶では窒素吸収ピークの一部は互いに重なり合っているため、共通のベースラインを引く必要がある。また、一部は妨害する酸素関連吸収<sup>[18]</sup>が重なっており、さらに、窒素濃度が小さいためバックグラウンド吸収の波数依存性が無視できるほど小さくないため直線ベースラインが引けなかつたりする。通常と異なるベースラインの引き方<sup>[19, 20]</sup>の具体的な方法を**附属書 A (規格)**に示す。

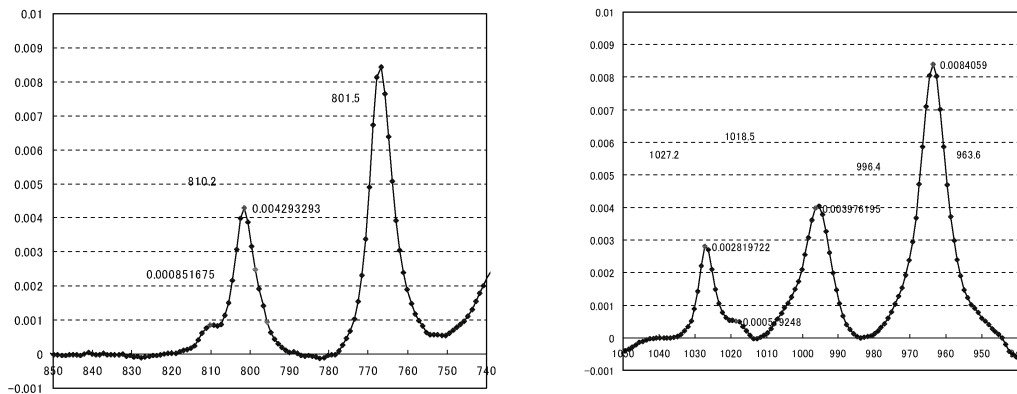
### 4.3.2 FZ 結晶

直線ベースラインを引くためには、赤外吸収ピークの範囲内でバックグラウンド差吸収に波数依存性がないことが前提となっている。1×10<sup>15</sup> atoms/cm<sup>3</sup> 以上の高濃度試料など赤外吸収ピークに比べてバックグラウンド吸収の波数依存性が無視できる程小さい場合には直線ベースラインを用いることができる。しかし、一般に窒素赤外吸収ピークは小さく、一方、これらはバックグラウンド吸収のピークや肩に位置している。このためバックグラウンド差吸収の直線性が成り立たない場合があり、ベースラインを引くためには**附属書 A (規格)**に述べる方法<sup>[19]</sup>が必要になることがある。

### 4.3.3 CZ 結晶

#### (1) 共通ベースライン又はピーク分離

- ① 801  $\text{cm}^{-1}$  と 810  $\text{cm}^{-1}$  の二つの赤外吸収ピーク、1018  $\text{cm}^{-1}$  と 1027  $\text{cm}^{-1}$  の二つの赤外吸収ピークは**図 1**に例を示したように裾が重なっているため、その間の所では赤外吸収が 0 にならない。そのため、それぞれの赤外吸収ピークに対するベースラインを狭い範囲で引いてしまうと、吸収を過小評価することになる。一つの対策は**図 4**に示したように二つの赤外吸収ピークの外で共通のベースラインを引く方法である<sup>[21]</sup>。なお、スペクトルに数学的処理をして、二つのピークに分離してから個々にベースラインを引くことも可能である。



**注記** 左の図の  $801\text{ cm}^{-1}$  と  $810\text{ cm}^{-1}$  赤外吸収ピーク及び右の図の  $1018\text{ cm}^{-1}$  と  $1027\text{ cm}^{-1}$  赤外吸収ピークは重なり合っているためベースラインはその外に共通に引く必要がある。

**図 4—共通ベースラインの例**

- ②  $1013\text{ cm}^{-1}$  の格子間酸素対による赤外吸収ピークは  $996$  と  $1018\text{ cm}^{-1}$  ピークの間にあり、ドナーキラ熱処理によっても消えない。測定試料と参照試料の両方に含まれるため、両者の酸素濃度や熱履歴が似ている場合にはほぼ相殺されて、窒素濃度の高い試料では窒素吸収の測定に支障がない位小さくなることもある。この場合には、その低波数側にある  $996\text{ cm}^{-1}$  赤外吸収ピークと高波数側の  $1027\text{ cm}^{-1}$  赤外吸収ピークに対して共通の直線ベースラインを引く。

#### 4.3.4 ベースライン

濃度が十分に高くバックグラウンド差吸収に実効上波数依存性がない場合（例えば、**図 1** の下から 2 番目のスペクトル）は通常どおりピークの端と端を結びその外でバックグラウンド吸収と一致する直線ベースラインを引く<sup>[7]</sup>。

測定試料と参照試料の厚さなどに差があったり、測定条件に差があったりすると、差吸収スペクトルが直線になりにくい（例えば、**図 1** の中段の二つのスペクトル）。その場合は、**附属書 A（規格）** に示す重みつき差スペクトル<sup>[20]</sup>や曲線ベースライン<sup>[22, 23, 24]</sup>を用いる。

## 5 吸収係数の算出

### 5.1 概要

不純物の局在振動による赤外吸収の大きさから濃度を求めるには、単位濃度の不純物による吸収係数の大きさの値（その逆数が換算係数）が必要である。その大きさ（振動子強度又は分極）は不純物の種類や、その不純物及び同時に振動する原子のもつ電荷の大きさや、振動の大きさにより決まる。そのため、同じ不純物でも、周りの原子の配列と、いくつかある振動モードのどれであるかにより異なり、それぞれの振動子強度（分極）をもっている。FZ 結晶の場合には、格子間窒素対に対する一つの吸収のみであるから、例えば、 $963\text{ cm}^{-1}$  ピークに対して 4 項で述べた方法により吸光度を求め、吸光度から定義に従って吸収係数を求めるだけでよい。CZ シリコン結晶中では窒素は 3 種類の構造になっているため、全窒素濃度を求めるには三つの構造に対応した各吸収の吸収係数を求め、その和を求める<sup>[6]</sup>。これにより SIMS 濃度との関係は  $963\text{ cm}^{-1}$  赤外吸収ピークのみ FZ シリコン結晶の吸収係数と一致し、ほぼ全濃度が求められていることが確かめられている<sup>[13, 25]</sup>。正確にはそれらに振動子強度の逆数の重みを掛けた和を求める必要があるため、その方法を以下に述べる。

## 5.2 CZ 結晶の加重和の重み

CZ 結晶の窒素を含む各構造と振動モードごとの振動子強度を、N<sub>2</sub>の 963 cm<sup>-1</sup> 吸収を基準にした相対的な大きさにより表 2 に示す。実効的吸収係数は用いた吸収モードごとの相対強度の逆数  $k_{i,j,k}$  を用いて以下のように表される。

$$k_i \alpha_i N_2 + k_j \alpha_j N_2O + k_k \alpha_k N_2O_2$$

ここで、N<sub>2</sub>の振動モードとして 963 cm<sup>-1</sup> 吸収を用いた場合にはこの項の  $k_i$  は 1 である。

吸収係数から個々の複合体の濃度に換算するには二つの課題がある。同一構造からの異なる吸収を用いる場合の規格化と、異なる構造からの吸収に対する換算係数の違い（重み）である。

### 5.2.1 同一構造からの赤外吸収ピークの強度比

三つの構造はそれぞれ複数の赤外吸収ピークをもつため、その内一つの赤外吸収ピークの吸収係数だけを用いる<sup>[6]</sup>。ただし、複数の赤外吸収ピークは試料により測定しやすいさが異なったりする。そのため、どの赤外吸収ピークを用いるかにより他の赤外吸収ピークの吸収係数に換算する必要がある。その組合せの例として 4.2.2 に二つの場合を示した。

(1) 1000 cm<sup>-1</sup> 波数帯の組合せで、NN については従来から広く用いられている 963 cm<sup>-1</sup> とし、NNO についてはそれと近い波数の 996 cm<sup>-1</sup>、第 3 の構造 NNOO についても同じ波数域の 1018 cm<sup>-1</sup> とする<sup>[13, a]</sup>。こちらを代表吸収と呼ぶことにする。ただし、酸素関連吸収に近いため誤差が大きいという問題がある。

(2) 酸素関連吸収の妨害のない 800 cm<sup>-1</sup> 帯で、766, 801, 810 cm<sup>-1</sup> ピークを用いる<sup>[6]</sup>。この場合はこれらのピークに近い 798 cm<sup>-1</sup> に、格子振動吸収の鋭い谷があるため、ベースラインに影響することがある。

表 2 に 1000 cm<sup>-1</sup> 帯の代表ピーク (BF<sub>3</sub> 型振動) を基準として 800 cm<sup>-1</sup> 帯のピーク (H<sub>2</sub>O 型振動) などと同じ試料で測った場合の比率の例を示す。附属書 B に示すようにどの赤外吸収ピークについても吸収係数の相関は試料によらずほぼ一定であることが確かめられた。代表の赤外吸収ピークに比べて代表でない赤外吸収ピークの方が精度が高い場合には、代表ではない赤外吸収ピークの吸光度を求め、表 2 を用いて代表赤外吸収ピークの吸光度に換算する。

表 2—同じ構造からの吸収ピークの強度比

	800 cm <sup>-1</sup> 帯	1000 cm <sup>-1</sup> 帯	O <sub>i</sub>
NN	1.04	1	
NNO	1.27	1	0.75
NNOO	1.67	1	

### 5.2.2 構造による換算係数の重み

振動子強度の比については、理論的に求める方法と実験的に求める方法がある。理論的に求めるためには吸収に対応する構造と局所振動を知り、計算により分極を求める<sup>[5, 26, 27]</sup>。実験的には熱処理により構造間に変化が起き、そのために吸収強度が変化することを利用する<sup>[28, 29]</sup>。得られた重みの値は次項に示す。

### 5.2.3 加重和の例

代表的な場合の加重和の例を以下に示す。

(1) 1000 cm<sup>-1</sup> 帯のみの場合（規格検討の当初に用い、FZ 結晶の実績と整合する）

$$\alpha_{963} + 1.5 \times \alpha_{996} + 0.5 \times \alpha_{1018}$$

である<sup>[6]</sup>。

**(2) 800 cm<sup>-1</sup>帯の場合**（酸素吸収などの妨害のない）

例えば、N<sub>2</sub>の766cm<sup>-1</sup>吸収は963cm<sup>-1</sup>吸収とほぼ同じ大きさのため

$$\alpha_{766} + 1.2 \times \alpha_{801} + 0.3 \times \alpha_{810}$$

である。

**6 濃度の算出**

吸収係数から濃度を算出するための換算係数は、以前に伊東らにより FZ シリコン結晶の 963 cm<sup>-1</sup> 赤外吸収ピークに対して放射化分析の濃度測定から  $1.83 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>2</sup> が提案されている<sup>[1]</sup>。CZ シリコン結晶と FZ シリコン結晶についてのラウンドロビン測定の結果、CZ シリコン結晶の重み付き吸収係数と FZ シリコン結晶の吸収係数はほぼ等価であり、濃度との比例係数も実験誤差の範囲内で従来の値と差がなかった。したがって、本規格では従来の換算係数を踏襲し以下の式により濃度を算出する。

**6.1 FZ シリコン結晶**

$$\alpha_{963} \times 1.83 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$$

**6.2 CZ シリコン結晶****6.2.1 三つの構造に対する吸収の重み付き和****(1) 1000 cm<sup>-1</sup> 吸収帯の吸収の組合せを用いる場合**

$$(\alpha_{963} + 1.5 \times \alpha_{996} + 0.5 \times \alpha_{1018}) \times 1.83 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$$

**(2) 800 cm<sup>-1</sup> 吸収帯の吸収の組合せを用いる場合**

$$(\alpha_{766} + 1.2 \times \alpha_{801} + 0.3 \times \alpha_{1018}) \times 1.83 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$$

**6.2.2 熱処理後の一つの吸収を用いる方法（附属書 A（規格）参照）****(1) 750 °C と 600 °C の熱処理**

$$\{\alpha_{963}(750) - \alpha_{963}(600)\} \times 4.07 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$$

**(2) 650 °C の熱処理**

963 又は 766 cm<sup>-1</sup> 吸収を測定し、

(i)  $\alpha_{963}(650) \times 6.6 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ , 又は、

(ii)  $\alpha_{766}(650) \times 6.6 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ 。

**7 報告**

窒素濃度の測定には色々な試料や、測定法や、データ処理法が考えられるので、測定結果の報告に当っては、それらの条件も含めて以下の事項を添付する。

**(1) 試料の厚さ、表面仕上げ、熱処理の有無と条件****(2) 主な測定条件**

波数分解能、検出器、赤外吸収スペクトルの記録範囲

**(3) 用いたデータ処理法**

① 用いた赤外吸収ピークの波数、

② データ処理の方法、例えば、三つの吸収の重み付き和を用いたかどうか、どの吸収の組を用いたか、750-600 °C 熱処理法か、650 °C 熱処理か、963 cm<sup>-1</sup> 吸収か 766 cm<sup>-1</sup> 吸収か、換算係数、サーマルドナー吸収や O<sub>2</sub> 吸収の数学的消去の有無とその方法など。

## 附属書 A (規格) 赤外吸収法の特殊な処理法

### 序文

この附属書は、赤外吸収法の特殊な処理法について規定する。本文には基本的な測定とスペクトル処理法を述べた。以下では特別な場合について述べる。CZ 結晶の特に低濃度の測定では、 $800\text{ cm}^{-1}$  吸収帯を用いる場合には問題ないが、 $1000\text{ cm}^{-1}$  吸収帯を用いようとするとき酸素関連吸収の妨害により困難となるので、その対策がある。また、CZ 結晶では三つの構造に対する吸収の重み付き和を求める必要があるがそれを簡単化する便法が提案されている。この他に、薄い試料や低抵抗試料の測定について述べる。

### A.1 ベースラインの処理法

窒素吸収は小さいため、測定試料の吸収スペクトルから参照試料のスペクトルを引いたバックグラウンド差吸収の波数依存性が無視できず直線ベースラインが引けなかいことがある。通常と異なるベースラインの引き方の具体的な方法を以下に示す。

#### A.1.1 重みつき差スペクトル

図 A.1 に例を示すように以下のようにする。

- (1) 参照試料の赤外吸収スペクトルに測定試料と参照試料の厚さの比の逆数の重みを掛けて差吸収スペクトルを求める。
- (2) それでも直線にならない場合は、その他の適当な重みを掛けた差吸収スペクトルを求めて図 A.1 (b) に示すようにできるだけバックグラウンド差吸収が直線になるようにする<sup>[20, a]</sup>。

直線になるような重みは波数域により異なるので、求める赤外吸収ピークごとに重み付き差吸収スペクトルを求めて最適化する必要がある場合がある。

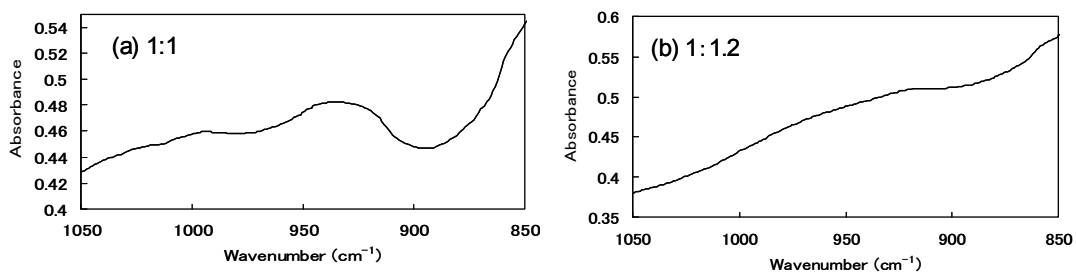


図 A.1—重み付き差吸収の重みの変更によるバックグラウンド差吸収の平坦化

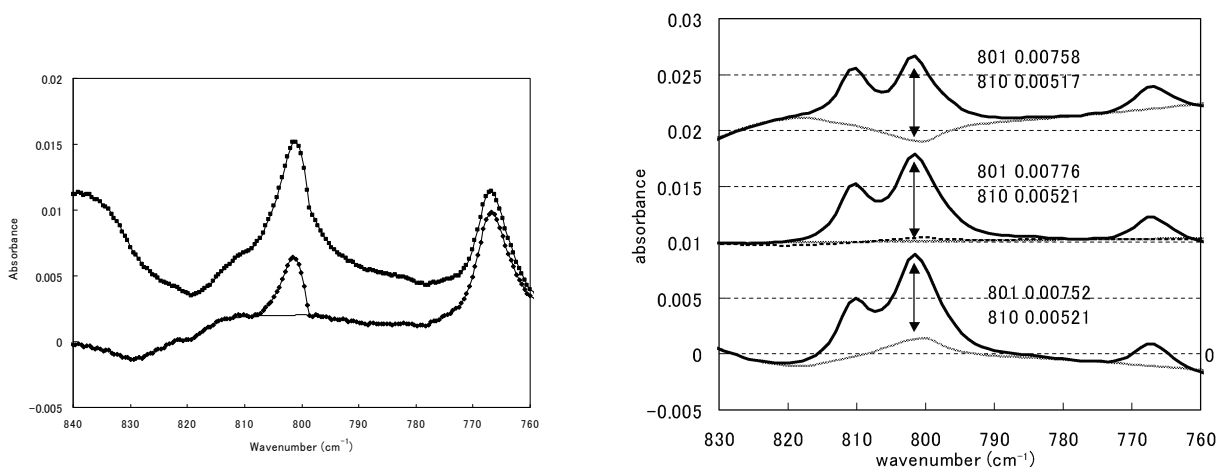
(a) の試料 : 参照試料 = 1 : 1 では変動が大きいが、(b) の 1 : 1.2 では平坦に近づいている。

#### A.1.2 曲線ベースライン法

上の方法でも波数依存性が無視できない場合がある。無理にほぼ直線になるようにすると赤外吸収スペクトルに異常な突起が現れたりして誤差が大きくなる。差吸収スペクトルの波数依存性を見ると、参照試料の赤外吸収スペクトルとほぼ同じである。したがって、無理に直線に近づける代わりに、適当な重み付き差により参照試料の赤外吸収スペクトルに似たバックグラウンド差スペクトルを残すようにして、差吸収スペクトルに、参照試料の赤外吸収スペクトルに適当な重み（例えば、 $1/100$ ）を掛けたスペクトルをフィッティングする<sup>[21]</sup>。なお、以下に示す各吸収には特有の問題があるため、その場合の例と対策を示す。

(1) 801 $\text{cm}^{-1}$  吸収

図 A.2 (a) の上段に示す 801  $\text{cm}^{-1}$  吸収は、後の図 A.3 (a) に矢印で示す 799  $\text{cm}^{-1}$  のバックグラウンド格子振動吸収の谷とほとんど重なっているため、重みを調節した差吸収によりピークの外でバックグラウンドをほぼ直線にできたとしても、下段に示すようにピークが非対称となって直線ベースラインを引くことは誤りとなる。この吸収は特に、周りのバックグラウンド吸収スペクトルをよく見て、参照試料スペクトルを縮小したスペクトルをフィッティングする必要がある。これにより、図 A.2 (b) に例を示すようにバックグラウンド差吸収が正、又は負の参照試料スペクトルに似ているどちらの場合にも正しい吸収値を得ることができる<sup>[22, 23]</sup>。



(a) 無理にバックグラウンド吸収を直線にしようとした場合の 801  $\text{cm}^{-1}$  ピークのゆがみ

(b) 格子振動吸収のフィッティングによる正しいバックグラウンド吸収の決定

図 A.2—799  $\text{cm}^{-1}$  にある格子振動吸収の谷による妨害

(2) 963  $\text{cm}^{-1}$  赤外吸収ピーク

963 $\text{cm}^{-1}$  赤外吸収ピークも図 A.3 (a) に矢印で示す大きなバックグラウンド吸収に乗っているため直線ベースラインを引くことができない場合がある。このバックグラウンド吸収は傾斜した大きな吸収に載っているため、そのまま縮小してもフィッティングできないことがある。幸いこのバックグラウンド吸収は放物線に近い単純な変化をしているので、バックグラウンド差吸収の適当な点（例えば、図 A.3 (b) 中段に示したようにピーク位置に関して対称な 950, 954, 971, 976 $\text{cm}^{-1}$ ）を結んで高次関数をフィッティングすることにより差し引くことができる<sup>[24, a]</sup>。図 A.3 (b) 上段の吸収スペクトルから中段の包絡線を差し引いた残りを下段に示す。この場合は二次程度の関数でよい。



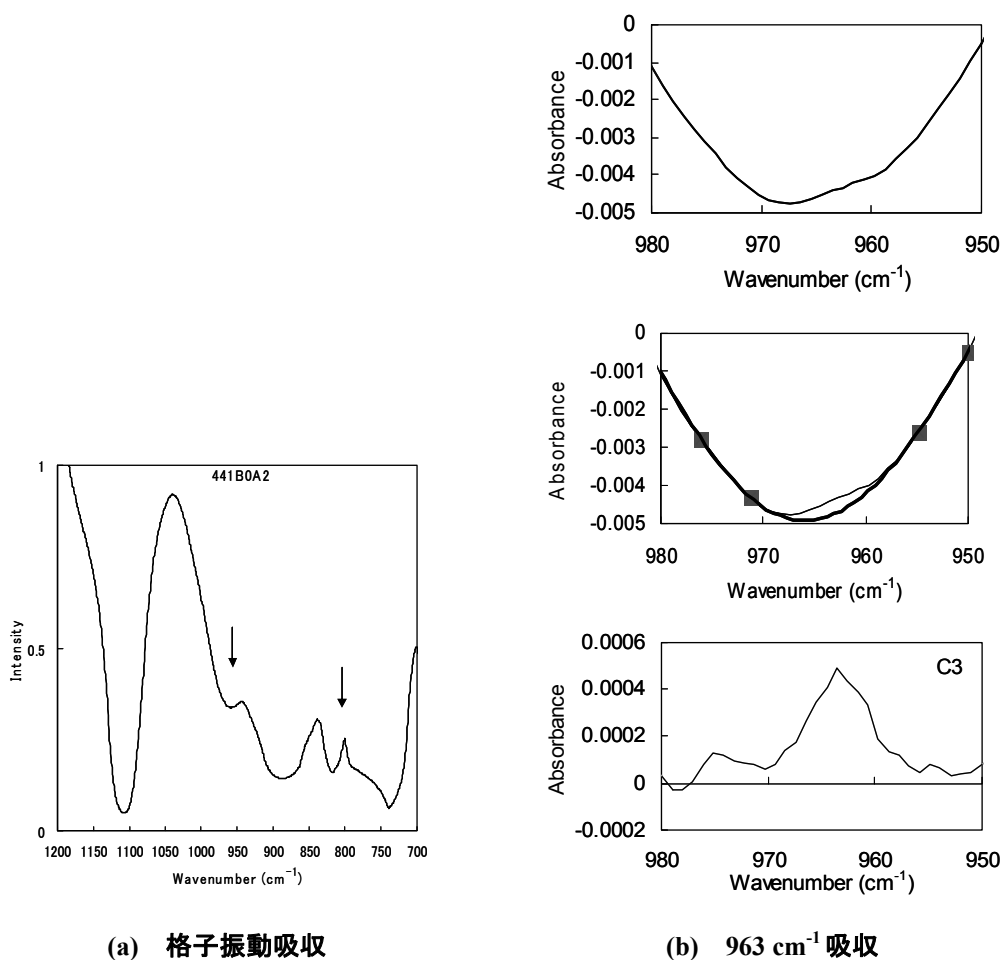


図 A.3—バックグラウンドに対する関数フィッティング

(3) 1027cm<sup>-1</sup> 赤外吸収ピークの高波数側及び 766cm<sup>-1</sup> 赤外吸収ピークの低波数側

1027 cm<sup>-1</sup> 赤外吸収ピークの高波数側及び 766cm<sup>-1</sup> 赤外吸収ピークの低波数側では、測定試料と参照試料の相性が悪いとバックグラウンド差吸収の波数依存性が大きいいため直線ベースラインが引けなくなる場合がある。この場合には参照試料の赤外吸収スペクトルでフィッティングすることも難しい。その場合の対策として 963 cm<sup>-1</sup> 赤外吸収の場合と同様にバックグラウンド吸収に対して包絡線を引いてフィッティングする方法がある。具体的には、赤外吸収ピーク群の各下端とその外の高波数側又は低波数側の適当な点を選んで、それらを結ぶ包絡線を引くことである。963 cm<sup>-1</sup> 赤外吸収ピークの場合は 2 次関数でよかったがこの場合はもっと高次が必要になる。例を図 A.4 に示す。1000 cm<sup>-1</sup> ピーク群の高波数側に対して窒素吸収の端に相当する図中に記入した 940, 950, 978, 1012, 1037 と高波数側の 1047 cm<sup>-1</sup> を結んでいる。この図では 766 cm<sup>-1</sup> 赤外吸収ピークの低波数側でも急峻な落ち込みとなっている。その場合にも図に用いた波数と包絡線の例を示したように上記と同様にする。

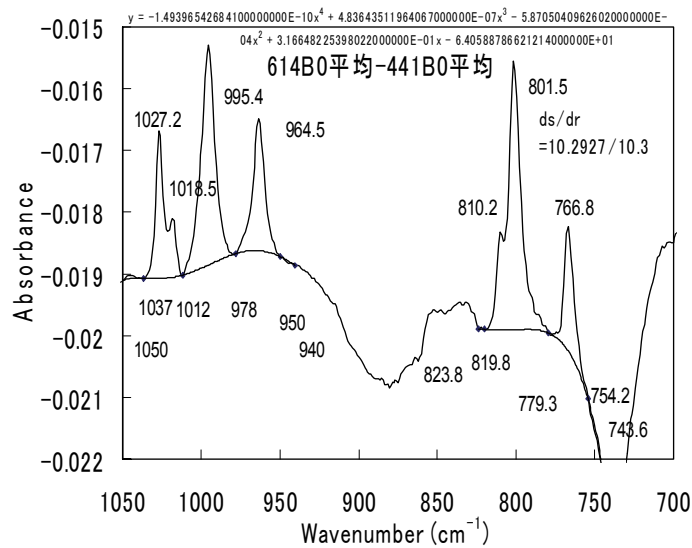
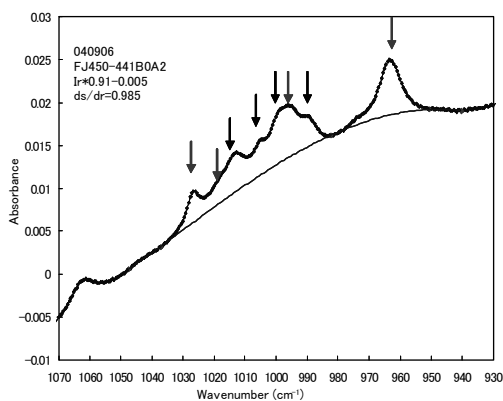


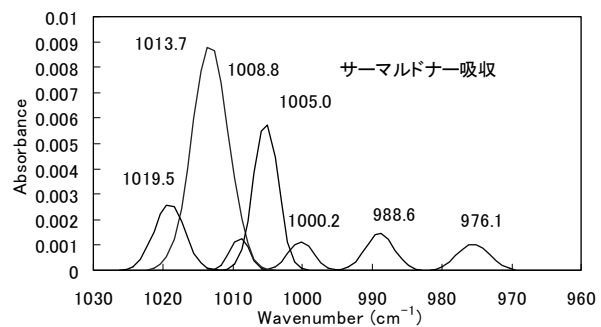
図 A.4—包絡線によるフィッティング

### A.2 CZ 結晶において $1000\text{cm}^{-1}$ 帯吸収を用いる場合の酸素関連吸収の消去

As-grown CZ シリコン結晶中の酸素は  $10^{18} \text{ atoms/cm}^3$  程度含まれサーマルドナーを形成しており、それによる強い赤外吸収ピークが図 A.5 に示すように  $976\text{-}1013 \text{ cm}^{-1}$  にわたって多数存在する。このため、as-grown CZ シリコン結晶の窒素濃度を  $1000 \text{ cm}^{-1}$  波数帯の組合せを用いて測定したい場合は、窒素濃度が低いと酸素関連吸収の差吸収が窒素吸収に比べて無視できずベースライン処理ができなくなる。(この図の場合は遠距離の包絡線を引いた例を示してある。) この対策として数学的に酸素関連吸収ピークを消去する方法がある。一方、ドナー消去熱処理をしてから測定する方法が提案されている。ただし、この方法でも格子間酸素対による  $1013 \text{ cm}^{-1}$  赤外吸収ピークを消去できないという問題がある<sup>[22]</sup>。これらの方法について下に述べる。



(a) 包絡線によるバックグラウンド吸収



(b) ピーク分離による各吸収ピーク

図 A.5—CZ as-grown 結晶の  $1000 \text{ cm}^{-1}$  帯の酸素関連吸収

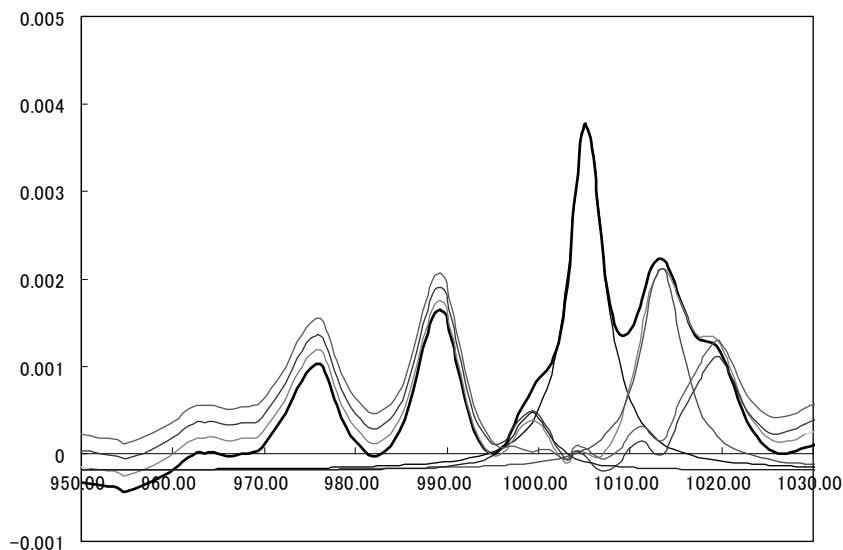
### A.2.1 数学的消去

以下の処理は、ベースライン処理を行ってからする方法と、酸素関連吸収を消去してからベースライン処理する方法が考えられる。消去にはある程度ベースラインを想定する必要があるが、ベースラインもある程度酸素関連吸収の見極めがないと引くことができない。

#### A.2.1.1 関数をフィットする方法

不純物などによる局在振動吸収ピークのスペクトルは一般にローレンツ関数の形をしていることが知られている。図 A.6 は差吸収スペクトルに現れた酸素関連吸収にローレンツ関数を大きい順に逐次フィッティングした例である。また、下の表はローレンツ関数をフィッティングして求めたこれらの妨害吸収のピーク位置<sup>[15]</sup>と半値幅である。そこで、as-grown 又は熱処理した測定試料と参照試料の差吸収スペクトルの残存酸素関連吸収に、ローレンツ関数をフィッティングし、差し引くことにより、妨害吸収を消去することが可能である。

ローレンツ関数は裾を長く引くため、フィッティングがやや難しい。これに対してローレンツ関数とガウス関数は似ていて、ガウス関数は裾が狭いためフィッティングしやすく、市販のフィッティングソフトもあるため、次項に示すようにガウス関数フィッティングして酸素関連吸収を取り出し消去する方法も可能である<sup>[24, 31]</sup>。



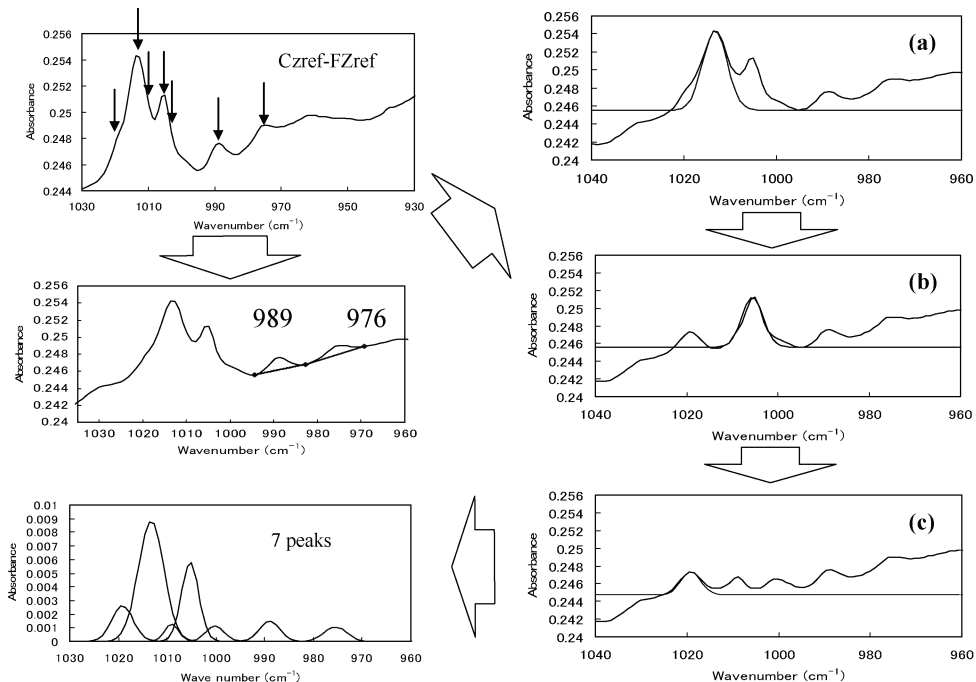
	975 (nm)	990 (nm)	999 (nm)	1005 (nm)	1013 (nm)	1020 (nm)
ピーク (nm)	976.09	989.6	999.24	1005	1013.7	1019.5
半値幅 (nm)	7.071	7.071	6.708	5.657	7.616	6.325

図 A.6—酸素関連吸収のローレンツ関数フィッティングとピーク位置と半値幅

#### A.2.1.2 酸素関連吸収の標準スペクトルを作成し消去する方法

サーマルドナーや格子間酸素対は CZ シリコン結晶に特有であるため、窒素を含まない as-grown の CZ シリコン結晶と FZ シリコン結晶の差吸収を求めるとサーマルドナーと格子間酸素対の吸収スペクトルが得られる。ピークは重なり合っているため、実際には、例えば、ガウス関数をフィッティングして求める。例を図 A.7 に示す。これを測定試料と参照試料の差吸収スペクトルから適当な重みを掛けて差し引くことにより消去する<sup>[20, 30]</sup>。

なお、サーマルドナーの六つのピークの相対的な比率や、格子間酸素対の試料と参照試料の差の量は、余り試料によらないと考えて一括して消去するのが簡便であるが、実際には試料により異なるため、理想的にはこれらすべての吸収ごとに最適な重み付けをする必要がある。



- 注記** (左上) 矢印は TD, O<sub>2</sub> 吸収の位置  
 (左中) 989, 976 cm<sup>-1</sup> 吸収へのベースラインによる差し引き法  
 (右上 : (a)) 1013 cm<sup>-1</sup> 吸収へのガウス関数フィッティングの例  
 (右中 : (b)) 1013 cm<sup>-1</sup> を消去した後に 1005 cm<sup>-1</sup> 吸収へのガウス関数フィッティングの例  
 (右下 : (c)) 1005 cm<sup>-1</sup> を消去した後に 1019 cm<sup>-1</sup> 吸収へのガウス関数フィッティングの例  
 (左下) 以下、同様にして得られた七つのスペクトル

**図 A.7—窒素を含まぬ as-grown CZ シリコン結晶の 1000 cm<sup>-1</sup> 波数帯の酸素関連吸収の Gauss 関数フィッティングによる標準スペクトルの作成例**

### A.2.2 ドナー消去熱処理後に測定する方法

サーマルドナーは基板の抵抗率を変動させるため、出荷前に通常熱処理により消去される。窒素濃度の赤外吸収測定においても、as-grown ではなく、ドナー消去熱処理してから測定する方法が提案されている。ただし、1013 cm<sup>-1</sup> の強い吸収はこの熱処理によっても消去されずに残る。

### A.3 CZ 結晶に対する熱処理による簡便化方法

CZ シリコン結晶の濃度測定においては、三つの状態に対する赤外吸収ピークの大きさを求め振動子強度の逆数に応じた重みを掛けて加える必要がある。その代わりに熱処理により主に一つの状態に変換し、その吸収だけから全窒素濃度を求めようとする方法である。

### A.3.1 2 温熱処理法（仮称）

熱処理により相互の変換が起きることは既に報告されており<sup>[31]</sup>、約 800 °C において NNO（や NNOO）と思われていた赤外吸収が減って、NN の赤外吸収が増える。その比率が試料によって余り変わらない（準平衡のため）と考えられていて、それを利用した測定の簡易化が提案されている<sup>[32]</sup>。隣り合う 2 個の試料（又は同じ試料に逐次でもよい）に NN の割合の高くなる 750 °C と NN の割合の低くなる 600 °C の熱処理を行い、NN の 963 cm<sup>-1</sup> 赤外吸収ピークの吸収のみを測定し、それらの差から換算係数を用いて全窒素濃度を推定する。963 cm<sup>-1</sup> 赤外吸収ピークの吸収係数の差に対する換算係数は 4.07 × 10<sup>17</sup> atoms/cm<sup>2</sup> とされている。

$$[N] = \{ \alpha_{963}(750\text{ °C}) - \alpha_{963}(600\text{ °C}) \} \times 4.07 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$$

### A.3.2 ドナーキラー熱処理法（仮称）

これと似た方法として、ドナーキラー熱処理のみにより NN を窒素全体の一定の比率にして、例えば、NN による吸収、例えば、963 cm<sup>-1</sup> 赤外吸収ピークのみから濃度を推定する方法も可能である。この場合の換算係数は 6.6 × 10<sup>17</sup> atoms/cm<sup>2</sup> と見積もられた。

$$[N] = \alpha_{963}(650\text{ °C}) \times 6.6 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$$

### A.3.3 766cm<sup>-1</sup> 吸収法（仮称）

上記 A.3.1 や A.3.2 で NN 吸収を求めるために 963 cm<sup>-1</sup> 吸収を測定する代わりに NN の 766 cm<sup>-1</sup> 吸収を測定する方法も可能である。幸い 766 cm<sup>-1</sup> 吸収は 963 cm<sup>-1</sup> 吸収と大きさがほとんど変わらないため、換算係数はほぼ同じ 6.9 × 10<sup>17</sup> atoms/cm<sup>2</sup> と見積もられた。サーマルドナーや O<sub>2</sub> などの妨害吸収がないため、手続きが簡単であり、機関間の一致もよいと考えられる。766cm<sup>-1</sup> 吸収ピークは既に用いられたことがある<sup>[3, 33]</sup>。

その他、上記と異なる 650 °C の熱処理による簡略化も提案されているが、極低温で遠赤外領域のシャローサーマルドナーによる吸収を測定する方法のため除外する。

## A.4 低抵抗試料の測定

酸素・炭素の測定試料では通常は 5 Ωcm 以上の高抵抗が推奨されている。窒素の場合も高抵抗の方が測定しやすい。しかし、1.7 Ωcm 以上の試料での測定結果は高抵抗試料の場合と一致しており、測定可能である<sup>[28, 34, 35, 36]</sup>。測定及びスペクトル処理の方法は低抵抗でない場合と基本的に同じである。結果の例を図 A.8 に示す。

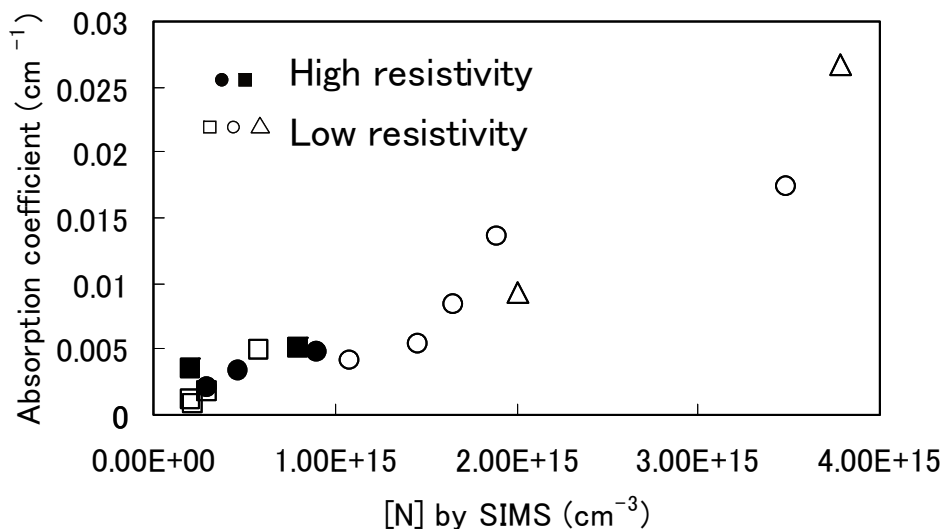


図 A.8—高抵抗と低抵抗の測定結果の比較

### A.5 薄い試料の測定

試料中窒素が高濃度であれば、又は測定精度がよくて微弱吸収ピークに対する検出限界が低ければ、酸素や炭素の標準的試料である厚さ 2 mm の両面鏡面研磨試料でも、また、薄くて厚さ 1 mm の両面研磨試料や片面鏡面研磨のウエハでも測定することができる<sup>[35]</sup>。十分な精度が得られる場合には、ほぼ同等な結果が得られることが確かめられている。試料が薄いために干渉縞が現れる場合には波数分解能を  $4 \text{ cm}^{-1}$  に広げるとよい。この場合は厳密には、ピーク高さがやや低くなるので、同じ起源で厚さが 10 mm の試料（正確には薄い試料との組を用いて）により、波数分解能が異なる場合の吸収の割合を調べておき、 $2 \text{ cm}^{-1}$  相当の値に復元する必要がある。厚い場合と薄い場合の測定結果を比較した例を以下に示す。

A 社製の同じ結晶の近傍から切り出した、厚さ 10 mm と 1 mm の両面鏡面研磨試料の測定から求めた吸収係数を比較してある。相関はよく、1 mm の方がやや大きくなる傾向があるのは多重反射により実効的な光路が長くなっているためと見られる。別の結晶において厚さ 10 mm と 2 mm の両面研磨試料を比較した場合はもっとよい一致が見られた。

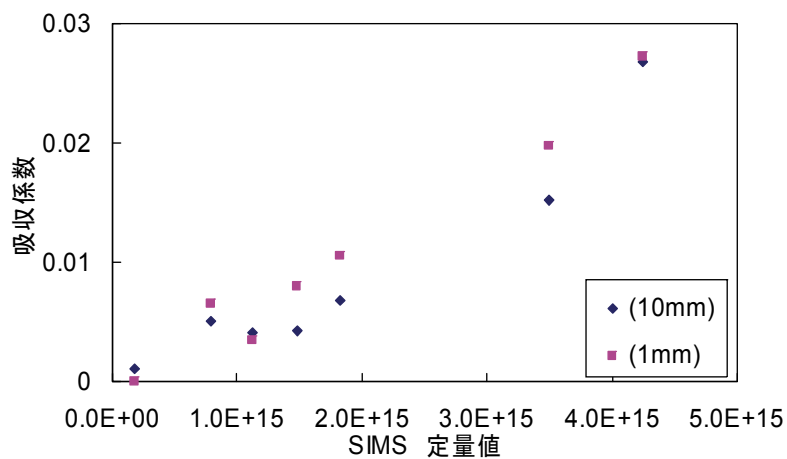


図 A.9—厚い試料と薄い試料の測定結果の比較

## 参考文献

- [a] N. Inoue, K. Shingu and K. Masumoto, *Semiconductor Silicon 2002* (Electrochem. Soc.) p.875
- [b] N. Inoue, N. Fujiyama and H. Yagi, *Diagnostics on Semiconductors 2002*
- [c] N. Inoue, K. Masumoto, M. Shinomiya, K. Kashima, K. Eifuku, M. Koizumi, T. Takahashi T. Takenawa, A. Karen, K. Shingu and H. Yagi, *Semiconductor Silicon 2006* (Electrochem. Soc.) p.453
- [1] Y. Itoh, T. Nozaki, T. Masui and T. Abe: *Appl. Phys. Lett.*, 47 (1985) 488
- [2] R. Jones, S. Oeberg, F. B. Rasmussen and B. B. Nielsen, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 1882
- [3] P. Wagner, R. Oeder and W. Zulehner, *Appl. Phys. A*, 46, 73 (1988)
- [4] R. Jones, C. Ewels, J. Goss, J. Miro, P. Deak, S. Oeberg and F. berg Rasmussen, *Semicond. Sci. Technol.* 9 (1994) 2145
- [5] I. Okubo, T. Mikayama, H. Harada and N. Inoue, *Materials Sci. & Engineering*, B91-92 (2002) 164  
大久保一平, 原田英明, 三箇山毅, 井上直久, 松尾有里子, 瀨瀨明伯, 物理学会 2001 年秋予稿集, 17p-TG-5
- [6] 山中陽一郎他, 応物学会 2001 年秋, 11p-R-5, 予稿集 I, p.331
- [7] T. Matsumoto, T. Mikayama, H. Harada and N. Inoue, *Materials Sci. & Engineering*, B91-92 (2002) 144
- [8] V. V. Voronkov, M. Porrini, P. Collareta, M. G. Pretto, R. Scala, R. Falster, G. I. Voronkova, A. V. Batunina, V. N. Golovina, L. V. Arapkina, A. S. Guliawva and M. G. Milvidski: *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 4289
- [9] H. Ono and M. Horikawa, *Jpn. J. Appl.* 42 (2003) L261
- [10] N. Inoue, M. Nakatsu and H. Ono, *Physica B* (2006) 101
- [11] H. Fujimori, K. Kashima, H. Shirai and T. Okabe, *Proc. Forum Sci. and Technol. Silicon Materials*, p.138, Shonan (2001)
- [12] 井上直久他, 応物学会 2001 年春, 28p-S-7, 予稿集 I, p.473
- [13] 松本智和他, 応物学会 2001 年秋, 11p-R-4, 予稿集 I, p.330
- [14] Y. Yamanaka, H. Harada, K. Tanahashi, T. Mikayama and N. Inoue, *Solid State Phenomena* 82-84 (2001) 63.
- [15] H. Shirai and K. Kashima, *Materials Science and Engineering*, B95 (2002) 33  
J. L. Lindstroem and T. Hallberg, *Phys. Rev. Lett.*, 72 (1994) 2729
- [16] 錦田晃一, 岩本令吉, 赤外法による材料分析, 講談社, 1986
- [17] M. Nakatsu, A. Hashimoto, A. Natsume, N. Inoue and H. Ono, *High Purity Silicon VIII* (Electrochem. Soc., 2004) p. 102
- [18] T. Hallberg et al., *Mater. Sci. Forum*, 258-263 (1997) 361
- [19] N. Inoue, M. Hashimoto, K. Shingu and K. Masumoto, *Solid State Phenomena* 95-96 (2004) 489
- [20] 船尾大輔他, 応物学会 2002 年春, 29p-ZK-5, 予稿集 I, p.449
- [21] N. Inoue, M. Nakatsu, K. Tanahashi, H. Yamada-Kaneta, H. Ono, V. D. Akhmetov, O. Lysytskiy and H. Richter, *Solid State Phenomena* 108-109 (2005) 609
- [22] 井上直久他, 応物学会 2005 年春, 29a-ZN-9, 予稿集 I, p.468
- [23] N. Inoue, M. Nakatsu and V. D. Akhmetov, *Semiconductor Silicon 2006* (Electrochem. Soc.) p. 461
- [24] 橋本理史他, 応物学会 2002 年秋, 26a-YG-1, 予稿集 I, p.388
- [25] 松本智和他, 応物学会 2002 年秋, 26a-YG-3, 予稿集 I, p.389
- [26] H. Harada, I. Okubo, T. Mikayama, Y. Yamanaka and N. Inoue, *Physica B* 308-310 (2001) 244

- [27] D. Funao, I. Okubo, N. Inoue, A. Karoui, F. S. Karoui and G. A. Rozgonyi, High Purity Silicon 2002 (Electrochem. Soc.) p.133
- [28] K. Tanahashi and H. Kaneta, Japan. J. Appl. Phys., 43 (2004) L436
- [29] 井上直久他, 応物学会 2005 年秋, 8a-ZA-7, 予稿集 I, p.326
- [30] 橋本理史他, 応物学会 2003 年春, 28p-P8-7, 予稿集 I, p.473
- [31] M.W. Qi, S.S. Tan, B. Zhu, P.X. Cai, W.W. Gu, X.M. Xu, T.S. Shi, D.L. Que and L.B. Li, J. Appl. Phys. 69 (1991) 3775
- [32] K. Tanahashi and H. Kaneta, Japan. J. Appl. Phys., 42 (2003) L223
- [33] M. Watanabe and N. Takenawa, High Purity Silicon VIII (Electrochem. Soc., 2004) p.121
- [34] A. Hashimoto, T. Matsumoto and N. Inoue, High Purity Silicon 2002 (Electrochem. Soc.) p.119
- [35] 松本智和他, 応物学会 2002 年春, 29p-ZK-6, 予稿集 I, p.449
- [36] 井上直久他, 応物学会 2002 年秋, 26a-YG-7, 予稿集 I, p.390



## 第二部 荷電粒子放射化分析によるシリコン結晶中の窒素の定量 目 次

	ページ
1 まえがき .....	23
2 放射化分析による窒素の定量の原理と概要 .....	23
2.1 放射化分析の原理 .....	23
2.2 窒素分析のための核反応 .....	24
2.3 陽子放射化による窒素の定量 .....	24
2.4 定量式 .....	25
2.4.1 飛程と阻止能 .....	25
2.4.2 放射化の式 .....	26
2.4.3 放射能の測定 .....	27
2.5 照射 .....	28
2.5.1 照射条件 .....	28
2.5.2 照射エネルギー .....	28
2.5.3 冷却 .....	28
2.6 試料処理 .....	28
2.6.1 エッチング .....	28
2.6.2 化学分離 .....	28
2.7 放射線測定 .....	29
3 定量操作の方法 .....	30
3.1 試料と標準物質 .....	30
3.1.1 試料の調製 .....	30
3.1.2 標準物質 .....	30
3.2 照射 .....	30
3.2.1 照射条件 .....	30
3.2.2 照射電荷量の測定 .....	31
3.3 照射後の試料処理 .....	31
3.3.1 エッチング .....	31
3.3.2 湿式分離 .....	31
3.3.3 乾式分離 .....	33
3.4 測定 .....	34
3.4.1 測定装置 .....	34
3.4.2 試料測定 .....	34
3.5 定量法 .....	35
3.5.1 半減期補正 .....	35
3.5.2 電流補正, 照射時間補正 .....	35
3.5.3 化学収率補正 .....	35
3.5.4 飛程補正 .....	35
3.5.5 定量 .....	36
4 感度・精度・妨害 .....	36
4.1 感度 .....	36
4.2 系統誤差 .....	36
4.3 妨害 .....	37
5 報告事項 .....	37
6 参考：放射化分析結果 .....	37

