

仁科記念サイクロロンセンターを利用する荷電粒子放射化分析

－ シリコン半導体中の窒素の定量 －

梶本和義 八木宏親^{*1} 野崎 正^{*2} 葉袋佳孝^{*3} 二ツ川章二^{*4} 斉藤義弘^{*4}

高エネルギー加速器研究機構
305-0801 つくば市大穂 1-1

^{*1} 住重試験検査
799-1393 愛媛県東予市

^{*2} ピュアレックス
223-0057 横浜市港北区新羽町 735

^{*3} 武蔵大学
176-8534 練馬区豊玉上 1-26-1

^{*4} (社) 日本アイソトープ協会滝沢研究所
020-0173 岩手郡滝沢村字留が森 348-58

1 はじめに

最近、シリコン中の極微量の窒素が欠陥抑制に効果があることに関心が寄せられている。(社)電子情報技術産業協会ではウェーハ測定標準専門委員会内に窒素濃度測定標準化WGを立ち上げ窒素分析の標準化について検討を行っている。これら軽元素の分析においてサイクロロンを用いる荷電粒子放射化分析(CPAA)は高感度に精度良く分析できる分析法として非常に重要であることが認識されている。しかしながら、CPAAを実施できる施設が国内に数少なくなってきたことから、我々は仁科記念サイクロロンセンターを標準物質の保証値を決定する際の評価機関の一つとして立ち上げるための準備を行っている。本研究においては、本研究ではシリコン半導体中の窒素の分析を目標に検討を行ってきた。すでに、照射、化学分離および放射能測定などについて実験条件を整えてきたが、今年度は実際にシリコン試料の分析を行ったので報告する。

2 窒素の CPAA

CPAA による窒素分析には陽子照射によって生成する $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ 反応が利用できる。この際、ホウ素や炭素が共存すると $^{11}\text{B}(p,n)^{11}\text{C}$ や $^{12}\text{C}(p,n)^{11}\text{C}$ 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 10MeV 程度に設定すれば炭素からの妨害は避けることができるが、ホウ素の妨害は避けることができない。このため、あらかじめ、ホウ素の含有量を求めておくとともに、ホウ素のみを含む試料でホウ素からの ^{11}C 生成量を求めておくとともに、ホウ素の含まれていない試料での値付けを行う必要がある。

また、生成核種の検出は陽電子壊変後の陽電子消滅で発生する 511keV ガンマ線を利用する。このため、同時に生成する陽電子壊変核種は測定の妨害となる。たとえば、酸素から $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$ 、 $^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}$ 反応により ^{13}N 、 ^{18}F が生成し、シリコンから $^{30}\text{Si}(p,n)^{30}\text{P}$ 反応により ^{30}P が生成する。そこで、 ^{11}C を他の核種から化学分離するのが望ましい。さらに、空気成分の酸素、窒素の試料表面への付着は定量の妨げとなることから、照射以前においても極力汚染に気をつけるとともに、照射試料の表面はエッ

チングによって除いておく必要がある。

3 実験

3.1 照射

照射チェンバーは現在の照射装置に組み込むため、他のチェンバーと同じ外形にする必要があった。その際、試料に陽子ビームを正確に照射し、照射電荷量を2次電子の影響なく測定できること、照射試料の着脱が簡便に行えることを念頭において製作した。試料は着脱を容易にするため、照射中は真空ポンプで試料背面を吸引することにした。試料は2cm角に加工した。炭素のトレーサー実験用として、ホウ素を高濃度で含むシリコン試料を用いた。照射エネルギーは10MeVとなるようにアブソーバーとしてアルミニウム板を入れた。

3.2 エッチング条件

照射後、シリコン表面のエッチングを行った。エッチング液の組成はHF:HNO₃:H₂O=1:3:1でエッチング時間は1分10秒とした。エッチング前後で、デジタルゲージで試料の厚さを測定した。エッチング深さは28ミクロンであった。

3.3 試料分解および炭素分離

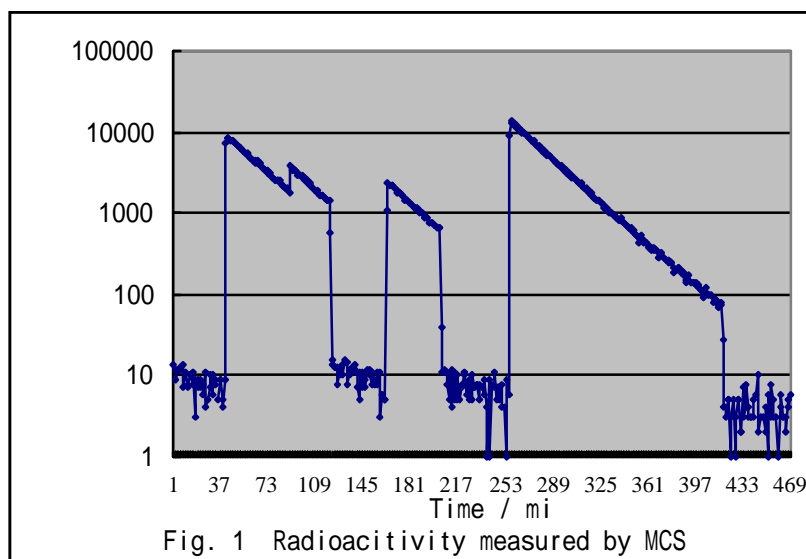
試料は石英ビーカーに移し、粉碎した。NaOHを100mmol加え、Na₂CO₃10mmolを坦体として添加したのち、電子レンジで加熱することにより溶解した。溶解後、KMnO₄粉末3gを加えて、スライダックで90Vから100Vまで徐々に電子レンジの印加電圧を上げながら電子レンジ中で約5分間加熱した。蒸留水を滴下しながら乾固した試料を溶解した。

