

JSNM

新金属協会規格

JSNM-SI-001

室温FT-IR法によるシリコン単結晶中の
低濃度置換型炭素原子濃度の測定方法

**Test method for low substitutional atomic carbon content of single crystal silicon
by Fourier transform infrared absorption at room temperature**

2021年3月制定

作成

シリコンFT-IR標準化WG

シリコン標準化推進委員会

標準化委員会

発行

一般社団法人 新金属協会

目 次

序文

目次

本体

1. 背景	1
2. 適用範囲	1
3. 引用規格	1
4. 用語及び定義	1
5. 制限事項	3
6. 方法の概要	4
7. 装置	4
8. 試料準備	5
9. 測定手順	5
10. 計算	8
11. 報告データ	9
12. 精度と信頼性	9

Appendix A-1 ベースライン平坦性と検出限界の関係	10
--------------------------------------	----

附属書（参考） 参考文献	11
--------------------	----

解説 「室温 FT-IR 法によるシリコン単結晶中の低濃度置換型炭素原子濃度の測定方法」の解説

R-1 制定の背景	解 1
R-2 FT-IR によるシリコン中の炭素濃度測定標準規格の変遷	解 2
R-3 NWG (National Working Group) での議論	解 2
R-4 室温 FT-IR 法を適用するための技術的問題	解 4
R-5 第二回ラウンドロビンテスト結果報告	解 5

JSNM-SI-001 委員構成表

新金属協会規格

室温 FT-IR 法によるシリコン単結晶中の低濃度置換型炭素原子濃度の測定方法

**Test method for low substitutional atomic carbon content of single crystal silicon
by Fourier transform infrared absorption at room temperature****1 背景**

パワーデバイスに利用されるシリコン基板は、デバイス特性の多岐にわたる制御の厳密化により、不純物の制御・管理が厳しくなっている。シリコン単結晶中の炭素不純物原子濃度については、現状の計測可能レベル 5×10^{15} atoms/cm³ (0.1 ppma)^{(1),(2)} 以下の管理が求められている。本規格は、この要求に応じて、室温 FT-IR 法により 5×10^{14} atoms/cm³ (0.01 ppma) までの計測を実現するために制定されるものである。

2 適用範囲

本規格は、シリコン単結晶中の低濃度の置換型炭素原子濃度を室温 FT-IR 法を用いて決定する測定方法を規定する。置換型炭素原子の吸収ピークは波数 605 cm^{-1} (波長 $16.5 \text{ }\mu\text{m}$) に現れ、その吸収係数は炭素濃度に比例する。炭素原子が低濃度の場合、吸収ピークは微小となるため高精度の吸収ピーク測定技術が必要となる。本規格は、炭素原子が 5×10^{14} atoms/cm³ (0.01 ppma) から 5×10^{15} atoms/cm³ (0.1 ppma) までの濃度範囲の測定に適用される。本規格による試験方法は、生産管理、材料研究、品質保証、および材料承認に適用性がある。

3 引用規格

次に掲げる規格は、本規格に引用されることによって、本規格の規定の一部を構成する。

3.1 JEITA 規格

3.1.1 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

3.2 SEMI 規格

3.2.1 SEMI MF1391: Test Method for Substitutional Atomic Carbon Content of Silicon by Infrared Absorption

4 用語及び定義

4.1 フーリエ変換赤外分光法 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) 赤外光を二光束干渉計 (一般的にはマイケルソン型干渉計) に導き、干渉計の光路差を変数とする干渉光強度信号 (インターフェログラム) を得て、その信号をフーリエ変換することにより波数(波長)を変数とするスペクトルを得る方式の分光法。分散型分光計と異なり波数分解能を定義するスリットを用いることなく全波数を同時に測定するため、光束利用率が高く高速な測定が可能となり、赤外光領域で広く利用されている。

4.2 インターフェログラム Interferogram 二光束干渉計により光を干渉させた際の、干渉計の光路差を変数とする干渉光強度信号。

4.3 シングルビームスペクトル Single-beam spectrum インターフェログラムをフーリエ変換して得ら

れる波数（波長）を変数とするスペクトル。

4.4 透過率 Transmittance 試料に光を入射させた際、特定の波数（波長）の透過光強度の入射光強度に対する比。

4.5 吸光度 Absorbance 透過率の逆数の常用対数を取った値。試料の光吸収量を示す尺度で、本規格で測定対象とする炭素ピークの吸光度は、炭素濃度と試料厚さの積に比例する。

4.6 差スペクトル法 Absorbance difference spectrophotometry 測定試料中の不純物吸収ピークが母体結晶固有の吸収帯に重なり検出が困難である場合に、その不純物が含まれていない試料（参照試料）を準備し、測定試料の吸光度スペクトルから参照試料の吸光度スペクトルを差し引くことにより、母体結晶固有の吸収帯を除去し、不純物吸収ピークを感度良く検出する手法。

4.7 ベースライン Baseline 測定試料と参照試料との差スペクトルにおいて、炭素ピークの両側の点（ 615 cm^{-1} と 580 cm^{-1} ）を結ぶ線分で、測定試料と参照試料の間で炭素濃度に差がない場合に得られるスペクトルに相当する（図 1 参照）。ベースラインの平坦性は検出限界に影響を及ぼすので、測定装置に起因する平坦性の乱れを調べるため、ブランクベースラインおよび Si/Si ベースラインを測定する。

4.8 ブランクベースライン Blank baseline 装置に試料が装着されていない状態で測定した、シングルビームスペクトル（バックグラウンド・シングルビームスペクトルという）を一定間隔で 2 回取得したときの比の逆数の常用対数のスペクトル。その時間間隔で装置が理想的に安定で全く変動がなければ、全測定波数（波長）領域で 0 で平坦なスペクトルとなるが、変動があれば各波数（波長）で 0 からのずれが発生し、平坦性は乱れる。装置単体の安定性を確認するために用いる。

4.9 Si/Si ベースライン Si/Si baseline 測定試料と同等の仕様のシリコン試料を安定性確認試料として準備し、まずバックグラウンド・シングルビームスペクトルを測定し、次に安定性確認試料を取り付けて安定性確認試料のシングルビームスペクトルを測定し、吸光度スペクトルを求める。その後、安定性確認試料を装置から取り外し、バックグラウンド・シングルビームスペクトルを再度測定し、その後再度安定性確認試料を取り付けた後、もう一度安定性確認試料のシングルビームスペクトルを測定し、吸光度スペクトルを求める。この二つの吸光度スペクトルの差を Si/Si ベースラインと定義する。装置が理想的に安定で全く変動がなく、かつ、安定性確認試料の装置への再装着の再現性が完全であれば、Si/Si ベースラインは全波数（波長）領域で 0 で平坦なスペクトルとなるが、装置に変動があるか、あるいは試料装着の再現性が不完全であれば、各波数（波長）で 0 からのずれが発生し、平坦性は乱れる。差スペクトル法を用いる場合に、測定試料の吸光度スペクトルと参照試料の吸光度スペクトルを測定する間の測定系の安定性を調べるための指標として利用する。

4.10 炭素ピーク Carbon peak 差スペクトル法により得られた置換型炭素の吸光度スペクトルピークで、 605 cm^{-1} に現れる（図 1 参照）。

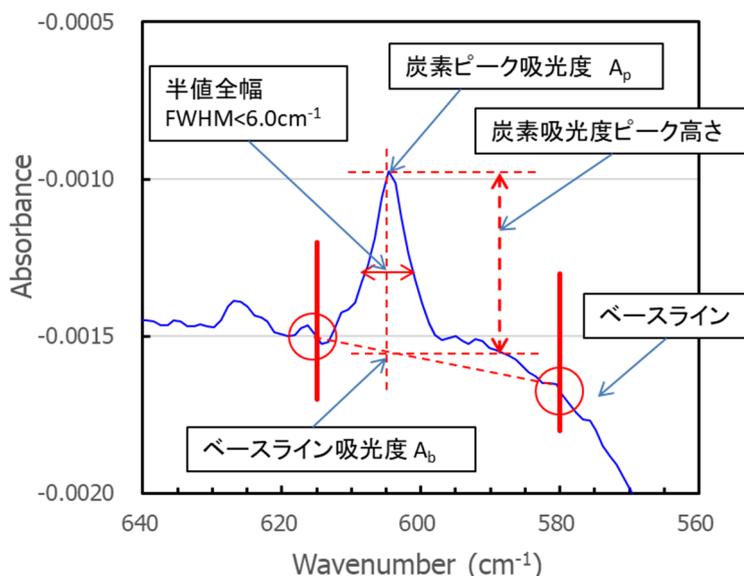


図1 差スペクトル法による炭素の吸光度スペクトル (炭素ピーク)

4.11 ベースライン吸光度 (A_b) Baseline absorbance 炭素ピークに対応した 605 cm^{-1} におけるベースラインの吸光度。これは測定試料と参照試料の間で炭素濃度に差がない場合の吸光度を表す (図1 参照)。