## 1 まえがき

本規格は、電子情報技術産業協会の電子情報技術総合委員会に設けられた「シリコン技術専門委員会」「ウエハ測定法委員会」窒素濃度標準化WG（旧称）の活動の2000年から2005年にわたる成果から、シリコン結晶中の窒素濃度を定量するための、荷電粒子放射化分析法についてまとめたものである。

一般の機器分析法は、定量目的元素やその化合物に特有の信号がその存在量に比例した強度となることを利用し、それらを定量する方法であるが、その際、定量目的元素の存在状態や試料の組成が信号と濃度の比例性に影響を与えることがある。そこで、分析する試料と組成が類似し、元素含有量既知の標準試料を調製し、両者の定量目的元素からの信号強度を比較する方法がとられる。このため、それぞれの分析試料に対応して、多様な標準試料が不可欠であり、国内外の様々な機関が標準物質を調製してきた。

一方、荷電粒子放射化分析法は、サイクロトロンなどにより加速された高エネルギーの荷電粒子を試料に照射し、核反応によって生成する放射性核種の種類と生成量を測定することで、試料中に含まれている元素の種類と濃度を求める方法である。荷電粒子放射化分析法は、(1)軽元素の分析を非常に高感度に検出定量できると共に、(2)定量目的元素の結合状態などに影響を受けず、(3)バルク試料中の平均濃度を求めることができ、(4)定量できる濃度範囲が極めて広く、(5)目的元素を一定量含む化学量論的に確かな化合物を標準物質として用いることができることから、SI単位に直結した正確度の高い分析法であるといわれている。このため、荷電粒子放射化分析法は標準化を行う際に欠かせない分析法として位置付けられてきた。

しかしながら、我が国においてはこれまで放射化分析法に関する測定法規格がない。そこで、今回シリコン結晶中の窒素濃度測定において初めて規格を作成することになった。また、放射化分析は利用可能な施設が限られ、分析結果の相互比較が困難な現状にあることから、今回の標準化に当っては、新たに日本アイソトープ協会 仁科記念サイクロトロンセンターに放射化分析設備を設置し、既設の住重試験検査と2機関での共同分析を実施した。WGでは、その成果をもとに、マニュアルとしてまとめ、窒素分析の規格とすると同時に、今後の標準化をすすめる際の指針とすることにした。内容は、放射化分析法の原理、窒素濃度測定法の概要、濃度測定の手順、精度や誤差についての解説などからなる。

## 2 放射化分析による窒素の定量の原理と概要

### 2.1 放射化分析の原理

放射化分析は分析試料に粒子を照射し、核反応によって生成する放射性核種の種類と生成量を測定することで、元々含まれていた元素の種類と濃度を求める方法である。

サイクロトロンなどにより加速された高エネルギーの荷電粒子は、原子核のポテンシャル障壁を越えて原子核内に入り、原子核は励起された状態（複合核状態）になる。その後、中性子などの粒子が放出され、新たな原子核が形成される。新たに生成した原子核が放射線を放出してさらに安定な原子核になることを放射性壊変といい、放射性壊変する原子核を放射性核種という。

放射化分析では、定量目的元素から核反応によって生成する放射性核種の放射能を測定する必要がある。このため、他の元素から生成する放射性核種とその性質（半減期や放出放射線のエネルギーなど）が明確に区別できる必要がある。また、一定時間照射して定量に利用する放射性核種を蓄積させた後、放射能測定を行うことになるため、放射性核種の寿命はある程度長くなければならない。

荷電粒子放射化分析では、目的元素の定量に利用しやすい核種が生成するよう、また、感度が高くかつ妨害が少ないように、照射粒子の種類、加速エネルギー、照射時間を変えることができる。

## 2.2 窒素分析のための核反応

表 1 に示すように、窒素を分析するには、陽子、重陽子、He-3 粒子、 $\alpha$  粒子が利用されてきた。

表 1—窒素分析に利用する核反応

核反応	$E_{th}$	妨害核反応	$E_{th}$	感度/ng/g (MeV)
$^{14}\text{N}(p, n)^{14}\text{O}$	6.3	$^{16}\text{O}(p, t)^{14}\text{O}$	21.7	
$^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$	3.1	$^{11}\text{B}(p, n)^{11}\text{C}$	3.0	0.50 (10)
		$^{12}\text{C}(p, d)^{11}\text{C}$	17.9	0.22 (15)
$^{14}\text{N}(d, n)^{15}\text{O}$	$Q > 0$	$^{16}\text{O}(d, t)^{15}\text{O}$	10.6	0.8 (10), 0.5 (15)
$^{14}\text{N}(d, \alpha n)^{11}\text{C}$	5.8	$^{10}\text{B}(d, n)^{11}\text{C}$	$Q > 0$	2.7 (15)
		$^{12}\text{C}(d, t)^{11}\text{C}$	14.5	0.75 (20)
$^{14}\text{N}(^3\text{He}, \alpha)^{13}\text{N}$	$Q > 0$	$^{11}\text{B}(^3\text{He}, n)^{13}\text{N}$	$Q > 0$	66 (10)
		$^{12}\text{C}(^3\text{He}, d)^{13}\text{N}$	4.5	29 (20)
$^{14}\text{N}(^3\text{He}, d)^{15}\text{O}$	$Q > 0$	$^{12}\text{C}(^3\text{He}, n)^{15}\text{O}$	$Q > 0$	
		$^{16}\text{O}(^3\text{He}, \alpha)^{15}\text{O}$	$Q > 0$	
$^{14}\text{N}(\alpha, n)^{17}\text{F}$	6.0	$^{16}\text{O}(\alpha, t)^{17}\text{F}$	24.0	
$^{15}\text{N}(\alpha, n)^{18}\text{F}$	8.1	$^{16}\text{O}(\alpha, d)^{18}\text{F}$	20.4	
$^{14}\text{N}(\alpha, \alpha n)^{13}\text{N}$	13.6	$^{11}\text{B}(\alpha, n)^{13}\text{N}$	$Q > 0$	12 (26)
		$^{12}\text{C}(\alpha, t)^{13}\text{N}$	23.9	3.2 (3.4)

核反応の選択に当たっては、目的とする元素の濃度を定量できるだけの分析感度が必要である。その上で、生成する放射性核種の測定が比較的容易であること、他の共存元素からの妨害が少ないことが望まれる。生成する $^{11}\text{C}$ 、 $^{13}\text{N}$ 、 $^{14}\text{O}$ 、 $^{15}\text{O}$ 、 $^{17}\text{F}$ 、 $^{18}\text{F}$ の半減期はそれぞれ、20.38 m、9.97 m、70.5 s、2.03 m、66.0 s、109.8 m である。これらはすべて $\beta^+$ 壊変核種であり、 $^{14}\text{O}$ を除いてすべて同じ 511 keV 消滅放射線を放出するのみである。このため、それぞれの核種を区別するには、半減期の違いを求めることによって行うことになる。照射後の放射能の経時変化を測定し、目的核種の半減期をもつ成分を求めるか、目的核種のみを化学分離して測定する必要がある。後者の場合、化学分離操作を加えることで、目的核種の放射能が減衰してしまうことのないように、化学操作は極めて短時間で完了するようにする必要があるだけでなく、定量に利用する核種の半減期は長い方が望ましい。

上記のことを勘案すると、 $^{11}\text{C}$  は半減期が 20 分であり、 $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$  反応を利用することが推奨される。

## 2.3 陽子放射化による窒素の定量

窒素の定量に利用する $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$  反応の励起関数は図 1 に示すように 7~8 MeV にピークをもち、最大値は 250 mb 程度である。このため、 $^{11}\text{C}$  の生成にはこれより高いエネルギーで照射するのが望ましい。一方、試料中にホウ素が共存すると、 $^{11}\text{B}(p, n)^{11}\text{C}$  反応により同じ $^{11}\text{C}$  が生成し定量の妨害になるため、その程度を見積もることが必要である。

図 2 に照射エネルギーによるホウ素の妨害量の変化を示した。同量のホウ素と窒素が存在する場合、陽子エネルギー 5 MeV では窒素に対してホウ素の方が $^{11}\text{C}$  を約 10 倍生成し、7~15 MeV では約 2 倍生成する。このため、窒素の定量を行うにはホウ素からの妨害の補正が不可欠であり、ホウ素濃度は既知でなければならない。

ホウ素のみを重陽子で放射化して定量し、その値を用いて補正する方法がある。また、陽子の照射エネルギーを 5 MeV と 10 MeV など変えて、放射化し、連立方程式を解いて、2 元素同時に定量することも考えられる。

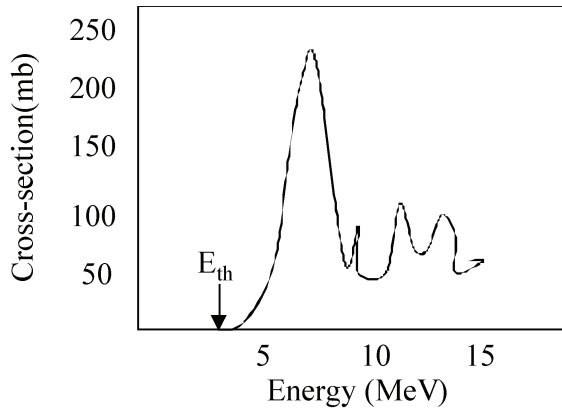


図 1— $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$  反応の励起関数

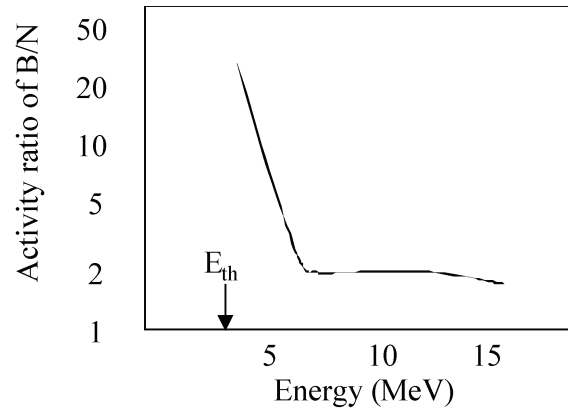


図 2—ホウ素と窒素からの  $^{11}\text{C}$  生成量の比

## 2.4 定量式

### 2.4.1 飛程と阻止能

荷電粒子が試料に照射されると、試料内の原子とのクーロン相互作用により、次第にエネルギーを失い停止する。単位厚み当たりのエネルギー損失量を阻止能、粒子が停止するまでの距離を飛程 ( $R, \text{g}/\text{cm}^2$ ) と呼び、試料の組成によって決定される。

質量阻止能の式は、

$$S(E) = \frac{-dE}{dx} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $x$  は密度  $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) と厚さ  $l$  ( $\text{cm}$ ) の積であり、質量阻止能  $S(E)$  の単位は ( $\text{MeV} \cdot \text{cm}^2/\text{g}$ ) となる。阻止能は粒子の質量に反比例し、電荷の二乗に比例して大きくなる。また、粒子のエネルギーに比例して増加する。

エネルギー  $E$  の粒子が物質内で停止するまでの飛程  $R$  ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ) は以下の式で与えられる。

$$R(E) = \int_0^R dx = \int_E^0 \frac{dE}{dE/dx} = \int_0^E \frac{dE}{S(E)} \dots\dots\dots (2)$$

図 3 にシリコン中での陽子の阻止能と飛程を示した。陽子のエネルギーが高くなるにつれて、阻止能は小さくなり、飛程は延びることになる。また、化合物の飛程は、それぞれの元素ごとの飛程を用いて、以下のように計算することができる。

$$\frac{1}{R} = \sum_i \frac{\theta_i}{R_i} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $R_i$  及び  $\theta_i$  は化合物中の各元素の飛程及び質量比である。

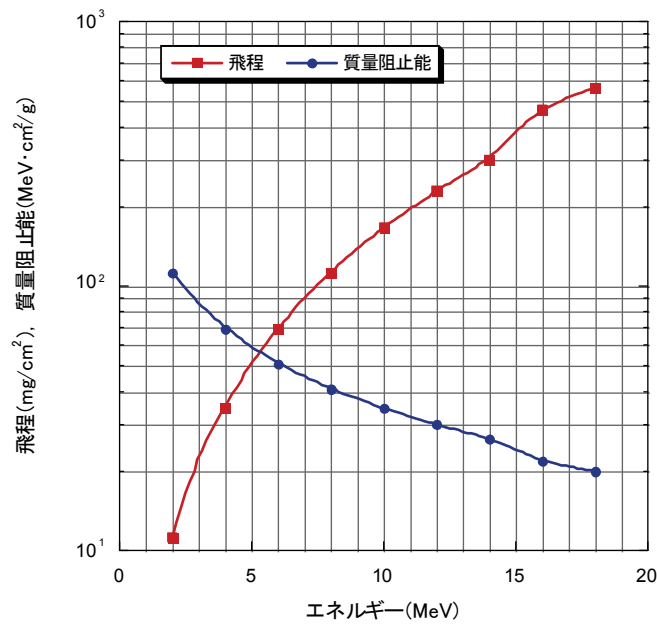


図 3—シリコン中での陽子の阻止能と飛程

### 2.4.2 放射化の式

荷電粒子放射化分析は、荷電粒子が完全に停止するに十分な厚みを有する分析試料及び標準物質を照射し、それぞれに定量目的元素から生成する放射能の強度比を測定することにより、分析試料中の目的元素の濃度を定量する方法である。

エネルギー $E_0$ の荷電粒子を物質に照射したときに得られる放射性核種の生成放射能 ( $A$ ) は次式で表される。

$$A = \lambda N = \frac{I}{ne} \omega \int_0^{E_0} \frac{\sigma dE}{S} (1 - \exp(-\lambda t)) \dots\dots\dots (4)$$

- $\lambda$  : 崩壊定数 ( $s^{-1}$ )
- $N$  : 照射終了時での核種の生成数
- $t$  : 照射時間 (s)
- $I$  : 照射電流 (A)
- $n$  : 入射粒子の電荷 (P=1, d=1,  $^3\text{He}=2$ )
- $e$  : 電気素量 ( $1.602 \times 10^{-19}\text{C}$ )
- $\omega$  : 単位体積中に含まれる目的元素濃度 ( $\text{atoms}/\text{cm}^3$ )
- $\sigma$  : 反応断面積 ( $\text{barn} = 10^{-24} \text{cm}^2$ )
- $E$  : 荷電粒子エネルギー (MeV)
- $S$  : 阻止能 ( $\text{MeV} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

この式より、放射性核種の生成量は、単位体積中に含まれる目的元素濃度 $\omega$ に比例しており、照射時間 $t$ 、電流 $I$ を測定する必要があることが分かる。また、粒子の入射エネルギー $E_0$ が試料中で停止するまでに生じる核反応の確率は、反応断面積 $\sigma$ を阻止能 $S$ で割った関数の積分として計算することで求められることが分かる。

ここで、平均断面積 $\bar{\sigma}$ として、粒子の入射エネルギー $E_0$ が試料中で停止するまでに生じる核反応の断面積を

$$\bar{\sigma} = \frac{\int_0^{E_0} \frac{\sigma(E)dE}{S(E)}}{\int_0^{E_0} \frac{dE}{S(E)}} = \frac{\int_0^{E_0} \frac{\sigma(E)dE}{S(E)}}{R} \dots\dots\dots (5)$$

と定義すると、(4)式は以下のように簡便になる。

$$A = \frac{I}{ne} \omega \bar{\sigma} R (1 - \exp(-\lambda t)) \dots\dots\dots (6)$$

ここで、平均断面積は物質によらず、一定と見なせる。試料 (X) 及び標準試料 (S) 中に含まれる目的元素の濃度 ( $\omega$ ) の比は生成放射能の(6)式から

$$\frac{\omega_X}{\omega_S} = \frac{A_X I_S R_S (1 - \exp(-\lambda t_S))}{A_S I_X R_X (1 - \exp(-\lambda t_X))} \dots\dots\dots (7)$$

で表されることになる。

(7)式から、試料 (X) 及び標準試料 (S) に照射された積算電荷量、照射時間を測定すると共に、入射粒子の飛程を求めれば、目的元素の濃度が計算できることが分かる。

標準物質では、定量目的元素の化合物など元素組成が正確に求められているものが用いられている。窒素の分析では、板状の窒化ケイ素、窒化アルミニウムが用いられる。

### 2.4.3 放射能の測定

通常、放射化分析では個々の試料中の目的元素から生成した放射能を求める代わりに、生成核種から放出される放射線を計数し、その強度を比較する方法がとられる。このため、測定する際の試料の形状や検出器からの距離を一定とし、検出器の計数効率、幾何学的効率などを同一条件にする必要がある。

通常、放射線の計数は照射終了直後の計数率  $C_0$  として求めることになる。計数率  $C_0$  は  $C$  を照射後  $t_d$  経過して測定を開始し、測定時間  $t_m$  の間に得られた計数とすると、以下の式で求めることができる。

$$C_0 = C \exp(\lambda t_d) \frac{\lambda}{1 - \exp(-\lambda t_m)} \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 $\lambda$  は崩壊定数 ( $s^{-1}$ ) であり、 $C_0$  は毎秒当たりの計数率 (cps) となる。

同一測定条件で試料及び標準物質を測定すると、検出器の検出効率や測定の幾何効率は等しくなるため、式(7)の試料及び標準物質の生成放射能はそれぞれ照射終了直後の目的核種の計数率  $C$  に置き換えることができ、定量式として

$$\omega_X = \omega_S \frac{C_X I_S R_S (1 - \exp(-\lambda t_S))}{C_S I_X R_X (1 - \exp(-\lambda t_X))} \dots\dots\dots (9)$$

が得られる。この定量法は平均断面積法と呼ばれる。ただし、この方法には、測定対象である元素がマトリックス中に平均的に存在するという仮定も含まれており、この点には注意を要する。

## 2.5 照射

### 2.5.1 照射条件

照射する際には、試料及び標準物質で同じ照射エネルギーで照射しなければならない。それぞれに照射された粒子数と照射時間を測定し、同一条件での生成放射能に補正することになる。照射粒子数は通常はカレントインテグレータで積算し、クーロン数として求める方法がとられている。この場合、試料が試料ホルダ等に対し絶縁しており、試料に照射された電流だけをモニタする必要がある。また、照射によって発生する二次電子等が放電しないようにする必要がある。分析試料と標準物質での窒素濃度は8桁程度の差がある。そこで、標準物質を照射する場合には、照射する粒子の平均電流を下げると共に、照射時間を短くすることが必要である。また、電流測定の際には広い測定レンジでの直線性を確認しておくことが必要である。

(4)式の中で、照射時間を補正するのが、飽和係数 (Saturation Factor) と呼ばれる項である。

$$SF = 1 - \exp(-\lambda t) \dots\dots\dots (10)$$

この式から分かるように、照射時間に比例して生成放射能が増加するのではなく、1半減期の照射で0.5、2半減期の照射で0.75、3半減期の照射では0.875と次第に頭打ちになり、1に近づくことが分かる。一方、同じ照射時間でも半減期の長い核種は頭打ちになるのが遅くなり、目的としない放射性核種の放射能が増加することにもなる。通常、照射時間は1半減期程度に留めておくことが望ましい。また、標準物質では目的元素の生成放射能を極力抑えるために非常に短時間で照射を終えるのが望ましい。

### 2.5.2 照射エネルギー

荷電粒子は試料に入射すると次第にエネルギーを失い停止する。図1に示したように、7~8 MeVにピークをもつ反応である。このため、試料に入射するエネルギーは10 MeV以上に設定するのが感度の点から望ましい。10 MeV程度であれば、試料の厚みは1 mm程度で十分であり、17 MeVの場合には2 mm程度必要である。

### 2.5.3 冷却

シリコンは銅に比べて熱伝導率が3分の1程度である。照射粒子が試料中で停止するまでに、そのビームの出力は熱となる。陽子10 MeV、5 μAで照射する場合、試料中に50 Wの熱が発生することになり、ビームが停止する飛程のところで最も発熱する。そこで、試料の背面を水冷された金属に接することで冷却されるが、飛程に対して試料が厚すぎると冷却は不十分となる。また、試料表面は冷却効率がよく、放射化が生じないヘリウムガスを吹きつけて冷却される。

## 2.6 試料処理

### 2.6.1 エッチング

試料表面は照射するまで空気に曝されており、表面に吸着した空気分子も照射中に放射化されると共に、核反応の結果生成した放射性核種が反跳エネルギーによって試料内部に注入され、そのままでは妨害を起こすことになる。特に窒素は空気的主要成分であるため、窒素の定量の際には大きな妨害となる。このため、照射後の試料表面の汚染を除去することが不可欠である。試料表面の汚染除去には、機械的な研磨よりも、フッ酸などで化学的にエッチングすることが通常行われる。

### 2.6.2 化学分離

シリコン試料を陽子照射する場合、表2に示すような放射性核種が生成し、それらはすべてβ<sup>+</sup>壊変核種であるため、511 keV 消滅放射線を放出する。シリコンそのものからも<sup>30</sup>Pが生成するため、照射直後の放射能は極めて強い。<sup>30</sup>Pは半減期2.5分であるから、25分後には1/1000に減衰してしまう。シリコン中に酸素や炭素が含まれると<sup>13</sup>Nも生成する。そこで、試料中に含まれる窒素から生成する<sup>11</sup>Cのみを測定するには、<sup>11</sup>Cを選択的に分離することが必要である。

表 2—シリコン試料の陽子照射で生じる核反応と生成核種

元素	核反応	$E_{th}$ (MeV)	核種	半減期
Si	$^{30}\text{Si} (p, n) ^{30}\text{P}$	5.0	$^{30}\text{P}$	2.50 m
B	$^{11}\text{B} (p, n) ^{11}\text{C}$	2.8	$^{11}\text{C}$	20.38 m
C	$^{12}\text{C} (p, pn) ^{11}\text{C}$	18.7	$^{11}\text{C}$	20.38 m
	$^{13}\text{C} (p, n) ^{13}\text{N}$	3.0	$^{13}\text{N}$	9.98 m
N	$^{14}\text{N} (p, \alpha) ^{11}\text{C}$	3.1	$^{11}\text{C}$	20.38 m
O	$^{16}\text{O} (p, \alpha) ^{13}\text{N}$	5.5	$^{13}\text{N}$	9.98 m
	$^{18}\text{O} (p, n) ^{18}\text{F}$	2.4	$^{18}\text{F}$	109.8 m

放射性炭素の化学分離には乾式と湿式の方法がとられる。乾式法では、酸素気流中で試料を高温で加熱し、炭素を炭酸ガスに酸化する。炭酸ガスは捕集剤で捕集し、捕集剤の放射能を測定する。捕集剤として、シリカゲルに NaOH を含有させたアスカライトが用いられる。試料中に生成した  $^{11}\text{C}$  が完全に炭酸ガスとして捕集剤に捕集されるかは、あらかじめホウ素入りシリコンなどを照射し、生成した  $^{11}\text{C}$  の放射能を乾式分離する前に測定し、捕集後の放射能と比較することで求めておく必要がある。

湿式法では、シリコンをアルカリで溶解したのち、酸化剤（過マンガン酸カリウム）を加えて、加熱し、炭素を酸化させる。生成したアルカリ溶液に酸を滴下し、発生する炭酸ガスをバブラーなどのガス捕集瓶で捕集する。回収率を測定するため、あらかじめ、試料溶解時に  $^{11}\text{C}$  の担体として炭酸塩を加えておく。また、ガス捕集瓶には水酸化リチウム溶液を入れておき、炭酸リチウムを生成させ、沈殿をろ別してその重量を測定する。

## 2.7 放射線測定

軽元素の荷電粒子放射化分析で、定量に利用する放射性核種は陽電子壊変となるものがほとんどである。このため、陽電子壊変後にその陽電子が消滅する際に放出する消滅放射線を測定する。消滅放射線のエネルギーは 511 keV であるため、放射線のエネルギーで核種を同定することはできず、測定を繰り返し個々の核種に固有の半減期を確認しなければならない

陽電子が消滅する際には、2本の 511 keV 消滅放射線が 180 度方向に同時に放射される。そこで、511 keV 消滅放射線を効率よく、選択的に測定するには、試料を挟むように前後に検出器をおき、同時に放射線が入射した場合にのみ計数するようにする。放射線の検出には、一般に NaI (TI) 又は BGO シンチレーション検出器が用いられる。2 台の検出器からの出力信号は増幅器で増幅し、シングルチャンネルアナライザで 511 keV に対応するパルス波高を同時計数回路に入れて同時事象のみを計数する。カウンタ又はマルチチャンネルスケーラで一定時間ごとに、同時成分を計数、記録する。検出効率は検出器の機器効率と立体角の積となるが、検出器の大きさが大きい方が機器効率が高く、また、試料に対する立体角も大きくなる。同時事象の検出効率は 2 台の検出器の検出効率の積となるため、より大きな検出器で、しかも試料を密着させて測定することが望ましい。

同時計数の特徴は同時に検出器に放射線が入射した場合のみ計数することから、検出器の周りの様々な放射線の影響が除去できることになり、いわゆるバックグラウンド計数を小さくすることができ、検出感度を向上させることになる。



また、同時計数で注意すべきこととして、測定ジオメトリ、不感時間などがある。検出効率を一定に保つためには、試料の形状（厚さ、直径）、試料と2台の検出器の距離を一定にする必要がある。標準物質と測定試料の形状が異なる場合には、あらかじめ放射能既知の線源を作成し、計数効率を補正しておく必要がある。また、計数が多い場合には同時計数回路の不感時間を考慮する必要がある。試料と標準物質では放射能の強度に著しい差があるため、標準物質は減衰を待って測定する必要がある。また、繰返し測定することで、目的核種の半減期に従って放射能が減衰することを確認する必要がある。

### 3 定量操作の方法

#### 3.1 試料と標準物質

##### 3.1.1 試料の調製

照射に供する試料の厚さは照射する粒子が試料中で停止する必要があるため、照射エネルギーに合わせて1 mm から2 mm 程度の厚さのものとする。照射エネルギーが10 MeV では0.71 mm、15 MeV では1.45 mm の厚さが必要である。

また、試料の大きさは照射するビームのサイズよりも大きくする必要があり、ビームサイズに応じて、一辺又は直径が10 mm から20 mm の正方形又は円形のものとする。

表面は滑面であることが望まれるが、電解研磨などは必ずしも必要としない。

##### 3.1.2 標準物質

標準物質は純度のよいものが得られ、化学形の安定な化合物が望ましい。シリコン試料中の窒素の分析標準としては、窒化ケイ素又は窒化アルミニウムが適しており、板状に焼結加工したものが利用できる。

#### 3.2 照射

##### 3.2.1 照射条件

試料照射の概略図を図4に示した。

使用装置；サイクロトロン

照射粒子；陽子

照射エネルギー；10 から15 MeV

照射電流；5 マイクロアンペア程度

照射時間；20 分

標準試料の照射条件：0.1  $\mu$ A, 30 秒程度

（この場合、分析試料の2000分の1の照射電荷量となる）

照射エネルギーを上げると、目的とする<sup>11</sup>Cの生成放射能は増加し、検出感度も向上するが、10 MeV を超えると次第にその増加率は小さくなる。また、電流（照射粒子数）を上げると、電流に比例して生成放射能は増加する。照射時間を長くしても、生成放射能は次第に頭打ちとなることから、定量目的核種の1半減期程度までが望ましい。

照射によって、試料は発熱する。最終的に、試料中にエネルギー (MeV) × 電流 (mA) = 熱量 (W) が発生することになるので、試料の冷却を行う必要がある。図に示したように、試料表面はヘリウムガスを吹付け冷却する。固定された試料の裏側は水冷の冷却板に接するようにし、間接的に冷却することが行われる。また、加速エネルギー固定のサイクロトロンの場合、試料に照射される陽子のエネルギーを変えるには、試料の前にアルミニウム板を挿入し減速させる。

試料への照射エネルギーは、加速エネルギーからビーム取り出し窓、エネルギーアブソーバ、試料までの空気（ヘリウムガス）層の厚さによる減衰を計算して求める。

### 3.2.2 照射電荷量の測定

試料に照射された電荷量を直接インテグレータで積算し、記録する。

電流値測定の際には、コリメータなどにビームが照射された結果発生する二次電子が試料への照射電流測定妨害とならないようにすること、試料をホルダから絶縁しておくことが不可欠である。

また、試料表面に試料と同一形状の 10 μm 程度の薄い銅箔などを重ね、試料と共に照射する方法もとられる。この場合、Ge 半導体検出器などで銅箔の放射能を測定することにより、試料ごとに照射された粒子数の相対値を求めることができる。

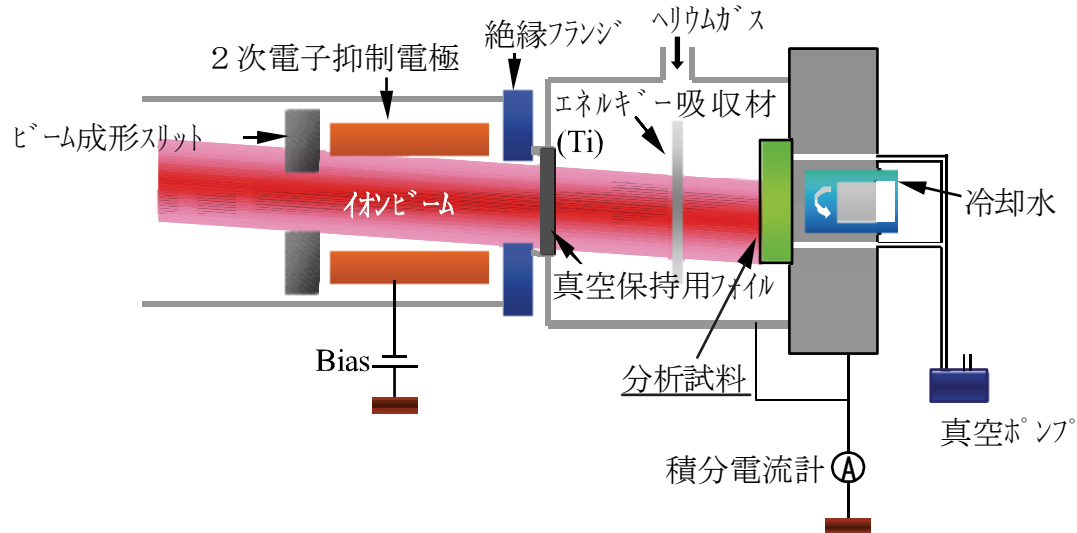


図 4—照射システム概略図

## 3.3 照射後の試料処理

### 3.3.1 エッチング

試料表面は照射するまで空気に曝されており、表面に吸着した空気分子も照射中に放射化されると共に、核反応の結果反跳エネルギーによって、試料内部に生成した放射性核種が注入され、そのままでは妨害を起こすことになる。このため、照射後に試料表面をエッチングすることが不可欠である。照射後、分析する試料は試料表面をエッチングする。エッチング厚みによって試料入射エネルギーは異なることになるため、エッチング速度、時間に注意する必要がある。また、標準物質に入射するエネルギーは、丁度エッチング後の入射エネルギーとなるように、照射の際にエッチング厚みに対応したアルミニウム箔で覆って照射すると、入射エネルギーの補正は必要でなくなる。

エッチング条件は下記のとおりである。

エッチング液：HF : HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 3 : 1

温度・時間：常温，約 1.5 分

エッチング厚：片面 30 μm

エッチング量はマイクロメータで厚さを直接測定するか、精密天秤で重量変化を測定し、計算により求める。

### 3.3.2 湿式分離

化学操作手順は次のようになる。試料の分解はすべて石英ビーカー中で行うことで、試料の損失や汚染を防ぐ。

エッチング→ 試料粉碎 → 炭素キャリアとして  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を添加 →  $\text{NaOH}$  による溶解 →  $\text{KMnO}_4$  による酸化 → 蒸発乾固 → 蒸留水で溶解 → 硫酸 (1+3) 滴下 →  $\text{LiOH}$  による捕集 →  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  沈殿分離

(1) 試料溶解

試料の溶解を容易にするためビーカー中で試料を砕く。あらかじめ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を坦体として数 m mol 添加する。加熱操作が加わるためビーカーは石英製のものとする。また、同様に石英製のフタを用いて、溶解、加熱操作中の試料溶液の飛散を防ぐ。次に、試料量に応じ 8M  $\text{NaOH}$  溶液を 15~25 ml を加える。さらに、20~30 ml 程度の水を加え、電子レンジ中で 1~2 分間極めて穏やかに加熱してケイ素をほとんど溶解させる。ケイ素 1 g につき 8 M  $\text{NaOH}$  を 27 ml の割合となり、 $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  の生成に対し約 50% 過剰とする。

(2) 試料酸化

溶解後、 $\text{KMnO}_4$  粉末 1.5 g を加えて、電子レンジ中で水がなくなるまで 7 分程度加熱する。この操作で、試料溶液は赤紫色から黒緑色に変化する。

蒸留水を加えながら、ビーカー壁を十分洗浄すると共に、乾固した試料を攪拌しつつ溶解する。

(3) 分離捕集

捕集装置は図 5 のようになっている。全系内を負圧に保つため、ダイヤフラムポンプで吸引する。流量は毎分 300 ml 程度とする。吸引する空気中の炭酸ガスを除去するため 1 M 程度のアルカリ溶液を通しながら、試料の入った石英ビーカーに導く。

ビーカー内の試料溶液はマグネチックスターラ上で攪拌しつつ、硫酸 (1+3) を滴下する。当量点近くで一気に炭酸ガスが発生するため滴下速度に注意する。発生してくる  $^{11}\text{CO}_2$  をキャリアガスと共に 1 : 15 の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の入った洗浄ビンを通させてから、 $\text{LiOH}$  溶液に吸収させて捕集する。この捕集液を電子レンジで約 1 分間加熱して  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  沈殿を熟成させ、これを濾過する。ろ別した沈殿は暖めた  $\text{MeOH-H}_2\text{O}$  (1 : 1) で数回洗浄する。放射能測定後、測定した  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  沈殿を乾燥後秤量し回収率を求める。

捕集液の組成は 2 M  $\text{LiOH}$  の  $\text{MeOH}$  溶液 (静置して  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を沈殿させた上澄) 10 ml +  $\text{MeOH}$  10 ml +  $\text{H}_2\text{O}$  10 ml である。 $\text{MeOH}$  濃度が高いと  $\text{LiOH}$  の沈殿生成の可能性がある。

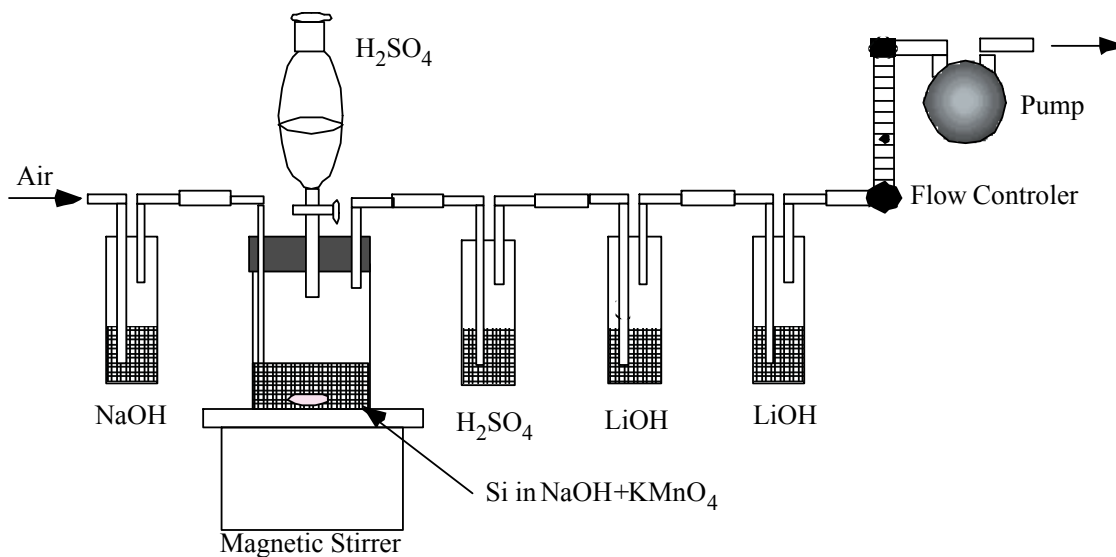


図 5—酸化処理後の試料からの炭酸ガスの分離捕集システム

### 3.3.3 乾式分離

乾式法の試料処理手順は以下のようである。

- (1) 照射後エッチングした試料を粉砕しグラファイトボートに入れ、助燃剤（粒状銅 14 g）を加える。
- (2) 高周波加熱炉にグラファイトボートをセット後、He ガスを流し、回路全体をガス置換する。
- (3) 高周波炉にて試料を加熱溶解し、 $^{11}\text{C}$  を抽出する。
- (4) 融解の際、 $^{11}\text{C}$  は  $^{11}\text{CO}_2$  に酸化されるが、一部酸化が不十分で  $^{11}\text{CO}$  のものもある。そこで、He ガスにより下流の酸化還元銅のカラムに運ばれ、酸化銅を通して完全に  $^{11}\text{CO}_2$  に酸化される。
- (5) 生成した  $^{11}\text{CO}_2$  は、アスカライト（シリカゲルに NaOH を担持させたもの）に選択的に吸着される。
- (6) ガスを吸着したアスカライトを取り外し、その放射能を測定する。

通常、高周波加熱炉の出力は 200 V, 20 A 程度であり、試料は約 1200 °C 以上に加熱される。

シリコンの融解のために、粒状銅を助燃剤として加える。

各カラムに充填される試薬は以下のとおりである。

助燃剤：粒状銅 14 g

酸化銅：線状酸化銅 13 g

還元銅：線状還元銅 15 g

$^{11}\text{CO}_2$  吸着材：アスカライト 5 g

試料の溶解、酸化と炭酸ガスの捕集の流れは図 6 のようになっている。

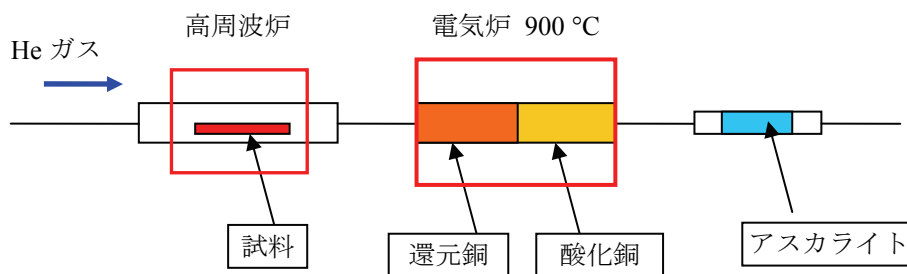


図 6—試料の溶解、酸化と炭酸ガスの捕集の流れ

実際の装置の例を図 7 の写真に示す。

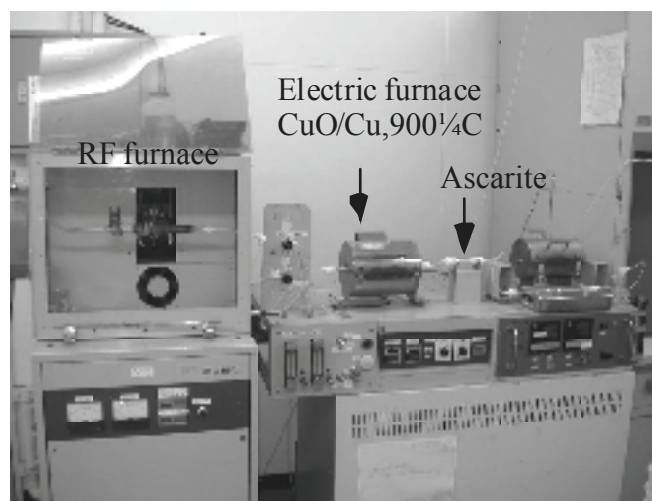


図 7—乾式分離のための高周波加熱炉と電気炉の例

### 3.4 測定

#### 3.4.1 測定装置

図8に同時計数システムの例を示した。図は最も簡易なスローコインシデンス回路の例で、検出器からの出力を増幅し、511 keV放射線に対応するパルスをシングルチャンネルアナライザで取り出し、2台の検出器からの同時信号だけをコインシデンス回路で選別するというもので、最終的にはカウンタ又はマルチチャンネルスケーラで記録する方式である。

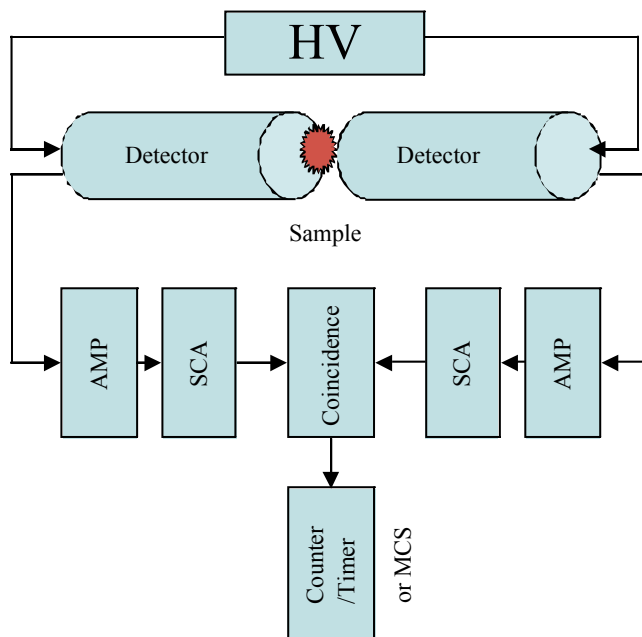


図8—同時計数システムの例

#### 3.4.2 試料測定

サンプルと標準物質を同一のジオメトリで計測する。もしできない場合には、あらかじめサンプルと標準物質と同一形状の放射能既知の線源をそれぞれ調製し、効率比を求めておく必要がある。

図9にマルチチャンネルスケーラで連続測定した記録の例を示した。試料と標準物質共に $^{11}\text{C}$ の半減期に従って減衰していることが分かる。

試料の計測は、 $^{11}\text{C}$ の半減期となっていることを確認するため、2ないし3半減期にわたって繰り返し測定することが望ましい。

標準物質は化学分離せずにそのまま測定することになる。このため、照射直後はシリコンからの $^{30}\text{P}$ （半減期 2.5 分）が著しく強い。次に、試料に不純物として含まれる酸素からの $^{13}\text{N}$ （半減期 9.98 分）が観測される場合がある。したがって、 $^{11}\text{C}$ の測定が可能になるのは、照射後2時間以上経過してからである。しかし、さらに時間が経過すると、不純物の酸素からの $^{18}\text{F}$ （半減期 109.8 分）が次第に強くなってくる場合がある。また、標準物質は試料に比べて著しく生成放射能が高いため、数え落としが生じることがある。このことから、標準物質を測定する最も適切な測定時期をあらかじめ求めておく必要があると共に、標準物質の照射電荷量や照射時間に気をつけ、過剰な照射とならないように注意する必要がある。

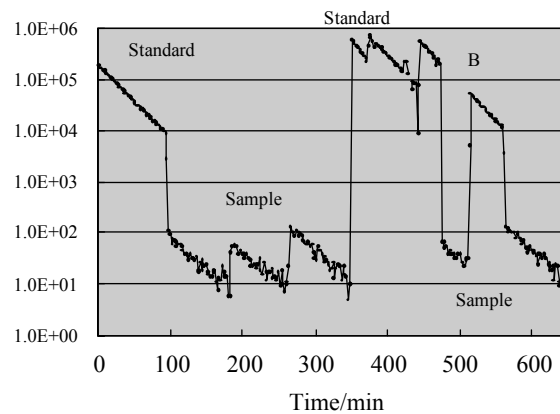


図 9—分析試料と標準物質の放射能測定例

### 3.5 定量法

#### 3.5.1 半減期補正

放射線の計数は照射終了直後の計数率  $C_0$  として求めることになる。補正計算では試料測定時間が長くなると測定中の減衰も考慮する必要がある。計数率  $C_0$  は  $C$  を照射後  $t_d$  経過して測定を開始し、測定時間  $t_m$  の間に得られた計数とすると、以下の式で求めることができる。

$$C_0 = C \exp(\lambda t_d) \frac{\lambda}{1 - \exp(-\lambda t_m)}$$

ここで、 $\lambda$  は崩壊定数 ( $s^{-1}$ ) であり、 $C_0$  は毎秒当たりの計数率 (cps) となる。

#### 3.5.2 電流補正, 照射時間補正

電荷量をクーロン数で求め、クーロン当たりの生成放射能に規格化する。

照射時間が標準試料と分析試料では異なるため、飽和放射能として計算する。

#### 3.5.3 化学収率補正

窒素の分析では、核反応によって窒素から生成した  $^{11}\text{C}$  を選択的に分離することになる。このため、分離操作での  $^{11}\text{C}$  の回収率を求める必要がある。湿式分離法を行う場合には、担体を加え、その化学収率を求めて、元々生成した  $^{11}\text{C}$  に補正することになる。担体としては、炭酸ナトリウムが用いられる。化学収率の計算は、担体添加量に対し、最終的に得られた沈殿の乾燥重量を測定し、個々の試料の回収率を求める。

放射化学的収率と化学収率の間は理想的には等しくなるはずであるが、実際には異なる可能性があるもので、あらかじめホウ素入りシリコンのように  $^{11}\text{C}$  の生成放射能が非常に高くなる試料を用いて、安定炭素の化学収率と  $^{11}\text{C}$  の放射化学的収率をそれぞれ求め、その比率を確認する必要がある。

乾式分離法においても、あらかじめ同様にホウ素入りシリコンなどを照射して、分離前の  $^{11}\text{C}$  の放射能と分離後の放射能を比べ、回収率と再現性を確認しておく必要がある。

#### 3.5.4 飛程補正

照射エネルギーが 10~15 MeV での分析試料であるシリコンと標準物質の窒化ケイ素の飛程を表 3 に示した。それぞれの照射エネルギーが等しい場合、このエネルギー範囲で飛程の補正は大きな変動はなく 1.06 から 1.07 である。実際には、エッチング量によって試料それぞれの入射エネルギーが異なることになるので、その補正も必要である。

表3—シリコンと窒化ケイ素の飛程計算結果

Energy, MeV	Range, g/cm <sup>2</sup>			Range (Si/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )
	Si	N	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	
10	0.166	0.143	0.156	1.067
11	0.196	0.169	0.184	1.065
12	0.229	0.197	0.215	1.064
13	0.263	0.228	0.248	1.062
14	0.300	0.260	0.282	1.061
15	0.339	0.294	0.319	1.060

実際には、標準物質の表面にエッチング量に匹敵する厚さのアルミニウム箔などを重ねて照射することで、エッチング量による飛程補正は無視できることになる。

### 3.5.5 定量

このように、分析試料と標準物質について、照射電荷量 ( $I$ )、照射時間 ( $t$ )、飛程 ( $R$ ) の補正係数が求まれば、以下の式で定量できる。

$$\omega_x = \omega_s \frac{C_x I_s R_s (1 - \exp(-\lambda t_s))}{C_s I_x R_x (1 - \exp(-\lambda t_x))}$$

## 4 感度・精度・妨害

### 4.1 感度

本実験条件で行えば  $10^{15}$  atom/cm<sup>3</sup> レベルの窒素濃度の定量に十分な感度を有する。

$10^{14}$  atom/cm<sup>3</sup> レベルの試料の定量では、まず、照射電流を 10 μA 程度まで上げる、照射後の試料の自動搬送方式の採用などにより、照射から試料処理の開始までの時間を短縮する、などの改善が必要である。

### 4.2 系統誤差

本実験条件下での系統誤差の要因としては、共存元素による妨害があるが、これについては次項で紹介する。それ以外には以下のようなものが上げられる。

照射に伴うものとして、

- (1) 電流測定の誤差；試料が他と絶縁されていること、2次電子の影響をなくすこと。
- (2) 照射電流の変動；照射ビームが安定してから、ビームシャッターを開ける。

化学分離に伴うものとして、

- (1) 汚染や損失；汚染、損失が生じないような密閉系での操作を行う。容器の移し替えなどを極力行わない操作を行う。エッチングの際の汚染を避けると共に、一定のエッチングが行えるようにする。
- (2) 溶解液や捕集液に空気中の炭酸ガスを含まないような調製及び保存法を検討する。
- (3) <sup>11</sup>C の化学収率を安定かつ高い収率で回収できるような条件を検討する。

測定に伴うものとして、

- (1) 試料と標準物質で測定条件を同じにし、検出効率の補正を小さくする。
- (2) 放射線計測での数え落としを防ぐ。

### 4.3 妨害

CPAA による窒素分析には陽子照射によって生成する  $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$  反応を利用することになる。この際、ホウ素や炭素が共存すると  $^{11}\text{B}(p, n)^{11}\text{C}$  や  $^{12}\text{C}(p, pn)^{11}\text{C}$  反応が生じ、同じ核種を生成するため妨害となる。照射エネルギーを 10 MeV 程度に設定すれば炭素の妨害は避けることができる。しかし、ホウ素は反応のしきいエネルギーが低いため、妨害を避けることができない。このため、あらかじめ試料中のホウ素の含有量を求めておく必要がある、また、ホウ素のみを含む試料でホウ素からの  $^{11}\text{C}$  生成量を求めておく必要がある。

ホウ素の含有量は他の分析法によって求めておくか、重陽子照射による CPAA で求めることになる。重陽子では  $^{10}\text{B}(d, n)^{11}\text{C}$  反応が利用でき、他の元素からの妨害なしにホウ素の定量が可能である。ホウ素から  $^{11}\text{B}(p, n)^{11}\text{C}$  反応によって生成する  $^{11}\text{C}$  と窒素から  $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$  反応によって生成する  $^{11}\text{C}$  の生成比を測定するには、窒素の標準物質と同様にホウ素単体を板状に成形したものを同じ照射条件で照射する。

## 5 報告事項

照射装置名  
照射エネルギー, 照射量, 照射線量測定法  
試料の厚さ, ホウ素含有量  
使用標準物質名, 窒素含有率  
照射後の化学分離の有無, 方式, 化学収率

