

仁科記念サイクロト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

榎本和義 八木宏親^{*1} 野崎 正^{*2} 葉袋佳孝^{*3} ニツ川章二^{*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} 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

半導体をはじめとする各種高純度材料では軽元素が極微量存在するだけでその品質に大きな影響を与えることがよく知られている。サイクロトロンを用いる荷電粒子放射化分析(CPAA)はそれら軽元素を高感度に精度良く分析できるために材料開発および評価にとって非常に重要であるとされてきた。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、仁科記念サイクロト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きた。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加えることにした。初年度はCPAAを行ううえで不可欠な照射チェンバーを製作した後、3回の照射実験を通して、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。

2 窒素のCPAA

シリコン中に窒素はほとんど溶解しないが、極微量添加することによって欠陥抑制効果が期待されるため、窒素の濃度制御に関心が持たれている。シリコン中の窒素は日常的には赤外分光法で分析される。赤外分光法ではある特定の化学結合に対応する波長の吸光度から定量するため、吸光度と窒素濃度との校正定数を求めておく必要がある。その際、半導体の製法によって校正定数が異なる可能性もあるとされている。このため標準試料中の窒素の値付けのための分析法としてCPAAが必要となってくる。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 $^{12}\text{C}(p,pn)^{11}\text{C}$ 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妨害となることから、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。

以上のように、CPAA を標準値を求める方法として確立するには、照射から測定に至るまでの各ステップを吟味する必要がある。Table 1 に窒素の CPAA で検討すべき事項を挙げた。

Table 1. Procedure of CPAA of nitrogen and substance of examination

	Item	Substance of examination
1	Irradiation	Beam current monitoring, Irradiation energy, Interference reaction
2	Standard	Standard material and its irradiation condition
3	Sample treatment	Etching and crushing of sample
4	Decomposition	Wet decomposition and oxidation
5	Collection of radioactive carbon	Separation and collection of radioactive carbon
6	Radioactivity measurement	Geometrical correction between sample and standard

3 実験

3.1 照射チェンバーの製作

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 角で厚さ 600 μm 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 照射電荷量の測定

分析試料と標準試料とでは窒素濃度が著しく異なることから、それぞれ照射電荷量や照射時間を変えて照射しなければならない。そこで、実際にホウ素を高濃度で含むシリコン試料について照射時間と電流値を変え、照射電荷量をモニターするとともに、 ^{11}C の放射能を測定した。結果を Table 2 に示す。照射時間及び電荷量補正後の放射能計数値は標準偏差 4 % 以内で一致し、照射電荷量の測定は正常に行われていることが分かった。

Table 2. The relationship between integrated charge of proton and produced activity of ^{11}C

Irradiation	Integrated charge (μC)	Activity (cpm)	Activity after the correction of saturation factor and integrated charge
No.1	65.52	21413	586400
No.2	3.91	1211	549400
No.3	2.24	750	591000
No.4	1236.64	276210	543100
			567500

3.3 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。

3.4 試料分解および炭素分離

試料は石英ピーカーに移し、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、ピーカーは密栓し、硫酸(1+3)を滴下しながら、発生する炭酸ガスはLiOH溶液(H₂O:MeOH=1:1)で捕集した。電子レンジで加温し、沈殿を熟成させた後、沈殿分離した。

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。現在のところ回収率は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。

3.5 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。直径2インチの検出器でのろ別試料と標準試料の測定のジオメトリの補正を知るため、板状試料それを粉末にして測定試料と同様の形状にして放射能を測定したところ、それぞれ計数値は21400と21100で差は1.5%であった。実際の分析においては、更にジオメトリの差をなくすため直径3インチのものをを用いることにした。

4 まとめ

上記のように仁科記念サイクロトロンセンターにおいて荷電粒子放射化分析を行うための準備を進めてきた。最初の課題とし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。現在、当グループが参加している電子情報技術産業協会(JEITA)窒素濃度測定法標準化ワーキンググループではppb以下の窒素濃度評価法の確立のためにFTIR、SIMS、CPAAとの比較を行っているところであり、窒素の標準分析法として提案するとともに、次年度の共同利用実験において窒素の分析を実施する予定である。さらに、今後大気汚染のパッシブモニタの手法としてCPAAを活用することを計画している。