4.12 炭素ピーク吸光度 (A_p) Carbon peak absorbance 炭素ピークに対応した 605 cm^{-1} における炭素の吸光度 (図1 参照)。

4.13 炭素吸光度ピーク高さ Carbon absorbance peak height 差スペクトルの炭素ピーク吸光度からベースライン吸光度を引いたもの (図1 参照)。

4.14 半値全幅 Full width at half maximum (FWHM) 炭素ピーク吸光度とベースライン吸光度の差の半分になる位置の吸収帯幅 (図1 参照)。

5 制限事項

5.1 参照試料 参照試料の含有炭素濃度は、検出限界の $1/3$ 以下が望ましい。このため、室温における相対誤差を最小限にするために、参照試料の炭素濃度が $1\sim 2\times 10^{14}\text{ atoms/cm}^3$ ($0.002\sim 0.004\text{ ppma}$) 以下のものを使用することを推奨する。

5.2 装置調整 装置メーカーの手順書に沿って調整されていることを確認する。

5.3 2フォノン吸収 シリコンの2フォノン吸収帯は約 $630\sim 590\text{ cm}^{-1}$ に位置し、その吸収係数は室温で約 9 cm^{-1} である⁽³⁾⁽⁴⁾。この値は、本規格で測定対象としている炭素濃度領域 $5\times 10^{14}\sim 5\times 10^{15}\text{ atoms/cm}^3$ ($0.01\sim 0.1\text{ ppma}$) における炭素ピークの吸収係数の $150\sim 1500$ 倍となり、炭素ピークの強度を測定する際に妨害となるので、差スペクトル法で除去する。

5.4 装置安定性 差スペクトル法の適用にあたり、測定試料および参照試料の吸光度スペクトル測定を行う間の装置の安定性としては、試料厚さが 2 mm の場合、目標検出限界の炭素濃度 $5\times 10^{14}\text{ atoms/cm}^3$ (0.01 ppma) に対応する炭素吸光度ピーク高さが 0.0005 であることから、ブランクベースラインおよび Si/Si ベースラインの両者に対し、 $615\sim 580\text{ cm}^{-1}$ の平坦性は吸光度 0.0005 以内が要求される。

5.5 試料厚さ 差スペクトル法の適用にあたり、測定試料と参照試料の厚さ補正では除去できない影響を低減するため、両試料の厚さはできる限り近づけるべきである。両試料厚さは 2.00 ± 0.01 mm とする。

5.6 試料面内の厚さ均一性 赤外線透過部分 (測定位置) における試料面内の厚さ均一性は、0.001 mm 以内とする。面内均一性が 0.001 mm を超える場合、差スペクトル法の解析で誤差の原因となり、目的とする検出限界に到達できなくなる。

Note 1: 試料厚さの変動分 0.001 mm に対応する 2 フォノン吸収帯の吸光度は約 0.0004 となるが、その値を 2 フォノン吸収帯に重畳している炭素ピークの吸光度として炭素濃度に換算すると、約 4×10^{14} atoms/cm³ (0.008 ppma) となる。これは本規格の検出限界値 5×10^{14} atoms/cm³ (0.01 ppma) とほぼ等しい値である。

5.7 検出限界 この測定法の最低検出限界値は、差スペクトル法適用後の吸光度スペクトルにおける炭素吸収ピークの信号対雑音比で定まるので、高い感度を得るためには、5.4 に記載の装置安定性の下で、積算回数を増やすことが必要である。試料厚さが 2 mm の場合、目標検出限界の炭素濃度 5×10^{14} atoms/cm³ (0.01 ppma) に対応する炭素吸光度ピーク高さは 0.0005 であり、ベースライン領域 $615 \sim 580$ cm⁻¹ の雑音レベルの振幅は吸光度 0.00025 以下である必要がある。

5.8 抵抗率 本規格は、自由キャリアの吸収による妨害を避けるため、p 型、n 型ともに $10 \Omega\text{-cm}$ 以上の抵抗率を有するシリコンウェーハに対して適用する。

6 方法の概要

本規格では、室温 FT-IR 法により、シリコン単結晶中の低濃度の置換型炭素原子濃度を計測する方法について規定する。以下に、手順の概要を示す。

- 6.1 ブランクベースラインの測定により装置単体の安定性を確認する。
- 6.2 Si/Si ベースラインの測定により、差スペクトル法適用時の測定系の安定性を確認する。
- 6.3 シリコン単結晶中の炭素吸光度ピーク高さを決定する。
- 6.4 炭素吸光度ピーク高さより吸収係数を求め、吸収係数と炭素濃度の関係式を利用して炭素濃度を計算する。

7 装置

7.1 測定に用いる装置は FT-IR 分光計とし、その構成は、**図 2** に示すとおりである。

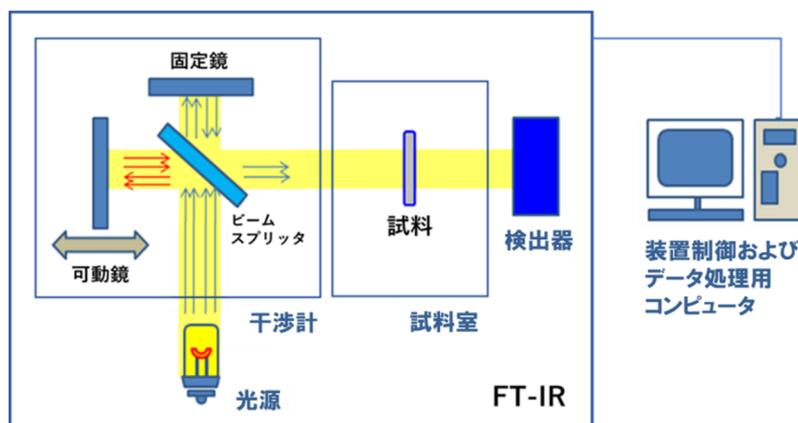


図 2 FT-IR 分光計の概略図

光源で発生した赤外線を二光束干渉計で干渉させた後、測定試料に入射させ、同試料からの透過光を光検出器で検出する。

7.1.1 光源 赤外線を発生する素子。FT-IR 分光計では一般にグローバー光源が用いられる。

7.1.2 干渉計 光の干渉を利用して波長・波数等を測定する装置。一般的にはマイケルソン型干渉計またはこれを改良した二光束干渉計が用いられる。

7.1.3 試料室 スペクトル測定において試料を設置する部屋。光学系および試料室は、測定の妨害となり得る大気中の水蒸気や二酸化炭素等を排除するため、乾燥窒素や乾燥空気などによるパージ、あるいは真空置換が可能であることが望ましい。

7.1.4 検出器 光信号を電気信号に変換する装置。本規格の定める測定法では、硫酸トリグリシン検出器（一般に TGS、DTGS、DLaTGS 等と表記される）あるいはテルル化カドミウム水銀検出器 (HgCdTe, MCT) 等の利用が可能であるが、後者の場合は入射光に対する出力の直線性について特に注意が必要である。

7.1.5 コンピュータ FT-IR 分光計を制御し、得られたインターフェログラムをフーリエ変換することによりシングルビームスペクトルを取得し表示する。各種シングルビームスペクトルの演算により、透過率スペクトル、吸光度スペクトル、差スペクトルを算出する。

8 試料準備

8.1 試料の寸法および仕上げ 測定試料および参照試料の寸法および仕上げは以下とする。4.9 に記載の安定性確認試料は、測定試料と同仕様のシリコン結晶であることが望ましく、測定試料あるいは参照試料を安定性確認試料として用いても良い。

8.1.1 試料厚さ 2.00 ± 0.01 mm とする。試料の厚さを ± 0.0005 mm の精度で測定する。測定試料の厚さ X_S および参照試料の厚さ X_R より、厚さ補正係数 X_S/X_R を求める。

8.1.2 試料形状への要求 試料は、以下の基準を満たすよう注意して加工する必要がある。

8.1.2.1 厚さ均一性 測定領域内の厚さの変化は 0.001 mm 以下であること。

8.1.2.2 仕上げ 両面鏡面研磨であり、参照試料および測定試料で同等の表面状態であること。

8.1.2.3 寸法 表面領域は赤外光束に対して十分に大きく、入射光が試料の周囲に回り込まないこと。

8.2 抵抗率 640 cm^{-1} から 560 cm^{-1} の波数領域において自由キャリアによる赤外吸収の影響を小さくするため、抵抗率は、p 型、n 型ともに 10 $\Omega\cdot\text{cm}$ 以上であること。

8.3 参照試料 参照試料は、置換型炭素原子濃度が $1\sim 2 \times 10^{14}$ atoms/cm^3 ($0.002\sim 0.004$ ppm) 以下のものを使用することが望ましい。また、抵抗率は 50 $\Omega\cdot\text{cm}$ 以上を推奨する。

Note 2: 使用に適した参照試料を選ぶ最良の方法は、多くの異なった低炭素結晶から同じ厚さで研磨した試料を製作し、それらの吸光度スペクトル間で相互に差スペクトルを求め、 605 cm^{-1} で最低の吸光度を示す試料を参照試料とすることである。このようにして選出された参照試料については、検出限界がさらに低濃度である二次イオン質量分析法あるいはフォトルミネッセンスによるシリコン単結晶中の低炭素不純物濃度測定方法を用いて、炭素濃度が十分に低く、8.3 の条件を満たすことを確認しておくことが望ましい。