## 6 参考：放射化分析結果

試料は厚さ 1 mm と 2 mm で、赤外吸収や SIMS 測定に用いたものと同一起源なので詳細は省略する。

### A 社試料

#### ① 機関 I, J 測定

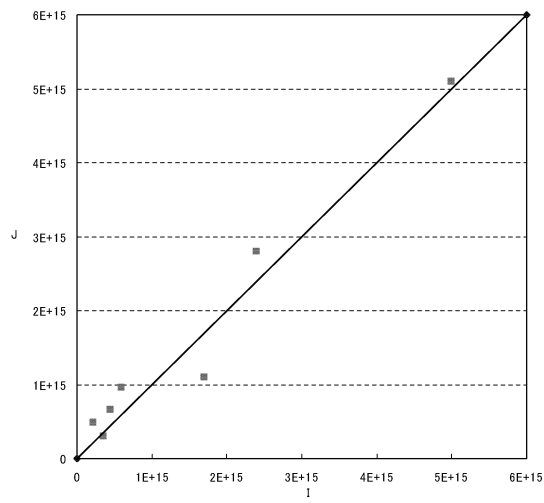
参考表—2 社の測定結果 (右欄に SIMS 2 機関の値を示す)

試料	推定 N 濃度	I 1 回目	I 2 回目	J	G	H
614F0	3.30E+15		5.36E+15	5.14E+15		
614D0	2.38E+15	5.05E+15	3.84E+15		2.70E+15	
614B0	2.16E+15		2.65E+15			3.40E+15
517G0	1.89E+15	2.40E+15	2.90E+15	2.75E+15		
517D0	1.31E+15		1.87E+15			
517A0	1.00E+15	1.71E+15	1.14E+15	1.09E+15	8.90E+14	1.00E+15
485F0	3.30E+14	4.38E+14	2.83E+14	6.57E+14	2.50E+14	3.60E+14



② 2 機関の結果の比較

ほぼ原点を通る 1 : 1 の直線関係が得られた。



参考図—放射化分析の相互比較

## 附属書 B (参考)

### シリコン結晶中の窒素濃度測定法の巡回測定の結果

#### B.1 赤外吸収

##### B.1.1 試料

##### (1) 巡回測定試料

試料は、10社近くが作成したが、最終的な各方法による巡回測定を行ったのは、3社のCZシリコン結晶と1社のFZシリコン結晶である。表B.1に赤外吸収測定に用いた試料のうち、今回の規格化の対象外 ( $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下) となった1社を除くものを示す。窒素濃度推定値、酸素濃度、硼素濃度である。試料厚さは1機関において、一つの試料の3か所をそれぞれ3回マイクロメータで測定した平均値である。なお、巡回測定の前に650℃30分のドナーキラー処理を行っている。この前に他の試料でas-grown状態で三つの方法による巡回測定を行ったが、赤外吸収試料が途中で行方不明となったため、やり直した。

SIMS分析と放射化分析は、3社の試料を用いた。これらの試料については各方法の測定結果の所で示す。

**表 B.1—赤外吸収巡回測定試料**

会社名	CZ/FZ	試料名	N 濃度 (cm <sup>-3</sup> ) 推定	O 濃度 (cm <sup>-3</sup> )	B 濃度 (cm <sup>-3</sup> )	平均試料厚 (cm)	状態 (熱処理)
A	CZ 11 個	485B0	2.18E+14	1.55E+18	-	1.0358	熱処理済み
		485D0	2.62E+14	1.54E+18	-	1.0293	
		485F0	3.30E+14	1.57E+18	-	1.0110	
		485H0	4.46E+14	1.67E+18	-	1.0308	
		517A0	1.00E+15	1.82E+18	-	1.0136	
		517D0	1.31E+15	1.62E+18	-	1.0136	
		517G0	1.89E+15	1.72E+18	-	1.0184	
		517J7	3.18E+15	1.60E+18	-	1.0164	
		614B0	2.16E+15	1.47E+18	-	1.0375	
		614D0	2.38E+15	1.47E+18	-	1.0397	
	614F0	3.30E+15	1.43E+18	-	1.0358		
	参照	441B0A	0.00E+00				
B	CZ 4 個	C1	9.06E+13	1.37E+18	-	1.0035	熱処理済み
		C2	3.95E+14	1.26E+18	1.76E+14	1.0023	
		C3	5.90E+14	1.19E+18	1.90E+14	1.0031	
		C4	8.79E+14	1.25E+18	2.06E+14	1.0023	
	FZ 5 個	F1	2.28E+14	-	-	1.0031	as-grown
		F2	5.06E+14	-	-	1.0029	
		F3	5.08E+14	-	-	1.0037	
		F4	1.12E+15	-	-	1.0034	
		F5	1.17E+15	-	-	1.0039	

表面はいずれも両面鏡面研磨，熱処理は 650 °C 30 分のドナーキラー熱処理。

B 社試料の推定窒素濃度は CZ が偏析からの推定値，FZ がラスタースキャン法を用いた SIMS 測定値。

低濃度の D 社試料は SIMS，放射化分析を行ったが赤外巡回測定には用いなかった。

## (2) 低抵抗試料

表 B.2—低抵抗試料の仕様

No.	[N] (atoms/cm <sup>3</sup> )	d (μm)	ρ <sub>e</sub> (Ωcm)
0 (ref.)	0	9877	10
1	9 × 10 <sup>14</sup>	7837	1.72
2	9 × 10 <sup>14</sup>	7824	1.72
3	3 × 10 <sup>14</sup>	9589	2
4	3 × 10 <sup>14</sup>	9546	2
5	4.7 × 10 <sup>14</sup>	9475	1.85
6	4.7 × 10 <sup>14</sup>	9493	1.85
7	8 × 10 <sup>14</sup>	12982	8.5
8	8 × 10 <sup>14</sup>	13000	8.5
9	2 × 10 <sup>14</sup>	9926	8.5
10	2 × 10 <sup>14</sup>	9914	8.5

低抵抗試料は C 社製，n 型で推定窒素濃度（SIMS による），初期厚さ，比抵抗を表 B.2 に示す。初期厚さが異なるため，測定が困難だったので再研磨して厚さをなるべく約 1 mm に揃えて測定した。

### B.1.2 赤外測定結果

#### (1) 巡回測定結果

赤外吸収測定は 6 機関で行った。このうち，吸収の値の得られた 4 機関の結果を以下に示す。巡回測定は，厚さ 10 mm の試料を用い，窒素を含む測定試料と窒素を含まない参照試料との差吸収測定により，七つの赤外吸収ピークの吸光度を WG で推奨した方法を参考に各機関の方法により決定した。



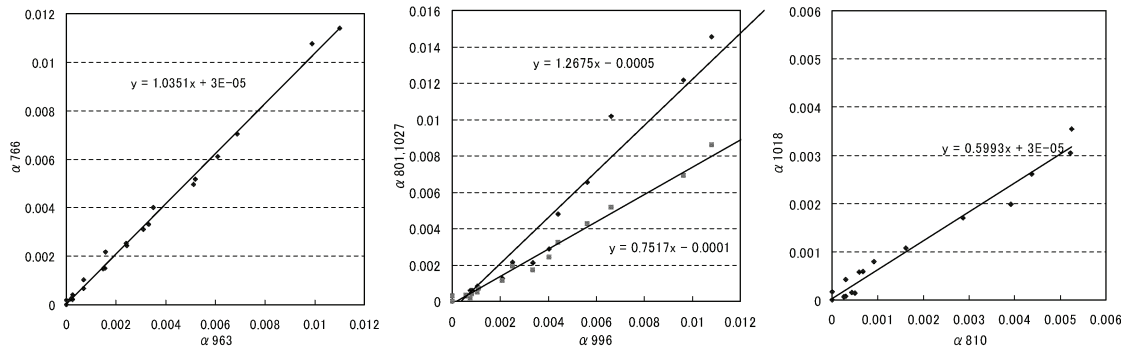


(2) 結果の分析

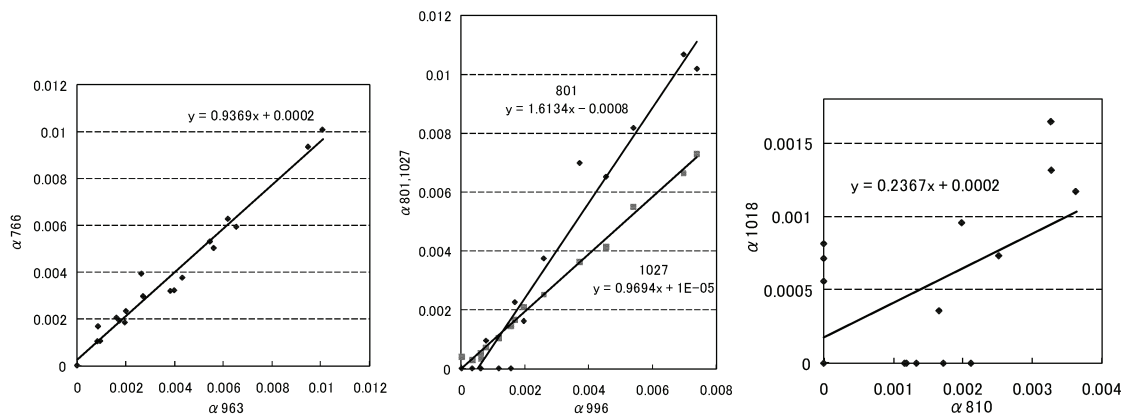
① 同一構造吸収の相関

巡回測定においては、各機関間の測定結果が合っていることが望ましいが、その前に何らかの方法で精度が自己評価できることが望ましい。その一つの方法は、同じ起源からの複数の吸収の大きさの比率は、振動子強度の比率で一定のはずであり、そうになっているかどうかを調べることである。測定データを調べた結果を以下に示す。

1) E



2) B



3) D

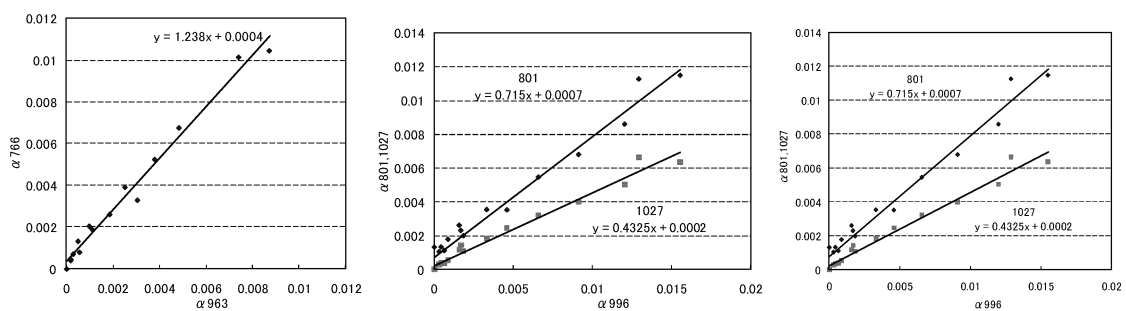


図 B.1—同じ構造からの異なる吸収ピークの大きさの相関

三つの機関が七つのピークの吸収をすべて求めている。各機関について、左の図が NN について、横軸が 963, 縦軸が  $766\text{ cm}^{-1}$  吸収の大きさ, 中央が NNO について、横軸が 996, 縦軸が 801 と  $1027\text{ cm}^{-1}$  吸収の大きさ (上の線が 801), 右が NNOO について、横軸が 810, 縦軸が  $1018\text{ cm}^{-1}$  吸収の大きさである。どの機関も直線に近い関係が得られており, かなりよく測定できていることが伺われる。E では三つの構造に対していずれも直線関係がよく成り立っている。本解説で述べたすべての方法をほぼ実行しており, 比較的精度がよいと考えられる。B では NN についてはよい関係が得られている。NNO についてもほぼ直線関係が得られているが,  $801\text{ cm}^{-1}$  吸収は一部値が得られていないため統計処理では直線が原点を通らなくなっている ( $800\text{ cm}^{-1}$  にある格子振動吸収の谷の影響の可能性)。また,  $1027\text{ cm}^{-1}$  吸収は E の場合より大きい (高波数側でのバックグラウンド吸収の急峻な変化による可能性)。NNOO については吸収が小さいことを反映してかばらつきが大きい。C では NN については  $766\text{ cm}^{-1}$  吸収が  $963\text{ cm}^{-1}$  吸収に比べて大きくなっている。また,  $801\text{ cm}^{-1}$  吸収は総体的に小さめである。NNOO については B と同様である。

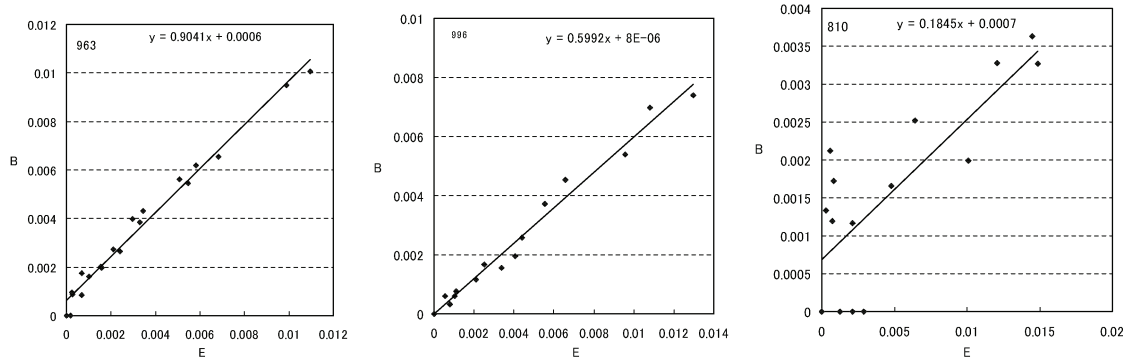
本巡回測定においては, 測定とデータ処理が膨大な量になることから, ベースライン処理やサーマルドナー・格子間酸素吸収の処理などは各機関の自由にしており, B, C, D 共に, 共通ベースラインが使われず, また, 直線ベースライン処理が行われているようである。もし, 共通ベースラインを引き, 曲線ベースライン処理や酸素関連吸収の消去を行えば, もっとよい一致が得られた可能性がある。

## ② 同一構造吸収の機関間の比較

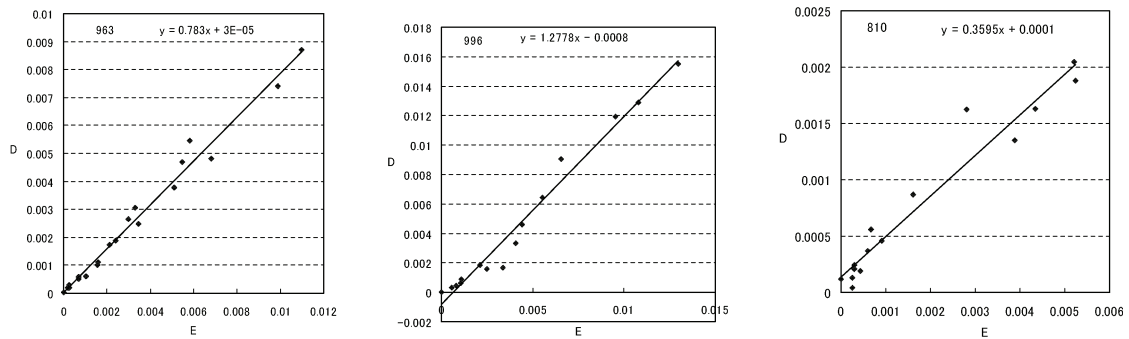
三つの構造のピークの内代表と定めたものを例として比較する。

図は各構造の代表吸収ピークとした NN の 963, NNO の 996, NNOO の  $810\text{ cm}^{-1}$  吸収の大きさを E を仮に基準にとり, B, C, D との関係を示している。NN については, いずれもほぼ原点を通る直線の比例関係が得られ 0.78-0.90 と約 2 割以内で一致している。NNO についても, いずれもほぼ原点を通る直線の比例関係が得られているが, 絶対値のばらつきは増えて 0.60-1.28 と約 4 割以内となっている。これには直線ベースラインと,  $\text{O}_2$  吸収が影響している可能性がある。NNOO については, 直線からのばらつきが大きくなって原点からの外れも生じており, 0.18-1.48 と大きさの食い違いも大きくなっている。この主な原因は吸収が小さく測定限界に近いためであろう。 $801$  と  $810\text{ cm}^{-1}$  吸収,  $1018$  と  $1027\text{ cm}^{-1}$  吸収に対する共通ベースラインが使われていないようである。ただし, NNOO は割合が低いいため全濃度への影響は小さくなる。

1) E と B



2) E と D



3) E と C

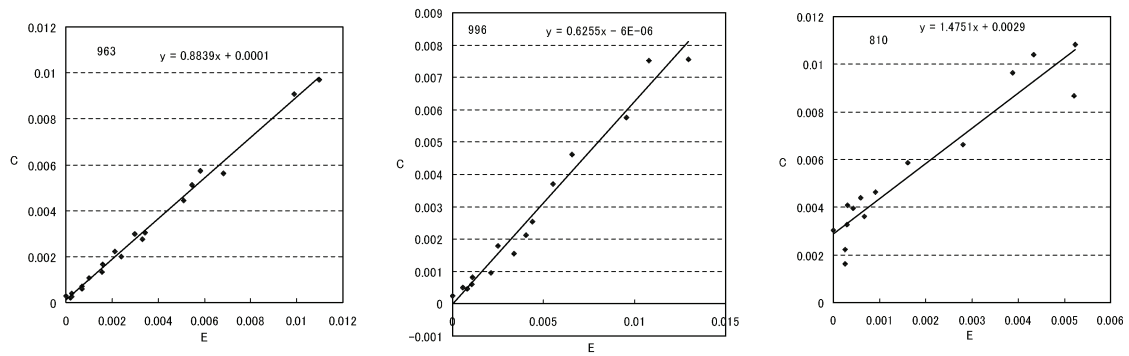


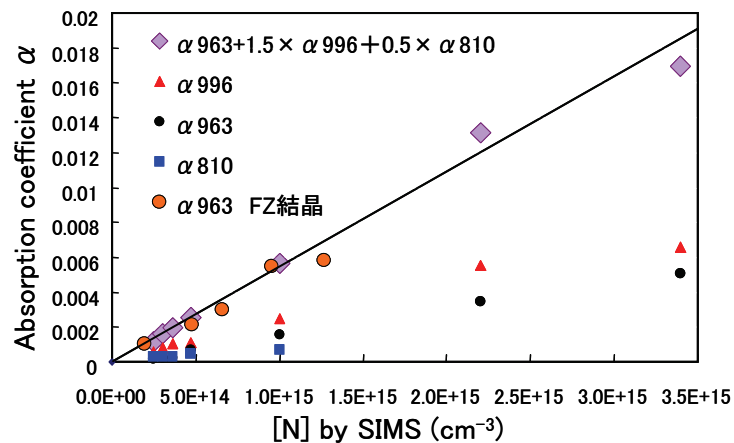
図 B.2—機関間の赤外吸収測定値の大きさの相関



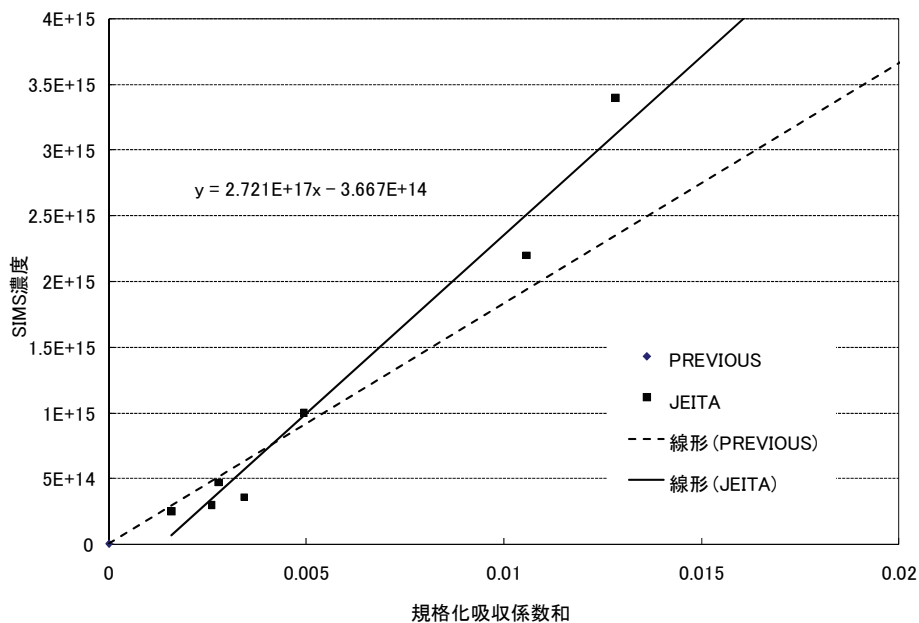
(3) 重み付き吸収和の各機関の結果

図 B.3 は各構造の代表吸収ピークの重み付き和と SIMS 測定結果の関係を各機関について示す。いずれもほぼ原点を通る直線に乗っており、良好な結果が得られたといえる。E では直線が原点を通っており、FZ 結晶が同一線上にあり、この配も従来の換算係数 1.83 に非常に近い。B では吸収がやや小さめとなっている。C ではこの配も従来の値に非常に近い、D ではわずかに小さくなっている。換算係数の範囲は 1.76 から 2.57 となった。従来の FZ の報告値より大きい方に偏っているのは、共通ベースラインを引いていないなど、吸収係数を過小評価気味なことを反映していると考えられる。

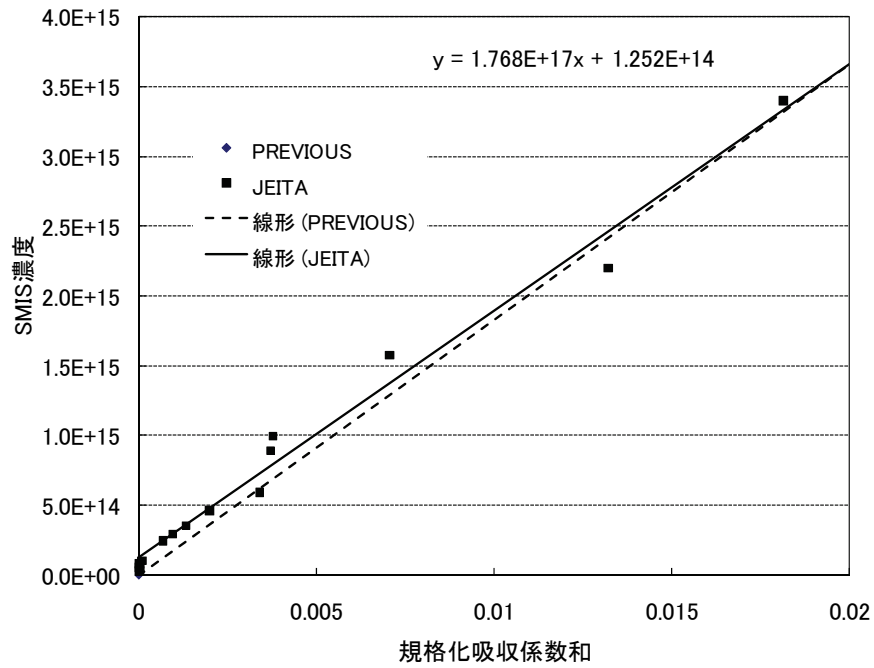
1) E



2) B



3) D



4) C

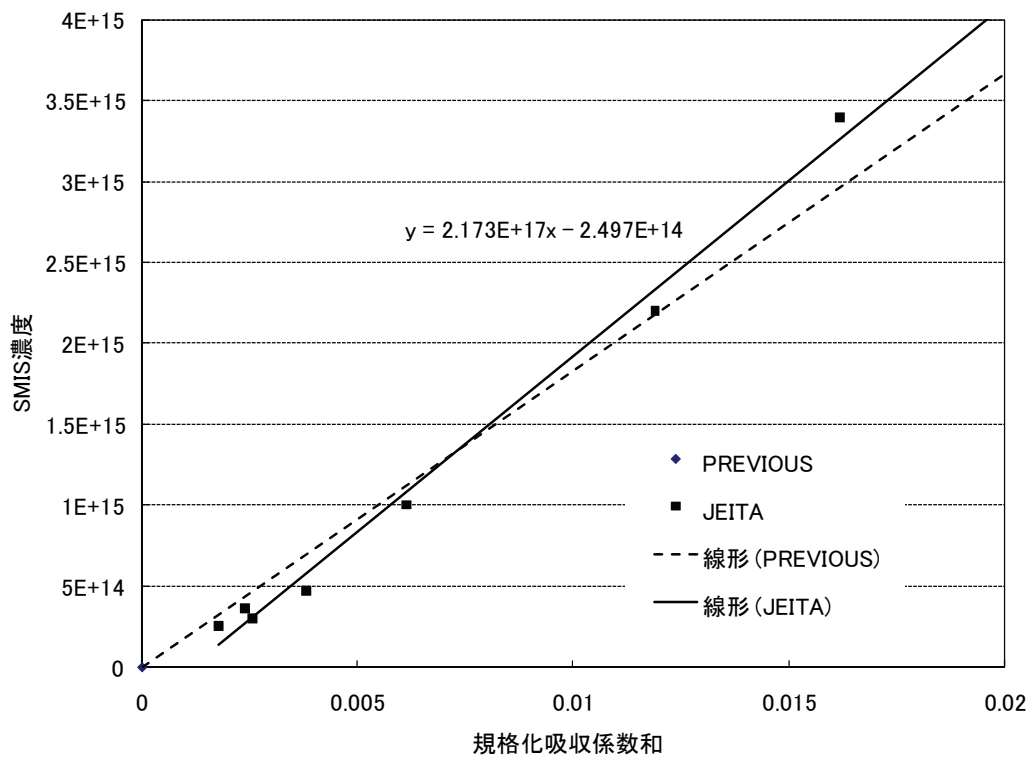


図 B.3—各構造の代表吸収ピークの重み付き和と SIMS 測定結果の関係

(4) 低抵抗試料

低抵抗試料はC社製，n型で推定窒素濃度（SIMSによる），厚さ，比抵抗を表B.2に示す。測定は主にEで行った。測定しやすい高抵抗と比べて，低抵抗でも特に結果に差はなく約 $1.7\ \Omega\text{cm}$ まで十分に測れることが確かめられた。

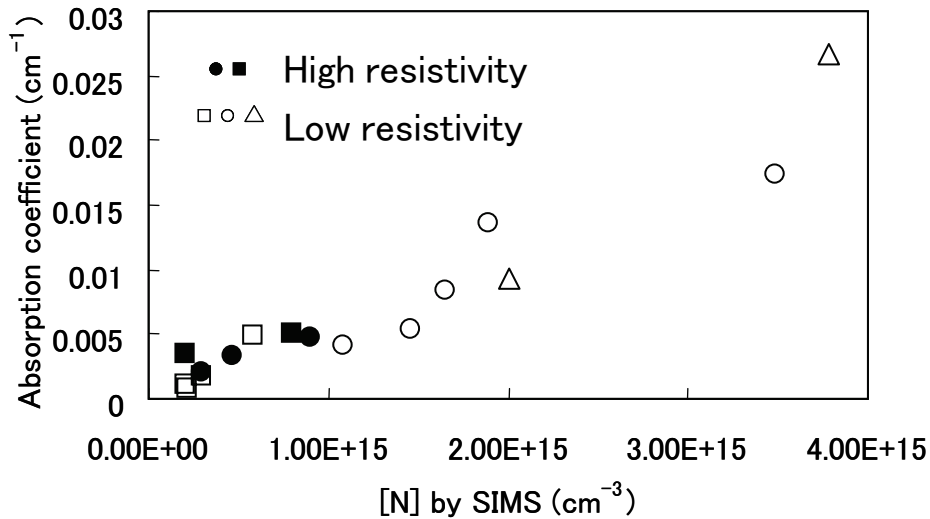


図 B.4—高抵抗と低抵抗の測定結果の比較

(5) 薄い試料の測定

A社製の同じ結晶の近傍から切り出した，厚さ10mmと1mmの両面鏡面研磨試料の測定から求めた吸収係数を比較してある。相関はよい。1mmの方がやや大きめになる傾向があるのは多重反射により実効的な光路が長くなっているためと見られ，反射補正を行えばよいと考えられる。別の結晶において厚さ10mmと2mmの両面研磨試料を比較した場合はもっとよい一致が見られた。

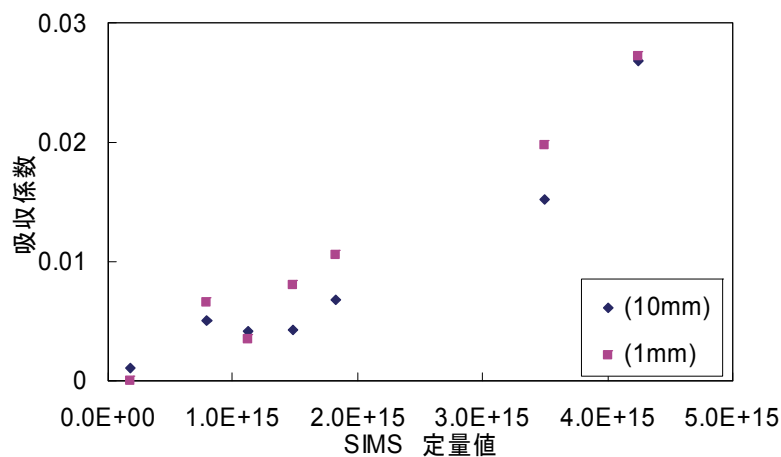


図 B.5—厚い試料と薄い試料の測定結果の比較

B.2 SIMS 測定結果

B.2.1 試料

表 B.4—A, B, C 社の試料

会社名	CZ/FZ	試料名	推定N濃度	O濃度	B濃度	厚さ	状態(熱処理)	薄試料
A	CZ 11	485B0	2.18E+14	1.55E+18	—		熱処理済み	1 mm
		485D0	2.62E+14	1.54E+18	—			
		485F0	3.30E+14	1.57E+18	—			
		485H0	4.46E+14	1.67E+18	—			
		517A0	1.00E+15	1.82E+18	—			
		517D0	1.31E+15	1.62E+18	—			
		517G0	1.89E+15	1.72E+18	—			
		517J7	3.18E+15	1.60E+18	—			
		614B0	2.16E+15	1.47E+18	—			
		614D0	2.38E+15	1.47E+18	—			
		614F0	3.30E+15	1.43E+18	—			
		441B0	0					
B	CZ 4	C1	9.06E+13	1.37E+18	—		熱処理済み	2 mm
		C2	3.95E+14	1.26E+18	1.76E+14			
		C3	5.90E+14	1.19E+18	1.90E+14			
		C4	8.79E+14	1.25E+18	2.06E+14			
	FZ 5	F1	5. E+14	—	—		as-grown	
		F2	9. E+14	—	—			
		F3	1.2E+15	—	—			
		F4	1.6E+15	—	—			
		F5	1.9E+15	—	—			
F	CZ 3	L650	5. E+13				熱処理済み	
		M650	6. E+13					
		H650	9. E+13					

B.2.2 分析結果

(1) A 社試料

① G 社測定

表 B.5—G 社の測定結果 (右欄は H 社)

試料名	推定N濃度	O濃度	B濃度	厚さ	状態(熱処理)	薄試料	1st	2nd	G	H	推定N濃度
485B0	2.18E+14	1.55E+18	—		熱処理済み	1mm	1.8E+14	—	1.8E+14	2.5E+14	2.18E+14
485D0	2.62E+14	1.54E+18	—				2.0E+14	—	2.0E+14	3.0E+14	2.62E+14
485F0	3.30E+14	1.57E+18	—				2.5E+14	—	2.5E+14	3.6E+14	3.30E+14
485H0	4.46E+14	1.67E+18	—				3.5E+14	—	3.5E+14	4.7E+14	4.46E+14
517A0	1.00E+15	1.82E+18	—				8.9E+14	—	8.9E+14	1.0E+15	1.00E+15
517D0	1.31E+15	1.62E+18	—				—	—	—	—	1.31E+15
517G0	1.89E+15	1.72E+18	—				1.9E+15	—	1.9E+15	2.2E+15	1.89E+15
517J7	3.18E+15	1.60E+18	—				—	—	—	—	3.18E+15
614B0	2.16E+15	1.47E+18	—				—	—	—	3.4E+15	2.16E+15
614D0	2.38E+15	1.47E+18	—				2.7E+15	—	2.7E+15	—	2.38E+15
614F0	3.30E+15	1.43E+18	—				—	—	—	—	3.30E+15
441B0	0						<1E13	—	—	—	

注記 スパイクは除かれている。

② H 社測定

表 B.6—H 社の測定結果

Name	N calculation	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	AVERAGE	STD DEV	RSD (%)
485B0	2.18E+14	2.5E+14	2.4E+14	2.6E+14		2.5E+14	8.9E+12	4
485D0	2.62E+14	3.0E+14	3.0E+14	2.9E+14		3.0E+14	2.1E+12	1
485F0	3.30E+14	3.5E+14	3.8E+14	3.5E+14		3.6E+14	1.8E+13	5
485H0	4.46E+14	4.7E+14	5.8E+14	4.8E+14		5.1E+14	6.2E+13	12
517A0	1.00E+15	1.5E+15	1.3E+15	1.3E+15		1.4E+15	8.7E+13	6
517G0	1.89E+15	2.6E+15	3.4E+15	3.9E+15		3.3E+15	6.7E+14	20
#11 614B0	2.16E+15	3.6E+15	5.5E+15	4.5E+15		4.6E+15	9.8E+14	21
441B0	0	<3e+13	<3e+13	<3e+13				

acquired using ASTM F2139, Test Method for Measuring Nitrogen Concentration in Silicon Substrates by SIMS (10/10/2001)  
data includes N spikes

Name	N calculation	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	AVERAGE	STD DEV	RSD (%)
485B0	2.18E+14	2.5E+14	2.4E+14	2.6E+14		2.5E+14	8.9E+12	4
485D0	2.62E+14	3.0E+14	3.0E+14	2.9E+14		3.0E+14	2.1E+12	1
485F0	3.30E+14	3.5E+14	3.8E+14	3.5E+14		3.6E+14	1.8E+13	5
485H0	4.46E+14	4.7E+14	4.5E+14	4.8E+14		4.7E+14	1.4E+13	3
517A0	1.00E+15	1.0E+15	1.1E+15	1.0E+15		1.0E+15	1.2E+13	1
517G0	1.89E+15	2.2E+15	2.2E+15	2.2E+15		2.2E+15	2.5E+13	1
#11 614B0	2.16E+15	3.5E+15	3.4E+15	3.4E+15		3.4E+15	6.7E+13	2
441B0	0	<3e+13	<3e+13	<3e+13				

acquired using ASTM F2139, Test Method for Measuring Nitrogen Concentration in Silicon Substrates by SIMS (10/10/2001)  
data without N spikes

注記 上はスパイク算入, 下はスパイク除外

③ 2 機関の比較と, 推定濃度との関係

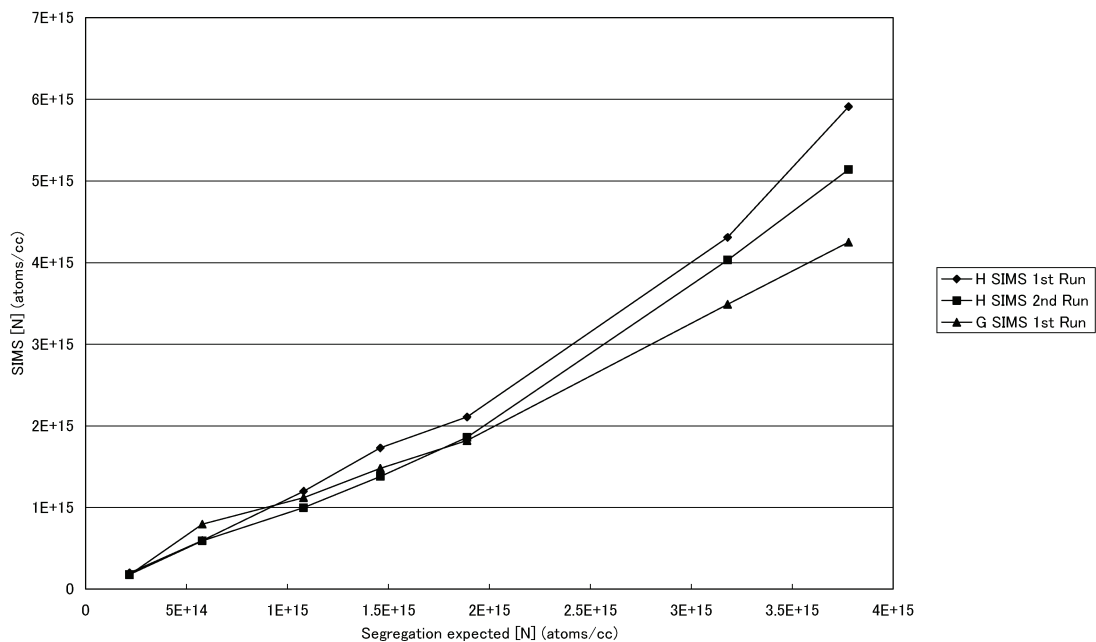


図 B.6—A 社試料測定値の推定濃度に対する関係

## (2) B 社試料

## ① 2 社測定値の概要

表 B.7—2 社の測定結果 (FZ 推定値は旧値を使用)

Sample	B 推定値	H SIMS Test 1	H SIMS Test 2	Sample	B 推定値	G SIMS Test 1	G SIMS Test 2
C1	9.06E+13		1.10E+14	C1	9.06E+13	7.00E+13	6.00E+13
C2	3.95E+14		6.00E+14	C2	3.95E+14	5.00E+14	5.00E+14
F1	5.00E+14	1.90E+14	2.00E+14	F1	5.00E+14	1.30E+14	1.70E+14
C3	5.90E+14	8.90E+14	9.00E+14	C4	8.79E+14	9.60E+14	1.10E+15
C4	8.79E+14	1.56E+15	1.60E+15	F5	1.90E+15	1.00E+15	9.60E+14
F2	9.00E+14	4.60E+14	4.90E+14				
F3	1.20E+15	6.70E+14	6.50E+14				
F4	1.60E+15	9.90E+14	9.20E+14				
F5	1.90E+15	1.33E+15	1.20E+15				

## ② H 社測定

表 B.8—H 社測定結果, 2 回目

Sample	Run 1	Run 2	Run 3	AVERAGE	STD DEV	RSD (%)
RSH FZ Si	3.1E+12	3.3E+12		3.2E+12	1.4E+11	4
C1	1.0E+14	1.2E+14	1.1E+14	1.1E+14	6.8E+12	6
C2	5.6E+14	6.1E+14	6.4E+14	6.0E+14	4.2E+13	7
C3	9.2E+14	8.4E+14	9.3E+14	9.0E+14	4.7E+13	5
C4	1.5E+15	1.5E+15	1.7E+15	1.6E+15	9.3E+13	6
F1	2.0E+14	2.1E+14	1.9E+14	2.0E+14	7.5E+12	4
F2	4.4E+14	5.2E+14	5.3E+14	4.9E+14	5.2E+13	11
F3	6.2E+14	6.3E+14	6.8E+14	6.5E+14	3.3E+13	5
F4	9.2E+14	9.2E+14	9.4E+14	9.2E+14	1.1E+13	1
F5	1.2E+15	1.2E+15	1.2E+15	1.2E+15	1.2E+13	1

data includes N spikes

Sample	Run 1	Run 2	Run 3	AVERAGE	STD DEV	RSD (%)
RSH FZ Si						
C1	1.0E+14	1.2E+14	1.1E+14	1.1E+14	6.8E+12	6
C2	5.3E+14	6.0E+14	6.0E+14	5.8E+14	4.3E+13	7
C3	8.6E+14	8.3E+14	8.4E+14	8.4E+14	1.4E+13	2
C4	1.3E+15	1.4E+15	1.5E+15	1.4E+15	6.0E+13	4
F1	2.0E+14	2.1E+14	1.9E+14	2.0E+14	7.5E+12	4
F2	4.4E+14	5.2E+14	5.3E+14	4.9E+14	5.2E+13	11
F3	6.2E+14	6.3E+14	6.8E+14	6.5E+14	3.3E+13	5
F4	9.2E+14	9.2E+14	9.4E+14	9.2E+14	1.1E+13	1
F5	1.2E+15	1.2E+15	1.2E+15	1.2E+15	1.2E+13	1

data excludes N spikes

注記 上はスパイク算入, 下はスパイク除外

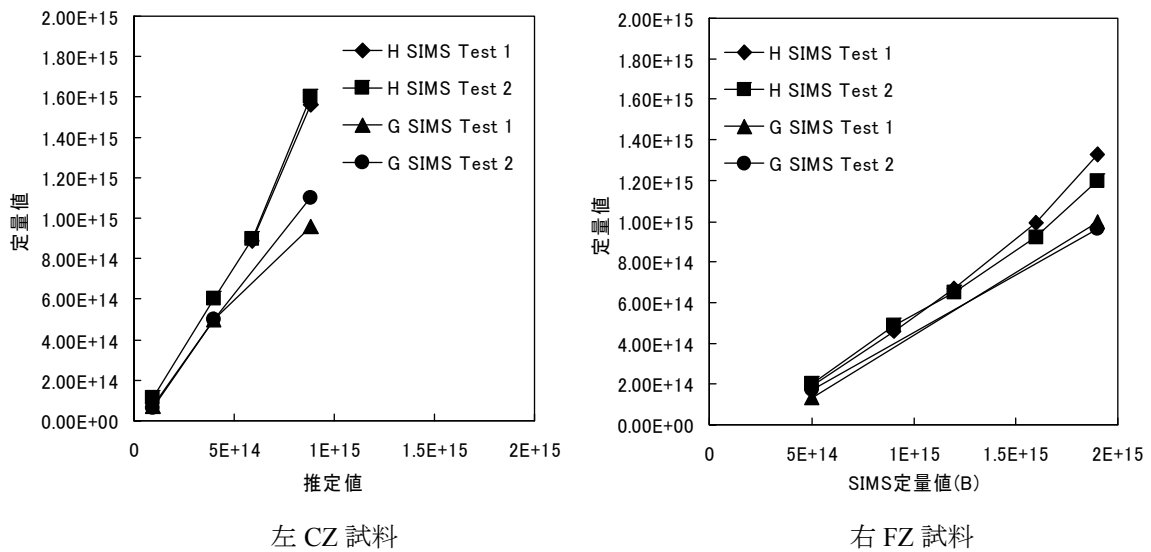


図 B.7—B 社試料測定値の 2 機関の比較と推定濃度（旧値）に対する関係

(3) F 社試料

濃度  $10^{13}/\text{cm}^3$  台の試料は赤外吸収・放射化分析はされていず、SIMS のみ結果が得られている。

① G, H 社測定（単位は  $\text{cm}^{-3}$ ）

表 B.9—F 社試料の 2 社の測定結果

F推定値	G	H 1st	H 2nd
4.4E+13	3.8E+13	3.4E+13	4.1E+13
5.9E+13	4.5E+13	5.9E+13	6.9E+13
9.2E+13	7.9E+13	8.8E+13	9.9E+13

② 2 機関の比較と推定濃度との関係

低濃度にしては相互がよく一致し、推定値との相関もよいので十分に感度・精度よく測定できていると考えられる。

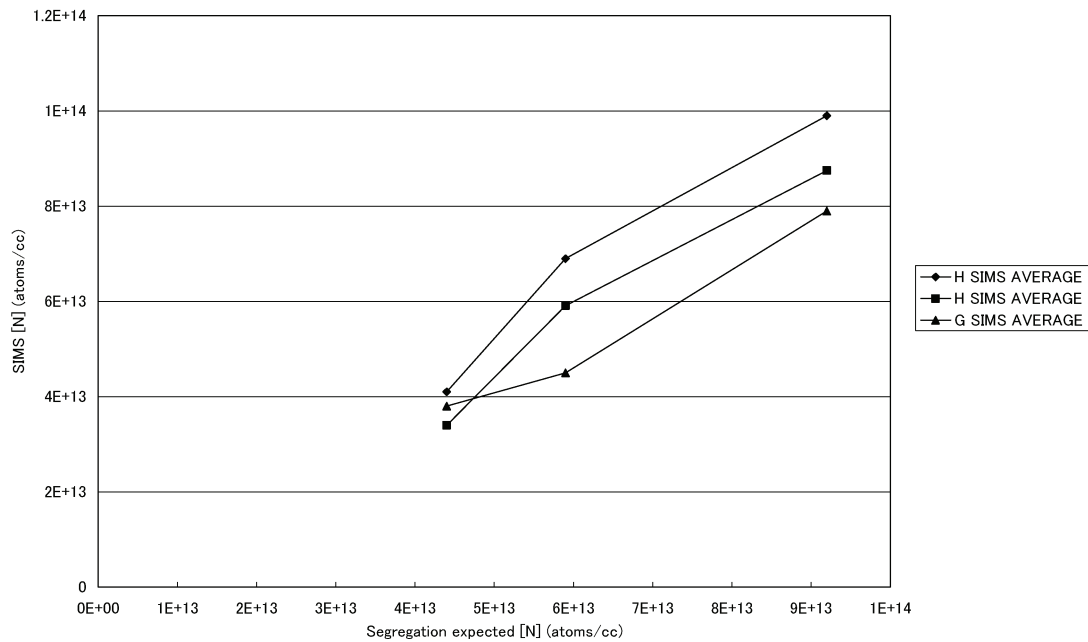


図 B.8—F 社試料測定値の 2 機関の比較と推定濃度に対する関係

(4) K 社試料

SIMS 測定では、赤外吸収や放射化分析に先行して、H 社によりもう一組の試料についても測定が行われている。参考データとして示す。スパイク算入とスパイク無視の場合を示す。7×10<sup>13</sup>/cm<sup>3</sup>以上の試料については推定値とよく対応している。

表 B.10—H 社測定結果

Name	N calculation	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	AVERAGE	STD DEV	RSD (%)
JR-1	3. E+13	<5e+13	<5e+13	<5e+13				
J0-1	7. E+13	7.4E+13	7.1E+13	7.8E+13		7.4E+13	3.5E+12	5
S1-1	1. E+14	1.0E+14	1.1E+14	1.1E+14		1.1E+14	2.5E+12	2
S2-1	3. 5E+14	4.8E+14	3.9E+14	4.2E+14		4.3E+14	4.8E+13	11
S3-1	8. 2E+14	1.1E+14	1.1E+14	1.1E+14		1.1E+14	2.6E+12	2
F6-1	2. E+15	2.7E+15	2.9E+15	2.6E+15		2.7E+15	1.4E+14	5
F2-1	3. E+15	5.5E+15	6.9E+15	5.9E+15		6.1E+15	7.3E+14	12

acquired using ASTM F2139, Test Method for Measuring Nitrogen Concentration in Silicon Substrates by SIMS (10/10/2001)  
data includes N spikes

Name	N calculation	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	AVERAGE	STD DEV	RSD (%)
JR-1	3. E+13	<5e+13	<5e+13	<5e+13				
J0-1	7. E+13	7.4E+13	7.1E+13	7.8E+13		7.4E+13	3.5E+12	5
S1-1	1. E+14	1.0E+14	1.1E+14	1.1E+14		1.1E+14	2.5E+12	2
S2-1	3. 5E+14	4.1E+14	3.9E+14	4.2E+14		4.0E+14	1.4E+13	4
S3-1	8. 2E+14	1.1E+14	1.1E+14	1.1E+14		1.1E+14	2.6E+12	2
F6-1	2. E+15	2.0E+15	2.1E+15	2.0E+15		2.0E+15	8.6E+13	4
F2-1	3. E+15	5.2E+15	5.2E+15	5.2E+15		5.2E+15	4.6E+13	1

acquired using ASTM F2139, Test Method for Measuring Nitrogen Concentration in Silicon Substrates by SIMS (10/10/2001)  
data without N spikes



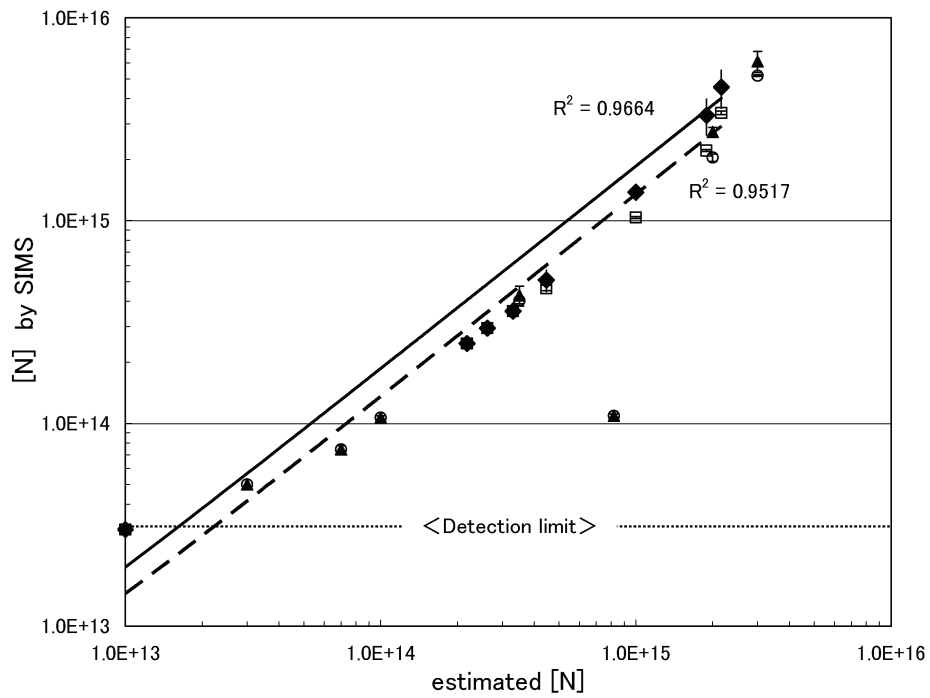


図 B.9—A, B, C, K 社の試料全体の H 社測定値のまとめ（上の線はスパイク算入の回帰）

(5) 2 機関の測定の代表値の比較、試料は A, B, C

ほぼ原点を通る直線的な関係が得られた。G の方がやや低めとなっている。原因はまだ分からない。詳しくは附属書 C 参照。

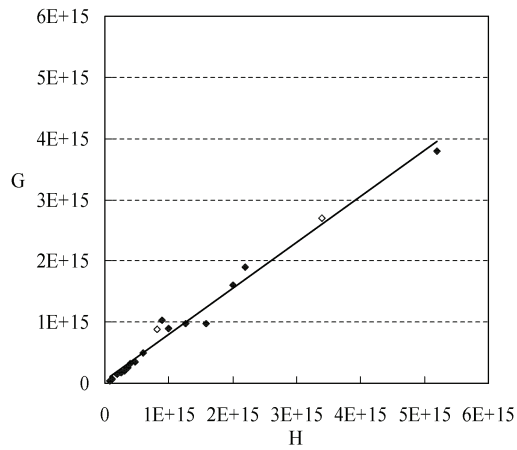


図 B.10—G, H 社測定値の関係

### B.3 放射化分析結果

試料は厚さ 1 mm と 2 mm で、赤外吸収や SIMS 測定に用いたものと同一起源なので詳細は省略する。

#### A 社試料

##### ① 機関 I, J 測定

表 B.11—2 社の測定結果 (右欄に SIMS 2 機関の値を示す)