溶解後、ビーカーは密栓し、硫酸(1+3)を滴下しながら、発生する炭酸ガスをLiOH溶液(H₂O:MeOH=1:1)で捕集した。沈殿は電子レンジで加熱し、熟成させた後、ろ別した。

放射能およびLi₂CO₃の回収率を上げることを念頭に繰り返し実験を行ってきた。現在のところ放射能収率は60%程度で再現性は良かった。また、Li₂CO₃の回収率はそれよりも高い傾向に有った。

3.4 放射能測定

ろ別したLi₂CO₃沈殿は1対のBGOシンチレーション検出器の間に挟み、¹¹Cからの511keV消滅放射線を検出した。(バックグラウンド計数; 3.8cpm)実際の測定記録をFig.1に示した。図では1分毎の計数値をプロットしている。計数が高いところが標準試料、低いところが分析試料、430分以降はバックグラウンド計数である。



3.5 テスト試料の定量結果

照射エネルギー;10 MeV、電流 5 μ A、照射時間 20 min.

標準物質;Si₃N₄照射から測定まで 45 分を要した。

測定開始時での試料の計数はバックグラウンド計数の4倍程度であった。

定量結果は以下のようになった。試料の履歴が明らかでないがいずれも 10¹⁴/cm³程度であると予想されるが、現在のところ標準試料との補正、回収率の点で不確定な点が残っている。

本法では 窒素濃度として 10¹⁴/cm³(1 ppb)を定量できることが確認された。

Table 3. Analytical result of nitrogen in silicon

sample	Number of N / cm ³	error
No.9	2.5 E+14	± 0.3 E+14
No.10	3.2 E+14	± 0.5 E+14
No.11	1.9 E+14	± 0.2 E+14
Average	2.5 E+14	± 0.7 E+14

3.6 FZ、CZ 試料の定量結果

試料厚みが 1.9mm と厚いこと、大きさが 15mm 角であることから、アブソーバーおよびコリメータを作成し、照射エネルギー;15 MeV、照射ビーム径 14mm とした。分析試料の照射電流 5 μ A、照射時間 20 min とした。

標準物質は Si₃N₄ の板を用い、妨害反応補正のためにホウ素板も用いた。照射電流は 50nA、照射時間は 12 秒とした。

試料厚みを2倍にし、照射エネルギーを上げたために、生成放射能が増加した。また、BGO 検出器のサイズを2インチから3インチのものを使用したため、検出効率が向上した。その結果、感度も向上した。

Fig. 2 は2分毎の計数値をプロットしたものである。計数の高いところが標準試料、低いところが分析試料の測定値である。定量には全て照射終了時の計数に戻し、照射電荷量、照射時間を補正した。定量に当たっては、分析試料と比較試料の飛程補正を行った。定量結果を Table 2 に示した。比較のため SIMS の分析結果も示した。CPAA の結果はいずれも SIMS の値よりも低めに出ている。ホウ素からもほぼ同じ強度の放射能が生成することが確かめられたので、CZ 試料ではホウ素濃度の推定値を差し引いた値を窒素濃度とした。

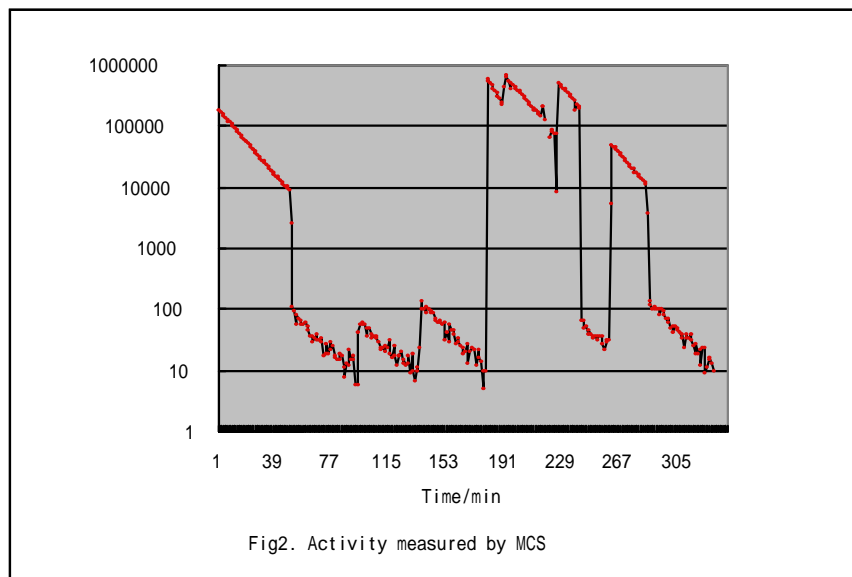


Table 2. Analytical Results of Nitrogen in CZ and FZ silicon (10^{14} atoms/cm³)

Sample	Type	CPAA		SIMS(CEA)	SIMS(TRC)
C2	CZ-N, B dope	5.7	4.7	6.0	5.0
C3	CZ-N, B dope	9.7	7.4	9.0	
C4	CZ-N, B dope	11	10.6	16.0	11.0
F3	FZ-N dope	3.9	4.9	6.6	
F4	FZ-N dope	4.4	8.1	8.6	
F5	FZ-N dope	3.8	10.3	12.7	

4 今後の課題

上記のように仁科記念サイクロロンセンターにおいてシリコン半導体中の窒素の分析を試み、照射、化学分離および放射能測定まで一連の手順がほぼ確立することができた。

今後、回収率の再現性、標準試料の調製など引き続き検討を行うとともに、 $10^{14}/\text{cm}^3$ 程度の試料を2施設で異なった条件で定量し、比較するためにも分析試料が是非とも必要である。