9 測定手順

9.1 測定条件の決定

9.1.1 測定方式 FT-IR 分光計を用いるものとする。

9.1.2 試料室の雰囲気 窒素ガスパージ、乾燥空気パージ、あるいは真空保持により、温度や湿度を一定に保つ。

9.1.3 測定領域 640 cm^{-1} から 560 cm^{-1} を含む領域とする。

9.1.4 分解能 2 cm^{-1} とする。

9.1.5 積算回数 100 から 300 回程度とする。

Note 3: 積算回数の増加により信号対雑音比向上が期待できるが、差スペクトル法適用時の安定性が確保できる条件より選択する。

9.1.6 測定位置 中央一点とする。基本は垂直入射とする。

Note 4: 測定位置は、当事者の協議により決定することができる。

9.2 装置安定性確認

ブランクベースラインの測定により試料を装着していない装置単体の安定性を、また安定性確認試料を装着した状態の Si/Si ベースラインの測定により差スペクトル法適用時の測定系の安定性を、確認する。両ベースラインの $615\sim 580\text{ cm}^{-1}$ の波数領域における平坦性が吸光度 0.0005 以内であることにより検出限界 $5\times 10^{14}\text{ atoms/cm}^3$ (0.01 ppm) の炭素濃度定量が実現可能となる。

Note 5: 確認する頻度については、装置の安定稼働が保証される条件で設定される。

Note 6: 確認結果は、報告に含むことを推奨する。

9.2.1 ブランクベースラインの測定

9.2.1.1 一回目のバックグラウンド・シングルビームスペクトルの取得： 9.1 で決定した測定条件で、バックグラウンド・シングルビームスペクトルを取得する。

9.2.1.2 二回目のバックグラウンド・シングルビームスペクトルの取得： 9.2.1.1 のデータ取得後、実際の測定試料と参照試料の測定を想定した時間を空け、9.2.1.1 と同様にバックグラウンド・シングルビームスペクトルを取得する。

9.2.1.3 両者から 4.8 の手順に従い、ブランクベースラインを作成する。

9.2.1.4 作成したブランクベースラインの平坦性を調査し、 $615\sim 580\text{ cm}^{-1}$ の波数領域において吸光度 0.0005 以内であることを確認する。

Note 7: ブランクベースラインの平坦性が吸光度 0.0005 を超えた場合、Appendix A-1 掲載の表にて相当する検出限界を確認して計測作業に進む。この時、相当する検出限界を報告書に記載することを推奨する。

9.2.2 Si/Si ベースラインの測定

9.2.2.1 一回目のバックグラウンド・シングルビームスペクトルの取得： 9.1 で決定した測定条件で、バックグラウンド・シングルビームスペクトルを取得する。

9.2.2.2 一回目の安定性確認試料シングルビームスペクトルの取得： 9.1 で決定した測定条件で、安定性確認試料のシングルビームスペクトルを取得し、吸光度スペクトルを求める。

9.2.2.3 安定性確認試料を取り外す。

9.2.2.4 二回目のバックグラウンド・シングルビームスペクトルの取得： 9.2.2.1 と同様にバックグラウン

ド・シングルビームスペクトルを取得する。

9.2.2.5 安定性確認試料を装着する。

9.2.2.6 二回目の安定性確認試料シングルビームスペクトルの取得： 9.2.2.2 と同様に安定性確認試料のシングルビームスペクトルを取得し、吸光度スペクトルを求める。

9.2.2.7 両スペクトルの差を取るることにより、Si/Si ベースラインを作成する。

9.2.2.8 Si/Si ベースラインの平坦性を調査し、 $615\sim 580\text{ cm}^{-1}$ の波数領域において吸光度 0.0005 以内であることを確認する。図 3 に Si/Si ベースラインの平坦性の例を示す。

Note 8: Si/Si ベースラインの平坦性が吸光度 0.0005 を超えた場合、Appendix A-1 掲載の表にて相当する検出限界を確認して計測作業に進む。この時、相当する検出限界を報告書に記載することを推奨する。

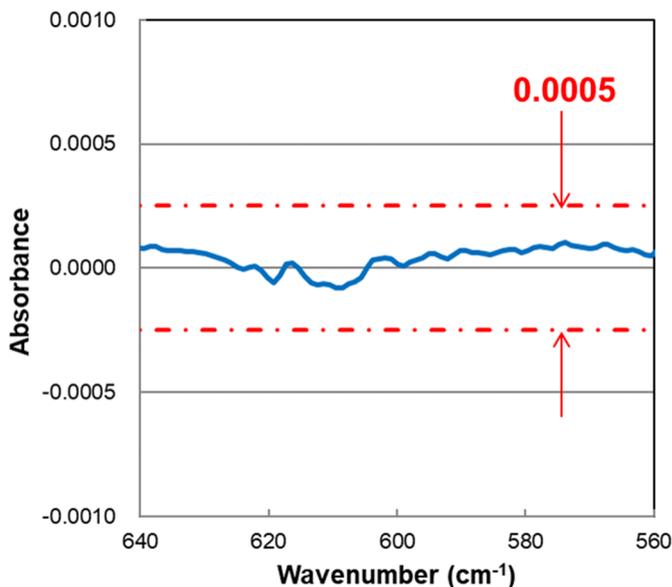


図 3 Si/Si ベースラインの平坦性の例

9.3 シリコン単結晶中の炭素の吸光度スペクトルの作成

9.3.1 1回目バックグラウンド・シングルビームスペクトルの取得： 9.1 で決定した測定条件で、1回目のバックグラウンド・シングルビームスペクトルを取得する。

9.3.2 測定試料シングルビームスペクトルの取得： 9.1 で決定した測定条件で、測定試料のシングルビームスペクトルを取得する。

9.3.3 2回目のバックグラウンド・シングルビームスペクトルの取得： 9.1 で決定した測定条件で、2回目のバックグラウンド・シングルビームスペクトルを取得する。

9.3.4 参照試料シングルビームスペクトルの取得： 9.1 で決定した測定条件で、参照試料のシングルビームスペクトルを取得する。

9.3.5 吸光度スペクトルの作成： 9.3.1 および9.3.2 より測定試料の吸光度スペクトルを、9.3.3 および9.3.4 より参照試料の吸光度スペクトルを作成する。

9.3.6 測定試料および参照試料の吸光度スペクトルの各波数において、測定試料の吸光度から厚さ補正係数

を乗じた参照試料の吸光度を差し引くことにより、差スペクトルを作成する。このようにして得られた炭素の吸光度スペクトルの一例を図4に示す。

Note 9: 9.3.6において差スペクトルを作成する際、シリコンの2フォノン吸収帯の除去が不完全な場合、炭素ピーク周辺領域である 615 cm^{-1} から 580 cm^{-1} のベースラインが最も平らになるように、厚さ補正係数を調整パラメータとして変化させる。厚さ測定箇所を試料厚さと光の通過箇所の実効的な試料厚さとが異なる場合には、この厚さ補正係数の調整が有効となる場合もある。

9.3.7 9.3.6により作成された差スペクトルにおいて、ベースラインを決定する。

9.3.8 炭素ピーク吸光度 A_p を読み取る。

9.3.9 炭素吸収スペクトルのベースライン値 (ベースライン吸光度 A_b) を読み取る。

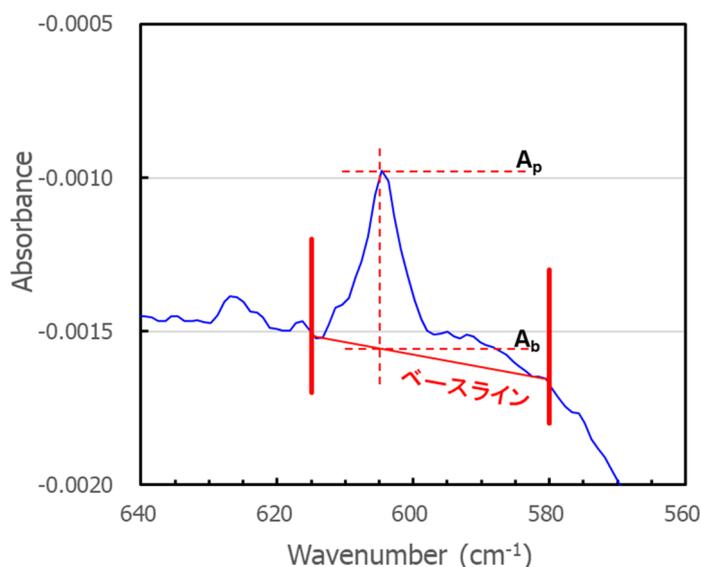


図4 差スペクトル法による炭素の吸光度スペクトル

Note 10: 測定手順は、測定運用により一部省略することができる（解説 R-5-4 “測定作業プラン” を参照）。例えば、バックグラウンド・シングルビームスペクトルを隣接する測定試料シングルビームスペクトル測定と参照試料シングルビームスペクトル測定で共有すること、また複数の測定試料を測定する際に、参照試料吸光度スペクトルを隣接する測定試料吸光度スペクトル測定で共有すること、などが挙げられる。