試料	推定 N 濃度	I 1 回目	I 2 回目	J	G	H
614F0	3.30E+15		5.36E+15	5.14E+15		
614D0	2.38E+15	5.05E+15	3.84E+15		2.70E+15	
614B0	2.16E+15		2.65E+15			3.40E+15
517G0	1.89E+15	2.40E+15	2.90E+15	2.75E+15		
517D0	1.31E+15		1.87E+15			
517A0	1.00E+15	1.71E+15	1.14E+15	1.09E+15	8.90E+14	1.00E+15
485F0	3.30E+14	4.38E+14	2.83E+14	6.57E+14	2.50E+14	3.60E+14

##### ② 2 機関の結果の比較

ほぼ原点を通る 1 : 1 の直線関係が得られた。

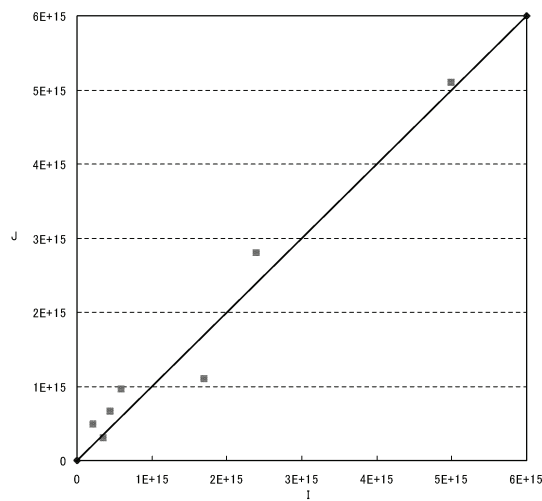


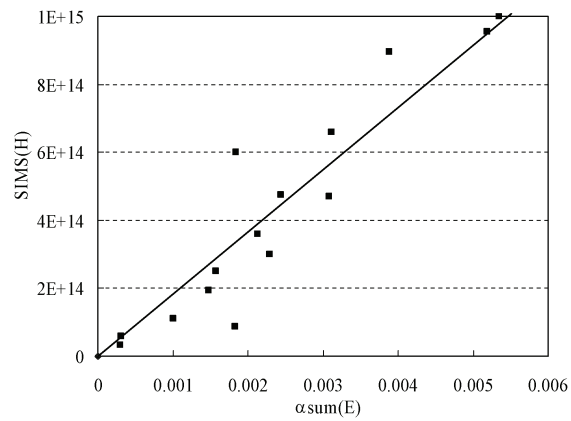
図 B.11—放射化分析の相互比較

### B.4 測定方法間の比較

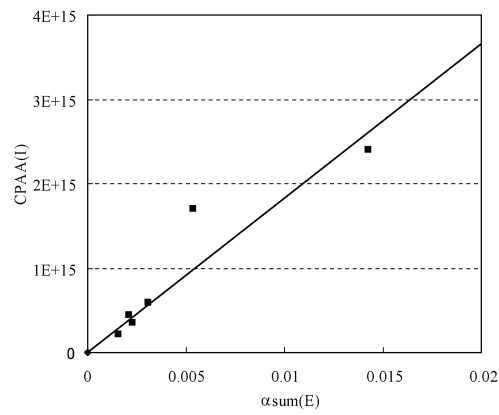
図 B.12 に、赤外吸収法、SIMS 法、放射化分析法の結果の関係を示す。

どちらも 1 機関の例であるが、原点を通る直線が得られ、こう配も従来の値に近い。

(1) 赤外吸収法と SIMS 法



(2) 赤外吸収法と放射化分析法



(3) SIMS 法と放射化分析法

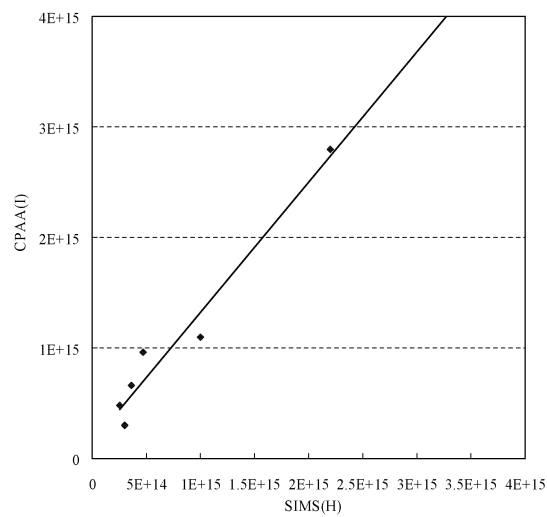


図 B.12—赤外吸収，SIMS，放射化分析の測定値の関係の例

## 附属書 C (参考) SIMS によるシリコン結晶中の窒素濃度測定法の SEMI 規格に対する補足

### 初めに

SIMS によるシリコン結晶中の窒素濃度の測定法については、SEMI 規格があるが、本規格の検討においては新たに巡回測定と、他の方法との比較を行った。SEMI 規格では、方法の詳細については記述されていないことがあるので、補足事項を以下に述べる。また、巡回測定の結果について検討し、特に現時点では放射化分析と赤外吸収で測定法が確立されていない  $10^{13}/\text{cm}^3$  台の測定について解説する。さらに、アニールドウエハにおいて析出窒素量の測定に対する要求が高まっている。そこで、析出窒素濃度の有無により全濃度測定が影響を受けることについて説明すると共に、析出窒素濃度の測定法について解説する。最後に、分析結果を報告するに当たって記述すべき項目を示す。

### C.1 測定法の詳細

#### (1) 感度係数について

SIMS において測定されるのは、注目元素に対応した質量分離後の二次イオンの強度 (counts) であり、これを濃度に換算するためにはその元素の相対感度因子 (RSF : Relative Sensitivity Factor) を求める必要がある。現実には、Si 基板中にイオン注入して作製した標準試料を用い、次式によって求めるのが一般的である。

$$\text{RSF} = \phi I_m / \Delta d \Sigma (I_i - I_b)$$

$\phi$  : イオン注入量 (ions/cm<sup>2</sup>)

$\Delta d$  : 1 測定サイクル当たりの深さ (cm/cycle)

$I_i$  : 注入元素に対応する二次イオン (ここでは SiN<sup>-</sup>) の強度 (counts)

$I_b$  :  $I_i$  のバックグラウンド強度 (counts)

$I_m$  : マトリックスの二次イオン (ここでは Si<sup>-</sup> 又は Si<sub>2</sub><sup>-</sup>) の強度 (counts)

なお、今回の測定においては 2 機関で個別に作製した標準試料を用いてそれぞれで定量を行っているが、同一測定条件で二つの標準試料から求めた RSF は 10 % 以内で良好な一致を示した。

#### (2) ラスターチェンジ法について

ラスターチェンジによる、実際の分析試料の定量方法について述べる。先述のように SIMS で測定される SiN<sup>-</sup> の強度  $I_N$  は、試料に含まれる N に由来する成分とバックグラウンド由来の成分の和で表せる。ここで、前者は一次イオン電流密度に比例するが、後者は一次イオン電流密度によらず一定の値を示す。したがって、一次イオン電流が一定の下で測定途中にラスター面積を縮小すると、後の **図 C.3**, **C.4** に示すように試料に照射される一次イオンの密度が増加することによってスパッタ速度が速くなり、その分試料から放出される SiN<sup>-</sup> の強度が増加する。ラスター面積が大、小それぞれの場合の SiN<sup>-</sup> 強度とマトリックス (Si<sup>-</sup> 又は Si<sub>2</sub><sup>-</sup>) 強度、及び上で求めた RSF を用いて、以下の関係式により試料に含まれる N の濃度、及びバックグラウンドに対応する濃度を分離して算出することができる。

$$\begin{aligned} (I_n/I_m) \times RSF &= [N_b] + [N] \\ (I_N/I_M) \times RSF &= [N_B] + [N] \\ [N_b] &= (I_b/I_m) \times RSF \\ [N_B] &= (I_B/I_M) \times RSF \\ \text{したがって} \\ [N] &= RSF \times (I_n - I_N) / (I_m - I_M) \\ [N_b] &= (I_n/I_m) \times RSF - [N] \end{aligned}$$

$I_n$  : SiN<sup>-</sup>の強度 (ラスター面積: 小)  
 $I_N$  : SiN<sup>-</sup>の強度 (ラスター面積: 大)  
 $I_m$  : マトリックスイオンの強度 (ラスター面積: 小)  
 $I_M$  : マトリックスイオンの強度 (ラスター面積: 大)  
 $[N]$  : 含有 N 濃度  
 $[N_b]$  : N のバックグラウンド (ラスター面積: 小)  
 $[N_B]$  : N のバックグラウンド (ラスター面積: 大)  
 $RSF$  : N の相対感度係数

### C.2 各社の測定の比較について

A, B 2 機関の測定結果の関係を図 C.1 に示す。ほぼ全濃度領域で線形の関係が得られた。絶対値の大きさは 1 : 1 からやや外れていて A がやや小さくなっている。用いている感度係数には差がないことが確かめられているため、原因はまだ明らかではない。ただし、例えば、標準試料を測定した条件と試料を測定した条件は異なるため、その際に感度係数が変化している可能性は否定できない。

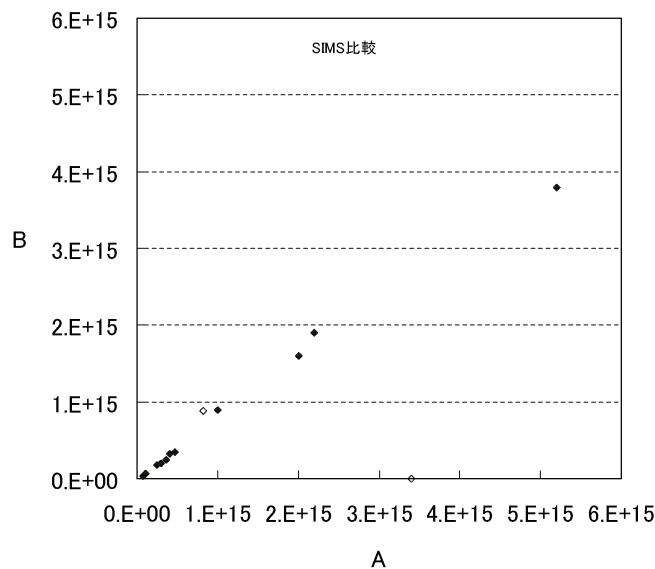


図 C.1—2 機関の分析結果の比較

### C.3 10<sup>13</sup>/cm<sup>3</sup> 台の測定

窒素ドーパの濃度は年と共に低くなり、最近では 10<sup>13</sup>/cm<sup>3</sup> 台の測定が必要となっている。放射化分析法は本活動では検討の日が浅くまだ 10<sup>13</sup>/cm<sup>3</sup> 台の測定の精度が議論できる段階ではない。また、赤外吸収法においては、10<sup>13</sup>/cm<sup>3</sup> 台の低濃度では高濃度で支配的な構造の割合が少なくなってしまい測定に使える吸収がまだ確定しておらず、しかも S/N の点で測定が難しいと予想される。したがって、SIMS が唯一の実用的方法となっている。そこで、特にこの濃度領域の試料の巡回測定結果について検討する。附属書 B.2 の SIMS 測定結果の図と表は、この濃度領域における 3 水準の濃度の試料を 650 °C で熱処理した試料の SIMS 測定結果を推定濃度に対して示している。2 機関の結果共に水準に応じて濃度に変化しており、お互いに近い値を示している。また、機関 H の 2 回の測定結果の再現性もよいと考えられる。この結果から今回調べた範囲の 4 × 10<sup>13</sup>/cm<sup>3</sup> 以上については測定可能であることが示されたと考えられる。

#### C.4 析出物のスパイクの影響について

SIMS 測定の濃度の深さ方向プロファイルにおいて、主に高濃度試料の場合にスパイクが観測される。窒素は CZ シリコン結晶中で特に高濃度結晶の熱処理などにより析出することが知られている。スパイクの密度が知られている析出物密度に近いことなどから、これは窒素が局所的に析出しているためと考えられる。通常の分析は結晶に分散している原子状の窒素を対象としており、析出物が存在すると分析の誤差が生じる。全窒素濃度を求めるためにはスパイクによる誤差を抑えると共に、スパイクから析出量を求められることが望ましい。

スパイクの処理方法として、注意しなければならないのは、スパッタリングレートが大きい場合、データポイントが十分でなくなりスパイクを十分に分解、検出できない。つまり、データが平均化されてしまう。かつ、スパイクの密度が多い場合、平均化のため、ベースラインが上昇することである。ラスタージェンジ法では通常よりスパッタリングレートが高くなる傾向がある。

スパイクの影響が現れるのは濃度が主に  $10^{15}/\text{cm}^3$  以上の場合である。濃度が高い場合にはスパイクを濃度算定に含めると、含めない場合よりやや値が大きくなる。図 C.2 に例を示す。

スパイクを適当な形で濃度算定に含めることが望ましい。その方法については次に述べる。

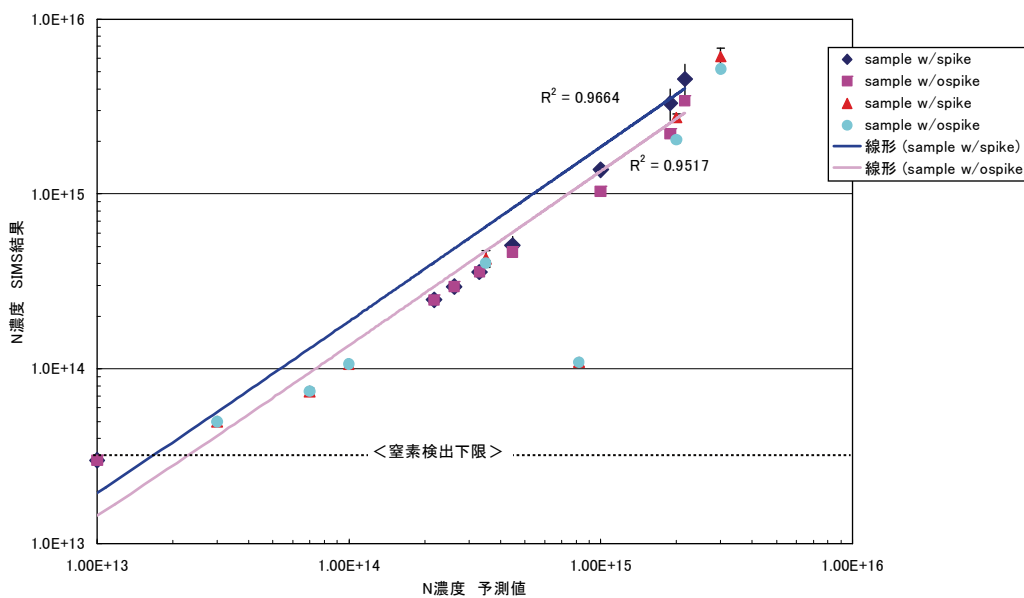


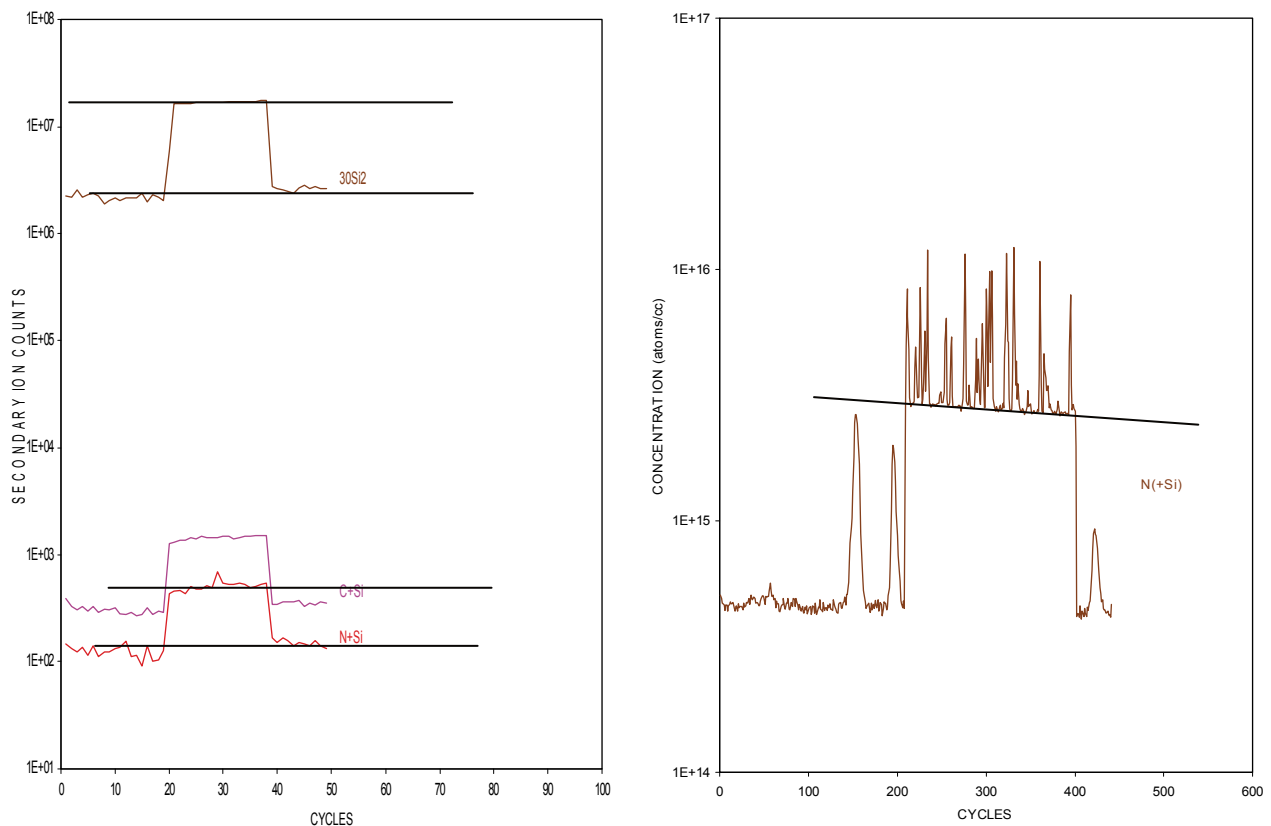
図 C.2—スパイク単純加算法における、スパイクを含めた場合と含めない場合の濃度

### C.5 SIMS による窒素析出物の検出について

SIMS により、分散している窒素ばかりでなく、析出している窒素濃度も測定できることが望ましい。ここでは、スパイクを用いて濃度を推定する方法について解説する。二つの方法が考えられる。

#### (1) スパイクピークの単純加算

一つの方法はすべてのスパイクのピーク高さを、バックグラウンド(スパイクのない領域の平均値)高さの試料深さ方向に対する和に対して加えて全濃度を求める方法であり、SEMI 規格でも暗黙の内に用いられている。図 C.3 の左は比較的低濃度の試料の場合で、ラスタージェンジした深さ領域では平均から突出しているのは1か所に過ぎない。一方、右図は多数のスパイクが観測されている。溶存窒素の濃度は直線を引いた高さから求めることができる。これに対してスパイクは析出物からの信号である。十分ゆっくり深さ方向に分析し、個々のスパイクが分離され、ピーク高さは分析領域の平均濃度に対応しているとすれば、データ点ごとの高さを溶存領域のものも含めて加算することにより溶存窒素と析出窒素を加えた全窒素濃度を求めることができると考えられる。図 C.2 のデータの内上方がスパイクを算入した場合の濃度である。低濃度ではスパイクがないか少ないため差がないが、 $10^{14}/\text{cm}^3$  台の後半からスパイクを含めた方が濃度が高くなり始め、 $10^{15}/\text{cm}^3$  台では差が大きくなっている。無視するよりは改善されると考えられるが、増え方が透過電子顕微鏡や赤外吸収から推定されている全体の10-20%よりは高いようであり、今後さらに精度の向上が望まれる。深さプロファイルを構成している各点は、一次ビームが1画面を走査する時間より十分長い時間(析出物の深さ方向の長さよりも十分長い時間)の平均のため、析出物を含む領域の平均濃度(積分強度)となっている。



注記 左：低濃度試料，右：高濃度試料

図 C.3—深さプロファイル中のスパイク

## (2) 個々の析出物の含有窒素を見積もる方法

一方、スパイクの高さから個々のスパイク内の析出窒素量を求め、スパイクの数から析出物の密度を求め、その積により析出窒素濃度を求めることも可能である。その方法を以下に示す。

図 C.4 に、推定濃度約  $3.2 \times 10^{15}/\text{cm}^3$  の試料について SIMS により N のデプスプロファイルを測定した例を示す。SIMS 装置は Cameca 社製 IMS-4F、一次イオンは加速電圧 14.5 keV の  $\text{Cs}^+$ （一次イオン電流は 110 nA）であり、二次イオン種として  $^{42}\text{SiN}^-$  を検出している。N 濃度への換算は、N イオン注入標準試料（Si 単結晶）の測定から決めた感度係数を用いており、この試料のバルクにおける平均的な濃度（図中の深さ約  $1 \mu\text{m}$  までで示される値）は  $3.5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$  と求められた。（厳密にいうと溶存窒素と析出窒素の和であるが、後者が圧倒的に多ければ析出窒素量と近似できる）なお、このときの一次イオンのラスタ領域は  $125 \mu\text{m}$ 、分析領域はその中心の  $30 \mu\text{m} \phi$  である。図中の深さ約  $2 \mu\text{m}$  より Si 強度が強くなっているのはラスタ面積を  $25 \mu\text{m}$  まで縮小して、 $\text{SiN}^-$  強度に占めるバックグラウンドの寄与が少ないことを確認した部分であり、この領域のプロファイルは深さ、N 濃度共に正しい値を示していない。

図 C.4 の N のプロファイルで注目すべきは、深さ方向の随所にスパイク状に濃度が高くなっている領域が観測されることである。このような現象は N ドープ量が  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$  を超える比較的高濃度の試料でしばしば観測されるが、その様子を二次イオン像によって捉えた例を図 C.5 に示す。分析領域は  $150 \mu\text{m} \phi$  であり、プロファイルでスパイクが観測されるのに対応して、イオン像上では  $\text{SiN}^-$  の輝点が数点現れているのが分かる。すなわち、結晶中には N が局所的に高濃度になっている析出領域が、画面上から数  $10 \mu\text{m}$  オーダーの間隔で存在することが明らかになった。

### ① 1 個の析出物中の窒素量の算出法

ここで、SIMS における  $\text{SiN}^-$  の感度が析出物中と Si 単結晶中で変わらないと仮定すると、その析出物中の N 濃度を試算することができる。図 C.4 で観測された一つのスパイク（図中、深さ  $1.2 \sim 1.3 \mu\text{m}$  のもの）から積分値により、その深さ範囲における平均的な N の面密度は  $2 \times 10^{11} \text{ atoms}/\text{cm}^2$  となった。したがって、分析領域である  $30 \mu\text{m} \phi$  のエリアに含まれる N 原子の数（この場合はスパイクが 1 個だったので析出物 1 個中の窒素原子数に相当する）は、 $2 \times 10^{11} \times \pi \times (15 \times 10^{-4})^2 = 1.4 \times 10^6 \text{ atoms}$  と計算される。これらの N 原子が仮に  $100 \text{ nm}$  の析出物に凝縮されたとする（二次イオン像の像分解能は  $\mu\text{m}$  のオーダーであり析出物の大きさをイオン像から求めるのは困難）と、その析出物中の N 濃度は  $1.4 \times 10^6 / (10^{-5})^3 = 1.4 \times 10^{21} \text{ atoms}/\text{cm}^3$  に相当する。逆にこの N 濃度が  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の密度 ( $1.03 \times 10^{23}/\text{cm}^3$ ) に等しいとした場合には、析出物の大きさは  $29 \text{ nm}$  程度となる。（ $\text{Si}_3\text{N}_4$  中の N の割合は  $4/7$  になる。N の密度から大きさを出す場合、 $1.03 \times 10^{23}/\text{cm}^3 \times 4/7$  から計算するのが正しい）

### ② 析出物密度の測定

一方、析出物密度は分析面積と深さ（分析領域の体積）とその領域内で現れたスパイクの数から推定することができる。写真の例では 3 個のスパイクが観察されている。今回示した例では約  $10^9$  個/ $\text{cm}^3$  となったが、これは酸素析出物密度としては典型的な量であり妥当と見なされる。

### ③ 全析出量の見積もり

そこで、全析出量は、各スパイクの大きさ、いい換えれば各析出物中の窒素量が皆同じであるとする、 $1.4 \times 10^6 \text{ atoms} \times 10^9 \text{ 個}/\text{cm}^3$  で約  $10^{15} \text{ atoms}/\text{cm}^3$  となる。この試料は全窒素濃度が  $3.5 \times 10^{15} \text{ atoms}/\text{cm}^3$  と見積もられているので、この結果はそれよりは小さく、また、それに近い値であり妥当な値といえる。したがって、SIMS において、この方法により析出の定量ができる可能性がある。精度の評価と向上は今後の課題である。



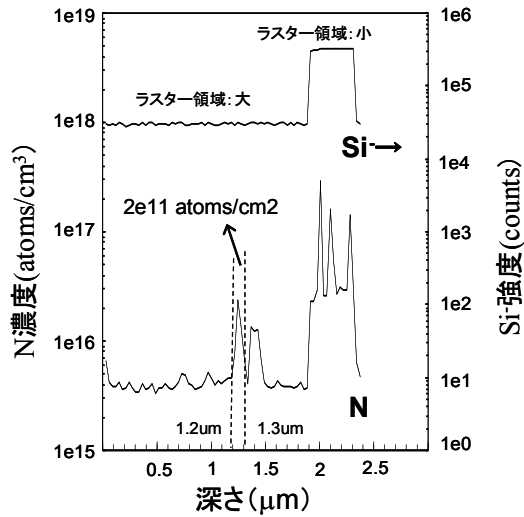


図 C.4—N ドープ試料の SIMS デプスプロファイル

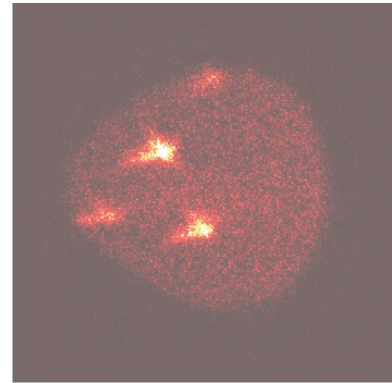


図 C.5—SIMS 二次イオン像による  
スパイクの観察 (約 150 μm φ)

### C.6 分析結果に伴う報告事項

分析結果の報告に当っては、以下の分析条件などの事項を合わせて報告するものとする。

使用装置名

一次イオン種，加速エネルギー

二次イオン種

標準試料，相対感度係数

ラスタチェンジ法の使用の有無

# シリコン結晶中の窒素濃度測定法 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 制定の趣旨

シリコン結晶に対する窒素ドーピングの効果が広まるにつれ、濃度測定法の標準化が待望されるようになった。このため、1999年に標準化活動が電子協シリコン技術委員会と学振結晶加工と評価専門委員会（研究要素が強いため）に提案され、電子協でアンケートが行われ賛成多数でWGの設置が提案され2000年4月、6月にウエハ測定標準専門委員会で審議され、9月に第一回WGが開催された。測定法としては、赤外吸収、SIMS、放射化分析が主に採り上げられた。他の委員会とは異なり、SIMSの2機関と放射化分析の2機関が電子協非加盟委員で、ボランティアが主力となる構成となった。発足と前後してSIMSについてはASTM規格が審議中であることが判明したため、本WGの初期の成果は規格案に対する意見の提案であった。高感度化のためにラスタージェン法を採用するよう修正を提案し規格改定に採択された。

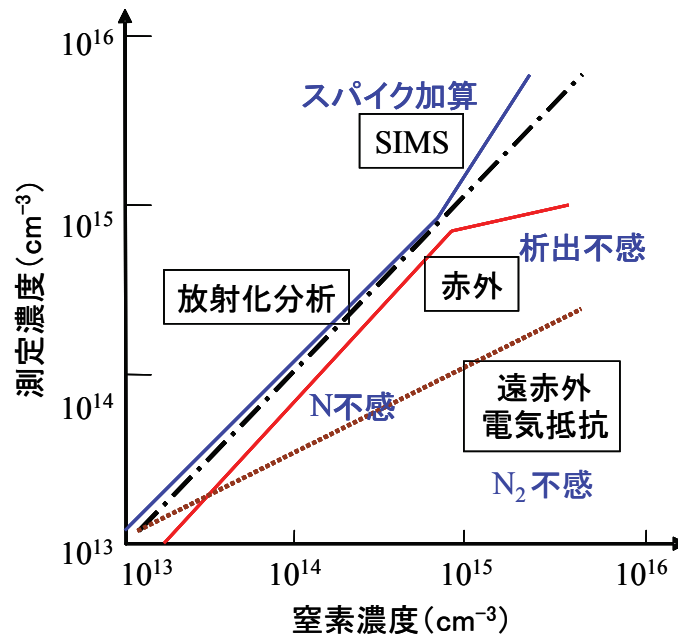
試料の提供は各社から徐々に進んだ。第1回目の赤外吸収巡回測定は2001年4月に開始された。試料の提供がさみだれ式だったこともあり、試料メーカー別に巡回された。試料はas-grownで熱処理はされていない。途中で最も高精度が期待できSIMS、放射化も行われている試料を紛失したため中止した。ただし、試料がas-grownであったため、最終的なドナーキラー処理に比べて誤差が大きかったと見られ、また、測定・データ処理法もその後第2回目の巡回測定までに大きく改善されている。第2回目の赤外巡回測定は2004年から2005年11月までに行われた。試料は650℃ドナーキラー熱処理されている。

SIMSについては、オブザーバとして、東レリサーチの加連明也・藤山紀之氏、ナノサイエンスの新宮一恵氏（同社が代理店を務める、ASTM規格を作成したチャールズエヴァンス社のHockett氏も会議に出席したことがある）に協力をいただいた。放射化分析については同じくオブザーバとして高エネルギー加速器研究機構の榎本和義氏（幹事）、住重試験検査の西原善明・八木宏親氏に協力していただいた。この他にも放射化分析をしていただいたグループなど非加盟機関所属で協力していただいた各位に深く感謝する。

なお、フォトルミネッセンス法が初期に検討されたが中断しているため本資料には含めない。

ここで採り上げた三つの方法の特徴について簡単に述べる。まとめて解説図に模式的に示す。赤外吸収法はこれまでシリコン結晶中の酸素濃度や炭素濃度の測定に広く用いられており測定法の規格がある。窒素においてもFZ結晶については赤外吸収係数と窒素濃度の関係が調べられている。しかし、CZ結晶では色々な状態で溶けているため、それらの吸収と濃度との関係を明らかにする必要がある。また、低濃度では高濃度での構造（窒素対NN）が減って新しい構造（単体N）が支配的になるため、別の吸収ピークを用いる必要があると考えられる。一方、高濃度では窒素の一部が析出するがこれを赤外吸収法で検出することは困難と見られる。SIMS法は既に規格があり広く用いられているが、特別で大がかりな装置を必要とし製造現場の近くで実行しにくいという制約がある。また、高濃度での析出を測定する方法は本活動以前には検討されていないため、本活動においてスパイクを用いた定量法を検討し、本解説で報告している。放射化分析法は酸素・炭素濃度の赤外吸収法による測定法の規格を作る際に校正に用いられ、また、FZ結晶中の窒素の赤外吸収法による測定にも校正に用いられた方法であり、存在状態によらず全窒素濃度を測定でき、絶対測定に近い方法として信頼されているが検出限界や低濃度での精度は未知数であった。この他に低濃度で支配的なドナーを電気抵抗又は極低温で電子遷移赤外吸収により測定する方法が提案されているが、今回の規格は低濃度を対象とせず、また、特殊な方法であるため、検討は今後の課題とした。

なお、本検討に関しては、学振未来開拓推進事業「原子スケール表面・界面ダイナミクスー成長表面・界面の動的挙動と原子スケールシミュレーション（1997-2001）」と科学研究費「軽元素の超高感度分析のための光子・荷電粒子放射化ーオンライン分離・検出法の研究（1998-99）」「シリコン結晶中の窒素の状態変化と濃度測定法の研究（2004-05）」による成果が活用されている。



解説図 1—低・高濃度域における各測定法の問題点

## 2 審議中特に問題となった事項

赤外吸収法は、シリコン結晶中の酸素・炭素濃度測定法として広く使われている。ただし、炭素は現状では一般に測定感度以下であるとされている。

これに対して、窒素濃度測定法は格段に難しくなっている。その理由は、

- ① 広く測定されている酸素が CZ 結晶では約  $10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup> であるのに対して、窒素の固溶限界は融点でも  $4 \times 10^{15}$ /cm<sup>3</sup> であり、実際の濃度は  $10^{15}$ /cm<sup>3</sup> 以下と 3 桁低いため、現在の赤外分光計では感度ぎりぎりである。
- ② 主に測る必要のある CZ 結晶では三つの状態があり、それらすべての構造からの吸収を測ると共に、適切なやり方で重みを掛けた和を取るといふ、複雑な数学的処理も必要である。
- ③ 測定が困難であることから、それを緩和するための方法が提案されているが、それをを用いるには、工業所有権との関係を解決する必要がある。

②に加えて、本規格では①、③についてもいくつかの解決策を講じたため、規格が複雑となっている。

これらの事情に関して、審議過程で疑問や異論が提出されたので、それに答える形で、本規格への理解と活用を願っている。

審議中に出された主な疑問とその答えは以下のとおりである。

### (1) 赤外吸収法の規格内容が複雑である

酸素や炭素の規格に比べて複雑との印象があると見られる。

これについては、規格内容にあるとおり、

- ① CZ 結晶では、窒素では存在状態が三つあるため、全濃度を求めるためには三つの状態の吸収を測定し、それらを加算する必要がある。また、加算の際には単純加算でなく、重みつき和を求める必要がある。これらの手順が加わる。
- ② CZ 結晶では三つの状態は、それぞれ複数の吸収ピークがあり、測定のやさしさや、妨害吸収の有無などで一長一短があり、試料や測定機関の用いる装置や熟練度により、それらを使い分けることが望ましい。したがって、これらを測定する方法や、その後の処理手順が加わっている。
- ③ そのため、これらの複雑な手順や、妨害吸収を避けたり、高感度測定の必要性を緩和する便法が提案されている。したがって、これらを特別な処理法として採り上げている。ただし、これらには特許が絡むため、規格本文ではなく、附属書とした。

**(2) 赤外吸収の巡回測定結果を見ると、機関間の一致がよくないので、規格として不適合ではないか**

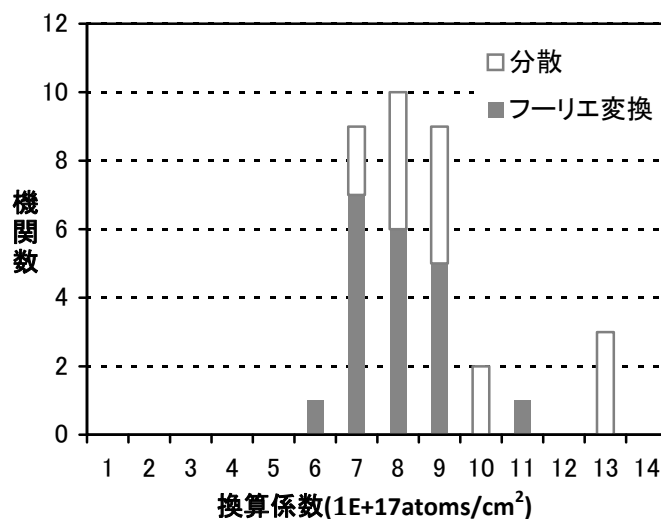
4機関の測定結果を見ると、ほぼ一致しているものから、1.5-2 倍の開きのものまである。

以前に炭素の測定を行ったときにも**解説図 2**に示すように延べ 30 余りの機関の内±20-30 % のばらつきは稀でなく、1.5 倍以上も結果の異なるものがあった。しかし、全体の分布はまとまっていた。一部を除外し、残りの平均を取ることにして、規格を作成したが、それ以前の換算係数と大きな差はなく、妥当とみられた。酸素・炭素と比べて窒素測定が困難なことは図の下の巡回測定条件の比較にも表れている。

今回は、得られる換算係数にはやはり、従来の測定のやさしい FZ 結晶での結果と食い違いがないことから、問題は小さいと見られる。また、今回の場合は、機関内で、同じ構造からの異なる吸収を測り、相関を見ることによって、測定の精度を客観的に評価できるが、相関はよい。

さらに、機関間のばらつきは、ベースラインの引き方に問題があったためと見られるので、規格にはその方法を詳しく記述した。このように処理すれば、今回のばらつきももっと小さくなると思われる。

以上のことから、本規格は、十分に妥当性があると考えられる。



	試料濃度範囲	検出限界	測定機関数	通常濃度
酸素	2.5E+17-2E+18		約 20	5E+17
炭素	3E+15-3E+17	2E+15	18×2 回	<1E+15
窒素	1.7E+14-3.4E+16	2E+14	5	<1E+14

**解説図 2—炭素濃度赤外測定におけるばらつき** (下段は酸素・炭素・窒素の巡回測定条件の比較)

**(3) 換算係数を新たに定めることをしなかったので、規格にする価値がないのではないか**

酸素の規格では、改定の度に大幅に、又は小幅に換算係数が変更され、4.81 (old ASTM), 2.45 (new ASTM), 3.03 (JEITA), 3.13 (IOC88) など多くの数字が生まれた。その結果、現在は、継承性が優先されて、最終的の最も正しい値ではなく、大幅に異なる、大小二つの換算係数 old ASTM と new ASTM が主に共存する状態が続き、混乱している。

今回の成果は、むしろ、これまで統一的な尺度のなかった CZ 法について、換算係数として従来慣用となっている FZ 結晶と同じ値を用いてもそれほどの誤差がないことが確認されたことで、新しい数値ではないが、CZ について換算係数を定めている。CZ 結晶について必要な重みづけ和の重み係数は、正しい値を求めることが困難なため、それを用いて無理に新しい係数を定める必要はないと考えられる。

規格としては、まだ何もないことから、従来慣用の妥当性を保証して、正式な規格として決定することの意味は大きいと思われる。

**3 工業所有権などに関する事項**

この規格では、工業所有権が一部に関連する赤外吸収法においては、工業所有権に関係しない方法を優先して記述した。ただし、附属書において、選択肢として以下の工業所有権に関連した方法を説明している。

この規格に関して、加盟各社に照会した結果以下のような結果を得ており、すべて当該権利の内容を明らかにした上で、非差別的に実施を許諾することとなっている。

**(1) 特許第 3876175 号**

シリコン結晶中の窒素濃度の測定方法、窒素濃度測定用計算表の作成方法、シリコンウエハの製造方法、及び半導体装置の製造方法

富士通株式会社

実施許諾の条件：合理的かつ非差別的な条件

**(2) 特許第 4147453 号**

半導体結晶の評価方法

富士通株式会社

実施許諾の条件：合理的かつ非差別的な条件

**(3) 特願 2008-2751**

シリコン結晶の製造方法及びシリコンウエハの製造方法

富士通株式会社

実施許諾の条件：合理的かつ非差別的な条件

**(4) 特許第 3822113 号**

チョクラルスキー法育成シリコン結晶中の窒素濃度の測定方法

コバレントマテリアル(株)

実施許諾の条件：無償かつ非差別的な条件

なお、上記以外に工業所有権等がないことを保証しているものではない。また、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 国際規格との対比

シリコン結晶中の窒素濃度測定法に関する規格は、SIMS についてのみ SEMI 規格がある。この SIMS 規格には、本規格制定までの活動の成果が取り入れられており、改めて JEITA 規格をつくることはしない。附属書 C に述べた、濃度  $10^{13}/\text{cm}^3$  までの低濃度の測定法と、析出濃度の測定法は、SEMI 規格にないため参考となるよう文書化した。

赤外吸収法、放射化分析法については、規格はなく本規格が初めてである。

#### 5 審議委員

<窒素濃度測定標準化 TF>

リーダ	井上直久	東京農工大学
幹事	榎本和義	高エネルギー加速器研究機構
委員	武縄智章	アクセントオプティカル
	高橋亨	MEMC
	鹿島一日兒	コバレントマテリアル(株)
	笹川薫	(株)コベルコ科研
	小泉光生	(株)SUMCO
	中居克彦	シルトロニック・ジャパン(株)
	竹野博	信越半導体(株)
	渡辺正晴	ニューフレアテクノロジー
	棚橋克人	(株)富士通研究所
客員	田島道夫	宇宙航空研究開発機構
	小野春彦	神奈川県産業技術センター
	八木宏親	住重試験検査(株)
	本間芳和	東京理科大学
	加連明也	(株)東レリサーチセンター
	新宮一恵	ナノサイエンス(株)



Standard of Japan Electronics and Information Technology Industries Association

*JEITA EM-3512*

**Method for measuring nitrogen concentration  
in silicon crystals**

Established in September, 2009

Prepared by

Technical Committee on Silicon Technology  
Technical Committee on Semiconductor Technology

Published by

Japan Electronics and Information Technology Industries Association

Ote Center Bldg., 1-3, Otemachi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, 100-0004, 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>Preface</b>	
<b>Introduction</b> .....	1
<b>Safety Considerations</b> .....	1
<b>Part 1 Standard test method for nitrogen pair concentration in silicon crystal by infrared absorption (IR)</b> .....	2
<b>Appendix A (Standard) Special procedure in infrared absorption measurement</b> .....	12
<b>Part 2 Measurement of nitrogen concentration in silicon crystal by charged particle activation analysis</b> .....	22
<b>Appendix B (Reference) Round robin measurement of nitrogen concentration in silicon crystal</b> .....	38
<b>Appendix C (Reference) Appendix to the SEMI standard on SIMS measurement of nitrogen concentration in silicon crystal</b> .....	56
<b>Explanation</b> .....	62
<b>1 Object of this standard</b> .....	62
<b>2 Discussed subjects during the ballot</b> .....	63
<b>3 Items related to patents</b> .....	65
<b>4 Comparison to the existing standards</b> .....	65
<b>5 Committee members</b> .....	66

## Preface

This standard was discussed by the Nitrogen concentration measurement standardization TF of the Japan Electronics and Information Technology Industries Association (**JEITA**) and approved by the committee.

This standard is a publication protected by copyright law and no part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means without permission in writing from the publisher.

Attention is called to the possibility that some of the elements of **JEITA** standards may be the subject of patent rights, including patent, utility model, and design registration. **JEITA** shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

This standard is a standard made by the style of **JEITA TSC-16** (Rules for the layout and drafting of **JEITA** Standard).

Standard of Japan Electronics and Information Technology Industries Association

## Method for measuring nitrogen concentration in silicon crystals

### Introduction

This standard includes the measurement procedures of nitrogen concentration in silicon single crystal by infrared absorption spectroscopy (IR), secondary ion mass spectrometry (SIMS) and charged particle activation analysis (CPAA). Though IR is the most frequently used measuring technique of oxygen and carbon concentration and is used also on nitrogen, it has problem with sensitivity and accuracy, and deals only with nitrogen interstitial pair which is the dominant state in high concentration regime. SIMS has the **SEMI** standard already and is accepted as the representative method. It uses highly specialized machine and requires high skill. Measuring method of precipitated nitrogen has not been established. CPAA is the base for the above two techniques, enabling measurement of all the states. It, however, uses big accelerator. To establish this standard, samples were measured by these three techniques in many organizations, and it was confirmed that all the techniques gave nearly identical results. Good accuracy was confirmed for the nitrogen concentration range of from  $2 \times 10^{14}$  to  $4 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup> (solubility at the melting point). As for concentration below  $10^{14}$ /cm<sup>3</sup>, SIMS gave the good result and the result was summarized in **Appendix A**.

Basic part of this work has been published<sup>[a, b, c]</sup>. For IR, the **JEITA** standards for oxygen and carbon in silicon give the complementary information<sup>[d, e]</sup>. For SIMS, this standard gives the advanced technique to the **SEMI** standard in **Appendix C**. The one is the detailed procedure of the raster scan method which was introduced to the **SEMI** standard based on the **JEITA** work to improve the detection limit. The others are the result of measurement of the samples whose nitrogen concentration was on the order of  $10^{13}$ /cm<sup>3</sup>, and the evaluation of precipitated nitrogen concentration. This is the first standard on the CPAA. Therefore, the procedure is described in detail. The result of round-robin measurement by CPAA is included in the document, though those by IR and SIMS are summarized in the **Appendix**.

There are no standards cited nor definitions.

### Safety Considerations

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

[a] N. Inoue, K. Shingu and K. Masumoto, *Semiconductor Silicon 2002*, p.875.

[b] N. Inoue, N. Fujiyama and H. Yagi, *Diagnostics on Semiconductors 2002*.

[c] N. Inoue, K. Masumoto, M. Shinomiya, K. Kashima, K. Eifuku, M. Koizumi, T. Takahashi T. Takenawa, A. Karen, K. Shingu and H. Yagi, *Proc. Silicon Materials Science and Technology X (Electrochem. Soc., 2006)* p.453.

[d] **JEIDA 61-2000** Test Method For Interstitial Atomic Oxygen Content Of Silicon By Infrared Absorption.

[e] **JEITA EM-3503** Standard test method for substitutional atomic carbon content of silicon by infrared absorption.

**Part 1 Standard test method for nitrogen pair concentration in silicon crystal  
by infrared absorption (IR)**

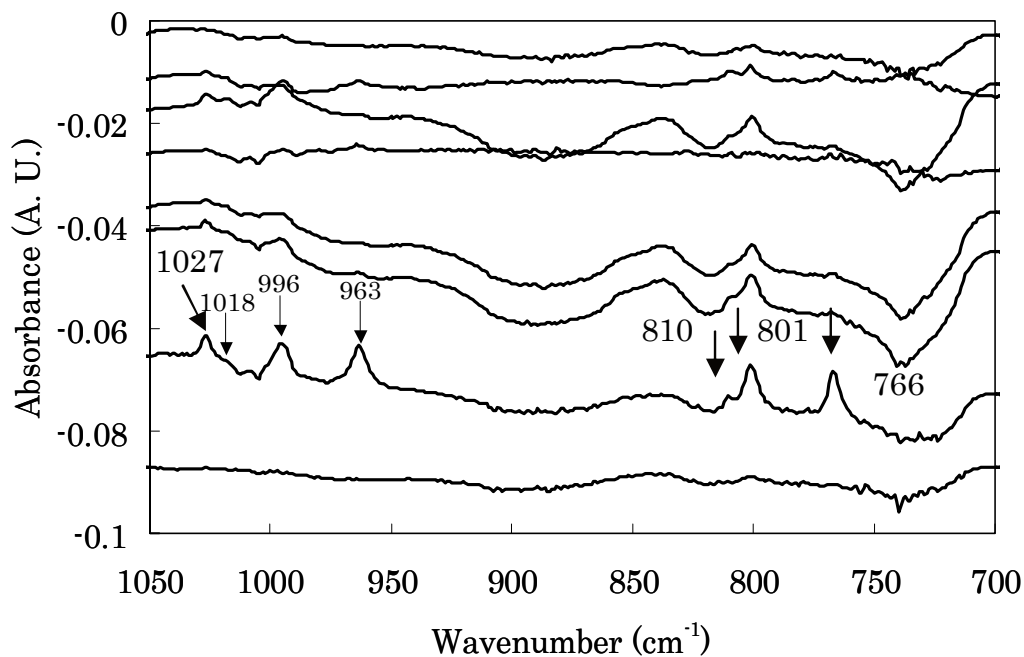
**Contents**

	page
<b>1 Nitrogen in silicon crystal- states and infrared absorption</b> .....	3
<b>2 Sample, measurement method, condition</b> .....	5
<b>2.1 Sample</b> .....	5
<b>2.2 Apparatus and measurement condition</b> .....	5
<b>3 Measurement</b> .....	6
<b>3.1 Check of the apparatus accuracy and stabilization</b> .....	6
<b>3.2 Sample transmission intensity spectrum measurement</b> .....	7
<b>4 Obtaining the peak absorbance by the spectrum processing</b> .....	7
<b>4.1 Outline of the procedure</b> .....	7
<b>4.2 Selection of the absorption peak</b> .....	7
<b>4.3 Determination of background absorbance</b> .....	8
<b>5 Calculation of the absorption coefficient</b> .....	9
<b>5.1 Outline</b> .....	9
<b>5.2 Weight for the CZ silicon</b> .....	9
<b>5.2.1 Relative oscillator strength for the different mode in the same configuration</b> .....	9
<b>5.2.2 Weight for the different configuration</b> .....	10
<b>5.2.3 Examples of the weighted sum</b> .....	10
<b>6 Calculation of the concentration</b> .....	11
<b>6.1 FZ silicon crystal</b> .....	11
<b>6.2 CZ silicon crystal</b> .....	11
<b>7 Report</b> .....	11
<b>Appendix A (Standard) Special procedure in infrared absorption measurement</b> .....	12
<b>Introduction</b> .....	12
<b>A.1 Baseline procedure</b> .....	12
<b>A.2 Removal of oxygen related interfering absorption in case of 1000 cm<sup>-1</sup> absorption</b> .....	15
<b>A.3 Simpler method to obtain the weighted sum for CZ silicon</b> .....	18
<b>A.4 Measurement of low resistivity samples</b> .....	18
<b>A.5 Measurement of thin samples</b> .....	19

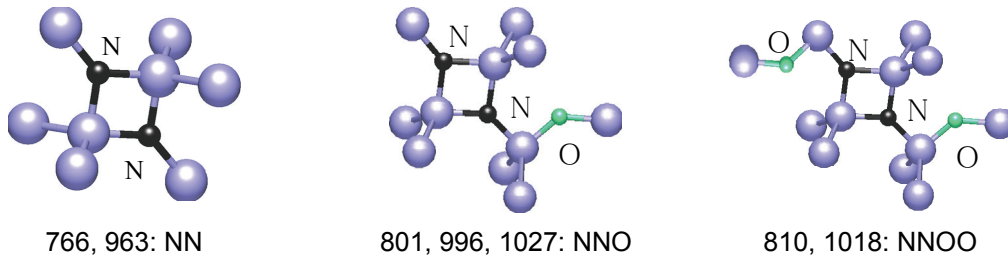
References are summarized in the end of **Appendix A**.

### 1 Nitrogen in silicon crystal- states and infrared absorption

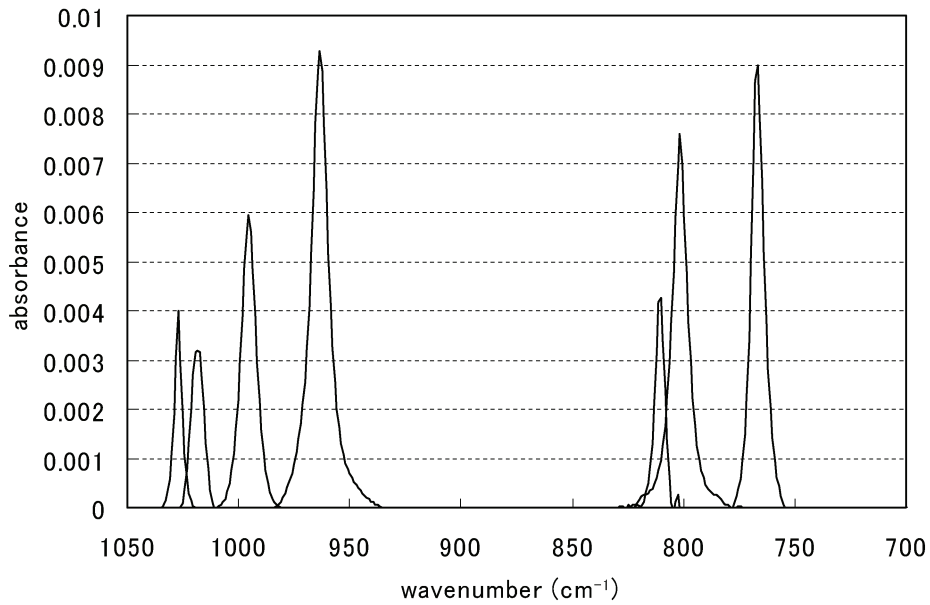
Nitrogen in FZ silicon crystal shows the two IR absorption lines at 766 and 963  $\text{cm}^{-1}$  which are used for the nitrogen concentration measurement. Conversion coefficient from the absorption coefficient to the nitrogen concentration was determined to be  $1.82 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  which is widely used<sup>[1]</sup>. The origin of this line is interstitial nitrogen pair, NN, as schematically shown in **Fig. 1 (b)**<sup>[2]</sup>. In CZ silicon, on the other hand, there are 7 absorption lines as an example shown in **Fig. 1 (a)**<sup>[3]</sup>. Two among them are the same ones as those in FZ silicon. Three of them are due to the NN attached with one oxygen interstitial ( $\text{O}_i$ ), NNO, as schematically shown in **Fig. 1 (b)**<sup>[4]</sup>. The rest two were suggested to be due to NN with two  $\text{O}_i$ 's<sup>[4]</sup> and confirmed by the calculation<sup>[5]</sup> and the experiment<sup>[6,7]</sup>. The two lines from the same configuration are due to the two different local vibration modes, the lower one is so called  $\text{H}_2\text{O}$  mode which is the same as that of  $\text{O}_i$ , while the higher one is  $\text{BF}_3$  mode, with  $\text{N-Si}_3$  configuration. The absorption line at 1027  $\text{cm}^{-1}$  is from the O LVM (local vibrational mode) which is shifted from the original one at 1107  $\text{cm}^{-1}$ . These absorption lines are overlapped each other, the separated ones by Lorentzian fitting are shown in **Fig. 1 (c)**. **Table 1** summarizes the wavenumber, half width and the end points<sup>[a]</sup> of these 7 absorption lines. There are no other absorption lines in the samples above  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ . Therefore it is considered that the measurement of these 7 lines is enough to evaluate the total nitrogen concentration. The samples with  $[\text{N}]$  less than  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$  hardly show these absorption lines. As a result, it is difficult to measure the nitrogen concentration. Infrared absorption in the samples with  $[\text{N}]$  under  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$  is under way<sup>[10]</sup>. In addition to these states, a part of the nitrogen in CZ silicon precipitates by the annealing<sup>[11]</sup>. Its absorption, however, is expected to be broad band and has not been detected, cannot be measured. As a result, the concentration of nitrogen pair in silicon crystal above  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$  can be determined by the infrared absorption measurement.



(a) The differential spectrum with nitrogen-free reference specimen



(b) Schematic illustration of the configuration



(c) Absorption lines by peak separation

**Fig. 1 – An example of infrared absorption spectrum from nitrogen containing CZ silicon crystal (non-doped, high resistivity)**

**Table 1 – Absorption lines from nitrogen pair**

wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	configuration	mode	half width (cm <sup>-1</sup> )	lower endpoint (cm <sup>-1</sup> )	higher endpoint (cm <sup>-1</sup> )
766	NN	H <sub>2</sub> O	7.3	754	778
801	NNO	H <sub>2</sub> O	6.5	779	823
810	NNOO	H <sub>2</sub> O	4.7	800	820
963	NN	BF <sub>3</sub>	7.4	950	976
996	NNO	BF <sub>3</sub>	6.6	978	1014
1018	NNOO	BF <sub>3</sub>	3.3	1012	1024
1027	NNO	(O <sub>i</sub> )	3.2	1017	1037

## 2 Sample, measurement method, condition

### 2.1 Sample

#### 2.1.1 Sample thickness, surface finish, resistivity

In the measurement of [O] and [C], sample is either 2 mm thick with both sides mirror polished, or thin commercial wafer. In the round-robin nitrogen concentration measurement, as the nitrogen concentration was much lower, 10 mm thick samples with both sides mirror polished were used<sup>[13, 14]</sup>. 2 or 1 mm thick samples or thin wafers can be measured, but the sensitivity and accuracy are reduced. The result for such cases is described in **Appendix A (Standard)**. It is easier when using the high-resistivity samples<sup>[14]</sup>, and it is even impossible in case of the extremely low sample resistivity. It was confirmed that the sample with resistivity down to 1.7 ohm-cm gives as good result as that of high resistivity samples and the result is given also in **Appendix A (Standard)**.

#### 2.1.2 A reference sample

In the nitrogen concentration measurement by the infrared absorption, same as in the case of [O] and [C], the difference method is used with a nitrogen-free sample as a reference. The reference may better be similar in the other characteristic than [N]; thickness, resistivity, [O] and [C] concentration and surface state and so on.

#### 2.1.3 The sample state

Oxygen and carbon content measurement is usually done on either as-grown or donor killer annealed samples. In case of nitrogen measurement on the as-grown CZ samples, in the 1000 cm<sup>-1</sup> wavenumber range where nitrogen absorption lines are located, there are interfering absorption lines from oxygen in CZ silicon, oxygen thermal donors and oxygen dimers<sup>[15]</sup>. By using the absorption lines around 800 cm<sup>-1</sup>, this problem may be eliminated. When the conventional absorption lines around 1000 cm<sup>-1</sup>, which is usually used in FZ silicon, are used, the oxygen-related absorption interferes the measurement. It has been proposed that the measurement is done on the donor killer annealed samples<sup>[10]</sup>. It is to be noted that the oxygen dimer absorption located at 1013 cm<sup>-1</sup> can not be removed even by the donor killer annealing. The procedure and the related result is shown in **Appendix A (Standard)**.

### 2.2 Apparatus and measurement condition<sup>[16]</sup>

#### 2.2.1 Apparatus and environment

The measurement is done by a Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) which has good accuracy and linearity. The spectral range should cover the range of nitrogen absorption lines, 700-1100 cm<sup>-1</sup>. The detector is either liquid nitrogen cooled MCT or TGS, the former having the better sensitivity. The room temperature should be stable so that the sample and the reference spectra have the equal character. The example of recommended temperature stability is within 1 °C, limiting the nitrogen content detection limit. Humidity in the apparatus interferes the measurement. Either dried air or dried nitrogen gas should be supplied, enough to suppress the interference<sup>[7]</sup>.

### 2.2.2 Apparatus performance

High performance is necessary to meet the demand for the high sensitivity and accuracy. It is checked by the following procedure. Nitrogen absorption peak is very small. For example, in case of  $[N] = 1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ , 4 orders of magnitude lower than  $[O]$ , the peak height being also. Moreover, nitrogen has three configurations, each has roughly 1/3 population. Rough estimate of the peak absorbance is as follows. Assume that each component concentration is  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$  and the conversion coefficient is the same as that of  $N_2$ . Peak absorbance from the 10 mm thick sample <sup>[12]</sup>,  $1 \times 10^{14}/1.82 \times 10^{17}/2.303 = 2 \times 10^{-4}$ . Therefore, the noise or its wavenumber dependence around the peak must be below this magnitude.

### 2.2.3 Measurement condition

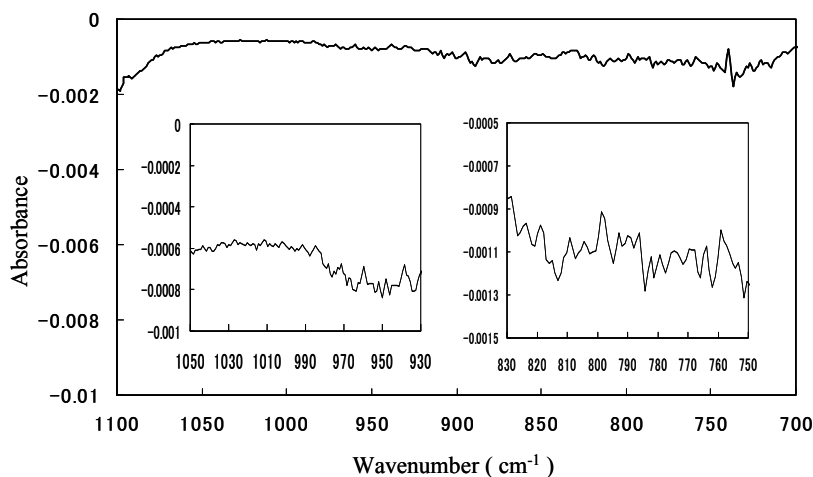
Wavenumber resolution limits the sensitivity. Wavenumber resolution must be small enough not to modify the peak shape. But small wavenumber resolution reduces the signal to noise ratio. The latter may be more important than the former and  $2 \text{ cm}^{-1}$  is recommended <sup>[13, 14]</sup>. Big number of scan reduces the error by averaging by the square root. On the other hand it lengthens the measurement time during which unstability worsens the accuracy. The best number must be chosen depending on the apparatus and the environment. The room temperature was chosen for the convenience <sup>[12]</sup>. The samples and the reference must be measured alternately to compensate the unwanted instability over all the measurement.

## 3 Measurement

### 3.1 Check of the apparatus accuracy and stabilization

#### 3.1.1 S/N

Before the measurement, it must be confirmed that the S/N is good enough to evaluate the peak. An example of the procedure to do this is to measure the reference twice and get the difference. It must be smaller than the peak height <sup>[17]</sup>. The wavenumber dependence becomes bigger as the spectral range is widened. In case of small peak the spectral range becomes smaller. An example of recommendation is below 0.001 for the wide range and below 0.0001 within the periphery of the peak, as shown in **Fig. 2**.



**Fig. 2 – An example of the differential spectrum between the repeated measurement of the reference**



### 3.1.2 Stability

Stability must also be checked. For example, measure the reference during the whole measurement and compare similarly to the S/N examination. Day to day stability can also be checked by this way. The effect of humidity in the apparatus due to the sample change must also be checked to determine the time needed to wait before the measurement start.

### 3.2 Sample transmission intensity spectrum measurement

Transmitted light intensity spectrum from the sample is measured over the range of the nitrogen absorption lines, from 766 to 1027  $\text{cm}^{-1}$ , for example wider than from 700 to 1100  $\text{cm}^{-1}$ . The reference spectrum is also obtained. The number of sum is chosen enough to get good S/N. In case of FZ silicon, the peak at 963  $\text{cm}^{-1}$  is generally used compared to the 766 $\text{cm}^{-1}$  peak. For CZ silicon, in addition, the peaks at 801, 810, 996, 1018 and 1027  $\text{cm}^{-1}$  are used.

## 4 Obtaining the peak absorbance by the spectrum processing

### 4.1 Outline of the procedure

To convert the IR absorbance to the nitrogen concentration, it is only necessary to use one absorption line in the case of FZ silicon. The procedure is the same as that explained in the following for the case of CZ silicon. In case of CZ silicon, first determine the three values of peak absorbance corresponding to the different configuration, and then make weighted sum of them. Before that, it is necessary to eliminate the interference by the background absorption to accurately determine the peak absorbance. The overall procedure is as follows:

- 1) Choose a set of absorption lines for the three configurations, which gives most accurate absorbance values.
- 2) Convert the intensity spectrum to the absorbance spectrum.
- 3) Obtain the sample difference absorbance spectrum from the reference spectrum.
- 4) Determine the background absorbance at the individual absorption peak.
- 5) Obtain the absorbance due to nitrogen by subtracting the background absorbance from the peak absorbance.

To get the good accuracy, determine the absorbance for the 7 absorption lines. Confirm that the chosen set is best.

### 4.2 Selection of the absorption peak

#### 4.2.1 FZ silicon crystal

In FZ silicon almost all nitrogen forms the nitrogen pair without oxygen attachment, which makes the absorption lines at 766 and 963  $\text{cm}^{-1}$ . Use the absorption line at 963  $\text{cm}^{-1}$  which has generally been used.

#### 4.2.2 CZ silicon crystal

In CZ silicon, 3 configurations have 2 or 3 absorption lines, respectively, 7 in total. One absorption line is chosen for each configuration. The example of the set is as follows:

- 1) Ones around 1000  $\text{cm}^{-1}$ , 963, 996 and 1018, including 963 which is used for FZ silicon.
- 2) Ones around 800  $\text{cm}^{-1}$ , at 766, 801 and 810, which do not suffer from oxygen absorption interference.

### 4.3 Determination of background absorbance

#### 4.3.1 Outline

This is usually done by drawing the straight baseline to the absorption line in the difference spectrum. But in the case of nitrogen, it cannot be simple. First, the peak is so small that only a slight difference of the measurement condition between the sample and reference spectra, for example the temperature during the measurement, gives a big differential background. In other words, it is impossible to draw a straight baseline. Second, some absorption lines overlap with each other. It is necessary to draw a baseline over the two peaks. Third, the procedure has to be done on, at least 3, hopefully 7 absorption lines. The detail of the procedure is shown in **Appendix A (Standard)**.

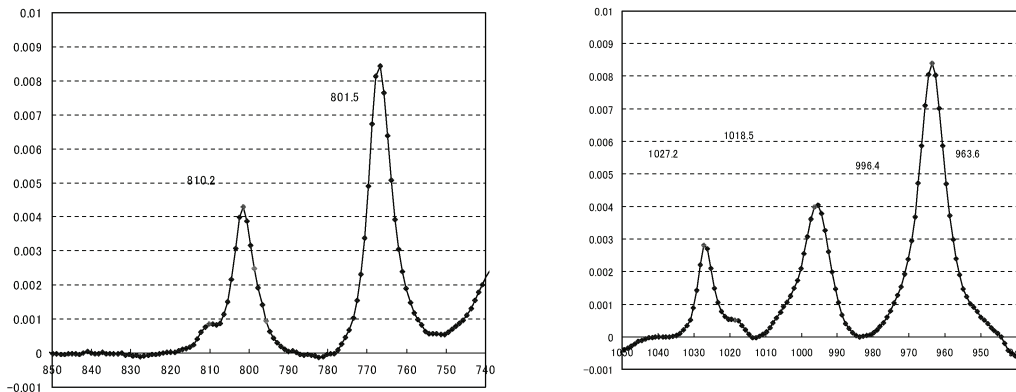
#### 4.3.2 FZ silicon crystal

To draw a baseline, the differential absorption spectrum must not have the wavenumber dependence around the absorption line. Unfortunately, however, in case of  $[N] < 1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ , it is not the case as described above, and the recommended procedure is described in **Appendix A**.

#### 4.3.3 CZ silicon crystal

##### (1) Common baseline or peak separation

- 1) The absorption lines at  $801 \text{ cm}^{-1}$  and  $810 \text{ cm}^{-1}$ , and also those at  $1018 \text{ cm}^{-1}$  and  $1027 \text{ cm}^{-1}$ , overlap with each other, as examples shown in **Fig. 1 (c)**. The absorbance does not reduce to 0 between the two absorption lines. If the baseline is drawn separately, the absorbance is underestimated. One way is to draw the common baseline to the two absorption lines outside of them as an example shown in **Fig. 4** <sup>[21]</sup>. The other way is to separate the two absorption lines and draw the baselines individually.



**Note** Left: Between the lower side of the absorption line at  $801 \text{ cm}^{-1}$  and the higher side of the absorption line at  $810 \text{ cm}^{-1}$ .  
Right: Between the lower side of the absorption line at  $1018 \text{ cm}^{-1}$  and the higher side of the absorption line at  $1027 \text{ cm}^{-1}$ .

**Fig. 4 – An example of common baseline**

## 2) Absorption lines at 996, 1013 and 1027 cm<sup>-1</sup>

Absorption line by the oxygen pair at 1013 cm<sup>-1</sup> is located between the nitrogen absorption lines at 996 and 1027 cm<sup>-1</sup>, and adjacent to the absorption line at 1018 cm<sup>-1</sup>. If this line is not cancelled between the sample and the reference spectrum, three absorption lines overlap. The baseline must be drawn between the lower side of the absorption line at 996 cm<sup>-1</sup> and the higher side of the absorption line at 1027 cm<sup>-1</sup>, as an example shown in **Fig. 4**.

### 4.3.4 Baseline procedure

In case that the background difference absorption spectrum has no wavenumber dependence, the baseline can be drawn as usual. When there is the variation as an example shown in the two spectra in the middle of **Fig. 1 (a)**, either the weighted difference or the curved baseline is used as described in **Appendix A (Standard)**.

## 5 Calculation of the absorption coefficient

### 5.1 Outline

Peak absorbance can be converted to the nitrogen concentration by using the absorption coefficient for the unit concentration of the nitrogen (its inverse is called as the conversion coefficient). The latter, the oscillator strength or the dipole of the impurity, depends on the impurity species and the net carrier of the impurity and co-vibrating atoms, and the magnitude of the vibration. It is, therefore, different for the different vibrating configuration. In case of FZ silicon, there is only one configuration and the conversion coefficient has already been determined. Thus, the absorbance is converted to the absorption coefficient, and then converted to the nitrogen concentration as described in **4**. In case of CZ silicon, as the nitrogen has three configurations, it is necessary to determine the absorption coefficient for them, and to obtain the conversion coefficient for them also. The weighted sum of the absorption coefficient gives the concentration<sup>[6]</sup>. The identical ratio between the weighted sum and the nitrogen concentration determined by the SIMS was confirmed to that of FZ silicon<sup>[13, 25]</sup>. The detailed procedure is explained in the following.

### 5.2 Weight for the CZ silicon

Relative dipole or oscillator strength of each LVM mode normalized to that of N<sub>2</sub> at 963 cm<sup>-1</sup> is summarized in **Table 2**. The effective absorption coefficient is given by the following equation,

$$k_i \alpha_i N_2 + k_j \alpha_j N_2O + k_k \alpha_k N_2O_2,$$

where  $k_i = 1$  when the absorption line at 963 cm<sup>-1</sup> is used for N<sub>2</sub>. There are two factors to be considered for this procedure, one is the relative oscillator strength for the different configuration and the other is the relative oscillator strength for the different mode in the same configuration, as summarized in **Table 2**.

#### 5.2.1 Relative oscillator strength for the different mode in the same configuration

There are 7 LVMS for 3 configurations, one of which is used for the concentration determination<sup>[c]</sup>. Each has individual advantage and disadvantage for the measurement, depending on the concentration and character of the specimen and the performance of the apparatus. The adequately chosen set gives the best result, and two examples are shown in **4.2.2** as described in detail the following.

**(1) The set in the 1000 cm<sup>-1</sup> region**

963 cm<sup>-1</sup> line is used for NN as in the case of FZ silicon. The lines at 996 cm<sup>-1</sup> for NNO and at 1018 cm<sup>-1</sup> for NNOO, respectively are used [13, a]. This is the representative one, but suffers from oxygen absorption interference.

**(2) The set in the 800 cm<sup>-1</sup> region**

Those at 766, 801 and 810 cm<sup>-1</sup> are used for NN, NNO and NNOO, respectively [c]. This does not suffer from oxygen absorption, but is affected by the big background absorption at 798cm<sup>-1</sup>.

It is easy to determine the relative oscillator strength, because it is equal to the relative strength of the peak. Careful and accurate examination on many samples gives the reliable value. Relative oscillator strength of the absorption line in the set 2 normalized by those in the set 1 is summarized in **Table 2**.

**Table 2 – Relative oscillator strength of the line at 800 cm<sup>-1</sup> normalized for the ones in 1000 cm<sup>-1</sup> region**

	800 cm <sup>-1</sup>	1000 cm <sup>-1</sup>	O <sub>i</sub>
NN	1.04	1	
NNO	1.27	1	0.75
NNOO	1.67	1	

**5.2.2 Weight for the different configuration**

This, in contrast to the one described above, cannot be obtained straightforwardly. It can be estimated either by theoretically and by experimentally, both including the error to some extent. Theoretically, the dipole of the each configuration is calculated on the expected configuration by the model of the LVM, both including the unmeasurable error [5, 26, 27]. Experimentally, conversion among the three configurations by the annealing is utilized [28, 29]. The result is shown in the next.

**5.2.3 Examples of the weighted sum**

The equations for the representative sets are given below.

**(1) For the absorption around 1000 cm<sup>-1</sup>**

$$\alpha = \alpha_{963} + 1.5 \times \alpha_{996} + 0.5 \times \alpha_{1018}$$

**(2) For the absorption around 800 cm<sup>-1</sup>**

$$\alpha = \alpha_{766} + 1.2 \times \alpha_{801} + 0.3 \times \alpha_{810}$$

## 6 Calculation of the concentration

The conversion coefficient for FZ silicon has already been determined as  $1.82 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ <sup>[1]</sup>. In the round robin measurement in this project confirmed that the conversion coefficient for the CZ silicon was equal to that of the FZ silicon within the experimental error. Therefore the standard follows the existing conversion coefficient, and the nitrogen concentration is calculated using the following equations.

### 6.1 FZ silicon crystal

$$\alpha_{963} \times 1.82 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$$

### 6.2 CZ silicon crystal

#### 6.2.1 For the typical set, either

$$(\alpha_{963} + 1.5 \times \alpha_{996} + 0.5 \times \alpha_{1018}) \times 1.82 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$$

or

$$(\alpha_{766} + 1.2 \times \alpha_{801} + 0.3 \times \alpha_{810}) \times 1.82 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2.$$

#### 6.2.2 Method using one absorption line after annealing (see Appendix A (Standard))

##### (1) Annealings at 750 °C and 600 °C

$$\{\alpha_{963}(750) - \alpha_{963}(600)\} \times 4.07 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$$

##### (2) Annealing at 650 °C

Using absorption line at  $963 \text{ cm}^{-1}$  or that at  $766 \text{ cm}^{-1}$

(i)  $\alpha_{963}(650) \times 6.6 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ , or

(ii)  $\alpha_{766}(650) \times 6.6 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ .

## 7 Report

In case of nitrogen, there are several options. Therefore the report must include the following terms.

### (1) Sample thickness, surface finish, annealing condition (if done)

### (2) Main measurement conditions

Wavenumber resolution, type of the detector, the range of recorded spectra

### (3) Arithmetic used to calculate the effective absorption coefficient (for CZ silicon)

1) Wavenumbers of the absorption lines

2) The method of calculation, the method to delete the oxygen absorption

## Appendix A (Standard) Special procedure in infrared absorption measurement

### Introduction

This appendix defines the special procedure in the IR measurement. The main document describes the basic procedure of measurement and spectrum analysis. The procedure for the special case is described below. In the case of low concentration CZ silicon, there is a problem with  $1000\text{ cm}^{-1}$  range absorption lines, though it is eliminated in case of  $800\text{ cm}^{-1}$  range absorption lines. The solution for the interfering absorption due to oxygen is described. In addition, there are several simpler procedures for obtaining weighted sum for CZ silicon. The results of the measurement of thin samples and low resistivity samples are shown also.

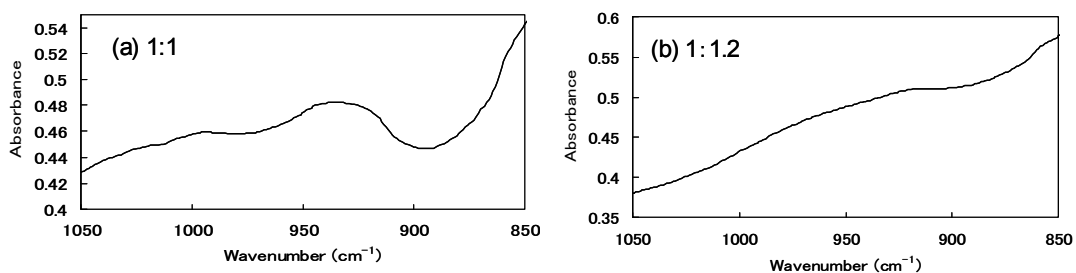
### A.1 Baseline procedure

As the nitrogen absorption is very weak, the differential background absorption between the sample and the reference has unnegligible wavenumber dependence. As a result, it is impossible to draw a baseline. The recommended procedure for that case is shown below.

#### A.1.1 Weighted differential spectrum

Use the adequate weight so that the differential background spectrum becomes linear as follows.

- (1) In case that the sample and the reference have the different thicknesses, the difference should be made with the weight of the reverse of the thickness ratio for the reference.
- (2) However, it is not enough generally. The weight of the reference is changed so that the differential background spectrum becomes linear.



(a) 1:1, curved, (b) 1:1.2, smooth.

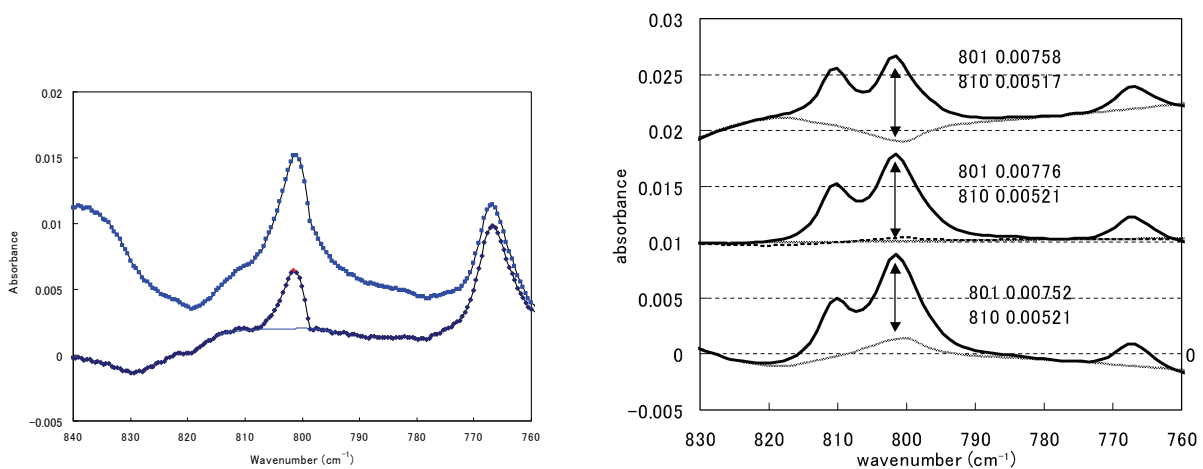
**Fig. A.1 – An example of linearization of background difference spectrum by weighting subtraction**

### A.1.2 Curved baseline

In some cases, the above procedure cannot make the background absorption linear enough. Moreover, this procedure introduces error. Usually, the background spectrum is similar to that of the original, or phonon, spectrum. It is better to fit with the reduced phonon absorption. The examples are shown below.

#### (1) Absorption line at 801 $\text{cm}^{-1}$

The absorption line at 801  $\text{cm}^{-1}$  is overlapped with the huge and steep phonon absorption band indicated by the arrow in **Fig. A.3 (a)**. It is unsuccessful if the background spectrum is linearized as shown in **Fig. A.2 (a)**; the absorption line is deformed nonsymmetrically as shown in the lower figure. It is better to fit the reduced phonon spectrum. By this procedure, almost equal result is obtained irrespective of the background spectrum, positive, straight and negative as shown in **Fig. A.2 (b)**.



(a) Bottom:  
Irregular absorption line at 801  $\text{cm}^{-1}$   
due to unnatural linearization

(b) Correct determination of background  
difference absorbance at the peak by  
fitting the lattice absorption spectrum

**Fig. A.2 – Interference by the deep transmission valley due to lattice absorption at 799  $\text{cm}^{-1}$**

#### (2) Absorption line at 963 $\text{cm}^{-1}$

This absorption line also sits on the huge phonon band indicated by the arrow in **Fig. A.3 (a)**. This phonon band is fitted well with the parabolic function as shown in **Fig. A.3 (b)**. For example, fit some even order functions using the value at 950, 954, 971 and 976  $\text{cm}^{-1}$  which are chosen symmetrically around the peak at 963  $\text{cm}^{-1}$ . The differential spectrum in the bottom of **Fig. A.3 (b)** is generated by subtracting the parabolic function shown in the middle from the top spectrum.

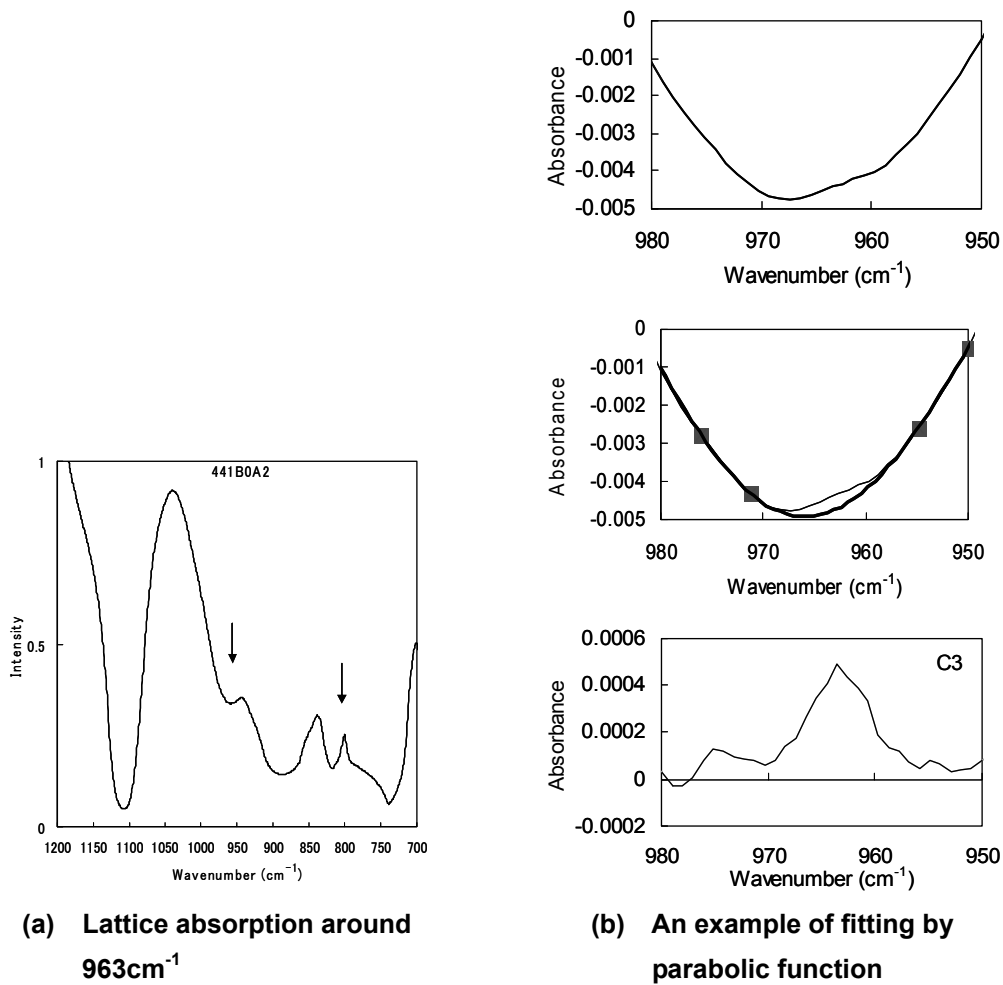
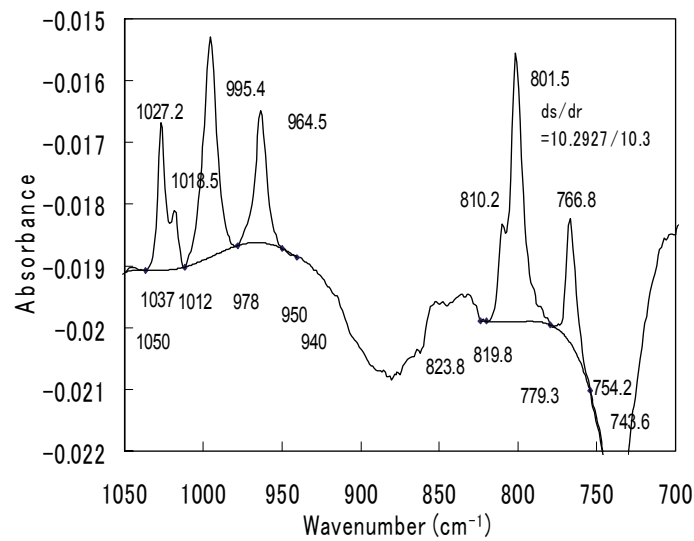


Fig. A.3 – Fitting to the lattice absorption at  $963\text{cm}^{-1}$

(3) High wavenumber side of the absorption line at  $1027\text{cm}^{-1}$  and the lower wavenumber side of the absorption line at  $766\text{cm}^{-1}$

In these regions, the differential background spectrum steeply changes in some cases as an example shown in Fig. A.4. In such cases, the background spectrum may have the shape shown by the curved line connecting the bottoms of the absorption lines. The points are indicated in the figure, 940, 950, 978, 1012 and 1037 and 1047  $\text{cm}^{-1}$ , for example, for the high wavenumber side, and 823, 820, 779, 754 and 744  $\text{cm}^{-1}$  for the low wavenumber side.

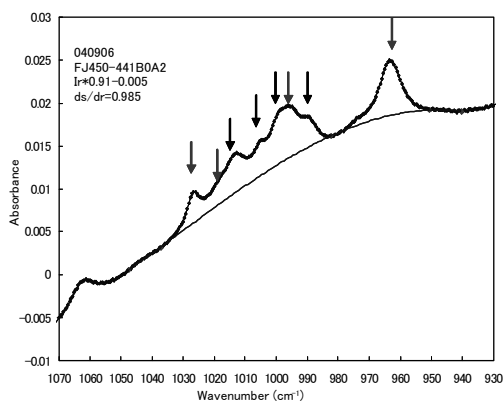




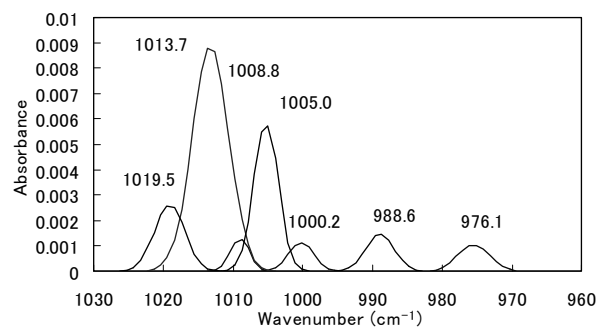
**Fig. A.4 – Fitting by connecting the background absorption by high order function**

**A.2 Removal of oxygen related interfering absorption in case of 1000 cm<sup>-1</sup> absorption line**

As-grown CZ silicon crystal contains oxygen of about  $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  which forms the thermal donors whose infrared absorption lines are located between 976 and 1013 cm<sup>-1</sup> as shown in **Fig. A.5**. In case that nitrogen concentration in CZ silicon is measured using the absorption lines located around 1000 cm<sup>-1</sup>, these absorption lines overlap. Therefore it is necessary to delete these absorption by some means. One way is to cancel using their standard absorption spectrum. The other is to delete thermal donors by annealing before the measurement. It is, however, impossible to delete O<sub>2</sub> absorption line at 1013 cm<sup>-1</sup> by the annealing. These procedures are described below.



**(a) An example and fitting**



**(b) Separated absorption lines by thermal donor and O<sub>2</sub> at 1013 cm<sup>-1</sup>**

**Fig. A.5 – Oxygen related absorption bands in the 1000 cm<sup>-1</sup> range in as-grown CZ Si crystal**

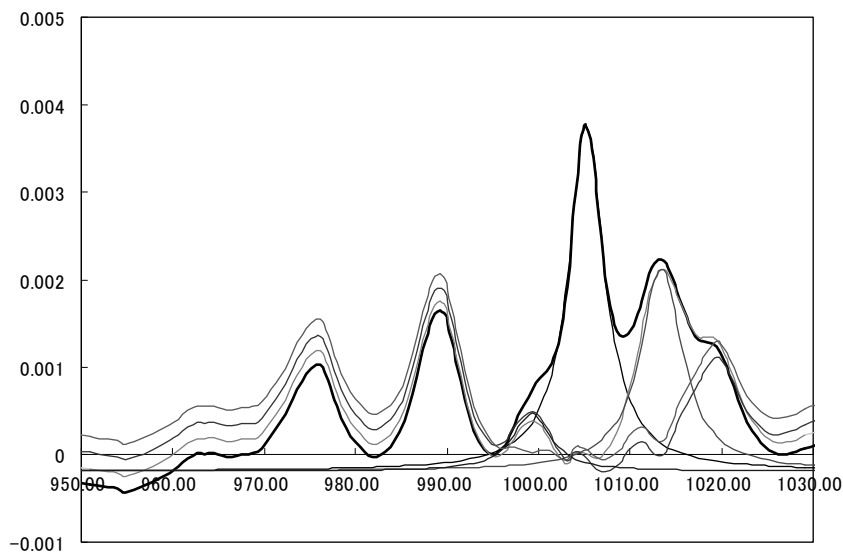
**A.2.1 Arithmetic elimination method**

The following arithmetic procedure to the differential spectrum can be done after the baseline procedure. In fact, however, it is not easy to perform the baseline procedure before we define the oxygen interfering absorption.

**A.2.1.1 Fitting of predetermined Lorentzian or Gaussian**

The absorption lines by the local vibration mode of the light element impurity generally have the Lorentz type distribution. Therefore they can be fitted by the predetermined Lorentzian. **Figure A.6** shows an example of such fitting procedure and the summary table of peak location and half width <sup>[15]</sup> of fitting Lorentzians. The interfering oxygen-related interfering absorption lines in the differential absorption spectra can be eliminated by fitting the adequate magnitude of these Lorentzians successively.

The Lorentzian has the long tail. It is convenient to use the equivalent Gaussian instead. Gaussian fitting software can be easily found.



**(a) An example of spectrum and fitting by Lorentzian**

	975 (nm)	990 (nm)	999 (nm)	1005 (nm)	1013 (nm)	1020 (nm)
Peak location (nm)	976.09	989.6	999.24	1005	1013.7	1019.5
Half width (nm)	7.071	7.071	6.708	5.657	7.616	6.325

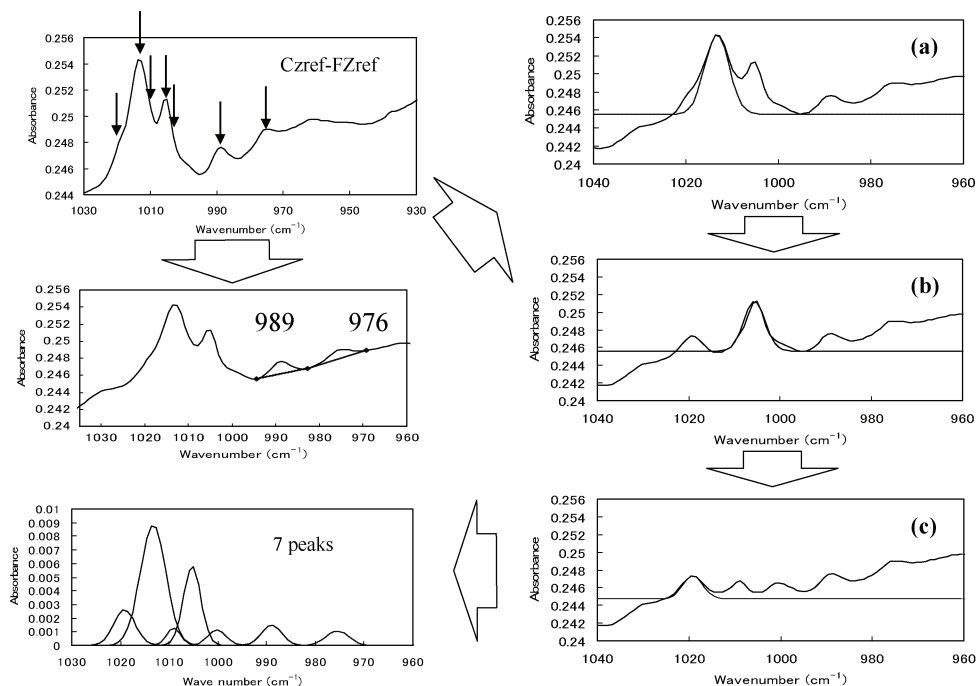
**(b) Peak location and half width by fitting**

**Fig. A.6 – An example of Lorentzian fitting to the interfering oxygen-related absorption lines and the summary of predetermined Gaussian**

### A.2.1.2 Elimination by obtaining standard oxygen absorption spectra and fitting them

Standard oxygen absorption spectra can be made by the differential absorption spectrum of oxygen containing CZ silicon and oxygen-free FZ silicon, both of which without nitrogen.

The absorption lines are overlapping so that it is necessary to separate them. In fact the standard spectra can be formed by the fitting the same as that shown in **Fig. A.6**. An example of the detailed successive fitting procedure is shown in **Fig. A.7** where Gaussian is used. The standard spectra obtained in such way, then are fitted to the oxygen interfering absorption lines in the nitrogen differential spectrum. The magnitude of 6 thermal donor line and oxygen dimer lines change from sample to sample. Therefore, these fitting procedures must be done separately with different weight.



Top left: The location of oxygen absorption lines indicated by the arrows.

Middle left: The common baseline to the lines at 989 and 976  $\text{cm}^{-1}$ .

Top right: Fitting to the dominant absorption line, by oxygen dimer, at 1013  $\text{cm}^{-1}$  by using a Gaussian.

Middle right: Fitting to the line at 1005  $\text{cm}^{-1}$  after eliminating the 1013 line.

Bottom right: Fitting to the line at 1019  $\text{cm}^{-1}$  after eliminating 1005  $\text{cm}^{-1}$  line.

Bottom left: Summary of the standard oxygen absorption spectra.

**Fig. A.7 – Creation of standard spectra of oxygen absorption lines by Gaussian fitting to differential absorbance of N-free CZ and FZ Si**

### A.2.2 Donor killer annealing

Commercial CZ silicon wafers are prepared after donor killer annealing. The same annealing procedure, at 650  $^{\circ}\text{C}$  for 30 min., for example, deletes the thermal donors in the as-grown CZ silicon sample. The absorption line at 1013  $\text{cm}^{-1}$  is left, however. It may be cancelled by the arithmetic procedure described above.

**A.3 Simpler method to obtain the weighted sum for CZ silicon**

CZ silicon contains three forms of nitrogen pair. As a result it is necessary to make weighted sum of absorption coefficients corresponding to the different configurations. Annealing method was proposed where various configurations were changed into dominant ones so that it was not necessary to measure all the configurations.

**A.3.1 Two temperature annealing (tentative name)**

It had been reported that three configurations change among each other by the annealing. This phenomenon is utilized as follows. The sample is annealed at 750 °C where NN is dominant, and then at 600 °C where the portion of NN is low. The portion changes little from sample to sample (metastable). The absorbance of the line at 963cm<sup>-1</sup> is measured for both annealing temperatures. The difference is converted to the total nitrogen concentration by using the predetermined conversion coefficient given below.

$$[N] = \{\alpha_{963}(750\text{ °C}) - \alpha_{963}(600\text{ °C})\} \times 4.07 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$$

**A.3.2 Donor killer anneal method**

Similar simplified method can be used. The sample is annealed at 650 °C. The portion of NN can be thought to be constant.

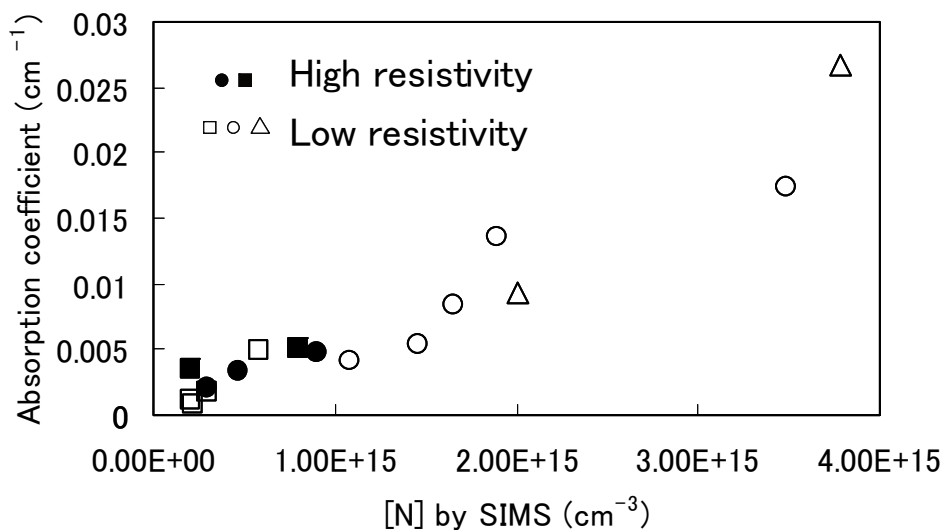
$$[N] = \{\alpha_{963}(650\text{ °C})\} \times 6.6 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$$

**A.3.3 Anneal combined with 766cm<sup>-1</sup> line**

Absorption line at 766 cm<sup>-1</sup> originates from NN and it is not suffer from thermal donor. Therefore the above two methods can be used also by using 766 cm<sup>-1</sup> line instead of 963 cm<sup>-1</sup> line. The conversion coefficient for the latter was found to be 6.9. For the former, the same number to that of 963 cm<sup>-1</sup> line can be used.

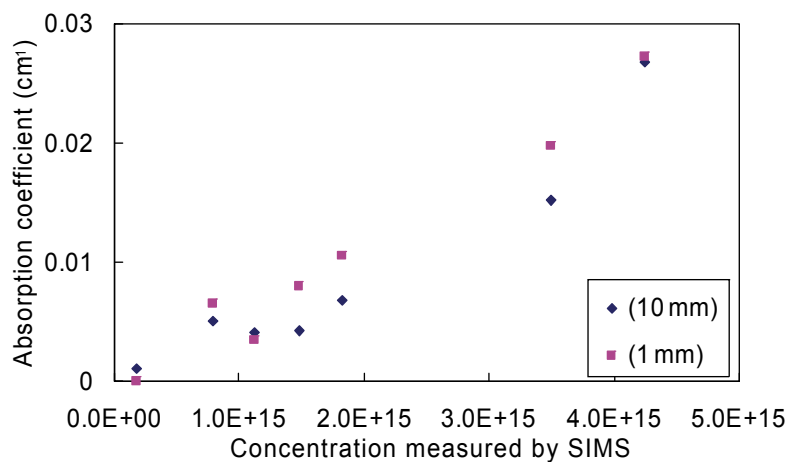
**A.4 Measurement of low resistivity samples**

In case of oxygen and carbon concentration measurement, the recommended sample resistivity is above 5 ohm-cm. High resistivity samples are preferable in the measurement of nitrogen also. By the examination in this project, it was confirmed that the samples having resistivity over 1.7 ohm-cm showed the same conversion coefficient as that of high resistivity samples as shown in **Fig. A.8**.



### A.5 Measurement of thin samples

Measurement can be done not only on 10 mm thick samples, in case of high concentration or high sensitivity, but also on 2 mm thick samples which is the standard for oxygen and carbon, or on 1 mm thick or on single side polished wafers. It was confirmed that the same result was obtained. If the interference fringe appears due to small thickness, wavenumber resolution can be changed to  $8\text{ cm}^{-1}$ , or reduce the incident beam parallelism. In this case peak height may reduce to some extent however. Therefore, it should be confirmed by comparing a separate samples of 10 mm thick and thin samples of same origin. An example of the comparison of the result of 10 mm and 1 mm thick samples is shown in **Fig. A.9**. Good correlation was obtained. The result of 1 mm thick samples tends to be a little larger, probably due to the multiple reflection. Better agreement was obtained in the case of 10 mm and 2 mm thick samples.