10 計算^{1),2)}

10.1 吸収係数 吸光度と吸収係数に関する次式を使用して、吸収係数 α を計算する。

$$\alpha = \frac{23.03}{X_s} (A_p - A_b)$$

ここで、

X_s = 測定試料厚さ (mm)

A_p = 炭素ピーク吸光度

A_b = ベースライン吸光度 (炭素吸光度スペクトルのベースライン値)

($A_p - A_b$ = 炭素吸光度ピーク高さ)

10.2 濃度 次式を使用して、置換型炭素濃度を atoms/cm³、あるいは ppma の単位で計算する。

$$\begin{aligned}\text{Carbon content} &= 8.2 \times 10^{16} \alpha \text{ atoms/cm}^3 \\ &= 1.64 \alpha \text{ ppma}\end{aligned}$$

Note 11: 機関間で炭素濃度の相関を取る必要がある場合には、基準試料を 3~5 水準作製し、新たに校正式を作成し運用することを推奨する。

11 報告データ

- 11.1 使用した装置、測定者、測定日付
- 11.2 試料室の温度
- 11.3 測定試料および参照試料の番号
- 11.4 測定試料および参照試料の厚さ
- 11.5 赤外線が照射された試料内での位置および寸法
- 11.6 吸収ピークの半値全幅
- 11.7 吸収ピークの波数 W_p 、単位 cm^{-1}
- 11.8 置換型炭素による吸収係数 α 、単位 cm^{-1}
- 11.9 炭素濃度、単位 atoms/cm^3 又は ppma
- 11.10 使用した変換係数
- 11.11 使用した校正用標準サンプルの仕様（導電型、抵抗率、炭素濃度、酸素濃度、試料厚さ等）
- 11.12 測定系安定性の確認結果（ブランクベースライン、Si/Si ベースライン）

12 精度と信頼性

新金属協会 (Japan Society of Newer Metals: JSNM) では、本手法におけるラウンドロビンテストを企画し実施した。本テストには、4つの測定機関が参画した (解説 R-5 参照)。

12.1 測定機関ごとの Si/Si ベースラインの比較が、解説図 R-5-1 に掲載されている。室温における 615~580 cm^{-1} の波数領域での装置安定性は、現状の装置で吸光度 0.0005 を達成できることが示されている。

12.2 以上の装置安定性確認の下で実施された測定機関間の炭素濃度測定値のばらつきと繰り返し測定時の再現性が、それぞれ、R-5-5-3、R-5-5-5 に示されている。炭素濃度測定値は測定機関間でよく一致し、目標検出限界近傍の $2 \sim 5 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ (0.004~0.010 ppma) の濃度領域における各機関の測定値の標準偏差 (σ) は $0.8 \sim 1.8 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ (0.002~0.004 ppma) であった。また、目標検出限界近傍の炭素濃度の試料に対する 3 回の繰り返し測定による測定値の標準偏差 (σ) は $0.3 \sim 0.4 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ (0.0006~0.0007 ppma) であった。これらは、本手法により目標検出限界の炭素濃度 $5 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ (0.01 ppma) の定量が可能であることを裏付けている。

Appendix

A-1 ベースライン平坦性と検出限界の関係

表 A-1 ブランクベースラインおよび Si/Si ベースラインの平坦性に対応する炭素濃度検出限界レベル

平坦性 (吸光度)	0.0005	0.0010	0.0015	0.0020
検出限界レベル	5×10^{14} atoms/cm ³ (0.01 ppma)	1.0×10^{15} atoms/cm ³ (0.02 ppma)	1.5×10^{15} atoms/cm ³ (0.03 ppma)	2.0×10^{15} atoms/cm ³ (0.04 ppma)

附属書

(参考)

参考文献

序文

この附属書は、参考文献について記載するものであって、規定の一部ではない。

参考文献

- 1) 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
- 2) SEMI MF1391: Test Method for Substitutional Atomic Carbon Content of Silicon by Infrared Absorption
- 3) R.C. Newman and J.B. Willis, J. Phys. Chem. Solids 26, p. 373 (1965).
- 4) F. A. Johnson, Proc. Phys. Soc., 73, pp. 265-272 (1959)

解 説

「室温 FT-IR 法によるシリコン単結晶中の 低濃度置換型炭素原子濃度の測定方法」の解説

この解説は、本体及び附属書に規定・記載した事柄、並びに関連した事柄を説明するものであり、規格の一部ではない。

R-1 制定の背景

これまで、日本国内のシリコン業界規格を制定し、管理してきた日本電子情報技術産業協会 (Japan Electronic and Information Technology Industries Association: JEITA) が、2016 年をもってその役目を終え、その代わりに新金属協会 (Japan Society of Newer Metals: JSNM) が規格を作成し日本のシリコン業界をリードしていくことになった。2017 年 1 月に新金属協会の半導体サプライチェーン材料規格研究会の傘下に第 1 回 Si 結晶中低炭素濃度 FTIR 評価法準備会が組織され、本手法の規格化を目的として活動を開始し、2018 年 5 月の第 6 回準備会まで作業が続けられた。この活動は、経済産業省の「平成 30 年度省エネルギー等に関する国際標準の獲得・普及促進事業委託費」の委託事業の一つとして継続されることになり、2018 年 7 月に、第 1 回 FTIR 炭素濃度評価法 NWG が開催され (NWG: National Working Group)、2021 年 2 月まで 13 回の会合を持った。これらの成果を基に新金属協会規格を制定することになり、「新金属協会標準化ルールの制定について」に基づく 2021 年 1 月開催の標準化委員会により設置のシリコン標準化推進委員会及び FT-1R 標準化ワーキンググループにおいてまとめの検討及び審議を行い、2021 年 2 月開催の標準化委員会において新金属協会規格として制定した。

本規格は、半導体基板用シリコン結晶中の微量な炭素不純物の濃度を正確に測定するための測定方法について、その注意点を記載しているが、その背景は以下に示すようなものである。

従来、パワーデバイスのスイッチング特性を改善する方法の一つとして、ライフタイムをコントロールすることが適用され、それは不純物や欠陥を利用することで達成される。しかしながら、新世代のデバイス構造では、デバイスの性能を改善するために、シリコン基板のキャリアライフタイムを長くする必要性が生じてきている。例えばシリコン中の炭素不純物は格子位置を置換し (置換型炭素原子) 電気的に不活性であるが、デバイスプロセスにおける高エネルギー粒子によって格子間位置にはじき出され、格子間酸素との相互作用により複合欠陥が形成される。この複合欠陥は、ライフタイムを減少させる性質 (再結合中心) を持っている。従って、シリコン基板を有効に使用するためには、置換型炭素原子濃度を正確に評価し、管理する必要がある。評価するにあたり、簡便性・汎用性を考えた場合、室温における測定に焦点を絞ることが当初より考えられてきた。

室温での置換型炭素原子濃度の測定において、従来までの赤外吸収によるシリコン単結晶中の炭素含有量

の検出限界は、JEITA EM-3503 には 2×10^{15} atoms/cm³ (0.04 ppma)、SEMI MF1391 には 5×10^{15} atoms/cm³ (0.1 ppma) と記述されている。よって現状では 2×10^{15} atoms/cm³ (0.04 ppma) より高い炭素濃度を評価することはできるが、これ以下の炭素濃度を比較・検証することができない。しかしながら、現在求められる検出限界としては、 5×10^{14} atoms/cm³ (0.01ppma) 程度であり、これまでの規格はこの要求に対し合致していない状況にあった。また、赤外吸収測定に FT-IR を利用することが一般的となった。従って、新しく室温 FT-IR 法による低炭素濃度測定法を開発し、その妥当性の検討をもとに標準化する必要が出てきた。そこで新金属協会は、国内ワーキンググループ (National Working Group: NWG) を組織し、FT-IR 法の標準化を目的する活動を開始した。

R-2 FT-IR によるシリコン中の炭素濃度測定標準規格の変遷

赤外分光法によるシリコン単結晶中の炭素含有量の測定規格は、1974 年に American Society of Testing and Materials (ASTM) によって F123-74 として確立された。日本における関連規格は、日本電子工業振興協会 (Japan Electronic Industry Development Association: JEIDA : 現在 JEITA) のシリコン技術委員会により、1983 年から 1992 年まで、酸素・炭素測定専門委員会にて検討され、業界標準として制定された。この間、赤外分光測定で FT-IR を用いることが一般に普及したことを受け、規格にも FT-IR を使用した場合の記述が追加された。その後、この業界標準に掲載された情報が有用であることが認められ、これらの結果を含む ASTM F1391 が 1993 年に制定された。この ASTM F1391 規格は、ASTM が半導体規格を維持する業務を SEMI (Semiconductor Equipment and Materials International: 半導体製造・材料協会) に移管したことに対応し、2004 年に MF1391 として SMEI 規格に移行され、現在利用可能になっている。JEIDA 規格については、1998 年に日本国内標準規格の JEIDA-56 として発行された。その後、EM-3503 として JEITA に移された。2013 年の JEITA のシリコン技術委員会解散後は、新金属協会の Web にて現在も閲覧可能となっている。

R-3 NWG (National Working Group) での議論

第一回ラウンドロビンテストのための試料は、NWG により準備計画が立案され、参画したすべてのシリコンベンダーにより作製された。第一回ラウンドロビンテストの結果において、準備された試料は、本規格で対象とする低濃度領域の炭素濃度 (2×10^{15} atoms/cm³ 以下) であることが確認された。ここで得られた結果より、目標とする検出限界を達成するには、シリコンの格子振動の非常に大きな信号から非常に小さな炭素信号を慎重に分離する必要があることが再確認された (図 R-3-1 を参照)。

置換型炭素原子の吸収は 605 cm^{-1} 近傍にあり、これはシリコンの 2 フォノン吸収帯 (本文 5.3 ; ピーク位置 610 cm^{-1}) の中に埋もれている。図 R-3-1 は、準備された全試料の吸光度スペクトルを示している。このテスト結果から、単一機関の分析システムを使用して全試料のデータを分析した場合、ほぼ同じ序列になることを確認した。この結果より、NWG は、室温 FT-IR 法の非常に低い炭素濃度のシリコン単結晶への適用に対して、その可能性を見出した。

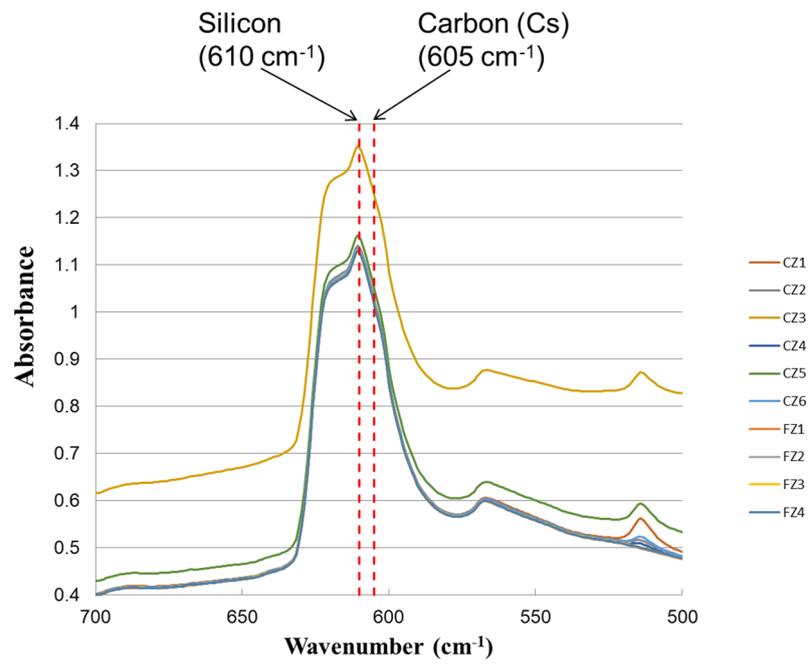


図 R-3-1 第一回ラウンドロビン測定結果の一例

R-4 室温 FT-IR 法を適用するための技術的問題

ここでは、第一回ラウンドロビンテスト結果より、NWG によって議論された技術的問題点について整理する。

R-4-1 試料の厚さ均一性について 炭素吸光度ピーク高さを求める際に試料厚さの不均一性によって生じる誤差について考察する。試料厚さ X に対し厚さ不均一性 Δ がある場合、吸光度は厚さに比例するので、吸光度 A への誤差は単純には $A \times (\Delta/X)$ 程度と考えてしまう。しかし実際には、差スペクトル法で炭素ピークよりもはるかに強い 2 フォノン吸収帯を除去する過程において、厚さ不均一性が大きな影響を与えている。以下にその誤差の大きさを計算する。

議論を簡単にするため、測定試料と参照試料は等しい厚さ X で、測定試料にのみ厚さ不均一性 Δ があるとする (単位: mm)。測定試料および参照試料の吸光度スペクトルの炭素ピーク位置における吸光度 A_{pS} 、 A_{pR} は、それぞれ、以下で表される。

$$A_{pS} = \frac{\alpha_C + \alpha_B}{23.03} (X + \Delta) \quad (\text{式 R-4-1})$$

$$A_{pR} = \frac{\alpha_B}{23.03} (X) \quad (\text{式 R-4-2})$$

ここで、 α_C 、 α_B は炭素ピークおよび 2 フォノン吸収帯の吸収係数で、参照試料中の炭素ピークは無視できる程小さいとしている。本文 4.12 で定義した炭素吸光度ピーク高さ ($A_p - A_b$) は、測定試料および参照試料の吸光度スペクトルの差スペクトルにおいて、($A_{pS} - A_{pR}$) で与えられ、以下のように計算される。

$$\begin{aligned} A_p - A_b &= A_{pS} - A_{pR} \\ &= \frac{\alpha_C + \alpha_B}{23.03} (X + \Delta) - \frac{\alpha_B}{23.03} (X) \\ &= \frac{\alpha_C}{23.03} (X) + \frac{\alpha_C + \alpha_B}{23.03} (\Delta) \quad (\text{式 R-4-3}) \end{aligned}$$

ここで、右辺第 1 項は厚さ不均一性がない場合の炭素吸光度ピーク高さで、10 に示した式と同一である。そして第 2 項が厚さ不均一性によって誘起された誤差であるが、5.3 に記したように、 α_B は α_C の 150 から 1500 倍であるから、不均一性によって誘起された誤差は、実質的には $\alpha_B \Delta / 23.03$ と見積もられる。本規格の目標検出限界炭素濃度 5×10^{14} atoms/cm³ (0.01 ppma) に対応する炭素吸光度ピーク高さ (第 1 項) は、10.1、10.2 より 0.0005 と計算される。従ってこの検出限界を満たすために、誤差 (第 2 項) は以下を満たす必要がある。

$$\frac{\alpha_B \Delta}{23.03} < 0.0005 \quad (\text{式 R-4-4})$$

ここで、2 フォノン吸収帯の吸収係数 $\alpha_B = 9 \text{ cm}^{-1}$ を代入すると $\Delta < 0.0013$ (mm) となり、本文 5.6、8.1.1 で示した「測定領域内の厚さの変化は 0.001 mm 以下」の条件の根拠となっている。

参考までに、JEITA・SEMI (ASTM) の規格では、厚さ均一性の許容値は 2 mm の厚さに対して ± 0.01 mm 以内と規定している。上記の考察に従って計算すると、0.01 mm の厚さ均一性の許容誤差は 4×10^{15} atoms/cm³ の炭素濃度誤差を生じる。これに対し、本規格の 0.001 mm の厚さ均一性が実現できれば、その許容誤差は約

4×10^{14} atoms/cm³ (0.008 ppma) となり、目標とする検出限界を実現することができる。以上より本規格では、試料厚さは 2.00 ± 0.01 mm とし、測定領域内の厚さ均一性を 0.001 mm 以内とすることとした。実際に第一回ラウンドロビンテストに用いられたサンプルの測定領域における厚さ均一性を調査したところ、全てのサンプルにおいて 0.001 mm 以内であった (表 R-4-1)。この結果より現状の試料作製方法によって厚さ均一性 0.001 mm 以内を確保することは可能であると判断した。

表 R-4-1 第一回ラウンドロビンテストの測定領域厚み均一性調査結果 (単位: mm)

測定回数	1st RRT試料									
	CZ1	CZ2	CZ3	CZ4	CZ5	CZ6	FZ1	FZ2	FZ3	FZ4
1	2.004	2.023	1.925	1.999	1.996	2.007	1.999	2.003	1.993	1.995
2	2.004	2.023	1.925	2.000	1.996	2.008	1.998	2.003	1.994	1.995
3	2.003	2.023	1.925	2.000	1.997	2.009	1.998	2.004	1.994	1.996
4	2.002	2.024	1.925	1.999	1.997	2.008	1.999	2.004	1.994	1.995
5	2.003	2.023	1.925	2.000	1.996	2.008	2.000	2.004	1.994	1.995
6	2.003	2.024	1.925	2.000	1.997	2.009	1.999	2.003	1.994	1.995
7	2.004	2.025	1.924	2.001	1.997	2.009	1.999	2.004	1.994	1.995
8	2.005	2.024	1.925	1.999	1.999	2.007	2.000	2.004	1.994	1.996
9	2.004	2.023	1.925	1.999	1.996	2.007	2.001	2.004	1.994	1.995
10	2.003	2.024	1.925	1.999	1.997	2.007	2.001	2.004	1.994	1.996
11	2.003	2.024	1.925	2.001	1.996	2.008	1.999	2.004	1.994	1.995
12	2.004	2.024	1.924	2.000	1.997	2.009	1.999	2.004	1.995	1.995
13	2.003	2.023	1.925	2.001	1.997	2.009	2.000	2.004	1.994	1.995
14	2.003	2.024	1.925	2.001	1.996	2.007	1.999	2.004	1.994	1.995
平均	2.003	2.024	1.925	2.000	1.997	2.008	1.999	2.004	1.994	1.995
標準偏差	0.0008	0.0006	0.0004	0.0008	0.0008	0.0009	0.0009	0.0004	0.0004	0.0004