**Fig. A.9 – Comparison of the measurement of thick and thin samples**

## References

- [a] N. Inoue, K. Shingu and K. Masumoto, *Semiconductor Silicon 2002* (Electrochem. Soc.) p.875.
- [b] N. Inoue, N. Fujiyama and H. Yagi, *Diagnostics on Semiconductors 2002* (Electrochem. Soc.).
- [c] N. Inoue, K. Masumoto, M. Shinomiya, K. Kashima, K. Eifuku, M. Koizumi, T. Takahashi T. Takenawa, A. Karen, K. Shingu and H. Yagi, *Semiconductor Silicon 2006* (Electrochem. Soc.) p.453.
- [1] Y. Itoh, T. Nozaki, T. Masui and T. Abe: *Appl. Phys. Lett.*, 47 (1985) 488.
- [2] R. Jones, S. Oeberg, F. B. Rasmussen and B. B. Nielsen, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 1882.
- [3] P. Wagner, R. Oeder and W. Zulehner, *Appl. Phys. A*, 46, 73 (1988).
- [4] R. Jones, C. Ewels, J. Goss, J. Miro, P. Deak, S. Oeberg and F. berg Rasmussen, *Semicond. Sci. Technol.* 9 (1994) 2145.
- [5] I. Okubo, T. Mikayama, H. Harada and N. Inoue, *Materials Sci. & Engineering*, B91-92 (2002) 164. I. Okubo, H. Harada, T. Mikayama, N. Inoue, Y. Matsuo, A. Koukitsu, *Japanese Physical Society 2001 Fall Meeting Abstract 17pTG-5*.
- [6] Y. Yamanaka et al, *Japanese Society of Applied Physics 2001 Fall Meeting*, 11p-R-5, Abstract I, p.331.
- [7] T. Matsumoto, T. Mikayama, H. Harada and N. Inoue, *Materials Sci. & Engineering*, B91-92 (2002) 144.
- [8] V. V. Voronkov, M. Porrini, P. Collareta, M. G. Pretto, R. Scala, R. Falster, G. I. Voronkova, A. V. Batunina, V. N. Golovina, L. V. Arapkina, A. S. Guliawva and M. G. Milvidski: *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 4289.
- [9] H. Ono and M. Horikawa, *Jpn. J. Appl.* 42 (2003) L261.
- [10] N. Inoue, M. Nakatsu and H. Ono, *Physica B* (2006) 101.
- [11] H. Fujimori, K. Kashima, H. Shirai and T. Okabe, *Proc. Forum Sci. and Technol. Silicon Materials, Shonan* (2001), p.138.
- [12] N. Inoue et. al., *The Japan Society of Applied Physics Meeting (JSAP)*, 2001 Spring, 28p-S-7, Abstract I, p.473.
- [13] T. Matsumoto et al., *JSAP 2001Fall*, 11p-R-4, Abstract I, p.330.
- [14] Y. Yamanaka, H. Harada, K. Tanahashi, T. Mikayama and N. Inoue, *Solid State Phenomena* 82-84 (2001) 63.
- [15] H. Shirai and K. Kashima, *Materials Science and Engineering*, B95 (2002) 33. J. L. Lindstroem and T. Hallberg, *Phys. Rev. Lett.*, 72 (1994) 2729.
- [16] K. Nishikida and R. Iwamoto, *Material Analysis by Infrared spectroscopy*, Kodansha, 1986 (in Japanese).
- [17] M. Nakatsu, A. Hashimoto, A. Natsume, N. Inoue and H. Ono, *High Purity Silicon VIII* (Electrochem. Soc., 2004) p.102.
- [18] T. Hallberg et al., *Mater. Sci. Forum*, 258-263 (1997) 361.
- [19] N. Inoue, M. Hashimoto, K. Shingu and T. Matsumoto, *Solid State Phenomena* 95-96 (2004) 489.
- [20] D. Funao et al., *JSAP 2002 Spring*, 29p-ZK-5, Abstract I, p.449.
- [21] N. Inoue, M. Nakatsu, T. Tanahashi, H. Yamada-Kaneta, H. Ono, V. D. Akhmetov, O. Lysytskiy and H. Richter, *Solid State Phenomena* 108-109 (2005) 609.
- [22] N. Inoue et al., *JSAP 2005 Spring*, 29a-ZN-9, abs. I, p.468

- [23] N. Inoue, M. Nakatsu and V. D. Akhmetov, *Semiconductor Silicon 2006* (Electrochem. Soc.) p.461.
- [24] M. Hashimoto et al., *JSAP 2002 Fall*, 26aYG-1, Abs. I, p.388.
- [25] T. Matsumoto et al., *JSAP 2002 Fall*, 26aYG-3, Abs. I, p.389.
- [26] H. Harada, I. Okubo, T. Mikayama, Y. Yamanaka and N. Inoue, *Physica B* 308-310 (2001) 244.
- [27] D. Funao, I. Okubo, N. Inoue, A. Karoui, F. S. Karoui and G. A. Rozgonyi, *High Purity Silicon 2002* (Electrochem. Soc.) p.133.
- [28] K. Tanahashi and H. Kaneta, *Japan. J. Appl. Phys.*, 43 (2004) L436.
- [29] N. Inoue et al., *JSAP 2005 Fall*, 8a-ZA-7, Abs. I, p.326.
- [30] M. Hashimoto et al., *JSAP 2003 Spring*, 28p-P8-7, Abs. I, p.473.
- [31] A. Hashimoto, T. Matsumoto and N. Inoue, *High Purity Silicon 2002* (Electrochem. Soc.) p.119.
- [32] M.W. Qi, S.S. Tan, B. Zhu, P.X. Cai, W.W. Gu, X.M. Xu, T.S. Shi, D.L. Que and L.B. Li, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 3775.
- [33] K. Tanahashi and H. Kaneta, *Japan. J. Appl. Phys.*, 42 (2003) L223.
- [34] M. Watanabe and N. Takenawa, *High Purity Silicon VIII* (Electrochem. Soc., 2004) p.121.
- [35] T. Matsumoto et al., *JSAP 2002 Spring*, 29p-ZK-6, Abs. I, p.449.
- [36] N. Inoue et al., *JSAP 2005 Fall*, 26a-YG-7, Abs. I, p.390.

**Part 2 Measurement of nitrogen concentration in silicon crystal  
by charged particle activation analysis  
Contents**

	page
<b>1 Preface</b> .....	23
<b>2 Principle and outline of measurement of nitrogen concentration in silicon crystal by charged particle activation analysis</b> .....	23
<b>2.1 Principle of charged particle activation analysis</b> .....	23
<b>2.2 Nuclear reaction for the analysis of nitrogen in silicon</b> .....	24
<b>2.3 Nitrogen concentration measurement by the proton irradiation</b> .....	24
<b>2.4 Equation for nitrogen concentration</b> .....	25
<b>2.4.1 Range and stopping power?</b> .....	25
<b>2.4.2 Equation for activation</b> .....	26
<b>2.4.3 Measurement of radioactivity</b> .....	27
<b>2.5 Irradiation</b> .....	28
<b>2.5.1 Radiation condition</b> .....	28
<b>2.5.2 Radiation energy</b> .....	28
<b>2.5.3 Sample cooling</b> .....	28
<b>2.6 Sample processing</b> .....	28
<b>2.6.1 Surface etching</b> .....	28
<b>2.6.2 Chemical separation</b> .....	29
<b>2.7 Measurement of radiation</b> .....	29
<b>3 Procedure to determine the quantity</b> .....	30
<b>3.1 The sample and the standard</b> .....	30
<b>3.1.1 Preparation of the sample</b> .....	30
<b>3.1.2 The standard</b> .....	30
<b>3.2 Irradiation</b> .....	30
<b>3.2.1 Irradiation condition</b> .....	30
<b>3.2.2 Measurement of the irradiation charge</b> .....	30
<b>3.3 Sample processing after the irradiation</b> .....	31
<b>3.3.1 Etching</b> .....	31
<b>3.3.2 Wet separation</b> .....	31
<b>3.3.3 Dry separation</b> .....	32
<b>3.4 Measurement</b> .....	33
<b>3.4.1 Apparatus</b> .....	33
<b>3.4.2 Measurement</b> .....	34
<b>3.5 Determination of concentration</b> .....	35
<b>3.5.1 Correction for half life</b> .....	35
<b>3.5.2 Correction for current and irradiation time</b> .....	35
<b>3.5.3 Correction for chemical yield</b> .....	35
<b>3.5.4 Correction for the range</b> .....	35
<b>3.5.5 Determination of concentration</b> .....	36
<b>4 Sensitivity, accuracy and interference</b> .....	36
<b>4.1 Sensitivity</b> .....	36
<b>4.2 Systematic error</b> .....	36
<b>4.3 Interference</b> .....	36
<b>5 Report</b> .....	37
<b>6 The result of the round robin measurement</b> .....	37



## **1 Preface**

This document summarizes the work conducted from 2000 to 2005 in the nitrogen measurement working group in the silicon wafer measurement committee of the silicon technology committee in **JEITA**. Generally, the analytical technique utilizes that the signal intensity is proportional to the amount of the object. In some cases, however, depends on the state of the object and on the composition. In these cases, the signal of the sample was compared to the signal from the reference which has similar composition to the sample and known concentration.

Charged particle activation analysis (CPAA) is the technique where the charged particle made by a cyclotron for example is irradiated to the sample and the number of radio activated species from the sample is counted. This technique is accepted to be match with the SI unit system because it has several advantages:

- (1) High sensitivity to light elements
- (2) Not affected by the binding state of the atoms
- (3) Average concentration in the bulk material can be obtained
- (4) Wide concentration range
- (5) Stoichiometric reference can be used which has known concentration

As a result, the CPAA technique has been used widely in the standardization projects.

There has been no standard, however, for the CPAA itself. This is the first CPAA standard. In the present work, a new measurement system was constructed in Nishina Cyclotron Center of the Japan Isotope. Round robin measurement was done with Sumitomo Heavy Machines. This standard includes the basic terms of the technique, the outline of the nitrogen concentration measurement, the procedure, the result and the accuracy and error.

## **2 Principle and outline of measurement of nitrogen concentration in silicon crystal by charged particle activation analysis**

### **2.1 Principle of charged particle activation analysis**

Charged particle activation analysis is the technique where charged particles are irradiated on the sample and the species and amount of produced radio isotopes, hence obtain the atomic species and concentration.

The charged particle accelerated with high energy moves into the nucleus overcoming the potential barrier. The nucleus is activated, becomes complex nucleus and then emit particles such as neutron forming a new nucleus. It subsequently emits other particles to become a steady nucleus.

In the CPAA, only the radioactivity from the object must be separately determined from that from the other species. Therefore, the character of the measured particle must have distinct character such as the species and the character such as the half life and energy. In addition the life must be long enough to survive during the measurement procedure. To meet them and in addition to get high sensitivity and good S/N, the species of the primary beam, acceleration energy, irradiation time are chosen.

## 2.2 Nuclear reaction for the analysis of nitrogen in silicon

Previously, proton,  $^3\text{He}$  and alpha particle have been utilized to analyze nitrogen in silicon as summarized in **Table 1**.

**Table 1 – Nuclear reaction for the analysis of nitrogen**

Nuclear reaction	$E_{\text{th}}$	Interference	$E_{\text{th}}$	Sensitivity/ng/g (MeV)
$^{14}\text{N}(p, n)^{14}\text{O}$	6.3	$^{16}\text{O}(p, t)^{14}\text{O}$	21.7	
$^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$	3.1	$^{11}\text{B}(p, n)^{11}\text{C}$ $^{12}\text{C}(p, d)^{11}\text{C}$	3.0 17.9	0.50 (10) 0.22 (15)
$^{14}\text{N}(d, n)^{15}\text{O}$	$Q > 0$	$^{16}\text{O}(d, t)^{15}\text{O}$	10.6	0.8 (10), 0.5 (15)
$^{14}\text{N}(d, \alpha n)^{11}\text{C}$	5.8	$^{10}\text{B}(d, n)^{11}\text{C}$ $^{12}\text{C}(d, t)^{11}\text{C}$	$Q > 0$ 14.5	2.7 (15) 0.75 (20)
$^{14}\text{N}(^3\text{He}, \alpha)^{13}\text{N}$	$Q > 0$	$^{11}\text{B}(^3\text{He}, n)^{13}\text{N}$ $^{12}\text{C}(^3\text{He}, d)^{13}\text{N}$	$Q > 0$ 4.5	66 (10) 29 (20)
$^{14}\text{N}(^3\text{He}, d)^{15}\text{O}$	$Q > 0$	$^{12}\text{C}(^3\text{He}, n)^{15}\text{O}$ $^{16}\text{O}(^3\text{He}, \alpha)^{15}\text{O}$	$Q > 0$ $Q > 0$	
$^{14}\text{N}(\alpha, n)^{17}\text{F}$	6.0	$^{16}\text{O}(\alpha, t)^{17}\text{F}$	24.0	
$^{15}\text{N}(\alpha, n)^{18}\text{F}$	8.1	$^{16}\text{O}(\alpha, d)^{18}\text{F}$	20.4	
$^{14}\text{N}(\alpha, \alpha n)^{13}\text{N}$	13.6	$^{11}\text{B}(\alpha, n)^{13}\text{N}$ $^{12}\text{C}(\alpha, t)^{13}\text{N}$	$Q > 0$ 23.9	12 (26) 3.2 (3.4)

The nuclear reaction must be chosen so that the sensitivity is enough, the procedure is not difficult and the interference by the coexisting species is little. The half life of the produced  $^{11}\text{C}$ ,  $^{13}\text{N}$ ,  $^{14}\text{O}$ ,  $^{15}\text{O}$ ,  $^{17}\text{F}$ , and  $^{18}\text{F}$  is 20.38 m, 9.97 m, 70.5 s, 2.03 m, 66.0 s, and 109.8 m, respectively. All these break by  $\beta^+$  emission and emit  $\gamma$  ray except  $^{14}\text{O}$ . Therefore, it can only be discriminated by the difference of the half life. It can be done either by observing the decay and determine the contribution from the object, or by chemical separation before the measurement. In the latter case, to suppress the decay during the separation, separation must be done as quick as possible and the half life should be long enough. From the above requirement,  $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$  is recommended because  $^{11}\text{C}$  has half life of 20 min.

## 2.3 Nitrogen concentration measurement by the proton irradiation

The activation function of the  $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$  reaction shows maximum around 7-8 MeV of 250 mb as shown in **Fig. 1**. Therefore, it is preferable to use the acceleration energy higher than that. On the other hand when there is boron coexisting in the sample, the same  $^{11}\text{C}$  is formed by the reaction  $^{11}\text{B}(p, n)^{11}\text{C}$ . Therefore, its effect must be evaluated. The yield of  $^{11}\text{C}$  is compared in **Fig. 2**. Boron produces 10 times as many  $^{11}\text{C}$  at the acceleration voltage of 5 MeV and twice at 7-15 MeV. The boron interference should be corrected, which needs the boron concentration data. There are two ways. One is to measure boron concentration by heavy proton irradiation. The other is to irradiate at two acceleration energies such as 5 and 10 MeV, and determine the concentration of both nitrogen and boron.

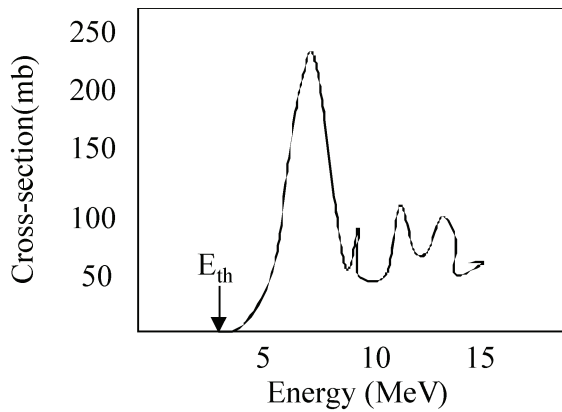


Fig. 1 – Cross section of  $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}$  reaction

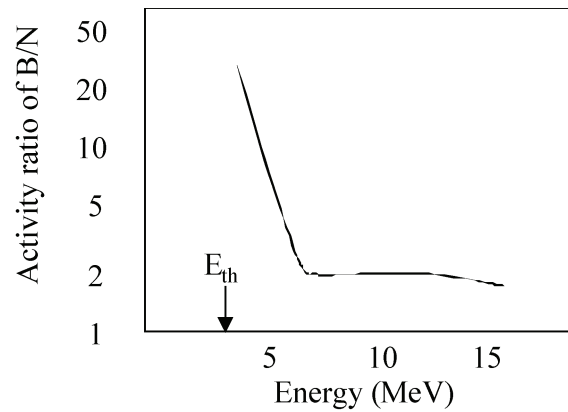


Fig. 2 – Activity ratio of  $^{11}\text{C}$  from B/N

## 2.4 Equation for nitrogen concentration

### 2.4.1 Range and stopping power

Irradiated particle loses energy as goes deeper in the sample, and finally stops. The loss of energy per unit depth is called stopping power and the depth where the particle stops is called range ( $R$ ,  $\text{g}/\text{cm}^2$ ). They are determined by the sample composition. The mass stopping power is given by the following equation

$$S(E) = \frac{-dE}{dx} \dots\dots\dots (1)$$

Here,  $x$  is the product of the density  $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) and the thickness  $l$  (cm), and the unit of  $S(E)$  is  $\text{MeV} \cdot \text{cm}^2/\text{g}$ . Stopping power is inversely proportional to the particle weight and proportional to the square of the carrier and the particle energy. The range of the particle  $R$  ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ) with the energy  $E$  is given by the following equation.

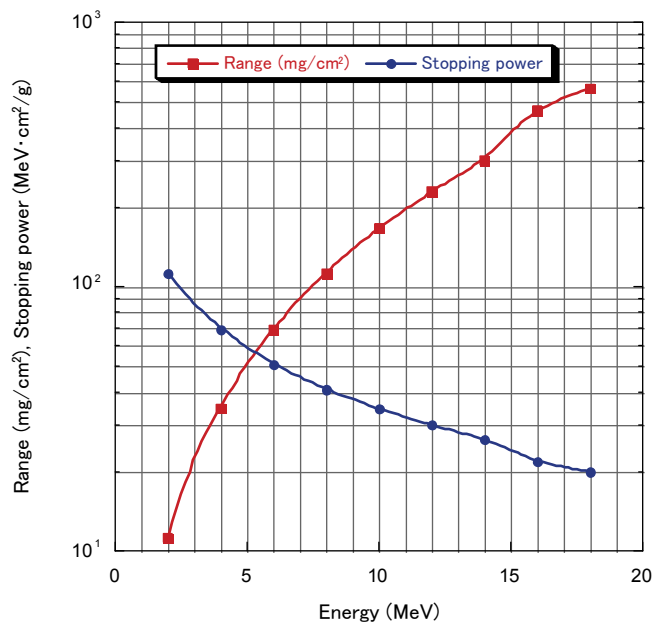
Range of particle with energy  $E$  in the sample,  $R$  ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ), is given by the following equation.

$$R(E) = \int_0^R dx = \int_E^0 \frac{dE}{dE/dx} = \int_0^E \frac{dE}{S(E)} \dots\dots\dots (2)$$

Range and stopping power of proton in silicon crystal is shown in **Fig. 3**. As the energy is increased, the stopping power is decreased and range is increased. Range of compound is given by the range of elements as follows.

$$\frac{1}{R} = \sum_i \frac{\theta_i}{R_i} \dots\dots\dots (3)$$

Here,  $R_i$  and  $\theta_i$  are range and weight fraction, respectively, of each element in the compound.



**Fig. 3 – Range and stopping power of proton in silicon crystal**

### 2.4.2 Equation for activation

In the charged particle activation analysis, particles are irradiated on the sample and the standard which have thickness enough to completely stop the particles. Radioactivity from the objecting nucleus in the sample and the standard is measured and compared to determine the concentration.

Radioactivity ( $A$ ) emitted from the species produced by irradiation is given by the following equation.

$$A = \lambda N = \frac{I}{ne} \omega \int_0^{E_0} \frac{\sigma dE}{S} (1 - \exp(-\lambda t)) \dots\dots\dots (4)$$

Here,

- $\lambda$  : Decay constant ( $s^{-1}$ )
- $N$  : Number of produced radioactive nuclear species at the end of irradiation
- $t$  : Irradiation time (s)
- $I$  : Irradiation current (A)
- $n$  : Charge of incident particle (P = 1, d = 1,  $^3\text{He}$  = 2)
- $e$  : Elementary electric charge ( $1.602 \times 10^{-19}\text{C}$ )
- $\omega$  : Concentration of measuring element (atoms/cm<sup>3</sup>)
- $\sigma$  : Crosssection (barn =  $10^{-24}\text{ cm}^2$ )
- $E$  : Energy of charged particle (MeV)
- $S$  : Stopping power ( $\text{MeV} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

From this equation, amount of produced radioactive species is proportional to the concentration of element  $\omega$  and it is necessary to measure the irradiation time  $t$  and current  $I$ . And it is necessary to calculate the integral of the ratio of crosssection and stopping power,  $\sigma/S$  until the particle with  $E_0$  is stopped in the sample, to obtain the probability of nuclear reaction.

Here, when the averaged crosssection is defined as the crosssection of the reaction until the particle is stopped,

$$\bar{\sigma} = \frac{\int_0^{E_0} \frac{\sigma(E)dE}{S(E)}}{\int_0^{E_0} \frac{dE}{S(E)}} = \frac{\int_0^{E_0} \frac{\sigma(E)dE}{S(E)}}{R} \dots\dots\dots (5)$$

equation (4) is simplified to

$$A = \frac{I}{ne} \omega \bar{\sigma} R (1 - \exp(-\lambda t)) \dots\dots\dots (6)$$

Here, the averaged crosssection is interpreted to be constant, does not depend on the material. Ratio of concentration ( $\omega$ ) of object element in the sample (X) and the standard (S) is given from Eq. (6),

$$\frac{\omega_X}{\omega_S} = \frac{A_X I_S R_S (1 - \exp(-\lambda t_S))}{A_S I_X R_X (1 - \exp(-\lambda t_X))} \dots\dots\dots (7)$$

Equation (7) shows that the concentration can be calculated when the integrated charge and irradiation time are measured both on the sample (X) and the standard (S), and the range of the particle is obtained. The standard material has the known atomic composition such as compound. In the case of nitrogen, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> plate or aluminum nitride is used.

**2.4.3 Measurement of radioactivity**

In the CPAA, generally, instead of measuring the radioactivity produced from the measuring element, radiation from the produced radio isotope is counted. It is necessary, therefore, to keep the sample shape and the distance from the detector, to keep the yield of detector and the geometric yield constant.

Generally, instead of counting, the counting rate at the end of radiation C<sub>0</sub> is obtained. That is given by the following equation.

$$C_0 = C \exp(\lambda t_d) \frac{\lambda}{1 - \exp(-\lambda t_m)} \dots\dots\dots (8)$$

Here,  $\lambda$  is decay constant (s<sup>-1</sup>), C<sub>0</sub> is counting rate per second (cps).

When the sample and the standard is measured under the same condition, both yields are equal between the sample and the standard. The produced radioactivity of the sample and the standard in Eq. (7) can be replaced by the counting rate at the end of radiation. As a result, the sample concentration is given by the following equation.

$$\omega_X = \omega_S \frac{C_X I_S R_S (1 - \exp(-\lambda t_S))}{C_S I_X R_X (1 - \exp(-\lambda t_X))} \dots\dots\dots (9)$$

This method is called as “averaged crosssection method.” It is to be noted that this assumes that the measuring element is distributed homogeneously in the sample.

## 2.5 Irradiation

### 2.5.1 Radiation condition

Radiation should be done at the equal energy both for the sample and the standard. The number of irradiated particles and the irradiation time is measured on the sample and the standard, and the radioactivity is normalized for the identical radiation condition. The number of particles is integrated by the current integrator generally, and converted to that in unit of coulomb. It is necessary that the sample is electrically isolated from the sample holder so that only the irradiated current is monitored. It is also necessary not to discharge the secondary electron due to the radiation. There is 8 orders of magnitude difference in the concentration of nitrogen in the sample and the standard. Therefore, it is necessary to reduce the current and shorten the irradiation time for the standard. And it is necessary to confirm the current measurement linearity over wide measurement range.

In Eq.(4) there is the correction term of saturation factor (*SF*):

$$SF = 1 - \exp(-\lambda t) \dots\dots\dots (10)$$

As seen from this equation, produced radioactivity does not increase with the irradiation time, but 1/2 for 1 half life irradiation time, 3/4 for 2, and 7/8 for 3 and so on, approaching to 1 gradually. On the other hand, longer half life species survives more for the same irradiation time, becomes dominant. Usually, it is preferable to set the irradiation time about 1 half life. In case of standard, irradiation time should be very short to suppress the activation of object species.

### 2.5.2 Radiation energy

The charged particles lose the energy gradually as they proceed in the sample and stop finally. This process is most pronounced at the energy around 7-8 MeV as shown in **Fig. 1**. It is, therefore, preferable to set the incident energy above 10 MeV, to improve the sensitivity. In case of 10 MeV, 1 mm is thick enough to stop the particles, whereas 2 mm is necessary for the case of 17 MeV.

### 2.5.3 Sample cooling

Heat conductivity of Si is about 1/3 of that of Cu. The kinetic energy of the particle is changed into heat. When the proton is radiated at 10 MeV for 5  $\mu$ A, 50 W of heat is generated. It is concentrated at the end of the range. The sample back surface is cooled by the water cooled mounting metal. If the sample is thick compared to the range, the cooling efficiency is not good. As the sample front surface is cooled effectively, it is cooled by the He gas which does not produce radioactivity.

## 2.6 Sample processing

### 2.6.1 Surface etching

The sample surface is exposed in the air until the irradiation and contaminated by the adsorbed material. That is activated and ejected into the sample by the kinetic energy of the particle, which interferes the measurement. Nitrogen in the air interferes most harmful. It is therefore necessary to remove the contaminant near the surface. It is generally performed by the chemical etching rather than by the mechanical polishing.

### 2.6.2 Chemical separation

When Si crystal is irradiated with proton, various radioisotopes are produced, not only from N but also from Si matrix and other impurities. Si is converted to  $^{31}\text{P}$  whose radiation is very strong, but reduced to 1/1000 after 25 min. In addition  $^{13}\text{N}$  is produced from O and C in Si. As all these species perform  $\beta^+$  break, they emit 511 keV  $\gamma$  ray. It is, therefore, necessary to chemically separate  $^{11}\text{C}$  before the measurement.

**Table 2 – Nuclear reaction by proton irradiation on Si and produced species**

Element	Nuclear reaction	$E_{\text{th}}$ (MeV)	Nuclear species	Half-life
Si	$^{30}\text{Si}(p, n)^{30}\text{P}$	5.0	$^{30}\text{P}$	2.50 m
B	$^{11}\text{B}(p, n)^{11}\text{C}$	2.8	$^{11}\text{C}$	20.38 m
C	$^{12}\text{C}(p, pn)^{11}\text{C}$	18.7	$^{11}\text{C}$	20.38 m
	$^{13}\text{C}(p, n)^{13}\text{N}$	3.0	$^{13}\text{N}$	9.98 m
N	$^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$	3.1	$^{11}\text{C}$	20.38 m
O	$^{16}\text{O}(p, \alpha)^{13}\text{N}$	5.5	$^{13}\text{N}$	9.98 m
	$^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$	2.4	$^{18}\text{F}$	109.8 m

Chemical separation of radioactive C is performed either by wet or dry process. In the dry process, sample is heated in oxygen flow to change C to  $\text{CO}_2$ .  $\text{CO}_2$  gas is caught by the absorber and the radioactivity of the absorber is measured. Ascarite, silicagel including NaOH, is used as the absorber. The yield must be evaluated by comparing the radioactivity of Si including B before and after the separation.

In the wet process, after Si is dissolved by alkali, the oxidant ( $\text{KMnO}_4$ ) is added and C is oxidized.

### 2.7 Measurement of radiation

In the CPAA of light elements, most measured radioactive species emit positron when they break. Therefore, the radiation at the positron annihilation is measured. It is same for all the species so that it is impossible to determine the element from the energy. It is necessary to measure successively and determine the half-life which is characteristic of each species.

At the positron annihilation, two radiations are emitted to the opposite directions. To measure these radiation effectively and selectively, two detectors are placed to put the sample in between, and measure when the radiation is detected simultaneously by the two detectors. Scintillation counter made of NaI (TI) or BGO is used usually to detect the radiation. The output signal from the two detectors is amplified and the pulse with height corresponding to 511 keV by single channel analyzer is put into the coincident counting circuit and only the coincident signal is counted. The number is counted for the predetermined time using the counter or multi channel scaler. Detection yield is the product of the mechanical yield of detector and the solid angle. Both are large when the large detector is used. The yield of coincident signal is the product of the yield of the two detectors. It is recommended to use the large detector and to put them closely to the sample.

The coincident measurement eliminates the signal from the unwanted radiation and reduces the background and improves the sensitivity. Care must be taken to the measurement geometry and insensitive time for the coincident measurement method. To keep the detection yield constant, the sample shape (thickness and size) and the distance between the sample and the two detectors must be kept constant.

When the shape of the sample and the standard is different, it is necessary to calibrate the detection yield by preparing the source of known radiation. When the radiation is strong, it is necessary to pay attention to the insensitive time. There is much difference in the intensity from the sample and the standard, so that the radioactivity of the standard must be measured after the decay. It is necessary to confirm that the decay follows the half-life of the objective species by the repeated measurement.

### **3 Procedure to determine the quantity**

#### **3.1 The sample and the standard**

##### **3.1.1 Preparation of the sample**

The sample must be thick enough to stop the particle completely. The thickness is chosen between 1 and 2 mm depending on the energy of the particle. The necessary thickness is 0.71 mm for 10 MeV and 1.45 mm for 20 MeV. The sample cross-section must be bigger than the beam size. The recommended size and shape are 10-20 mm square or circle. The sample surface must be smooth but it is not necessary to be mirror.

##### **3.1.2 The standard**

The standard must be highly pure and chemically stable compound. For analysis of nitrogen in silicon, silicon nitride or aluminum nitride is recommended. Sintering processing sample is available.

#### **3.2 Irradiation**

##### **3.2.1 Irradiation condition**

Schematic illustration of an example of irradiation system is shown in **Fig. 4**.

A cyclotron is used for the particle source. Proton is irradiated. The acceleration voltage is between 10-15 MeV. The irradiation current is about 5  $\mu\text{A}$  and the irradiation time is 20 min.. The irradiation condition of the standard is 0.1  $\mu\text{A}$  and 30 sec. (The total dose is 1/2000 of that of the sample).

When the acceleration voltage is increased, the production of objective  $^{11}\text{C}$  is increased and the signal is also increased, but it saturates beyond 10MeV. When the current (particle flux) is increased, the production of radioactivity is increased linearly. When the irradiation time is increased, the production per unit of the time saturates, so that it is chosen around 1 half-life of the objective species.

Sample temperature rises with the irradiation. The heat produced in the sample is the product of the energy (MeV) and the current ((mA) = heat (W)). It is necessary to cool the sample. The sample surface is cooled by spraying the He gas. The back surface is attached to the cooling plate which is cooled by the flowing water. When the accelerating voltage of the cyclotron is constant, the energy of the incident particle is reduced by putting the Al plate to slow down the particle.

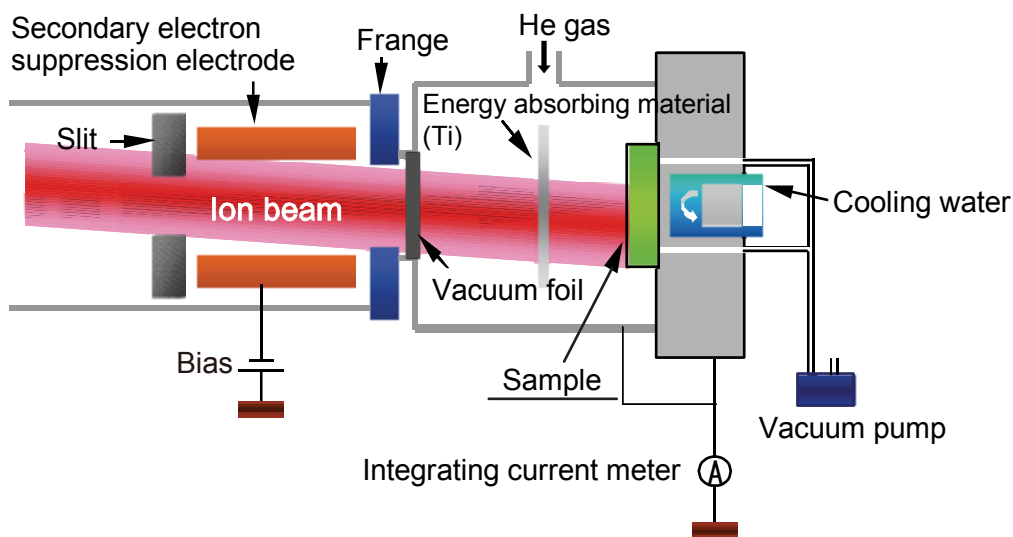
The actual incident energy is obtained by calculating the decay on the path, by the beam exit window, energy absorber and the air and He layer thickness.

##### **3.2.2 Measurement of the irradiation charge**

The charge irradiated on the sample is measured by the integrator. It is to be noted not to count the secondary electron produced by the collimator and other components.

The charge may be measured also by irradiating the thin Cu foil placed in front of the sample simultaneously. The relative charge on each sample can be obtained by measuring the radioactivity of the Cu foil.





**Fig. 4 – Irradiating system**

### 3.3 Sample processing after the irradiation

#### 3.3.1 Etching

The sample surface is in the air before the irradiation. Contaminant and air molecules are irradiated and incorporated into the samples, interfering the measurement.

It is necessary to etch off the sample surface. After the irradiation the sample surface is etched.

The etching condition is as follows.

Etching solution : acid mixture of HF: HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:3:1

Temperature and time: Room temperature, about 1.5 min.

Etching depth : about 30 μm on each side

The etching depth is determined either by measurement using a micrometer, or calculation from the measurement of weight loss.

#### 3.3.2 Wet separation

The procedure is as follows. All the procedures are done in a quartz beaker to eliminate the loss of sample and unwanted contamination.

Etch -> crack -> add Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a carbon carrier -> dissolve by NaOH -> oxidize by KMnO<sub>4</sub> -> evaporate and solidify -> dissolve in distilled water -> drop H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -> catch by LiOH -> precipitate as Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and separate

The detailed process is described below.

##### (1) Sample dissolution

To enhance the dissolution, the sample is cracked in a quartz beaker. Add Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> several milli mol for a carrier. A quartz beaker is used to heat the sample. A quartz plate is used to keep beaker covered so that the material does not scatter during heating. Add 8M NaOH solution for 15 to 25 ml depending on the amount of sample. Add 20 to 30 ml water. Weakly heat in a microwave cooker to dissolve Si completely. The amount of 8M NaOH is 27 ml per 1 g of Si, 50 % excess for production of Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>.

##### (2) Sample oxidation

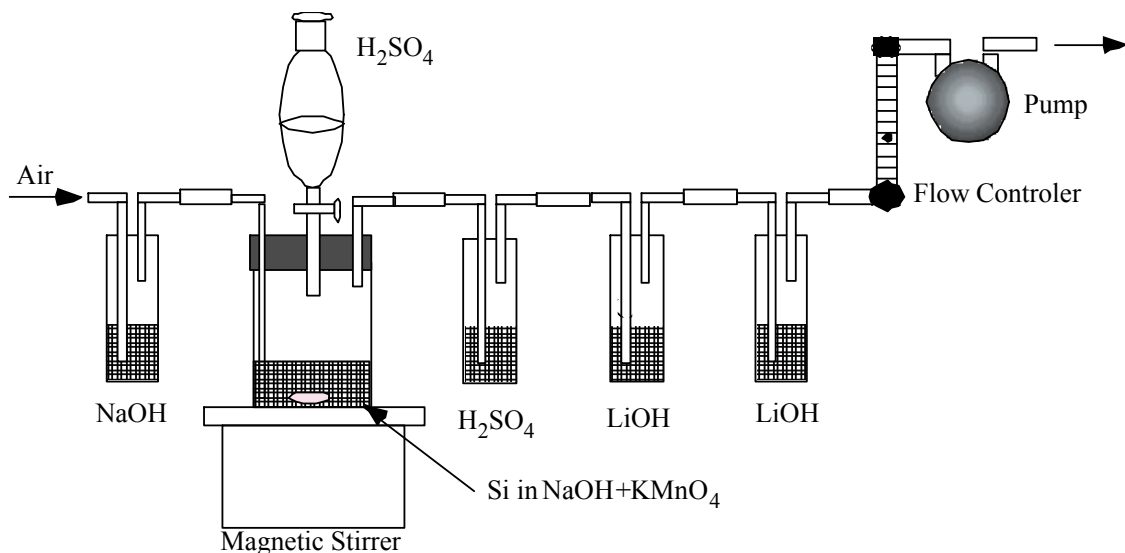
After dissolution, add 1.5 g KMnO<sub>4</sub> powder and heat in a microwave cooker for about 7 min. to vaporize water thoroughly. The solution changes from red-purple to black-green color. Rinse the beaker inner wall by adding water and dissolve a lump of sample by stirring.

### (3) Separation and catch

The apparatus is schematically illustrated in **Fig. 5**. Suck the system with a diaphragm pump to keep the whole system in negative pressure. The air flow rate is about 300 ml/min.. Pass air in an alkali solution of 1M concentration to eliminate the CO<sub>2</sub> in the air and lead to the quartz beaker containing the sample.

The sample solution in the beaker by magnetic stirrer, drop H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1+3). Carefully add drops because CO<sub>2</sub> is generated suddenly around the chemical equivalent point. Pass the generated CO<sub>2</sub> with carrier gas through the bottle containing 1:15 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Catch it by absorbing in the LiOH solution. Heat the solution by the microwave cooker for about 1 min. to form Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> precipitate completely and pass through a filter. Wash the precipitate in warmed MeOH-H<sub>2</sub>O (1:1) several times. After measuring the radioactivity, dry and weigh the Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and determine the yield.

The composition of the catching solution is 2M LiOH in MeOH (?) 10 ml + MeOH 10 ml + H<sub>2</sub>O 10 ml. If the MeOH content is high, it may form LiOH precipitate.



**Fig. 5 – Separation and catch system of carbon dioxide generated from the sample after oxidation**

#### 3.3.3 Dry separation

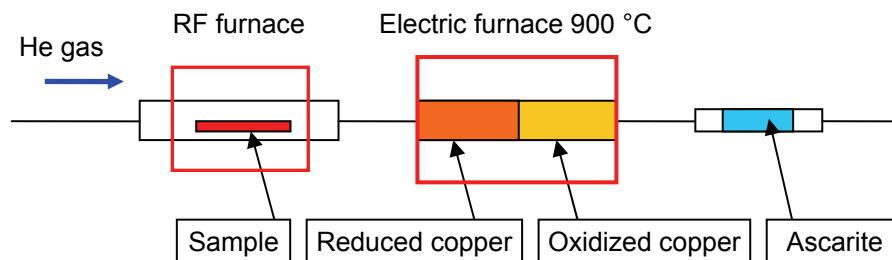
The procedure is as follows.

- (1) After the irradiation, the sample is etched, crashed and then put into a graphite boat and powder Cu 14 g as burning assist.
- (2) Put the boat into the RF furnace and the atmosphere is replaced by He.
- (3) The sample is heated and dissolved in the furnace and <sup>11</sup>C is extracted.
- (4) A part of <sup>11</sup>C is left in CO though most is oxidized to CO<sub>2</sub>.
- (5) Formed CO<sub>2</sub> is selectively adsorbed in ascarite (silicagel containing NaOH).
- (6) The ascarite is separated and the radioactivity is measured.

The output of the RF furnace is about 200 V, 20 A and the sample is heated to above 1200 °C. Granular copper is added to enhance burning to dissolve Si. The reagent contained in the column is as follows.

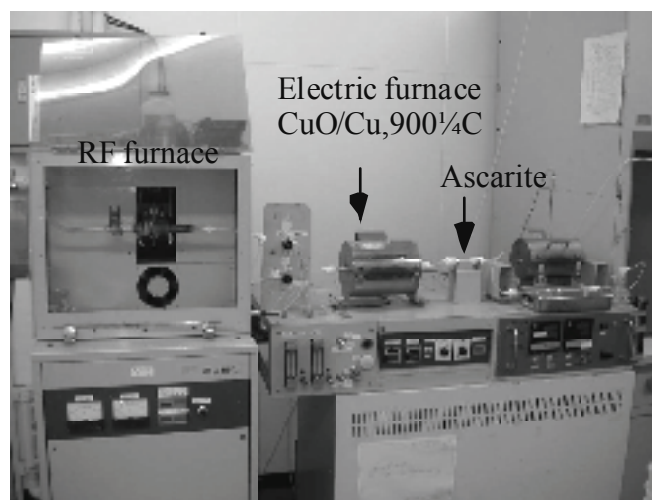
- Burning assist : copper powder 13 g
- Oxidized copper : wired copper oxide 14 g
- Reduced copper: wired reduced copper 15 g
- <sup>11</sup>C absorber : ascarite 5 g

The process flow of sample dissolution, oxidation and catching CO<sub>2</sub> is schematically shown in **Fig. 6**.



**Fig. 6 – The flow chart of sample dissolution and oxidation and catch of carbon dioxide gas**

The apparatus is shown in **Fig. 7**.

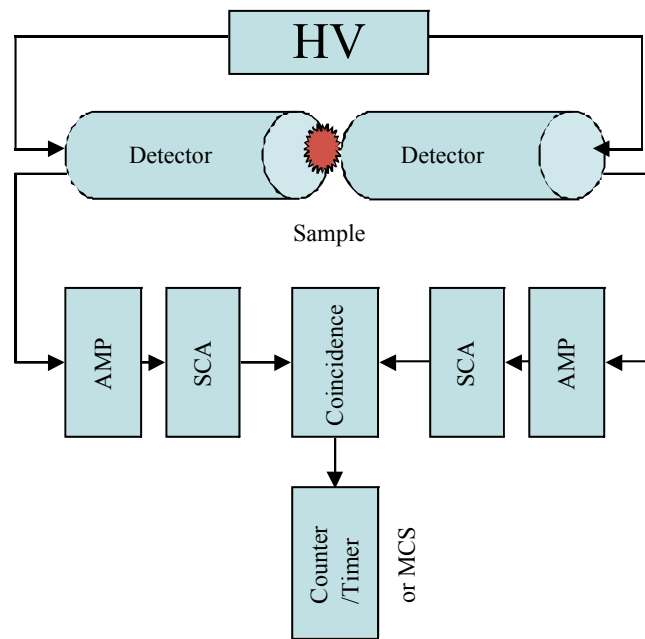


**Fig. 7 – An example of RF furnace and electric furnace**

### 3.4 Measurement

#### 3.4.1 Apparatus

An example of coincidence measurement apparatus is schematically illustrated in **Fig. 8**. This is the example of simplest slow coincidence circuit. The output of the detector is amplified, the pulse corresponding the 511 keV radiation is put out by a single channel analyzer, and the signal which comes from the both detectors simultaneously is selected. Finally it is recorded by a counter or a multi channel scaler.

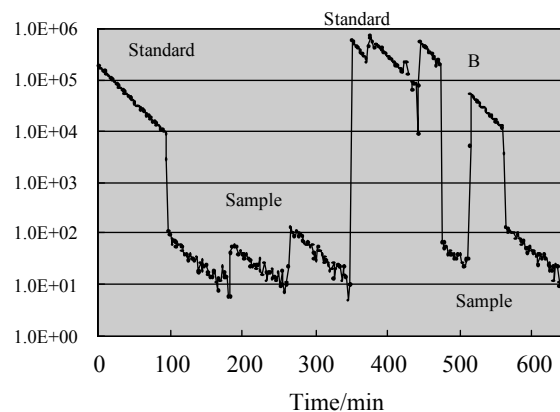


**Fig. 8 – Schematic drawing of coincidence counting system**

### 3.4.2 Measurement

The sample and the reference must be measured in the same geometry. If it is impossible, the yield ratio must be predetermined by using the dummy sample of the same shape and the known radioactivity. An example of measured record by a multi channel scaler is shown in **Fig. 9**. Both the sample and the reference showed the same decrease following the half-life of  $^{11}\text{C}$ . The measurement must be done for 2 to 3 half-life repeatedly.

The reference is measured without chemical separation. Signal from  $^{30}\text{P}$  (half-life is 2.5 min.) is very strong. Moreover the signal from  $^{13}\text{N}$  formed from O (half-life 9.98 min.) is sometimes observed. Therefore, the measurement is possible after 2 hours passed. As the more time is passed,  $^{18}\text{F}$  from O (half-life is 109.8 min.) may become dominant. Count loss sometimes happens. The adequate time for the reference must be predetermined and the irradiation condition is chosen adequately.



**Fig. 9 – An example of measurement result of sample and reference**

### 3.5 Determination of concentration

#### 3.5.1 Correction for half-life

The intensity just after the irradiation  $C_0$  is calculated. In the correction, the decay during the measurement must be taken into account when the measurement time is long. The initial count  $C_0$  is calculated by the following equation.

$$C_0 = C \exp(\lambda t_d) \frac{\lambda}{1 - \exp(-\lambda t_m)}$$

Here,  $C$  is dose,  $t_d$  is the start of the measurement and  $t_m$  is the measurement time.  $\lambda$  is the decay constant ( $s^{-1}$ ) and  $C_0$  is the count per second (cps).

#### 3.5.2 Correction for current and irradiation time

The dose is obtained in unit of coulomb and the radioactivity is normalized per coulomb. As the irradiation time is different between the sample and the reference, they are normalized to saturation radioactivity.

#### 3.5.3 Correction for chemical yield

In case of nitrogen measurement,  $^{11}C$  which is generated by irradiation is separated by the chemical process. Therefore, the chemical yield of  $^{11}C$  during the separation is necessary. In the wet separation process, the carrier is added and its yield is obtained. The ratio of dried weight to the initial weight of carrier is obtained in every sample. The yield of carrier and radioisotope must be equal ideally, but may be different practically. Therefore, irradiate boron doped Si, for example, and measure the chemical yield of  $^{11}C$  and compare it with the yield of carrier.

In case of dry separation, irradiate boron doped silicon and compare the radioactivity before and after the separation.

#### 3.5.4 Correction for the range

The range of particle in Si and silicon nitride, reference, is summarized in **Table 3** in case of acceleration energy between 10 and 15 MeV. If the acceleration energy is equal for the sample and the reference, the range correction has not a remarkable change and ranges between 1.06 and 1.07. In detail, the incident energy depends on the etched thickness from sample to sample, which must be corrected. Practically, by covering the reference with the aluminum foil corresponding to the etched thickness, the correction for etching thickness can be neglected.

**Table 3 – Calculated range of proton in Si and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

Energy, MeV	Range, g/cm <sup>2</sup>			Range (Si/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )
	Si	N	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	
10	0.166	0.143	0.156	1.067
11	0.196	0.169	0.184	1.065
12	0.229	0.197	0.215	1.064
13	0.263	0.228	0.248	1.062
14	0.300	0.260	0.282	1.061
15	0.339	0.294	0.319	1.060

### 3.5.5 Determination of concentration

When the ( $R$ ) correction coefficient for the dose carrier ( $I$ ), irradiation time ( $t$ ) and range are obtained for the sample and the reference, the concentration can be determined by the following equation.

$$\omega_X = \omega_S \frac{C_X I_S R_S (1 - \exp(-\lambda t_S))}{C_S I_X R_X (1 - \exp(-\lambda t_X))}$$

## 4 Sensitivity, accuracy and interference

### 4.1 Sensitivity

This method is capable of measuring nitrogen concentration on the order of  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ . For measurement down to  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ , it is necessary to increase the irradiation current to about  $10 \mu\text{A}$  and to shorten the time before the measurement by the automatic sample transfer.

### 4.2 Systematic error

Coexisting other impurity species is the origin of systematic error. In addition, it is necessary to take care of the following procedure to reduce the error.

About the irradiation:

- (1) The measurement of the irradiation current: to insulate the sample from other part, reduce the effect of the secondary electron
- (2) Instability of irradiating current: Open the shutter after the irradiating beam is stabilized

About the chemical separation:

- (1) Contamination and loss: Process the sample in the closed system. Use the same container throughout the entire process. Not to contaminate during the etching and control the etching thickness constant.
- (2) Do not introduce the  $\text{CO}_2$  in the air into the sample solution and catching solution.
- (3) To realize high chemical yield of  $^{11}\text{C}$

About the measurement:

- (1) Equalize the measurement condition for the sample and the reference, and keep the correction small.
- (2) Suppress the count loss of radioactivity.

### 4.3 Interference

The reaction of  $^{14}\text{N}(p, a)^{11}\text{C}$  by proton irradiation is used for the nitrogen concentration measurement by CPAA. When there is boron or carbon, the same  $^{11}\text{C}$  produced by the reaction  $^{11}\text{B}(p, n)^{11}\text{C}$  or  $^{12}\text{C}(p, pn)^{11}\text{C}$  becomes the interference. By setting the acceleration voltage about  $10\text{MeV}$ , carbon interference is suppressed, but it is impossible to suppress the effect of boron because its threshold energy is low. Therefore it is necessary to obtain the sample boron concentration. It is also necessary to determine the  $^{11}\text{C}$  yield from B using the reference sample of known boron concentration. Boron concentration is measured either by other technique or by CPAA using the deuterium irradiation. By using the deuterium,  $^{10}\text{B}(d, n)^{11}\text{C}$  reaction occurs. To determine the ratio of  $^{11}\text{C}$  from B by  $^{11}\text{B}(p, n)^{11}\text{C}$  and that from N by  $^{14}\text{N}(p, a)^{11}\text{C}$ , use nitrogen standard sample and the plate of pure boron.

## 5 Report

Report the following experimental condition and related terms

The irradiating apparatus

Accelerating energy, irradiation dose and the measurement method of radioactivity

Sample thickness, boron concentration

Species of reference standard material, nitrogen concentration

Chemical separation yes/no, method, chemical yield

## 6 The result of the round robin measurement

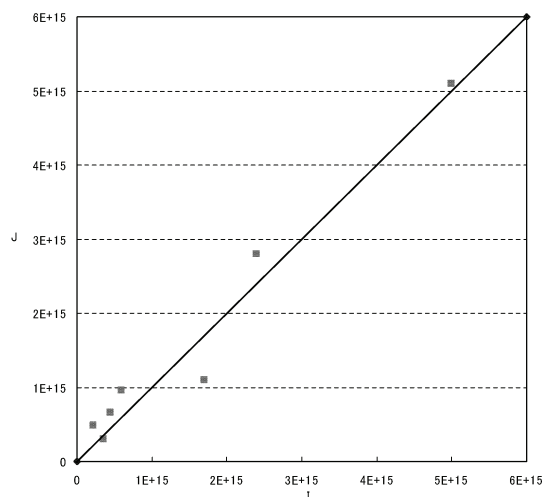
Samples were from the same origin as those for IR and SIMS. The sample thickness was 1 mm on 2 mm.

### 1) Summary of the results

**Reference Table – The results of the samples from A**

Sample	Estimated [N]	I 1st	I 2nd	J	G	H
614F0	3.30E + 15		5.36E + 15	5.14E + 15		
614D0	2.38E + 15	5.05E + 15	3.84E + 15		2.70E + 15	
614B0	2.16E + 15		2.65E + 15			3.40E + 15
517G0	1.89E + 15	2.40E + 15	2.90E + 15	2.75E + 15		
517D0	1.31E + 15		1.87E + 15			
517A0	1.00E + 15	1.71E + 15	1.14E + 15	1.09E + 15	8.90E + 14	1.00E + 15
485F0	3.30E + 14	4.38E + 14	2.83E + 14	6.57E + 14	2.50E + 14	3.60E + 14

### 2) Comparison of the result of two organizations



**Reference Fig. – Comparison of the CPAA results**

## Appendix B (Reference)

### Round robin measurement of nitrogen concentration in silicon crystal

#### B.1 Infrared absorption

##### B.1.1 Samples

###### (1) Round robin samples

About 10 companies prepared the samples. Among them, CZ silicon crystals from 3 companies and FZ crystal from 1 company were used in the final round robin measurement. **Table B.1** summarizes the characteristics of the samples for IR. The other set with concentration lower than  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$  was used in the examination, but the result was not enough to use for the standard. Estimated nitrogen concentration and oxygen and boron concentrations are shown. Sample thickness was the average of that measured by one organization, 3 times at 3 points of each sample. The round robin measurement was done on the donor-killer annealed, at 650 °C for 30 min., samples, though the preliminary round robin measurement was done on the as-grown samples but the samples were lost during the procedure. SIMS and CPAA measurement were done on the samples of both those shown in **Table B.1** and low concentration samples, which will be shown in the respective paragraphs.