R-4-2 自由キャリアの影響 自由キャリアの影響は、抵抗率から推定することができる。従って、第二回ラウンドロビンテストでは、試料の抵抗率の範囲を考慮して準備された (表 R-5-1 参照)。

R-4-3 ベースラインの決定方法 一般に、ベースラインは SEMI および JEITA 文書の記述により 2 つの方法で規定されている。1 つは SEMI MF1391 に示されている、いわゆるロングベースライン法 (波数範囲: 640~560 cm⁻¹) である。もう一つは、JEITA EM-3503 に記載されているショートベースライン法 (波数範囲: 615~580 cm⁻¹) である。NWG としては、測定誤差を最小にするためショートベースライン法を採用した。

R-4-4 装置の安定性 本規格の目標検出限界炭素濃度 5×10^{14} atoms/cm³ (0.01 ppma) に対応する炭素吸光度ピーク高さは、**10.1**、**10.2** より 0.0005 と計算され、一般の FT-IR 装置のベースライン安定性の限界に迫る小さい値である。この吸光度ピーク高さ 0.0005 の測定を可能とするため、装置単体安定性の指標であるブランクベースライン、および差スペクトル法適用時の測定系安定性の指標である Si/Si ベースラインには、波数領域 615~580 cm⁻¹ において平坦性が吸光度 0.0005 以内であることが求められる。

従来の JEITA・SEMI (ASTM) の規格では、ベースラインの平坦性への要求事項は規定されていなかった。当 NWG で行った第一回ラウンドロビンテストの際にはこの平坦性のチェックが実施されておらず、各機関からのデータにばらつきが生じたが、第二回ラウンドロビンテストの際には、本規格 **9.2** に従ってブランクベースラインおよび Si/Si ベースラインの平坦性が概ね満足されていることを確認してから測定を実施したことにより、**R-5** に示すように各機関から良く一致した値が報告された。このことより、低炭素濃度測定においては、ベースラインの平坦性を確認することが、検出限界を見極める上で非常に重要な指標であると認識された。

なお、使用する装置のブランクベースラインおよび Si/Si ベースラインの平坦性が吸光度 0.0005 を超えた場合には、その平坦性の値から Appendix A-1 掲載の表より、その装置を使用する際の検出限界を確認することができる。

R-5 第二回ラウンドロビンテスト結果報告

第一回ラウンドロビンテストの結果を受け、技術的問題点を洗い出し、その対策の効果を第二回ラウンドロビンテストにて確認した。また、測定作業時間が最短になるように工夫をした。以下にその詳細について記す。

R-5-1 測定の実施

第二回ラウンドロビンテストを開始するにあたり、試料準備には以下の点に考慮し準備を進めた。各試料は、8.1.1 記載の厚さ範囲内で、8.1.2 記載の厚さ均一性となるようにし、炭素濃度が適切な範囲で変化するように、同一のインゴット結晶の異なる部位から取得した。また、このようにすることで、抵抗率も試料間で近いレンジのものを用意することが可能となった。本試験では、 $1\sim 2\times 10^{14}$ atoms/cm³ (0.002 ~ 0.004 ppma) の参照試料を別途準備した。

R-5-2 測定試料

試験に使われた試料は以下のとおりである。結晶の製法は、MCZ (Magnetic Czochralski Method) および FZ (Floating Zone Method) で、導電型は n 型、抵抗率は 10 Ω·cm から 1000 Ω·cm 程度 (ノンドープ) である。想定炭素濃度は、 $3\times 10^{14}\sim 5\times 10^{15}$ atoms/cm³ (0.006ppma~0.1 ppma) である。表には記載していないが、参照試料としては、n 型でノンドープ (500 Ω·cm 以上) のものを用意した。全ての試料は、厚さ 2.00 ± 0.01 mm、厚さ均一性 0.001 mm 以内にて、両面鏡面仕上げとした。

表 R-5-1 第二回ラウンドロビン試料一覧

Wafer Vender	Sample No.	Growth Method	Type	Expected Resistivity (Ω·cm)	Expected Carbon Concentration	
					[atoms/cm ³]	ppma
a	1~4	MCZ	n	10	3×10^{14} to 1×10^{15}	0.006 to 0.02
b	5~7	MCZ	n	Non-doped	3×10^{14} to 5×10^{15}	0.006 to 0.1
c	8~10	FZ	n	60	-	-

R-5-3 測定条件

測定条件は本文 9.1 記載の通りであるが、本ラウンドロビンにおける測定条件の例を表 R-5-2 に示す。本測定条件は装置仕様によっては、実現できない場合がある。このため、各測定機関で異なる条件を使用する場合もあった。しかし、方針としては、誤差要因を最小限にするために積算回数を通常測定よりも多くすることを推奨し、さらに装置安定性の観点からその回数を 100 から 300 回程度とすることが適切とした。測定位置は、試料中央部一点とした。またフーリエ変換の際の、アポタイゼーション関数の種類、ゼロフィリングの有無については、同一条件下で運用する限りにおいては、本規格に与える影響が殆どないことから規定しないこととした。

示されている Si/Si ベースラインの測定例を図 R-5-1 に示す。本ラウンドロビンテストにおいて各機関の計測器は、本規格で規定されている吸光度 0.0005 以内の平坦性を概ね満足している。R-4-4 に記述したように、この吸光度 0.0005 以内の平坦性は、目標検出限界 5×10^{14} atoms/cm³ (0.01 ppma) の炭素濃度に対応する炭素ピークを安定的に分離、計測するために確保しなければならない条件であり、この条件を満足することが装置に求められる。

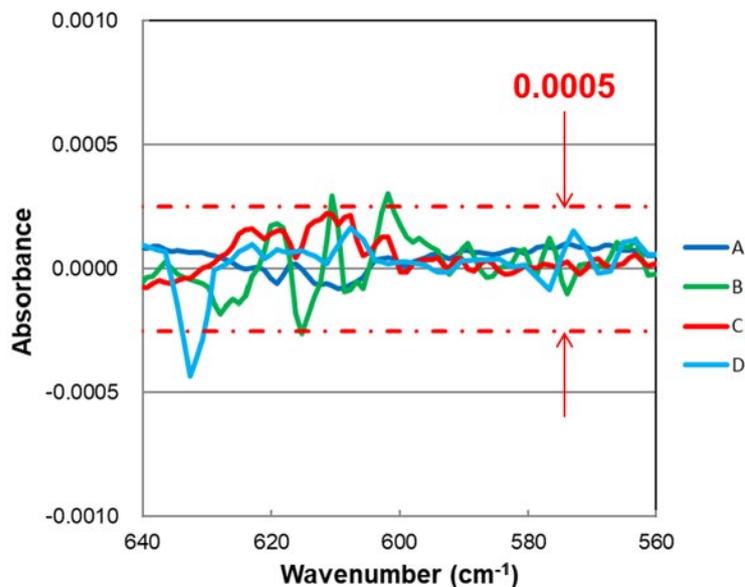


図 R-5-1 各測定機関の Si/Si ベースラインの平坦性比較

R-5-5-2 差スペクトル

本試験で対象とする炭素濃度範囲の差スペクトルの例 (サンプル 5、6、7) を、図 R-5-2 に示す。各試料の炭素濃度は、隣接試料の SIMS 測定により、サンプル 5: 2.1×10^{15} atoms/cm³ (0.042 ppma)、サンプル 6: 5.3×10^{14} atoms/cm³ (0.011 ppma) 及びサンプル 7: 3.6×10^{14} atoms/cm³ (0.0072 ppma) と定量されている。どの試料においても、605 cm⁻¹ 付近の炭素ピークを明瞭に視認できる。目標検出限界炭素濃度の 5×10^{14} atoms/cm³ (0.01 ppma) の試料だけでなく、それ以下の 3.6×10^{14} atoms/cm³ (0.0072 ppma) の炭素濃度試料であっても解析可能な炭素ピークが判別できている。

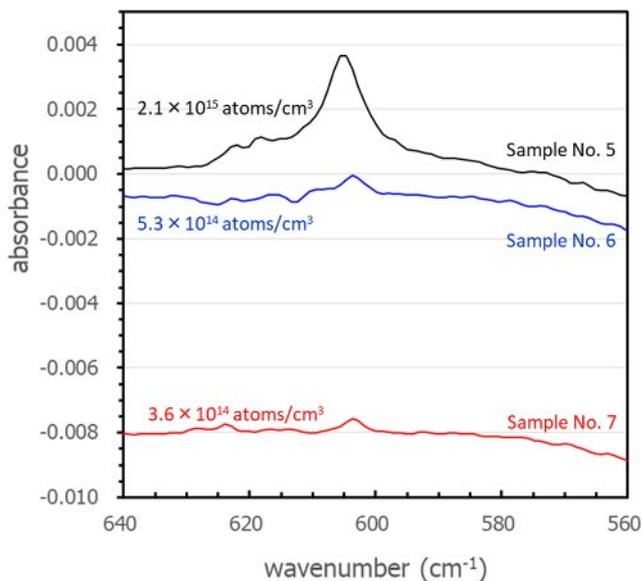


図 R-5-2 各炭素濃度に対する差スペクトルの例

R-5-5-3 炭素濃度比較

得られた差スペクトルの炭素ピークより、本文 10 に従って炭素濃度を算出し、各測定機関の値を比較した。吸収係数および炭素濃度換算結果の比較を、表 R-5-4 に示す。図 R-5-3 には、横軸に 4 つの機関の平均値、縦軸に各測定機関の測定値を示している。図 R-5-3 より、炭素濃度水準の序列については各測定機関において適正に評価できていることが分かる。表 R-5-4 では、それぞれの水準における測定値のばらつきが標準偏差 (σ) で示されている。目標検出限界近傍の炭素濃度のサンプル 2、3、4、6、7 において炭素濃度の標準偏差は $0.84 \sim 1.82 \times 10^{14}$ atoms/cm³ (0.0017~0.0036 ppma) であった。これは本手法により目標検出限界の炭素濃度 5×10^{14} atoms/cm³ (0.01 ppma) の定量が可能であることを裏付けている。

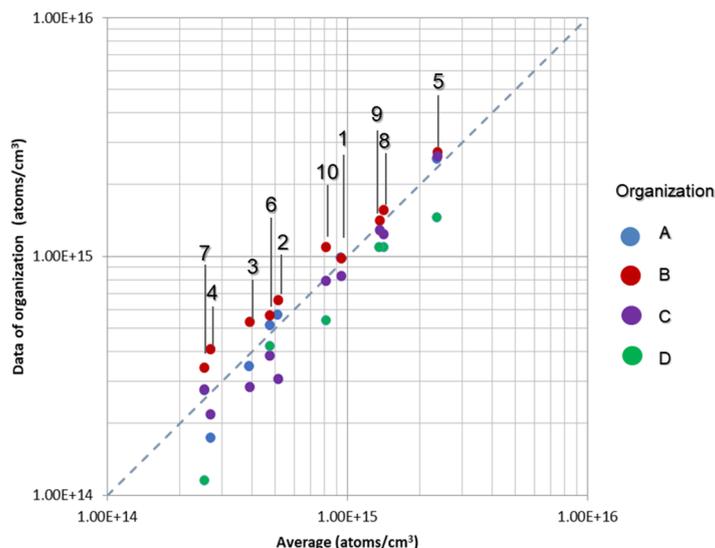


図 R-5-3 各機関の炭素濃度測定値と平均値の関係

表 R-5-4 各測定機関の吸収係数および炭素濃度データ
(上: 吸収係数, 中: 炭素濃度 atoms/cm³, 下: 炭素濃度 ppma)

Vender	Sample	Organization				Average	σ
		A	B	C	D		
a	1	0.012	0.012	0.010	-	0.011	0.0011
	2	0.007	0.008	0.004	-	0.006	0.0022
	3	0.004	0.007	0.003	-	0.005	0.0016
	4	0.002	0.005	0.003	-	0.003	0.0015
b	5	0.031	0.033	0.032	0.018	0.029	0.0073
	6	0.006	0.007	0.005	0.005	0.006	0.0010
	7	0.003	0.004	0.003	0.001	0.003	0.0012
c	8	-	0.019	0.015	0.013	0.016	0.0031
	9	-	0.017	0.016	0.013	0.015	0.0021
	10	-	0.013	0.010	0.007	0.010	0.0034

Vender	Sample	Organization				Average	σ
		A	B	C	D		
a	1	9.9E+14	9.9E+14	8.3E+14	-	9.4E+14	9E+13
	2	5.7E+14	6.6E+14	3.1E+14	-	5.1E+14	2E+14
	3	3.5E+14	5.3E+14	2.9E+14	-	3.9E+14	1E+14
	4	1.7E+14	4.1E+14	2.2E+14	-	2.7E+14	1E+14
b	5	2.6E+15	2.7E+15	2.6E+15	1.5E+15	2.4E+15	6E+14
	6	5.2E+14	5.7E+14	3.9E+14	4.2E+14	4.7E+14	8E+13
	7	2.7E+14	3.4E+14	2.8E+14	1.2E+14	2.5E+14	1E+14
c	8	-	1.6E+15	1.2E+15	1.1E+15	1.3E+15	3E+14
	9	-	1.4E+15	1.3E+15	1.1E+15	1.3E+15	2E+14
	10	-	1.1E+15	8.0E+14	5.4E+14	8.1E+14	3E+14

Vender	Sample	Organization				Average	σ
		A	B	C	D		
a	1	0.020	0.020	0.017	-	0.019	0.0018
	2	0.011	0.013	0.006	-	0.010	0.0036
	3	0.007	0.011	0.006	-	0.008	0.0026
	4	0.003	0.008	0.004	-	0.005	0.0025
b	5	0.052	0.055	0.053	0.029	0.047	0.0120
	6	0.010	0.011	0.008	0.008	0.009	0.0017
	7	0.005	0.007	0.006	0.002	0.005	0.0019
c	8	-	0.031	0.025	0.022	0.026	0.0050
	9	-	0.028	0.026	0.022	0.025	0.0034
	10	-	0.022	0.016	0.011	0.016	0.0056

R-5-5-4 基準試料を用いた補正を行った場合の炭素濃度比較

基準試料を用いた補正に関しては、本規格には含まれない内容であるため、参考としてここに記載するものである。R-5-5-3 では、機関間での系統的なばらつきがあったため、機関間差をできるだけ小さくするために、本文 **Note 11** に記載されているように基準試料を用いた校正式 (3 試料データによる直線近似) による補正を表 R-5-4 の吸収係数に対して実施した (図 R-5-4 及び表 R-5-5)。補正に用いた基準試料は、Vender b のサンプル 5、6、7 で、それぞれ SIMS 測定により、 2.1×10^{15} atoms/cm³ (0.042 ppma)、 5.3×10^{14} atoms/cm³ (0.011 ppma) および 3.6×10^{14} atoms/cm³ (0.0072 ppma) と定量されている。基準試料以外のサンプルについて、補正後の炭素濃度のばらつきを調べてみると図 R-5-3 と図 R-5-4 の比較より各機関の差が小さくなっていることが理解できる。表 R-5-5 においても基準試料を除いた目標検出限界近傍の炭素濃度のサンプル 2、3、4 において炭素濃度の標準偏差 (σ) は $3 \sim 6 \times 10^{13}$ atoms/cm³ (0.0006~0.0012 ppma) であり、測定機関間のばらつきが減少したことが分かる。このことから、機関間ばらつきを小さくする方法の一つとして、**Note 11** で示されたような基準試料を用いた補正が有効であると言える。なお、補正後のデータには、補正方法による誤差が含まれる可能性があるため、その適用には注意が必要である。

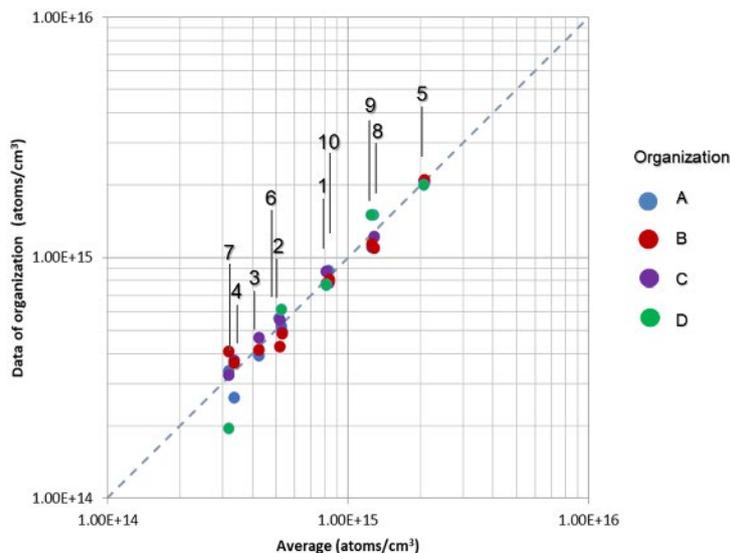


図 R-5-4 各機関の炭素濃度測定値と平均値の関係(補正後)

表 R-5-5 各測定機関の補正後の炭素濃度データ (上: atoms/cm³, 下: ppma)