**Table B.1 – Sample list of IR round robin measurement**

Company	CZ/FZ	Sample	Estimated [N] ( $\text{cm}^{-3}$ )	[O] ( $\text{cm}^{-3}$ )	[B] ( $\text{cm}^{-3}$ )	Thickness (cm)	State
A	CZ 11	485B0	2.18E+14	1.55E+18	-	1.0358	Annealed
		485D0	2.62E+14	1.54E+18	-	1.0293	
		485F0	3.30E+14	1.57E+18	-	1.0110	
		485H0	4.46E+14	1.67E+18	-	1.0308	
		517A0	1.00E+15	1.82E+18	-	1.0136	
		517D0	1.31E+15	1.62E+18	-	1.0136	
		517G0	1.89E+15	1.72E+18	-	1.0184	
		517J7	3.18E+15	1.60E+18	-	1.0164	
		614B0	2.16E+15	1.47E+18	-	1.0375	
		614D0	2.38E+15	1.47E+18	-	1.0397	
	614F0	3.30E+15	1.43E+18	-	1.0358		
	Ref.	441B0A	0.00E+00				
B	CZ 4	C1	9.06E+13	1.37E+18	-	1.0035	Annealed
		C2	3.95E+14	1.26E+18	1.76E+14	1.0023	
		C3	5.90E+14	1.19E+18	1.90E+14	1.0031	
		C4	8.79E+14	1.25E+18	2.06E+14	1.0023	
	FZ 5	F1	2.28E+14	-	-	1.0031	as-grown
		F2	5.06E+14	-	-	1.0029	
		F3	5.08E+14	-	-	1.0037	
		F4	1.12E+15	-	-	1.0034	
		F5	1.17E+15	-	-	1.0039	



Surface finish was both side mirror polish. Annealing condition was at 650 °C for 30 min., donor killer. Estimated [N] was calculation by the normal freezing equation for CZ crystal and SIMS result by the raster change method for FZ crystal, respectively.

Low concentration samples below  $10^{14}/\text{cm}^3$  from Co. D was used for SIMS and CPAA but not for IR.

## (2) Measurement on the low resistivity samples

IR transmittance is very low in the low resistivity samples, which makes measurement difficult. The limit was examined by using the samples listed in **Table B.2**.

**Table B.2 – Specification of low resistivity samples used for IR measurement**

No.	[N] (atoms/cm <sup>3</sup> )	d (μm)	$\rho_e$ (Ωcm)
0 (ref.)	0	9877	10
1	$9 \times 10^{14}$	7837	1.72
2	$9 \times 10^{14}$	7824	1.72
3	$3 \times 10^{14}$	9589	2
4	$3 \times 10^{14}$	9546	2
5	$4.7 \times 10^{14}$	9475	1.85
6	$4.7 \times 10^{14}$	9493	1.85
7	$8 \times 10^{14}$	12982	8.5
8	$8 \times 10^{14}$	13000	8.5
9	$2 \times 10^{14}$	9926	8.5
10	$2 \times 10^{14}$	9914	8.5

Low resistivity samples were supplied from Org. C. Estimated nitrogen concentration by SIMS, initial thickness and resistivity (n-type) are shown in **Table B.2**. As it was difficult to measure the samples of different thickness, the measurement was done again after the samples were polished to nearly equal thickness around 1 cm.

## B.1.2 The measurement result

### (1) Round robin measurement

IR round robin measurement was performed by 6 organizations. Four organizations got result good enough to be examined and their result is shown below. The measurement was done on 10 mm thick samples using the difference method with non-doped reference by the organizations. They followed mostly the recommended procedure to take 7 absorption lines.

Table B.3 – Measured values of infrared peak absorbance

E

sample	l <sub>real</sub> [O <sub>i</sub> ]	B	estimated [d[cm]]	Abs766	α 766	Abs801	α 801	Abs810	α 810	Abs863	α 863	Abs896	α 896	abs1018	α 1018	Abs1027	α 1027	α 983+1.5×α	
485B0	1.55E+18	1.0358	2.18E+14	1.0358	0.000105	0.000233	0.000267	0.000309	0.000116	0.000258	0.000086	0.000191	0.000254	0.000565	0.000029	6.45E-05	0.000145	0.00032239	0.001167286
485D0	1.54E+18	1.0293	2.62E+14	1.0293	0.000094	0.00021	0.000269	0.000602	0.000133	0.000298	0.000111	0.000248	0.000361	0.000808	0.000032	7.18E-05	0.000173	0.00038709	0.001608774
485F0	1.57E+18	1.0110	3.30E+14	1.0110	0.000177	0.000403	0.000336	0.00082	0.000114	0.00026	0.000112	0.000255	0.000457	0.001041	0.000027	6.19E-05	0.000218	0.00049661	0.001946856
485H0	1.67E+18	1.0308	4.46E+14	1.0308	0.000303	0.000677	0.000316	0.000706	0.000192	0.000429	0.000307	0.000686	0.000493	0.001101	0.000069	0.000154	0.000314	0.00070156	0.002552641
517A0	1.82E+18	1.0136	1E+15	1.0136	0.000955	0.00217	0.000944	0.02145	0.000297	0.000675	0.000694	0.01577	0.001101	0.002502	0.000261	0.000593	0.000847	0.00192451	0.000566674
517D0	1.60E+18	1.0136	1.31E+15	1.0136	0.001453	0.003301	0.002104	0.004781	0.00071	0.001613	0.001454	0.003304	0.001938	0.004403	0.000474	0.001077	0.001422	0.000323103	0.010715573
517G0	1.72E+18	1.0184	1.89E+15	1.0184	0.001737	0.003928	0.002842	0.006427	0.001241	0.002806	0.00152	0.003437	0.002443	0.005525	0.00074	0.001673	0.001846	0.00417448	0.013127228
517J0	1.60E+18	1.0164	3.18E+15	1.0164	0.004736	0.010731	0.006405	0.014512	0.002296	0.005202	0.004359	0.009876	0.004761	0.010787	0.001341	0.003038	0.00379	0.00858725	0.02865854
614B0	1.47E+18	1.0375	2.16E+15	1.0375	0.00222	0.004928	0.004455	0.0101	0.001748	0.003388	0.002292	0.005088	0.002955	0.00656	0.000886	0.001987	0.002309	0.00512553	0.01668672
614D0	1.47E+18	1.0397	2.62E+15	1.0397	0.003153	0.006984	0.005452	0.012077	0.001959	0.004339	0.003079	0.00682	0.00431	0.00954	0.001168	0.002587	0.003092	0.00684926	0.023311202
614F0	1.43E+18	1.0358	3.3E+15	1.0358	0.005116	0.011375	0.006699	0.014894	0.002357	0.00524	0.004936	0.010974	0.005832	0.012967	0.001593	0.003542	0.004215	0.00937144	0.033044406
C1	F	1.37E+18	9.06E+13	1.0035	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.000071	0.000163	0.000133	0.00030524	0
C2	F	1.26E+18	1.76E+14	1.0023	0.000445	0.001023	0.000552	0.01268	0.000132	0.000303	0.000302	0.000694	0.000915	0.002102	0.000187	0.00043	0.000486	0.00111673	0.003998306
C3	F	1.19E+18	1.90E+14	1.0031	0.000657	0.001508	0.000924	0.02121	0.000259	0.000595	0.000674	0.001547	0.001467	0.003368	0.000251	0.000576	0.000752	0.0017265	0.006896832
C4	F	1.25E+18	2.06E+14	1.0023	0.0011	0.002527	0.001253	0.002879	0.000399	0.000917	0.001048	0.002408	0.001765	0.004055	0.000346	0.000795	0.001047	0.00240563	0.008949303
F1	F	1.37E+18	2.28E+14	1.0031	0.000479	0.0011	0	0	0	0.000442	0.001015	0	0	0	0.00071	0.001015	0	0.00101478	0
F2	F	5.06E+14	1.0029	0.001116	0.002563	0	0	0	0	0.000918	0.002108	0	0	0	0.000918	0.002108	0	0.002107971	0
F3	F	5.08E+14	1.0037	0.001499	0.00344	0	0	0	0	0.001298	0.002978	0	0	0	0.001298	0.002978	0	0.002978373	0
F4	F	1.12E+15	1.0034	0.002505	0.005749	0	0	0	0	0.002381	0.005465	0	0	0	0.002381	0.005465	0	0.005464862	0
F5	F	1.17E+15	1.0039	0.002786	0.006391	0	0	0	0	0.002539	0.005824	0	0	0	0.002539	0.005824	0	0.005824408	0

B

sample	O <sub>i</sub>	B	estimated [d[cm]]	f[cm] (KEM)	Abs766	α 766	Abs801	α 801	Abs810	α 810	Abs863	α 863	Abs896	α 896	abs1018	α 1018	Abs1027	α 1027	α 983+1.5×α
485B0	1.55E+18	1.0358	2.18E+14	1.02893	1.0358	0	0	0	0	0.0006	0.001334	0	0	0.0002736	0.0006084	0	0.0001516	0.0003371	0.0015795
485D0	1.54E+18	1.0293	2.62E+14	1.02393	0.0004676	0.0010464	0	0	0.0009485	0.0021224	0.0004248	0.0008637	0.0009504	0.0001484	0.000332	0	0.0001321	0.0002956	0.0026055
485F0	1.57E+18	1.0110	3.30E+14	1.006205	0.0007359	0.0016765	0	0	0.0007562	0.0017226	0.0003791	0.0008637	0.0002614	0.0005955	0	0	0.0002346	0.0005345	0.003431
485H0	1.67E+18	1.027055	4.46E+14	1.027055	0.0004637	0.0010359	0.0004229	0.0009449	0.0005342	0.0011935	0.0003746	0.0008369	0.000344	0.0007685	0	0	0.0003216	0.0007185	0.0027854
517A0	1.82E+18	1E+15	1.0106	1.0106	0.0008113	0.0018435	0.0009944	0.0022594	0.0005122	0.0011638	0.0008637	0.0019624	0.0007367	0.0016739	0	0	0.000732	0.0016631	0.0049362
517D0	1.60E+18	1.0102	1.31E+15	1.0102	0.0014059	0.0031944	0.0016493	0.0037475	0.0007306	0.00166	0.0016882	0.0038358	0.001388	0.0025929	0.0001578	0.0003586	0.0011074	0.0025162	0.0078988
517G0	1.72E+18	1.0184	1.89E+15	1.0184	0.0016632	0.0037611	0.0030959	0.0070008	0.0011154	0.0023224	0.0019114	0.0043224	0.0016407	0.0037102	0.0003241	0.0007328	0.00016054	0.0036303	0.0105876
517J0	1.60E+18	1.014	3.18E+15	1.014	0.0041351	0.0093691	0.0047225	0.0107001	0.0016033	0.0036328	0.0041846	0.0094814	0.0030807	0.0069801	0.0005174	0.0011723	0.0029287	0.0066379	0.0216556
614B0	1.47E+18	1.0297	2.16E+15	1.0297	0.0022685	0.0050356	0.0029429	0.0065327	0.0008958	0.0019884	0.0025281	0.0056119	0.0020449	0.0045393	0.0004317	0.0009584	0.0018645	0.0041389	0.0128388
614D0	1.47E+18	1.031115	2.62E+15	1.031115	0.0026829	0.005943	0.0037008	0.0081978	0.0014805	0.0032795	0.0029504	0.0065356	0.0024384	0.0054014	0.0005942	0.0013162	0.002485	0.0055047	0.0156848
614F0	1.43E+18	1.0338	3.3E+15	1.0338	0.0045439	0.0101027	0.0045925	0.0102107	0.0014719	0.0032725	0.0045307	0.0100734	0.0033269	0.0073968	0.0007414	0.0016484	0.0032815	0.0072959	0.0228342
C1	1.37E+18	1.0161	9.06E+13	1.0161	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0001723	0.0003953	0
C2	1.26E+18	1.76E+14	3.95E+14	1.005	0.0008369	0.001923	0	0	0	0.000758	0.0017417	0.0005085	0.0011885	0.0002432	0.0005589	0.0004542	0.0010437	0.0038757	0.0036757
C3	1.19E+18	1.90E+14	5.90E+14	1.006	0.0011059	0.0023324	0	0	0	0.0008751	0.0020091	0.0006745	0.0015486	0.0003551	0.0008153	0.0006309	0.0014485	0.0046653	0.0088664
C4	1.25E+18	2.06E+14	8.79E+14	1.0058	0.0017114	0.0038322	0.0007024	0.0015231	0	0	0.001499	0.0026421	0.0008514	0.0019561	0.000311	0.0007145	0.000912	0.0020955	0.0068864
F1	F	2.28E+14	1.0063	1.0063	0.0008917	0.0020472	0	0	0.0007055	0.001698	0	0.0007055	0.001698	0	0	0	0	0.0020472	0
F2	F	5.06E+14	1.0036	1.0036	0.0012911	0.0029647	0	0	0.0011825	0.0027152	0	0.0011825	0.0027152	0	0	0	0	0.0029647	0
F3	F	5.08E+14	1.0063	1.0037	0.0014046	0.003323	0	0	0.0017387	0.0039896	0	0.0017387	0.0039896	0	0	0	0	0.003223	0
F4	F	1.12E+15	1.0054	1.0034	0.0023148	0.0053129	0	0	0.0023786	0.0054593	0	0.0023786	0.0054593	0	0	0	0	0.0053129	0
F5	F	1.17E+15	1.0065	1.0039	0.0027386	0.0062824	0	0	0.0026996	0.0061927	0	0.0026996	0.0061927	0	0	0	0	0.0062824	0

C

sample	CI	B	estimated	d[cm]	Abs766	$\alpha$ 766	Abs801	$\alpha$ 801	Abs810	$\alpha$ 810	Abs963	$\alpha$ 963	Abs996	$\alpha$ 996	abs1018	$\alpha$ 1018	Abs1027	$\alpha$ 1027	$\alpha$ 766+1.5 x $\alpha$
485B0	1.55E+18		2.18E+14	1.02893	1.77E-04	0.000392	4.64E-04	0.001032	2.00E-05	4.43E-05	8.68E-05	0.0001929	1.36E-04	0.0003022	7.41E-05	0.0001647	1.29E-04	0.0003224	0.0006683
485D0	1.54E+18		2.62E+14	1.023395	2.03E-04	0.000455	5.90E-04	0.001321	9.41E-05	0.0002105	8.86E-05	0.0001983	1.90E-04	0.0004253	3.64E-05	8.142E-05	1.64E-04	0.0003871	0.0009416
485F0	1.57E+18		3.30E+14	1.006205	3.09E-04	0.000705	4.87E-04	0.001109	5.83E-05	0.0001328	1.31E-04	0.0002987	2.78E-04	0.0006329	5.08E-05	0.0001157	1.67E-04	0.0004966	0.0013144
485H0	1.67E+18		4.46E+14	1.027055	3.54E-04	0.000791	7.93E-04	0.001771	8.55E-05	0.000191	2.55E-04	0.0005707	3.87E-04	0.0008646	4.33E-04	0.0009667	2.38E-04	0.0007016	0.0019631
517A0	1.82E+18		1E+15	1.0106	8.32E-04	0.001889	1.14E-03	0.002599	2.47E-04	0.0005608	4.90E-04	0.0011124	6.93E-04	0.0015741	2.53E-04	0.0005758	5.18E-04	0.0019245	0.0037541
517D0	1.60E+18		1.31E+15	1.0102	1.44E-03	0.003282	1.54E-03	0.003588	3.82E-04	0.0008667	1.34E-03	0.0030529	2.01E-03	0.0045732	1.41E-04	0.0003197	1.08E-03	0.003231	0.0103462
517G0	1.72E+18		1.89E+15	0.998425	1.70E-03	0.003835	2.36E-03	0.005345	7.20E-04	0.0016274	1.10E-03	0.0024767	2.85E-03	0.0064408	6.28E-04	0.0014192	1.39E-03	0.0041746	0.0129516
517J7	1.60E+18		3.18E+15	1.014	4.47E-03	0.010117	4.95E-03	0.011227	9.03E-04	0.0020458	3.27E-03	0.0073979	5.68E-03	0.0128747	3.22E-04	0.0007297	2.93E-03	0.0085873	0.0277328
614B0	1.47E+18		2.16E+15	1.0375	2.35E-03	0.005206	3.04E-03	0.006739	6.08E-04	0.0013506	1.70E-03	0.0037776	4.07E-03	0.0090416	3.03E-04	0.0006719	1.79E-03	0.0051255	0.0180154
614D0	1.47E+18		2.62E+15	1.0397	3.03E-03	0.00671	3.84E-03	0.008513	7.37E-04	0.0016317	2.17E-03	0.0048077	5.38E-03	0.0119187	4.91E-04	0.0010871	2.26E-03	0.0068493	0.0235016
614F0	1.43E+18		3.3E+15	1.0358	4.69E-03	0.010429	5.15E-03	0.01145	8.45E-04	0.0018783	3.92E-03	0.0087138	6.97E-03	0.0154962	5.99E-04	0.0013327	2.86E-03	0.0093714	0.0328973
C1	1.37E+18		9.06E+13	1.0035	0	0	5.81E-04	0.001182	8.15E-06	1.87E-05	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C2	1.26E+18	1.76E+14	3.95E+14	1.0023	5.75E-04	0.001322	8.69E-04	0.001997	1.06E-04	0.000243	2.21E-04	0.0005078	8.04E-04	0.0018468	1.02E-04	0.0002334	4.75E-04	0.0011167	0.0033995
C3	1.19E+18	1.90E+14	5.90E+14	1.0031	8.93E-04	0.002051	1.00E-03	0.002307	1.61E-04	0.0003697	4.35E-04	0.0009989	7.34E-04	0.0016852	1.84E-04	0.0004215	6.27E-04	0.0017265	0.0037115
C4	1.25E+18	2.06E+14	8.79E+14	1.0023	1.14E-03	0.002615	1.55E-03	0.003355	1.99E-04	0.0004572	8.16E-04	0.001874	1.45E-03	0.0033215	1.94E-04	0.0004462	8.03E-04	0.0024056	0.0070848
F1			2.28E+14	1.0031	6.32E-04	0.001451	0	0	0	0	2.61E-04	0.0005997	0	0	0	0	0	0	0
F2			5.06E+14	1.0029	1.45E-03	0.003324	0	0	0	0	7.51E-04	0.0017233	0	0	0	0	0	0	0
F3			5.08E+14	1.0037	1.61E-03	0.003689	0	0	0	0	1.16E-03	0.002655	0	0	0	0	0	0	0
F4			1.12E+15	1.0034	2.86E-03	0.006576	0	0	0	0	2.05E-03	0.0046974	0	0	0	0	0	0	0
F5			1.17E+15	1.0039	3.18E-03	0.007299	0	0	0	0	2.38E-03	0.0054509	0	0	0	0	0	0	0

D

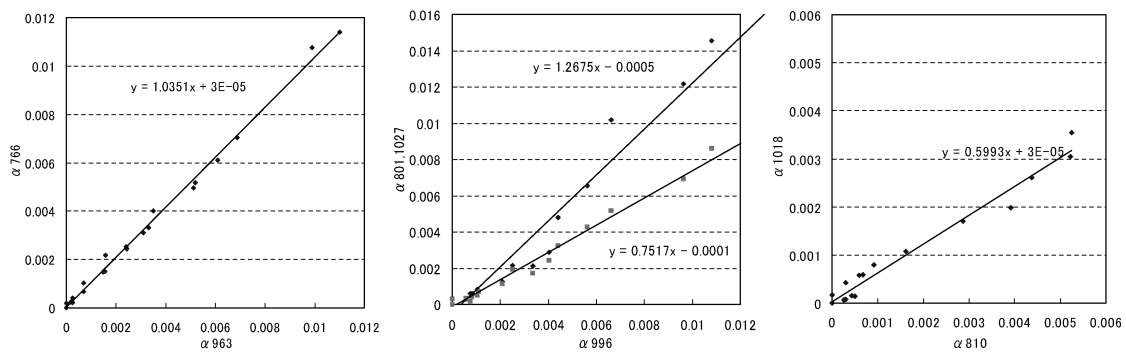
sample	CI	B	estimated	d[cm]	Abs766	$\alpha$ 766	Abs801	$\alpha$ 801	Abs810	$\alpha$ 810	Abs963	$\alpha$ 963	Abs996	$\alpha$ 996	abs1018	$\alpha$ 1018	Abs1027	$\alpha$ 1027	$\alpha$ 766+1.5 x $\alpha$
485B0	1.55E+18		2.18E+14	1.0358	1.77E-04	0.000392	4.64E-04	0.001032	2.00E-05	4.43E-05	8.68E-05	0.0001929	1.36E-04	0.0003022	7.41E-05	0.0001647	1.29E-04	0.0003224	0.0006683
485D0	1.54E+18		2.62E+14	1.0293	2.03E-04	0.000455	5.90E-04	0.001321	9.41E-05	0.0002105	8.86E-05	0.0001983	1.90E-04	0.0004253	3.64E-05	8.142E-05	1.64E-04	0.0003871	0.0009416
485F0	1.57E+18		3.30E+14	1.0110	3.09E-04	0.000705	4.87E-04	0.001109	5.83E-05	0.0001328	1.31E-04	0.0002987	2.78E-04	0.0006329	5.08E-05	0.0001157	1.67E-04	0.0004966	0.0013144
485H0	1.67E+18		4.46E+14	1.0308	3.54E-04	0.000791	7.93E-04	0.001771	8.55E-05	0.000191	2.55E-04	0.0005707	3.87E-04	0.0008646	4.33E-04	0.0009667	2.38E-04	0.0007016	0.0019631
517A0	1.82E+18		1E+15	1.0136	8.32E-04	0.001889	1.14E-03	0.002599	2.47E-04	0.0005608	4.90E-04	0.0011124	6.93E-04	0.0015741	2.53E-04	0.0005758	5.18E-04	0.0019245	0.0037541
517D0	1.60E+18		1.31E+15	1.0136	1.44E-03	0.003282	1.54E-03	0.003588	3.82E-04	0.0008667	1.34E-03	0.0030529	2.01E-03	0.0045732	1.41E-04	0.0003197	1.08E-03	0.003231	0.0103462
517G0	1.72E+18		1.89E+15	1.0184	1.70E-03	0.003835	2.36E-03	0.005345	7.20E-04	0.0016274	1.10E-03	0.0024767	2.85E-03	0.0064408	6.28E-04	0.0014192	1.39E-03	0.0041746	0.0129516
517J7	1.60E+18		3.18E+15	1.0164	4.47E-03	0.010117	4.95E-03	0.011227	9.03E-04	0.0020458	3.27E-03	0.0073979	5.68E-03	0.0128747	3.22E-04	0.0007297	2.93E-03	0.0085873	0.0277328
614B0	1.47E+18		2.16E+15	1.0375	2.35E-03	0.005206	3.04E-03	0.006739	6.08E-04	0.0013506	1.70E-03	0.0037776	4.07E-03	0.0090416	3.03E-04	0.0006719	1.79E-03	0.0051255	0.0180154
614D0	1.47E+18		2.62E+15	1.0397	3.03E-03	0.00671	3.84E-03	0.008513	7.37E-04	0.0016317	2.17E-03	0.0048077	5.38E-03	0.0119187	4.91E-04	0.0010871	2.26E-03	0.0068493	0.0235016
614F0	1.43E+18		3.3E+15	1.0358	4.69E-03	0.010429	5.15E-03	0.01145	8.45E-04	0.0018783	3.92E-03	0.0087138	6.97E-03	0.0154962	5.99E-04	0.0013327	2.86E-03	0.0093714	0.0328973
C1	1.37E+18		9.06E+13	1.0035	0	0	5.81E-04	0.001182	8.15E-06	1.87E-05	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C2	1.26E+18	1.76E+14	3.95E+14	1.0023	5.75E-04	0.001322	8.69E-04	0.001997	1.06E-04	0.000243	2.21E-04	0.0005078	8.04E-04	0.0018468	1.02E-04	0.0002334	4.75E-04	0.0011167	0.0033995
C3	1.19E+18	1.90E+14	5.90E+14	1.0031	8.93E-04	0.002051	1.00E-03	0.002307	1.61E-04	0.0003697	4.35E-04	0.0009989	7.34E-04	0.0016852	1.84E-04	0.0004215	6.27E-04	0.0017265	0.0037115
C4	1.25E+18	2.06E+14	8.79E+14	1.0023	1.14E-03	0.002615	1.55E-03	0.003355	1.99E-04	0.0004572	8.16E-04	0.001874	1.45E-03	0.0033215	1.94E-04	0.0004462	8.03E-04	0.0024056	0.0070848
F1			2.28E+14	1.0031	6.32E-04	0.001451	0	0	0	0	2.61E-04	0.0005997	0	0	0	0	0	0	0
F2			5.06E+14	1.0029	1.45E-03	0.003324	0	0	0	0	7.51E-04	0.0017233	0	0	0	0	0	0	0
F3			5.08E+14	1.0037	1.61E-03	0.003689	0	0	0	0	1.16E-03	0.002655	0	0	0	0	0	0	0
F4			1.12E+15	1.0034	2.86E-03	0.006576	0	0	0	0	2.05E-03	0.0046974	0	0	0	0	0	0	0
F5			1.17E+15	1.0039	3.18E-03	0.007299	0	0	0	0	2.38E-03	0.0054509	0	0	0	0	0	0	0

(2) Examination of the result

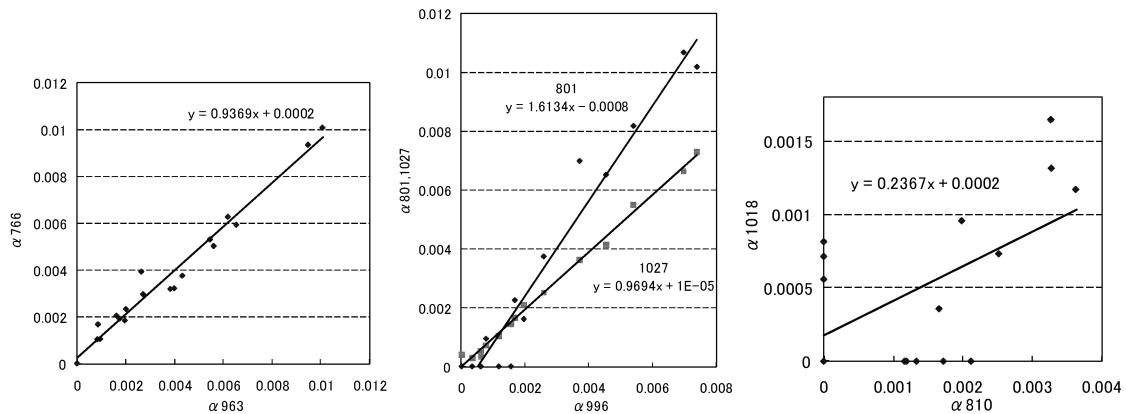
(i) Relation between the different absorption lines from the same configuration

In the round robin measurement, it is most preferable if the results by the organizations agree with each other. Before that, it helps if each result can be evaluated by some method. One of these is to confirm that the results of the different absorption lines from the same configuration have the good linearity, because the ratio is equal to the ratio of dipole of the LVM. It was examined as shown in Fig. B.1.

1) E



2) B



3) D

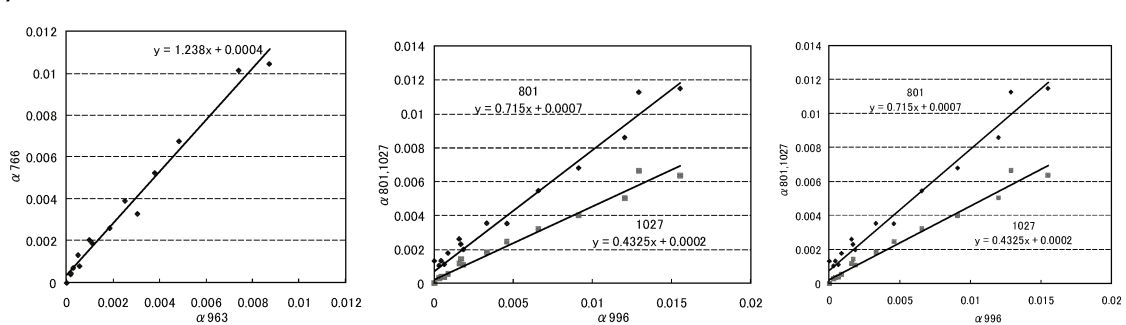


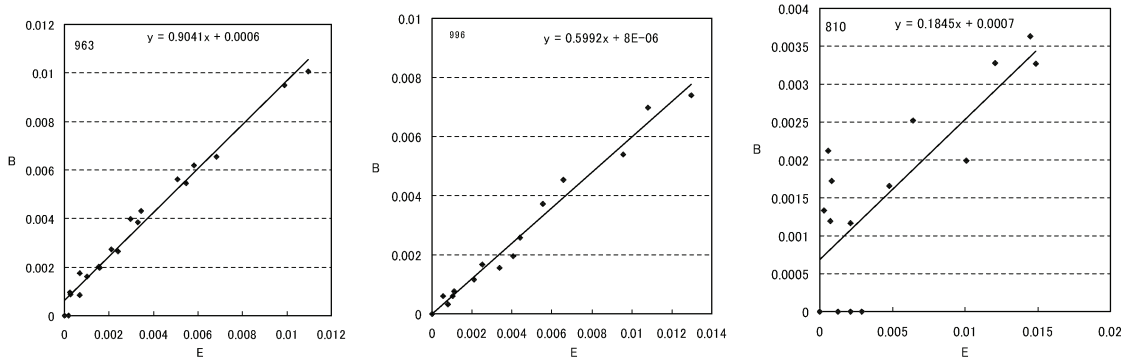
Fig. B.1 – The relation between the absorbance of the different lines from the same configuration

Three organizations determined all data of 7 absorption lines. The left figures show the result of NN, center NNO, and the right NNOO. In the center, the upper points and line correspond to the line at  $801\text{ cm}^{-1}$  and the lower to those for  $1027\text{ cm}^{-1}$  line. All organizations got nearly linear results for all configurations, showing the good quality of the measurement. E got the linear relation for all configurations. It adopted all proposed procedures, resulting in the good result. B got good linearity for NN. Linear relation was obtained also on NNO, but as some low concentration samples could not be measured for the  $801\text{ cm}^{-1}$  line, the statistic line did not cross the origin. Also the data scattered for NNOO which had small signal. D got good relation also. The absorbance of  $766\text{ cm}^{-1}$  is bigger compared to that of  $963\text{ cm}^{-1}$  line whereas the  $801\text{ cm}^{-1}$  line looked smaller compared to the other organization's result. The NNOO result showed the same tendency as that of Org. B. Org. B, C and D did neither adopted the common baseline procedure on the overlapping absorption lines nor curved baseline. If these procedures were adopted, better results might have been obtained.

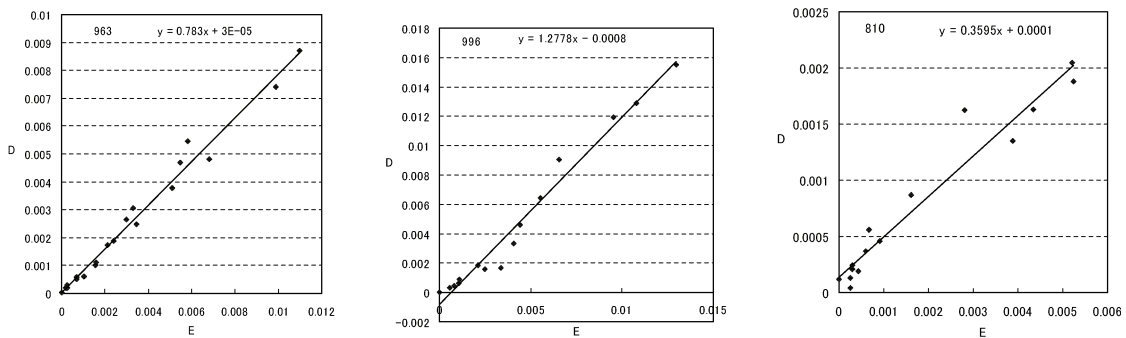
**(ii) Comparison of the result of the same configuration by the different organizations**

The result of different organization is compared using one of the absorption lines for each configuration as an example. **Fig. B.2** shows the relation with the value of E on the X-axis. For NN, three organizations have linear relation with the cross point at the origin. The ratio is between 0.78 and 0.9, within 20 % from 1. NNO showed similar result, but the ratio scattered between 0.6-1.28, 30 ~ 40 % from 1. This may partly due to the straight baseline and interference by the  $\text{O}_2$  absorption. In case of NNOO, linear relationship was not obtained, and the ratio was from 0.18 to 1.48. This was due to the small signal. Common baseline over the overlapping absorption lines was not employed by the 2 organizations, which resulted in the small ratio. The error in NNOO measurement, however did not affect the result of total concentration because the NNOO fraction was low.

1) E and B



2) E and D



3) E and C

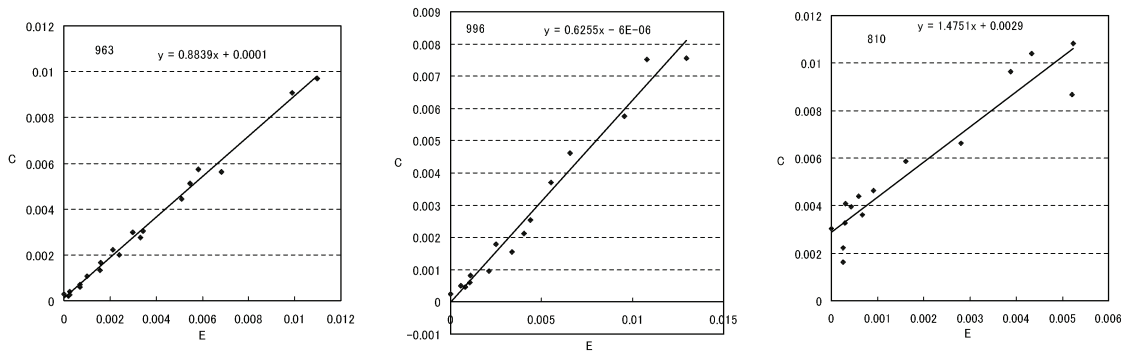
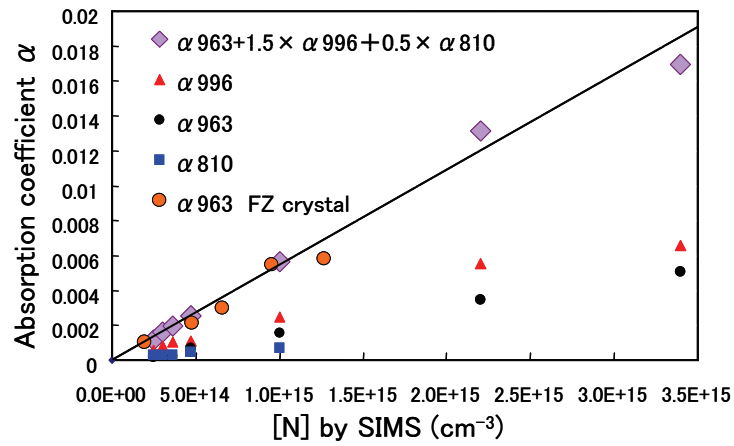


Fig. B.2 – Relation between the absorbance from the different organizations

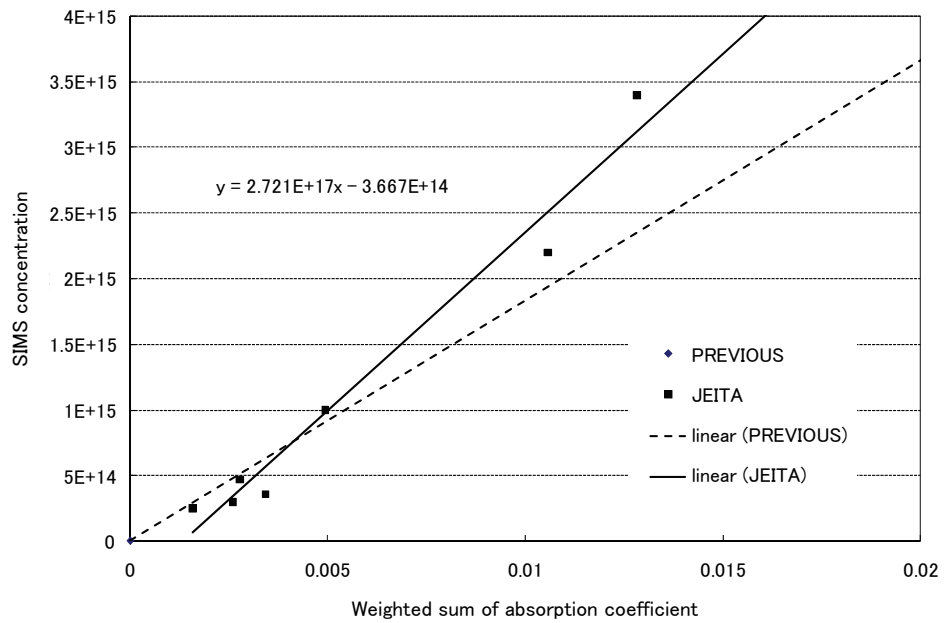
(3) Comparison of the weighted sum of the organizations

Fig. B.3 shows the relation of the weighted sum of 4 organizations versus SIMS concentration obtained by G. All the results showed nearly linear relation which was not so different from that of the previous calibration on FZ samples. In case of E, both CZ and FZ crystals followed the same line and the ratio was nearly equal to the previous value. B and D showed smaller absorbance, but C showed similar result. The conversion coefficient ranged from 1.76 to 2.57. Larger ones compared to the previous value may partly due to the individual baseline, for example.

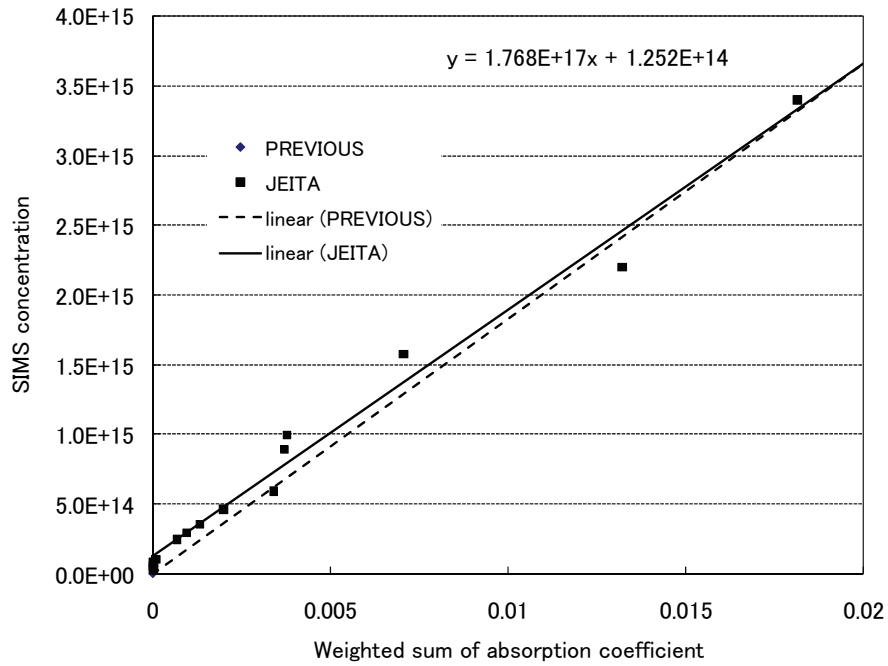
1) E



2) B



3) D



4) C

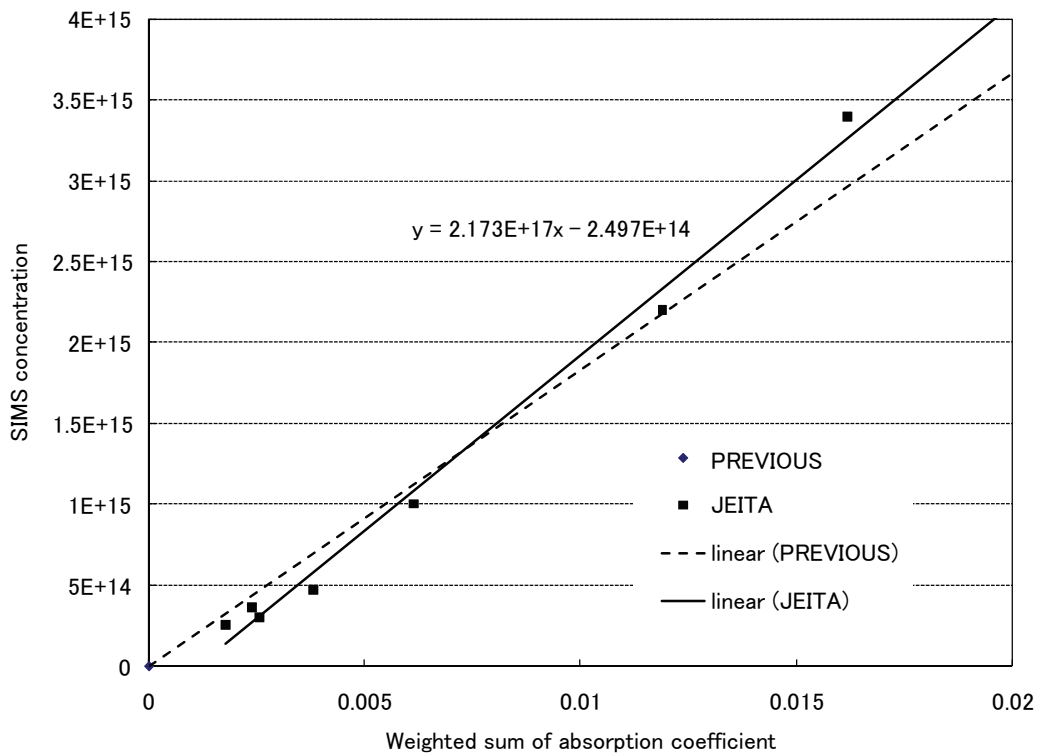
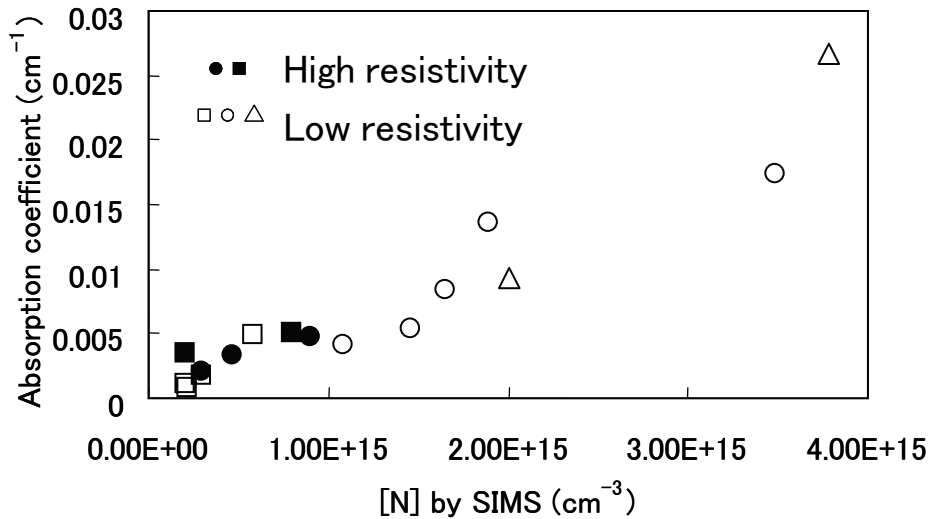


Fig. B.3 – The relation between the weighted sum of absorbance and the SIMS concentration



**(4) Low resistivity samples**

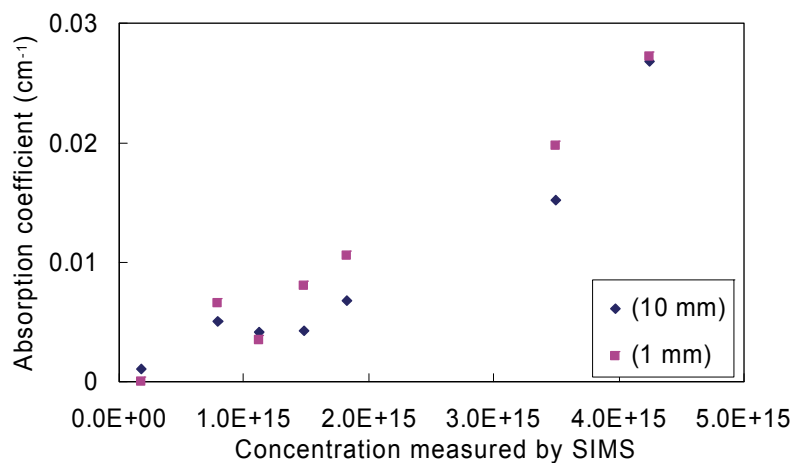
Sample list is shown already in **Table B.2**. They were prepared by Co. C, and were n-type. IR measurement was done mainly by E. It was confirmed that the result did not change for resistivity down to about 1.7 ohm-cm, as shown in **Fig. B.4**.



**Fig. B.4 – Comparison of the result for high resistivity and low resistivity samples**

**(5) Measurement of thin samples**

Measurement of the sample of 1 mm thick was compared to that of 10 mm thick from the same crystal. Both were finished with mirror polish on both sides. Similar result was obtained. One mm thick samples showed a little bigger absorbance. This may be due to the multi reflection in the thin samples, which can be corrected by using the equation for the multi reflection. In case of the comparison on 2 mm thick and 10 mm thick, better agreement was obtained.



**Fig. B.5 – Comparison of the 1 mm and 10 mm thick samples**

## B.2 The result of the SIMS measurement

### B.2.1 Samples

The samples used in the SIMS round robin measurement are shown in **Table B.4**. As described already, the same ones with those used in the IR and CPAA and the low concentration ones were examined.

**Table B.4 – Samples examined by SIMS**

Organization	CZ/FZ	Sample	Estimated [N]	[O]	[B]	Annealing	Thin sample
A	CZ 11	485B0	2.18E+14	1.55E+18	–	annealed	1 mm
		485D0	2.62E+14	1.54E+18	–		
		485F0	3.30E+14	1.57E+18	–		
		485H0	4.46E+14	1.67E+18	–		
		517A0	1.00E+15	1.82E+18	–		
		517D0	1.31E+15	1.62E+18	–		
		517G0	1.89E+15	1.72E+18	–		
		517J7	3.18E+15	1.60E+18	–		
		614B0	2.16E+15	1.47E+18	–		
		614D0	2.38E+15	1.47E+18	–		
		614F0	3.30E+15	1.43E+18	–		
		441B0	0				
B	CZ 4	C1	9.06E+13	1.37E+18	–	annealed	2 mm
		C2	3.95E+14	1.26E+18	1.76E+14		
		C3	5.90E+14	1.19E+18	1.90E+14		
		C4	8.79E+14	1.25E+18	2.06E+14		
	FZ 5	F1	2.28E+14	–	–	as-grown	
		F2	5.06E+14	–	–		
		F3	5.08E+14	–	–		
		F4	1.12E+15	–	–		
		F5	1.17E+15	–	–		
C	CZ 3	L650	5.E+13			annealed	
		M650	6.E+13				
		H650	9.E+13				

### B.2.2 Results

Samples from the different organizations were measured separately for the different times. Therefore the results are described separately.

#### (1) Samples from A

##### 1) Measurement by G

The result is shown in **Table B.5**. The measurement was done twice. The average and the result by H are shown also.

**Table B.5 – Result by G (result by H is attached)**

Sample	Estimated [N]	[O]	[B]	Annealing	Thin sample	G 1st	G 2nd	G	H
485B0	2.18E+14	1.55E+18	–	annealed	1 mm	1.8E+14	–	1.8E+14	2.5E+14
485D0	2.62E+14	1.54E+18	–			2.0E+14	–	2.0E+14	3.0E+14
485F0	3.30E+14	1.57E+18	–			2.5E+14	–	2.5E+14	3.6E+14
485H0	4.46E+14	1.67E+18	–			3.5E+14	–	3.5E+14	4.7E+14
517A0	1.00E+15	1.82E+18	–			8.9E+14	–	8.9E+14	1.0E+15
517D0	1.31E+15	1.62E+18	–			–	–	–	–
517G0	1.89E+15	1.72E+18	–			1.9E+15	–	1.9E+15	2.2E+15
517J7	3.18E+15	1.60E+18	–			–	–	–	–
614B0	2.16E+15	1.47E+18	–			–	–	2.7E+15	3.4E+15
614D0	2.38E+15	1.47E+18	–			2.7E+15	–	–	–
614F0	3.30E+15	1.43E+18	–			–	–	–	–
441B0	0					<1E13	–	–	–

**Note** without spikes

## 2) Measurement by H

The result is shown in **Table B.6**. Measurement was done twice, but the second result only is shown in **Table B.8**. Result of three runs and the average, standard deviation are shown. There are two types of results, one by including the spikes, the other without spikes.