Vender	Sample	Organization				Average	σ
		A	B	C	D		
a	1	8.8E+14	7.9E+14	8.1E+14	-	8.3E+14	5E+13
	2	5.6E+14	5.6E+14	4.3E+14	-	5.2E+14	7E+13
	3	3.9E+14	4.7E+14	4.2E+14	-	4.3E+14	4E+13
	4	2.6E+14	3.8E+14	3.7E+14	-	3.4E+14	6E+13
b	5	2.1E+15	2.1E+15	2.1E+15	2.0E+15	2.1E+15	4E+13
	6	5.2E+14	4.9E+14	4.9E+14	6.1E+14	5.3E+14	6E+13
	7	3.4E+14	3.3E+14	4.1E+14	2.0E+14	3.2E+14	9E+13
c	8	-	1.2E+15	1.1E+15	1.5E+15	1.3E+15	2E+14
	9	-	1.1E+15	1.1E+15	1.5E+15	1.2E+15	2E+14
	10	-	8.8E+14	7.8E+14	7.7E+14	8.1E+14	6E+13

Vender	Sample	Organization				Average	σ
		A	B	C	D		
a	1	0.018	0.016	0.016	-	0.017	0.0010
	2	0.011	0.011	0.009	-	0.010	0.0015
	3	0.008	0.009	0.008	-	0.009	0.0008
	4	0.005	0.008	0.007	-	0.007	0.0013
b	5	0.042	0.041	0.042	0.040	0.041	0.0008
	6	0.010	0.010	0.010	0.012	0.011	0.0012
	7	0.007	0.007	0.008	0.004	0.006	0.0018
c	8	-	0.024	0.022	0.030	0.026	0.0041
	9	-	0.022	0.023	0.030	0.025	0.0044
	10	-	0.018	0.016	0.015	0.016	0.0012

R-5-5-5 測定値再現性評価

本テストは、今回用いた試料の内、目標検出限界近傍の炭素濃度水準であるサンプル3に対し、3回繰り返し測定を行い結果の再現性を調べた。表 R-5-6 にその結果を示す。ここでは、吸収係数、および換算炭素濃度を示している。これらの炭素濃度の測定ばらつきの標準偏差 (σ) は、 $3\sim 4 \times 10^{13}$ atoms/cm³ (0.0005~0.0007 ppma) となり、目標検出限界の 5×10^{14} atoms/cm³ (0.01 ppma) の炭素定量を実現するためには支障のない結果であった。

表: R-5-6 各測定機関における繰り返し測定結果

上: 測定機関A 中: 測定機関B 下: 測定機関C

Organization A	Peak height	Absorption coefficient	Carbon concentration		
			atoms/cm ³	ppma	
Specimen	1	0.00049	0.0056	4.6E+14	0.0092
	2	0.00049	0.0057	4.7E+14	0.0093
	3	0.00044	0.0051	4.2E+14	0.0083
Average				4.5E+14	0.0089
σ				2.7E+13	0.0006

Organization B	Peak height	Absorption coefficient	Carbon concentration		
			atoms/cm ³	ppma	
Specimen	1	0.00067	0.0077	6.3E+14	0.013
	2	0.00070	0.0080	6.6E+14	0.013
	3	0.00063	0.0073	6.0E+14	0.012
Average				6.3E+14	0.013
σ				2.9E+13	0.0006

Organization C	Peak height	Absorption coefficient	Carbon concentration		
			atoms/cm ³	ppma	
Specimen	1	0.00033	0.0038	3.1E+14	0.0063
	2	0.00040	0.0046	3.8E+14	0.0076
	3	0.00033	0.0038	3.1E+14	0.0063
Average				3.4E+14	0.0067
σ				3.6E+13	0.0007

R-5-6 まとめ

第二回ラウンドロビンテストでは、各機関で所有している装置を用い、目標検出限界 5×10^{14} atoms/cm³ (0.01 ppma) の炭素濃度測定における機関間の測定値のばらつきと各機関での繰り返し測定再現性を調べた。 5×10^{14} atoms/cm³ (0.01 ppma) を計測するために必要とされる装置安定性の目安となる Si/Si ベースラインの平坦性を確認したところ、各機関ともに概ね吸光度 0.0005 以内の条件を満足しており、目標検出限界近傍の炭素濃度の試料において、炭素ピークを明瞭に検出できた。この結果、炭素濃度測定値は測定機関間でよく一致し、目標検出限界近傍の $2 \sim 5 \times 10^{14}$ atoms/cm³ (0.004~0.010 ppma) の濃度領域における各機関の測定値の標準偏差 (σ) は $0.8 \sim 1.8 \times 10^{14}$ atoms/cm³ (0.002~0.004 ppma) であった。また、目標検出限界近傍の炭素濃度の試料に対する 3 回の繰り返し測定による測定値の標準偏差 (σ) は $3 \sim 4 \times 10^{13}$ atoms/cm³ (0.0005~0.0007 ppma) であった。以上は、本手法により目標検出限界の炭素濃度 5×10^{14} atoms/cm³ (0.01 ppma) の定量が可能であることを裏付けている。また、炭素濃度が正しく規定された標準試料が使用できる場合には、本文 **Note11** ならびに R-5-5-4 に記載されたように、それらを基準試料として補正を行うことにより、機関間のばらつきを小さくすることができる。

R-5-7 今後の課題

今後の課題としては、参照試料と標準試料に関してどのように作製するかを明確にしていくことが重要となる。参照試料については、含有炭素濃度が差スペクトル法の適用に際して誤差の原因となるため、本文 **Note 2** に記載した方法等により、出来るだけ低い炭素濃度の試料を選ぶ必要がある。

JSNM-SI-001 委員構成表**シリコン FT-IR 標準化 WG**

	氏 名	所 属
幹事	藤森 洋行	グローバルウェーハズ・ジャパン(株)
委員	田島 道夫	JAXA 宇宙科学研究所 名誉教授
委員	河合 直行	元東京大学
委員	委員名非表示	SEMI International Silicon Wafer TC Co-chair
委員	委員名非表示	(株)SUMCO
委員	委員名非表示	シルトロニック・ジャパン(株)
委員	委員名非表示	信越半導体(株)
委員	委員名非表示	(株)トクヤマ
委員	委員名非表示	三菱マテリアル(株)
委員	委員名非表示	東芝デバイス&ストレージ(株)
委員	委員名非表示	富士電機(株)
委員	委員名非表示	オントウ・イノベーション・ジャパン(株)アカウントマネージャー
委員	委員名非表示	オントウ・イノベーション・ジャパン(株)アプリケーションエンジニア
委員	委員名非表示	(一財)材料科学技術振興財団
委員	委員名非表示	サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)
委員	委員名非表示	ブルカージャパン(株)
委員	委員名非表示	ユーロフィンイーエージー(株)
事務局	織山 純	(一社)新金属協会
事務局	齋藤 芳彦	(一社)新金属協会
事務局	太田 寛子	(一社)新金属協会
事務局	石原 範之	みずほ情報総研(株)

シリコン標準化推進委員会

	氏 名	所 属
委員長	田島 道夫	JAXA 宇宙科学研究所 名誉教授
幹事	河合 直行	元東京大学
委員	西澤 伸一	九州大学
委員	委員名非表示	グローバルウェーハズ・ジャパン(株)
委員	委員名非表示	(株)SUMCO 技術本部 評価・基盤技術部
委員	委員名非表示	(株)SUMCO 技術本部 エピ技術部
委員	委員名非表示	シルトロニック・ジャパン(株)
委員	委員名非表示	信越半導体(株)
委員	委員名非表示	(株)トクヤマ
委員	委員名非表示	三菱マテリアル(株)

委員	委員名非表示	東芝デバイス&ストレージ(株)
委員	委員名非表示	富士電機(株)
委員	委員名非表示	ユーロフィンイーエージー(株)
事務局	織山 純	(一社)新金属協会
事務局	齋藤 芳彦	(一社)新金属協会
事務局	斎藤 滋晃	(一社)新金属協会
事務局	太田 寛子	(一社)新金属協会
事務局	石原 範之	みずほ情報総研(株)

標準化委員会

	氏 名	所 属
委員長	平本 俊郎	東京大学
委員	田島 道夫	JAXA 宇宙科学研究所 名誉教授
委員	委員名非表示	グローバルアドバンスドマテリアルジャパン(株)
委員	委員名非表示	原子燃料工業(株)
委員	委員名非表示	J X金属(株)
委員	委員名非表示	信越半導体(株)
委員	委員名非表示	太陽鋳工(株)
委員	委員名非表示	日本ガイシ(株)
委員	委員名非表示	三井金属鋳業(株)
委員	委員名非表示	三菱原子燃料(株)
事務局	織山 純	(一社)新金属協会
事務局	太田 寛子	(一社)新金属協会
事務局	根本 京	(一社)新金属協会

(執筆者 竹田 隆二)

(一社)新金属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。

(一社)新金属協会は、この規格類の内容に関する工業所有権に対して、一切の責任を負いません。

JSNM-SI-001

2021年3月発行

発行 一般社団法人新金属協会

〒105-0011

東京都港区芝公園 1-1-12 芝公園電気ビル 3F

TEL03-5405-2080 FAX 03-5405-2081

<http://www.jsnm.or.jp>

印刷 ヨシミ工産株式会社

〔 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ください。 〕