**Table B.6 – The result by H**

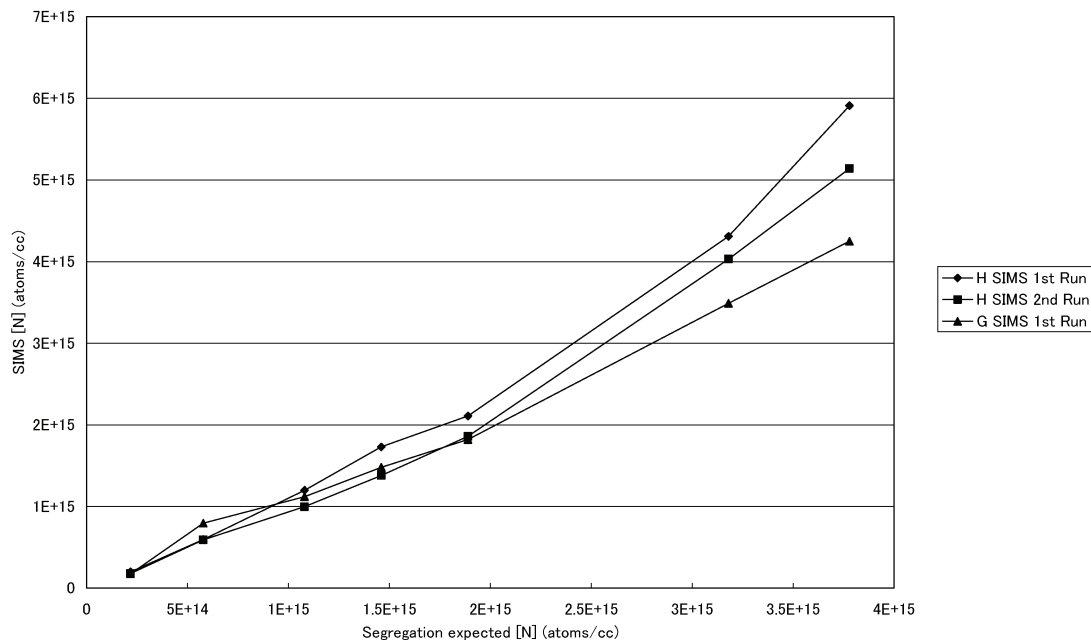
Name	N calculation	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	AVERAGE	STD DEV	RSD (%)
485B0	2.18E+14	2.5E+14	2.4E+14	2.6E+14		2.5E+14	8.9E+12	4
485D0	2.62E+14	3.0E+14	3.0E+14	2.9E+14		3.0E+14	2.1E+12	1
485F0	3.30E+14	3.5E+14	3.8E+14	3.5E+14		3.6E+14	1.8E+13	5
485H0	4.46E+14	4.7E+14	5.8E+14	4.8E+14		5.1E+14	6.2E+13	12
517A0	1.00E+15	1.5E+15	1.3E+15	1.3E+15		1.4E+15	8.7E+13	6
517G0	1.89E+15	2.6E+15	3.4E+15	3.9E+15		3.3E+15	6.7E+14	20
#11 614B0	2.16E+15	3.6E+15	5.5E+15	4.5E+15		4.6E+15	9.8E+14	21
441B0	0	<3e+13	<3e+13	<3e+13				

acquired using ASTM F2139, Test Method for Measuring Nitrogen Concentration in Silicon Substrates by SIMS (10/10/2001)  
data includes N spikes

Name	N calculation	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	AVERAGE	STD DEV	RSD (%)
485B0	2.18E+14	2.5E+14	2.4E+14	2.6E+14		2.5E+14	8.9E+12	4
485D0	2.62E+14	3.0E+14	3.0E+14	2.9E+14		3.0E+14	2.1E+12	1
485F0	3.30E+14	3.5E+14	3.8E+14	3.5E+14		3.6E+14	1.8E+13	5
485H0	4.46E+14	4.7E+14	4.5E+14	4.8E+14		4.7E+14	1.4E+13	3
517A0	1.00E+15	1.0E+15	1.1E+15	1.0E+15		1.0E+15	1.2E+13	1
517G0	1.89E+15	2.2E+15	2.2E+15	2.2E+15		2.2E+15	2.5E+13	1
#11 614B0	2.16E+15	3.5E+15	3.4E+15	3.4E+15		3.4E+15	6.7E+13	2
441B0	0	<3e+13	<3e+13	<3e+13				

acquired using ASTM F2139, Test Method for Measuring Nitrogen Concentration in Silicon Substrates by SIMS (10/10/2001)  
data without N spikes

## 3) Comparison of 2 organizations and relation to the estimated concentration



**Fig.B.6 – Measured concentration of samples from A vs. estimated concentration**

**(2) Samples from B**

**1) Summary of results by 2 organizations**

The results of two organizations are summarized in **Table B.7**.

**Table B.7 – Results by 2 organizations**

Sample	estimated	H SIMS Test 1	H SIMS Test 2	Sample	estimated	G SIMS Test 1	G SIMS Test 2
C1	9.06E+13		1.10E+14	C1	9.06E+13	7.00E+13	6.00E+13
C2	3.95E+14		6.00E+14	C2	3.95E+14	5.00E+14	5.00E+14
F1	5.00E+14	1.90E+14	2.00E+14	F1	5.00E+14	1.30E+14	1.70E+14
C3	5.90E+14	8.90E+14	9.00E+14				
C4	8.79E+14	1.56E+15	1.60E+15	C4	8.79E+14	9.60E+14	1.10E+15
F2	9.00E+14	4.60E+14	4.90E+14				
F3	1.20E+15	6.70E+14	6.50E+14				
F4	1.60E+15	9.90E+14	9.20E+14				
F5	1.90E+15	1.33E+15	1.20E+15	F5	1.90E+15	1.00E+15	9.60E+14

**2) Measurement by H**

The second result of H is summarized in **Table B.8**. The style is the same as that in **Table B.6**.

**Table B.8 – The results by H, the second one**

Sample	Run 1	Run 2	Run 3	AVERAGE	STD DEV	RSD (%)
RSH FZ Si	3.1E+12	3.3E+12		3.2E+12	1.4E+11	4
C1	1.0E+14	1.2E+14	1.1E+14	1.1E+14	6.8E+12	6
C2	5.6E+14	6.1E+14	6.4E+14	6.0E+14	4.2E+13	7
C3	9.2E+14	8.4E+14	9.3E+14	9.0E+14	4.7E+13	5
C4	1.5E+15	1.5E+15	1.7E+15	1.6E+15	9.3E+13	6
F1	2.0E+14	2.1E+14	1.9E+14	2.0E+14	7.5E+12	4
F2	4.4E+14	5.2E+14	5.3E+14	4.9E+14	5.2E+13	11
F3	6.2E+14	6.3E+14	6.8E+14	6.5E+14	3.3E+13	5
F4	9.2E+14	9.2E+14	9.4E+14	9.2E+14	1.1E+13	1
F5	1.2E+15	1.2E+15	1.2E+15	1.2E+15	1.2E+13	1

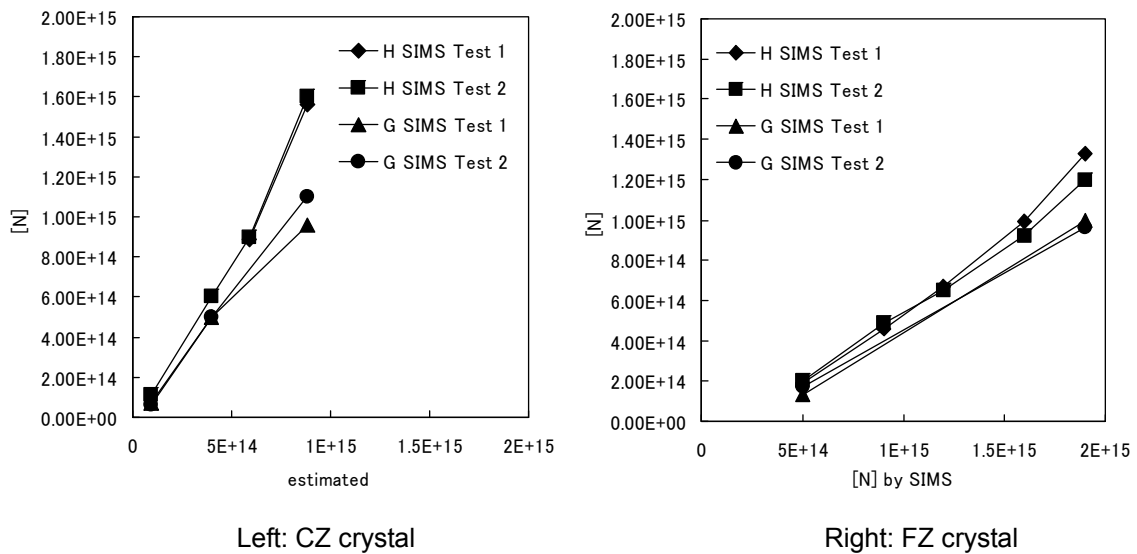
data includes N spikes

Sample	Run 1	Run 2	Run 3	AVERAGE	STD DEV	RSD (%)
RSH FZ Si						
C1	1.0E+14	1.2E+14	1.1E+14	1.1E+14	6.8E+12	6
C2	5.3E+14	6.0E+14	6.0E+14	5.8E+14	4.3E+13	7
C3	8.6E+14	8.3E+14	8.4E+14	8.4E+14	1.4E+13	2
C4	1.3E+15	1.4E+15	1.5E+15	1.4E+15	6.0E+13	4
F1	2.0E+14	2.1E+14	1.9E+14	2.0E+14	7.5E+12	4
F2	4.4E+14	5.2E+14	5.3E+14	4.9E+14	5.2E+13	11
F3	6.2E+14	6.3E+14	6.8E+14	6.5E+14	3.3E+13	5
F4	9.2E+14	9.2E+14	9.4E+14	9.2E+14	1.1E+13	1
F5	1.2E+15	1.2E+15	1.2E+15	1.2E+15	1.2E+13	1

data excludes N spikes

**3) Comparison of the 2 organizations**

The results are compared in **Fig. B.7**.



**Fig. B.7 – Comparison of the result of samples from B**

**(3) The samples from F**

The samples with concentration on the order of  $10^{13}/\text{cm}^3$  were measured by SIMS only.

**1) Result by G and H**

The results are summarized in **Table B.9**.

**Table B.9 – The results of samples from F by 2 organizations**

Concentration estimated by F	G	H 1st	H 2nd
4.4E+13	3.8E+13	3.4E+13	4.1E+13
5.9E+13	4.5E+13	5.9E+13	6.9E+13
9.2E+13	7.9E+13	8.8E+13	9.9E+13

**2) Comparison and relation to the estimated concentration**

**Fig. B.8** shows the comparison and relation to the estimated concentration. Each result agreed well and showed good correlation with the estimated results. These suggested that the measurement was highly sensitive and accurate.

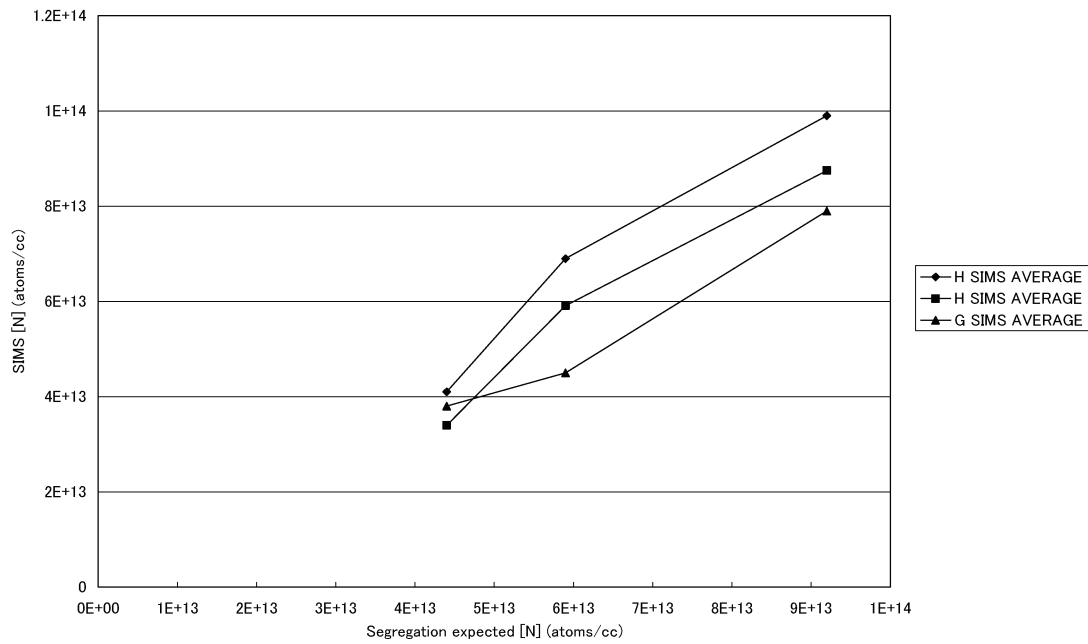


Fig. B.8 – Samples from F; comparison between G and H and relation to estimated [N]

(4) Samples from K

Samples from K were measured by H, which were also measured by IR by E. The results are shown in Table B.10. The results agreed well in the samples with nitrogen concentration above  $7 \times 10^{13}/\text{cm}^3$ .

Table B.10 – The results of samples from K by H

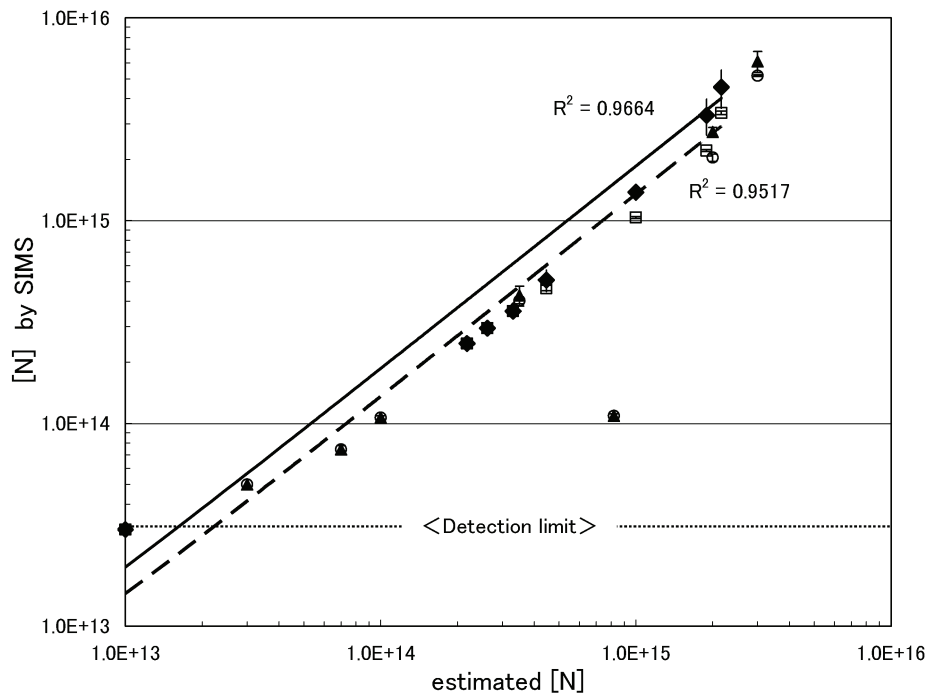
Name	N calculation	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	AVERAGE	STD DEV	RSD (%)
JR-1	3. E+13	<5e+13	<5e+13	<5e+13				
J0-1	7. E+13	7.4E+13	7.1E+13	7.8E+13		7.4E+13	3.5E+12	5
S1-1	1. E+14	1.0E+14	1.1E+14	1.1E+14		1.1E+14	2.5E+12	2
S2-1	3. 5E+14	4.8E+14	3.9E+14	4.2E+14		4.3E+14	4.8E+13	11
S3-1	8. 2E+14	1.1E+14	1.1E+14	1.1E+14		1.1E+14	2.6E+12	2
F6-1	2. E+15	2.7E+15	2.9E+15	2.6E+15		2.7E+15	1.4E+14	5
F2-1	3. E+15	5.5E+15	6.9E+15	5.9E+15		6.1E+15	7.3E+14	12

acquired using ASTM F2139, Test Method for Measuring Nitrogen Concentration in Silicon Substrates by SIMS (10/10/2001)  
data includes N spikes

Name	N calculation	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	AVERAGE	STD DEV	RSD (%)
JR-1	3. E+13	<5e+13	<5e+13	<5e+13				
J0-1	7. E+13	7.4E+13	7.1E+13	7.8E+13		7.4E+13	3.5E+12	5
S1-1	1. E+14	1.0E+14	1.1E+14	1.1E+14		1.1E+14	2.5E+12	2
S2-1	3. 5E+14	4.1E+14	3.9E+14	4.2E+14		4.0E+14	1.4E+13	4
S3-1	8. 2E+14	1.1E+14	1.1E+14	1.1E+14		1.1E+14	2.6E+12	2
F6-1	2. E+15	2.0E+15	2.1E+15	2.0E+15		2.0E+15	8.6E+13	4
F2-1	3. E+15	5.2E+15	5.2E+15	5.2E+15		5.2E+15	4.6E+13	1

acquired using ASTM F2139, Test Method for Measuring Nitrogen Concentration in Silicon Substrates by SIMS (10/10/2001)  
data without N spikes

Summary of result by H is shown in Fig. B.9.

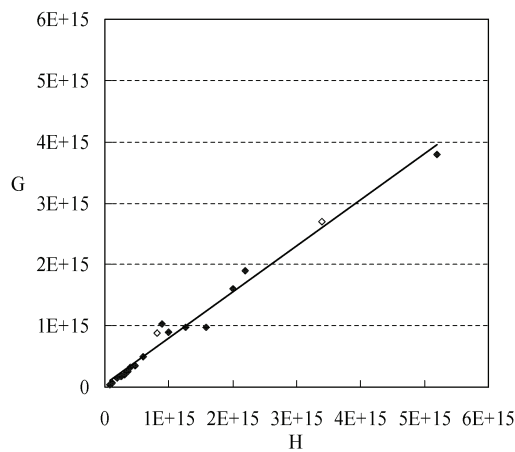


**Note** Upper line corresponds to “with spike”.

**Fig.B.9 – Summary of samples from A, B, C and K measured by H**

**(5) Overall comparison between 2 organizations of the samples from A, B and C**

**Fig. B.10** shows the relation between the results of two organizations. Linear relation was obtained over the entire range. The results by G showed a little lower value, the reason is not known yet.



**Fig.B.10 – Relation between the results by G and H**

### B.3 Results of CPAA

Sample of 1 and 2 mm thick from A were used. As the origin and characteristics were the same as those used in IR and SIMS, the data sample are not shown here.

#### 1) Summary of the results

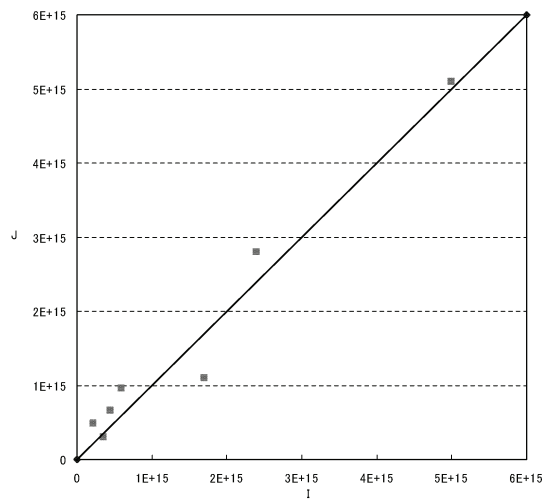
The results by the 2 organizations are summarized in **Table B.11**. The SIMS results are attached on the right.

**Table B.11 – The results of the samples from A**

Sample	Estimated [N]	I 1st	I 2nd	J	G	H
614F0	3.30E+15		5.36E+15	5.14E+15		
614D0	2.38E+15	5.05E+15	3.84E+15		2.70E+15	
614B0	2.16E+15		2.65E+15			3.40E+15
517G0	1.89E+15	2.40E+15	2.90E+15	2.75E+15		
517D0	1.31E+15		1.87E+15			
517A0	1.00E+15	1.71E+15	1.14E+15	1.09E+15	8.90E+14	1.00E+15
485F0	3.30E+14	4.38E+14	2.83E+14	6.57E+14	2.50E+14	3.60E+14

#### 2) Comparison of the result by 2 organizations

The relation is shown in **Fig. B.11**. Nearly equal results were obtained.



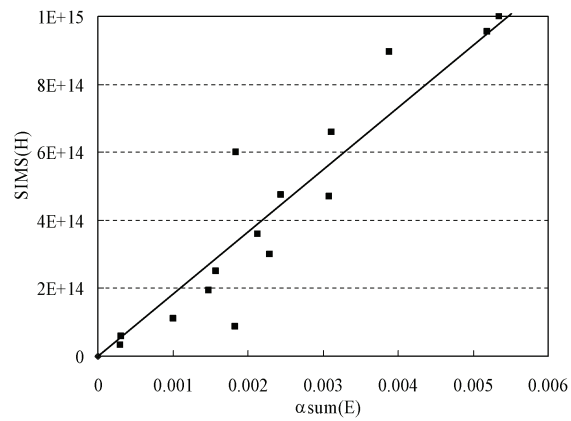
**Fig. B.11 – Comparison of the CPAA results**

### B.4 Comparison among the techniques

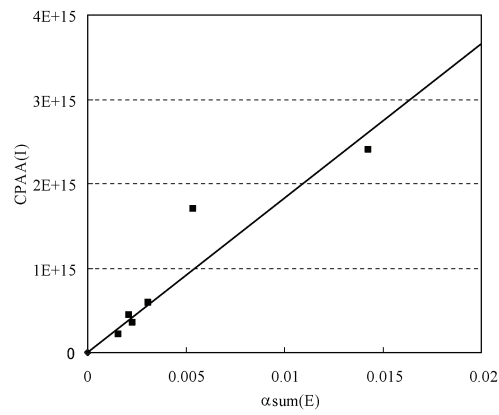
The relation between the results by IR, SIMS and CPAA are shown in **Fig. B.12**. The result of one organization is used for comparison. Linear relationship was obtained and the conversion coefficient was nearly equal to the previous one.



(1) IR and SIMS



(2) IR and CPAA



(3) SIMS and CPAA

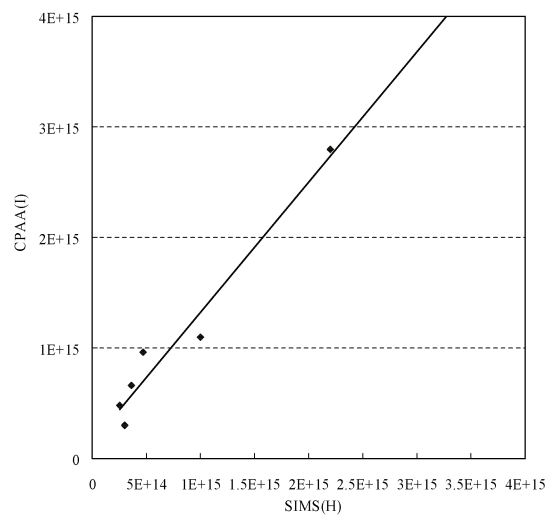


Fig. B.12 – An example of the relation between the results by IR, SIMS and CPAA.

## Appendix C (Reference)

### Appendix to the SEMI standard on SIMS measurement of nitrogen concentration in silicon crystal

#### Preface

There is the **SEMI** standard for the SIMS measurement of nitrogen concentration in silicon crystal. In this **JEITA** project, the round robin measurement was done and the result was compared to the results by IR and CPAA. It gave some important result which were not given in the **SEMI** standard. In addition, the measurement in the  $1 \times 10^{13}/\text{cm}^3$  regime which is not possible in the SIMS standard as well as in IR and CPAA. The method to examine the precipitated nitrogen is proposed. The items to be reported are summarized.

#### C.1 Detail of the measurement procedure

##### (1) Sensitivity coefficient

There was a slight disagreement between the results by the two organizations. In the SIMS measurement, the intensity of the secondary ion from the element is obtained. To obtain the impurity concentration, the relative sensitivity factor (RSF) is necessary. One possible origin of disagreement is related to the difference in the RSF. It is usually determined by using the reference material made by the N ion implantation to a Si substrate, by using the following equation.

$$\text{RSF} = \phi I_m / \Delta d \Sigma (I_i - I_b)$$

Here,

$\phi$  : number of implanted ions (ions/cm<sup>2</sup>),

$\Delta d$ : depth per 1 measurement cycle (cm/cycle),

$I_i$  : intensity of the secondary ion corresponding to the implanted material (SiN<sup>-</sup> here) (counts),

$I_b$  : background intensity to  $I_i$  (counts),

$I_m$  : intensity of the secondary ion corresponding to the matrix (Si<sup>-</sup> or Si<sub>2</sub><sup>-</sup> here) (counts)

It was confirmed that the RSFs obtained by the two organizations using the individual reference material agreed within 10 %. Therefore, the origin of the difference has not been found yet.

##### (2) On the raster change method

The **SEMI** standard was revised to include the raster change method which was developed by the member of the **JEITA** committee and confirmed to be helpful in the **JEITA** project. There is no detailed description on this method, however, in the **SEMI** standard. Thus it is given here.

In the SIMS measurement, the signal of SiN is the sum of that from the sample and that from the background. The former depends on the primary current density, whereas the latter does not. When the raster area is reduced, as the primary ion density is increased, the sputter rate increased as shown in **Figs. C.3** and **C. 4**. As a result, the SiN signal intensity from the sample increases. Using the SiN intensity and matrix intensity (Si<sup>-</sup> or Si<sub>2</sub><sup>-</sup>) for the case of the wide raster area and narrow raster area, and the RSF, the nitrogen concentration in the sample and in the background can be obtained from the following equations.

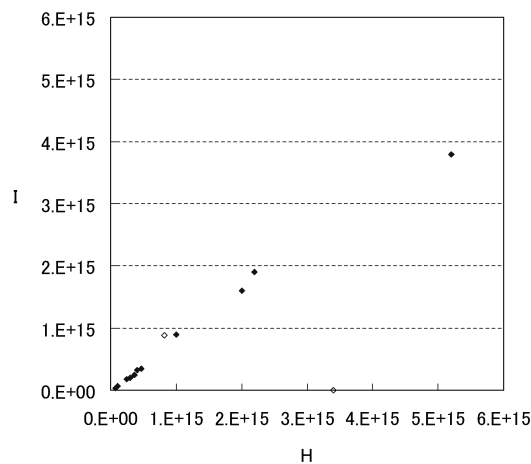
$$\begin{aligned} (I_n / I_m) \times \text{RSF} &= [N_b] + [N] \\ (I_N / I_M) \times \text{RSF} &= [N_B] + [N] \\ [N_b] &= (I_b / I_m) \times \text{RSF} \\ [N_B] &= (I_B / I_M) \times \text{RSF} \\ \text{Therefore} \\ [N] &= \text{RSF} \times (I_n - I_N) / (I_m - I_M) \\ [N_b] &= (I_n / I_m) \times \text{RSF} - [N] \end{aligned}$$

Here,

- $I_n$  : SiN<sup>-</sup> intensity at narrow raster area
- $I_N$  : SiN<sup>-</sup> intensity at wide raster area
- $I_m$  : matrix ion intensity at narrow raster area
- $I_M$  : matrix ion intensity at wide raster area
- $[N]$  : nitrogen concentration in the sample
- $[N_b]$  : nitrogen concentration in the background (narrow raster area)
- $[N_B]$  : nitrogen concentration in the background (wide raster area)
- RSF : relative sensitivity factor of N

### C.2 Comparison of the results of 2 organizations in the SIMS round robin measurement

The relation between the result of H and I organization is shown in **Fig. C.1**. Linear relationship was obtained for almost all concentration range. The absolute value was smaller in A compared to that in B. As there was no difference in the RSF as described above, the reason was not known. As the measurement condition was different for the sample and the ion implanted reference, it was not excluded that there was difference in the RSF in the sample measurement.



**Fig. C.1- Comparison between the result by H and I**

### C.3 The measurement in the 10<sup>13</sup>/cm<sup>3</sup> range

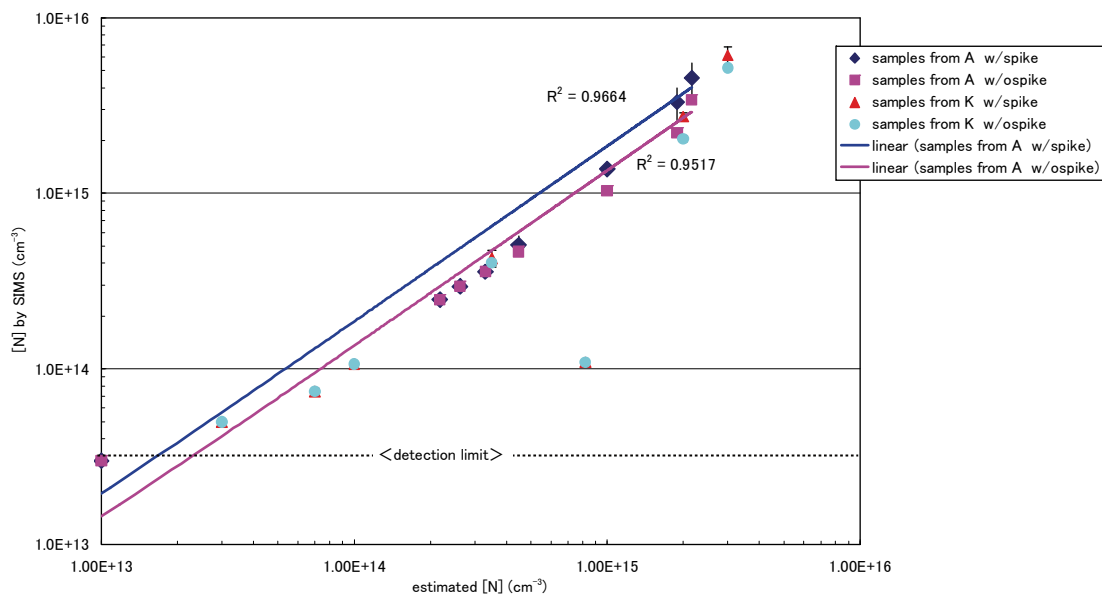
Doped nitrogen concentration has decreased year by year, and is down to the order of 10<sup>13</sup>/cm<sup>3</sup> now. It has not been possible to measure such low concentration by either CPAA or IR. SIMS is the only technique capable of it now. Here, the detailed examination of the SIMS round robin measurement result is described. Figures and tables in **Appendix B.2** show the result on the sample in this regime vs. estimated concentration. The results by both organizations showed the clear dependence on the estimated concentration and nearly equal value with each other. The results by H showed a good reproducibility. As a result, it is concluded that the measurement is possible for the concentration above 4 × 10<sup>13</sup>/cm<sup>3</sup>.

### C.4 Effect of the spike by the precipitates

Mainly in case of high nitrogen concentration, there were spikes in the concentration depth profile. It is known that nitrogen in CZ silicon precipitates by the annealing. As the spike density corresponds to the precipitate density, they are considered to come from the precipitates. Spikes may induce error in the measured concentration. It is necessary to evaluate the error by the spikes and also to evaluate the precipitated nitrogen concentration.

There were two methods of treating the spikes in the round robin measurement, one is to ignore and the other is to simply summarize the individual peak height. It is to be noted that the signal from the precipitate per cycle. As a result, the average intensity increased, resulted in the overestimate of the average concentration. Raster change method uses the higher sputtering rate. The spikes become distinct for the nitrogen concentration above  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ . In such a case, concentration obtained by including the spikes was higher than that without spike as shown in **Fig. C.2**.

The spikes may better be treated in adequate way. The procedure will be shown next.



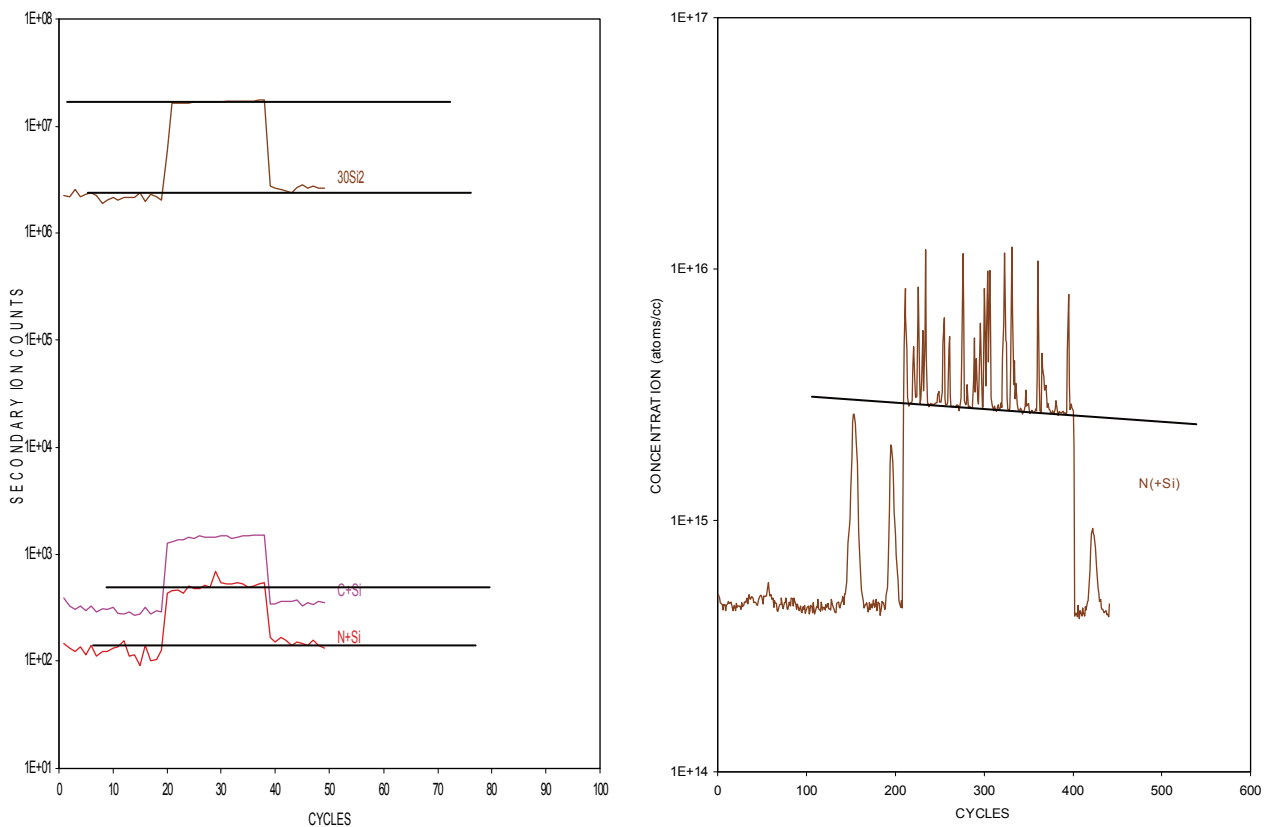
**Fig. C.2 – The result of with and without spikes**

### C.5 Detection of the nitrogen precipitates by SIMS

It is good if the precipitated nitrogen concentration is obtained. Two methods were examined.

#### (1) Simple sum of the spikes

This method simply sums up all the data points, obtaining the total nitrogen concentration including that of the precipitates. In the left in **Fig. C.3**, the case of low concentration is shown. The rectangular depth profile shows the intensity for the wide (low level) and narrow (high level) raster region. There was only one spike. In the right, there were many spikes. Average dissolved concentration corresponded to the line fitted with the baseline. If the sputtering rate is low enough to separate signals from individual precipitate, and the peak height corresponds to the average concentration from the region including one precipitate, the sum of the data points gives the total concentration. The upper points in **Fig. C.2** shows the concentration counting the spikes. In case of low concentration, there was no difference, but the two results become different in the higher half of  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$  range and the difference was big in  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$  range. It is better compared to neglect, but the concentration was higher than the 10-20 % increase estimated from the TEM observation or IR result, and more improvement is expected. Each datapoint corresponded to the time much longer than the time of scan time of the primary ion over the measuring area and also the time corresponding to the depth of the precipitate. This enabled to get the average concentration around the precipitate.



**Note** Left: in the low concentration sample, Right: in the high concentration sample

**Fig. C.3 – Spikes in the depth profile**

## (2) Estimate of the amount of precipitated nitrogen in the individual precipitate

The other method is to estimate the amount of nitrogen in the precipitate from the spike height and to estimate the precipitate density from the number of the spikes. **Fig. C.4** shows an example of the depth profile of the sample with estimated concentration of  $3.2 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ . The apparatus was Cameca IMS-4F, the primary ion was  $\text{Cs}^+$  accelerated at 14.5 keV with the current 110 nA, and the secondary ion species was  $^{42}\text{SiN}^-$ . Conversion to the concentration was done using the RSF obtained from the measurement of nitrogen ion implanted Si, to be  $3.5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$  which was the average concentration down to 1  $\mu\text{m}$  shown in **Fig C.4**. The primary ion raster area was 125  $\mu\text{m}$  and the analyzed area was 30  $\mu\text{m}$  diameter. The intensity increase below 2  $\mu\text{m}$  depth corresponded to the raster reduced region where the contribution from the background was suppressed.

There were many spikes in the depth profile. It was observed in the samples of rather high nitrogen concentration exceeding  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ . A secondary ion image is shown in **Fig. C.5**. Several bright spots of  $\text{SiN}^-$  were observed in the image corresponding to the spikes in the depth profile. It was revealed that there were the high concentration precipitated regions several ten microns apart from each other.

### 1) Calculation of nitrogen amount in a precipitate

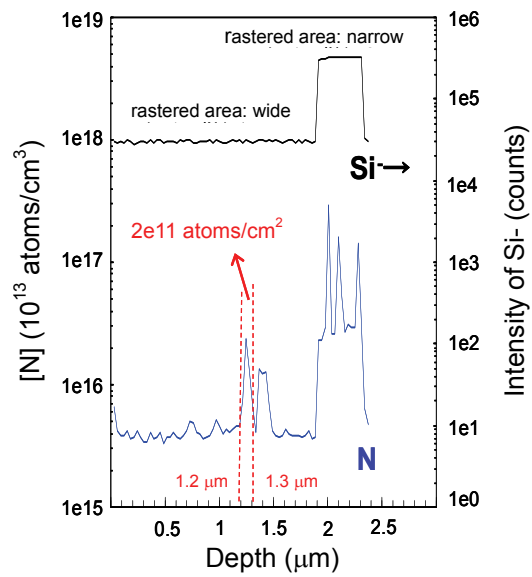
The amount of nitrogen in a precipitate can be calculated assuming that the sensitivity to  $\text{SiN}^-$  is equal in the Si matrix and in the precipitate. By integrating the intensity in a spike, the average nitrogen area concentration over the depth from 1.2 to 1.3  $\mu\text{m}$  was estimated to be  $2 \times 10^{11}/\text{cm}^2$  for analyzed area of 30  $\mu\text{m}$  diameter as indicated in **Fig. C.4**. The number of nitrogen atoms within this volume was calculated to be  $2 \times 10^{11} \times \pi \times (15 \times 10^{-4})^2 = 1.4 \times 10^6$  atoms. If these atoms were accumulated in the precipitate of the size 100nm, the nitrogen concentration in the precipitate was  $1.4 \times 10^6 / (10^{-5})^3 = 1.4 \times 10^{21}$  atoms/ $\text{cm}^3$ . Instead, if the atomic concentration in the precipitate was equal to that in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $1.03 \times 10^{23}/\text{cm}^3$ , the precipitate size was about 29 nm. More correctly, atomic concentration in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  is 4/7 of total atom number,  $1.03 \times 10^{23}/\text{cm}^3 \times 4/7$ .

### 2) Precipitate density

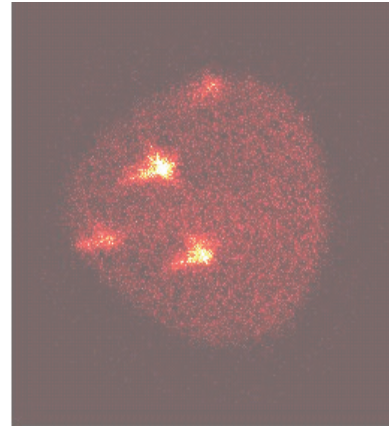
Precipitate density can be estimated from the number of the spikes. In **Fig C.5**, 3 spikes were observed. This resulted in about  $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ , which was adequate because it agreed with the typical oxide precipitate density, which generally accumulates nitrogen during annealing.

### 3) Total number of precipitated nitrogen

Total number was calculated to be  $1.4 \times 10^6$  atoms  $\times 10^9$  precipitates/ $\text{cm}^3$  = about  $10^{15}$  atoms/ $\text{cm}^3$ . This was reasonable because it was the same order as the total nitrogen concentration of  $3.5 \times 10^{15}$  atoms/ $\text{cm}^3$ . Therefore the potential ability to estimate the precipitated concentration by the above procedure was demonstrated.



**Fig. C.4 – SIMS depth profile of the nitrogen doped sample**



**Fig. C.5 – SIMS image of the nitrogen precipitates (150 μm diameter)**

### C.6 Report

The measured result should accompany the following data.

Used apparatus

Primary ion species, acceleration voltage

Secondary ion species

Reference material, Relative Sensitivity Factor (RSF)

Use/nonuse of raster change method

# Method for measuring nitrogen concentration in silicon crystals Explanation

This explanation is not a part of the standard, but explains the content and related items.

## 1 Object of this standard

As it has been recognized that the nitrogen doping successfully suppresses the crystalline defects in CZ silicon crystal, it has become a great eager to establish the standard for the measurement of nitrogen concentration in silicon crystal. The project was proposed both in the **JEITA** Silicon Committee and the JSPS 145 Committee for Crystal and Characterization. It was discussed in the **JEITA** Committee and adopted based on the comments from the members. The detail was discussed in the wafer measurement subcommittee in April and June in 2000 and the WG was established and the first meeting was held in September. Infrared absorption, secondary ion mass spectroscopy (SIMS) and the charged particle activation analysis (CPAA) were chosen for the technique. Also, photoluminescence technique (PL) was examined. In contrast to the other working group, members from 2 organizations for SIMS and 2 organizations for CPAA were the guests from **JEITA** nonmembers. As it was found that the **ASTM** Standard was under the discussion for SIMS, the activity on SIMS was reflected to comment on the **ASTM** standard ballot. The proposal from **JEITA** to use raster change method for sensitivity improvement was included in the **ASTM** standard revision.

It was found that the samples for the preliminary study supplied from a company made it possible to lead the project successful. Other companies successively supplied the samples, then. First round robin measurement started in April 2001. Samples from the each company were measured separately as they were supplied successively. They were as-grown, not heat treated. Unfortunately, the most reliable sample set which had also been measured by SIMS and CPAA was lost in the IR round robin measurement. Later, it was found that the IR measurement of the as-grown sample might suffer from the error. Also, during the 1st round robin measurement the method was improved. The second round robin measurement was done from 2004 to November 2005. In that case the IR samples were donor killer annealed at 650 °C.

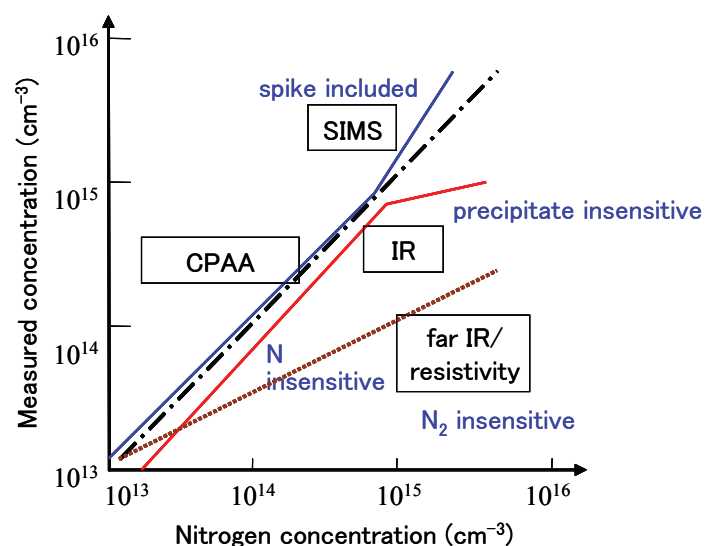
SIMS measurement was examined and done by the observers, Akiya Karen and Noriyuki Fujiyama from Toray Research and Kazue Shingu from Nano Science (Representative in Japan of the Charles Evans Co. who's engineer Dr. Hockett established the **ASTM** standard). CPAA examination and measurement was done by the observers, Kazuyoshi Masumoto from the High Energy Laboratory and Zenmei Nishihara and Hirochika Yagi from Sumitomo Heavy Machines. Many people joined in the CPAA in High Energy Laboratory. The Committee thanks sincerely to these people. PL was examined in the initial stage, but not used in the round robin measurement.

The characteristics of the above three techniques are briefly summarized below as shown in **Explanation Fig. 1**. IR is widely used for the measurement of oxygen and carbon concentration and there are the standards. It was applied to nitrogen concentration measurement in FZ silicon crystal and the relation of absorption coefficient to the concentration was established and the conversion coefficient was obtained.



In CZ silicon, however, there are a few states and the relation of their absorption coefficient and the concentration has to be clarified. In the low concentration regime, moreover, it is said that the nitrogen does not form NN configuration which is dominant in the high concentration regime and whose absorption is generally used for the nitrogen concentration measurement. On the other hand, a part of nitrogen precipitates in high concentration regime especially in the annealed crystal. It is difficult to measure the precipitated nitrogen concentration by IR. SIMS is widely used for [N] measurement and the **SEMI** standard has been established, but it needs a special equipment and it is not easy to use it in a factory. Its high sensitivity ability and the method to estimate the precipitated concentration are described in this standard. CPAA has been used to establish the IR standard for oxygen and carbon, and to determine the conversion coefficient of nitrogen. It is capable of total nitrogen concentration measurement, but its detection limit and accuracy in low concentration regime have not been examined in detail. A new technique using the resistivity or far IR absorption by the nitrogen donor in low concentration regime has been reported, but not examined in this project.

This project utilizes the result of JSPS project and Grant from Ministry of Education.



**Explanation Fig. 1 – Advantage and disadvantage of various techniques**

## 2 Discussed subjects during the ballot

It is not so easy to measure the nitrogen concentration by IR as to measure oxygen and carbon. It is due to the following problems with nitrogen.

- 1) Oxygen concentration is usually around  $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ , while nitrogen concentration is below the solubility of  $4 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ , about 3 orders of magnitude lower. As a result the absorption is near the detection limit.
- 2) Nitrogen has three different states in CZ silicon. It is necessary to measure at least three absorption lines and to make weighted sum of them. It is difficult to estimate the weight accurately. These are complicated and difficult procedures.
- 3) Some important techniques have been proposed. They are related to the patents.

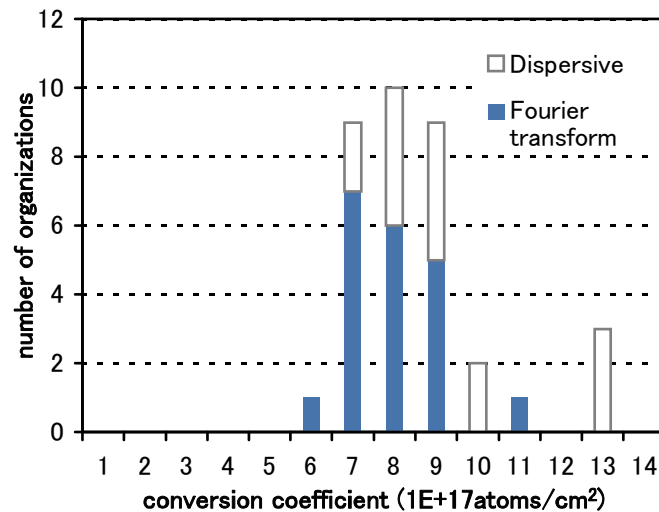
Discussion has been made related to these subjects. The dominant Q & A's are described below.

**(1) The content of IR standard is complicated.**

This impression may come from the comparison with the standards for oxygen and carbon. But low concentration and complicated configuration require such a complicated procedure.

**(2) The results of organizations did not agree well. Were they enough to establish the standard?**

Some organizations agreed well and the others deviated by 1.5 to 2 times.



	concentration range	detection limit	number of org.	typical conc.
oxygen	2.5E+17–2E+18		about 20	5E+17
carbon	3E+15–3E+17	2E+15	18 × 2 times	<1E+15
nitrogen	1.7E+14–3.4E+16	2E+14	5	<1E+14

**Explanation Fig. 2 – Summary of measurement of [O], [C], [N] by JEITA**

**(3) There was no new conversion coefficient. Was it acceptable for establishing the standard?**

In the oxygen standard, various conversion coefficients had been determined, which introduced the severe problems. Very different numbers, 4.81 (old ASTM), 2.45 (new ASTM), 3.03 (JEITA), and 3.13 (IOC88) were proposed and no one is accepted for the standard now. It is not meaningless not to propose a new conversion coefficient other than the conventional one of  $1.82 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ . A conversion coefficient had been determined by measuring the FZ silicon crystals and is accepted widely. The present work measured CZ silicon crystal also, and confirmed that the result agreed well with the current coefficient and accepted it. It was officialized in the standard. This is the first standard to apply the existing conversion coefficient. For the CZ crystal, this uses the weighting factor whose correct number is not easy to be determined. Therefore, it is not too late to determine the new number.

### 3 Items related to patents

There are some patents which had been established in the IR measurement. Therefore, the procedure which do not use these techniques are described first in the standard and those related to these techniques are described only in the appendix. **JEITA** asked the member companies if there were patents, and whether these techniques were delivered without regulations. The answers are summarized below. All the companies agreed to clarify the contents and accepted to use them without discrimination.

**(1) Patent 3876175**

Method for measuring nitrogen concentration in silicon crystals, method for making a table for calculating nitrogen concentration, method for preparing silicon wafers, and method for fabricating semiconductor devices

Fujitsu Co.

Condition: reasonable and non-discriminatory condition

**(2) Patent 4147453**

Method of characterization for semiconductor crystal

Fujitsu Co.

Condition: reasonable and non-discriminatory condition

**(3) Patent Appl. 2008-2751**

Method for manufacturing silicon crystals and silicon wafers

Fujitsu Co.

Condition: reasonable and non-discriminatory condition

**(4) Patent 3822113**

Method for measuring nitrogen concentration in Czochralski silicon crystal

Covalent Materials Co.

Condition: without cost and non-discriminatory condition

**JEITA** does not ensure that there is no patent other than those above, and not responsible for the patents and related items.

### 4 Comparison to the existing standards

There is only one standard for measuring nitrogen concentration in silicon, that is the **SEMI** by SIMS. This standard includes a part of the result of **JEIDA** project. And the **JEITA** round robin measurement was referred to the **SEMI** standard. Therefore the **JEITA** standard does not include the basic procedure of the SIMS measurement. In the **Appendix C**, the result of the measurement for the concentration down to  $10^{13}/\text{cm}^3$  and the method to measure the precipitated nitrogen content are given, both of which are not included in the **SEMI** standard. There is no standard for the nitrogen concentration measurement by IR. Also, there is no standard for CPAA for any impurities in any semiconductor material.

## 5 Committee members

< Nitrogen concentration measurement standardization TF >

Chair	Naohisa Inoue	Tokyo University of Agriculture and Technology
Co-chair	Kazuyoshi Masumoto	High Energy Accelerator Research Organization
Members	Tomoaki Takenawa	Accent Optical
	Toru Takahashi	MEMC Japan, Ltd.
	Kazuhiko Kashima	Covalent Materials Corp.
	Kaoru Sasagawa	Kobelco Research Institute, Inc.
	Mitsuo Koizumi	SUMCO Corp.
	Katsuhiko Nakai	Siltronic Japan Corp.
	Hiroshi Takeno	Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.
	Masaharu Watanabe	New Flare Technology, Inc.
	Katsuto Tanahashi	Fujitsu Laboratories
Guests	Michio Tajima	Japan Aerospace Exploration Agency
	Haruhiko Ono	Kanagawa Industria Technology Center
	Hirochika Yagi	S.H.I. Examination & Inspection, Ltd.
	Yoshikazu Honma	Tokyo University of Science
	Akiya Karen	Toray Research Center, Inc.
	Kazue Shingu	Nano Science Corp.

(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-3512

2009年9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。）