

## シリコン半導体中の極微量窒素の荷電粒子放射化分析

梶本和義、八木宏親<sup>\*1</sup>、野崎 正<sup>\*2</sup>、葉袋佳孝<sup>\*3</sup>、二ツ川章二<sup>\*4</sup>、斉藤義弘<sup>\*4</sup>

高エネルギー加速器研究機構  
305-0801 つくば市大穂 1-1

<sup>\*1</sup> 住重試験検査  
799-1393 愛媛県東予市

<sup>\*2</sup> ピュアレックス  
223-0057 横浜市港北区新羽町 735

<sup>\*3</sup> 武蔵大学  
176-8534 練馬区豊玉上 1-26-1

<sup>\*4</sup> 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  
020-0173 岩手郡滝沢村字留が森 348-58

### 1 はじめに

高純度シリコン製造の際に、極微量の窒素が含まれるとシリコン結晶の欠陥抑制に効果があることが報告されている。シリコン中の窒素の日常分析はフーリエ赤外分光法によってなされている。しかし、その校正を行うに当たっては標準試料との比較によらなければならないため、サイクロトロンを利用する荷電粒子放射化分析によって窒素濃度の標準値を決定することが必要となってくる。しかし、我が国ではサイクロトロンは数多くあるものの、荷電粒子放射化分析が実施できる施設はほとんど無いことから、本研究では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ことにし、シリコン中の窒素を分析する際に必要な諸条件について検討を進めてきた。

### 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  $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$  反応を利用した。小型サイクロトロンは加速エネルギーが固定されている。ppb 量の窒素を高感度に検出するには  $^{11}\text{C}$  の生成量になるべく多いことが必要であり、照射エネルギーをサイクロトロン加速エネルギーである 17MeV 程度で行うことが望まれる。一方、試料に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。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  $^{11}\text{C}$  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  $^{13}\text{N}$ 、 $^{18}\text{F}$  が生成し、シリコンから  $^{30}\text{Si}(p,n)^{30}\text{P}$  反応により  $^{30}\text{P}$  が生成する。そこで、 $^{11}\text{C}$  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。また、試料を化学処理して、放射性炭素を炭酸ガスとして回収するには、試料分解および酸化の際に汚染や損失を防ぎ、回収の際に再現性のある捕集法を確立する必要がある。すでに、これまでの共同利用実験において、照射から測定に至るまでの各ステップを吟味するとともに、最適条件を求めてきた。本実験では、実際に窒素を  $10^{14} \sim 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$  のレベルで含んでいると予想されるシリコン試料について分析を行い、他の方法で得られた結果と比較した。

### 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形状に製作した。その際、試料への照射電荷量を2次電子の影響なく測定でき、照射試料の着脱が簡便に行えるようにした。試料は2cm角で厚さ2mm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15MeV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。

試料は10～5  $\mu\text{A}$  で20分間照射した。標準試料は試料と同様の形状の窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 板を用いた。照射は1  $\mu\text{A}$  で15秒間とした。試料に照射された電荷量はインテグレータで積算し、クーロン単位で求めた。

#### 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  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:3:1$  でエッチング時間は1分10秒とした。デジタルゲージでエッチングの前後の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。8N  $\text{NaOH}$  を25ml加え、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  6 mmol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、炭素を  $\text{CO}_2$  に酸化するため、 $\text{KMnO}_4$  粉末1.5g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7分間加熱した。加熱後、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、発生する炭酸ガスは  $\text{LiOH}$  溶液 ( $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}=1:1$ ) 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。

#### 3.4 放射能測定

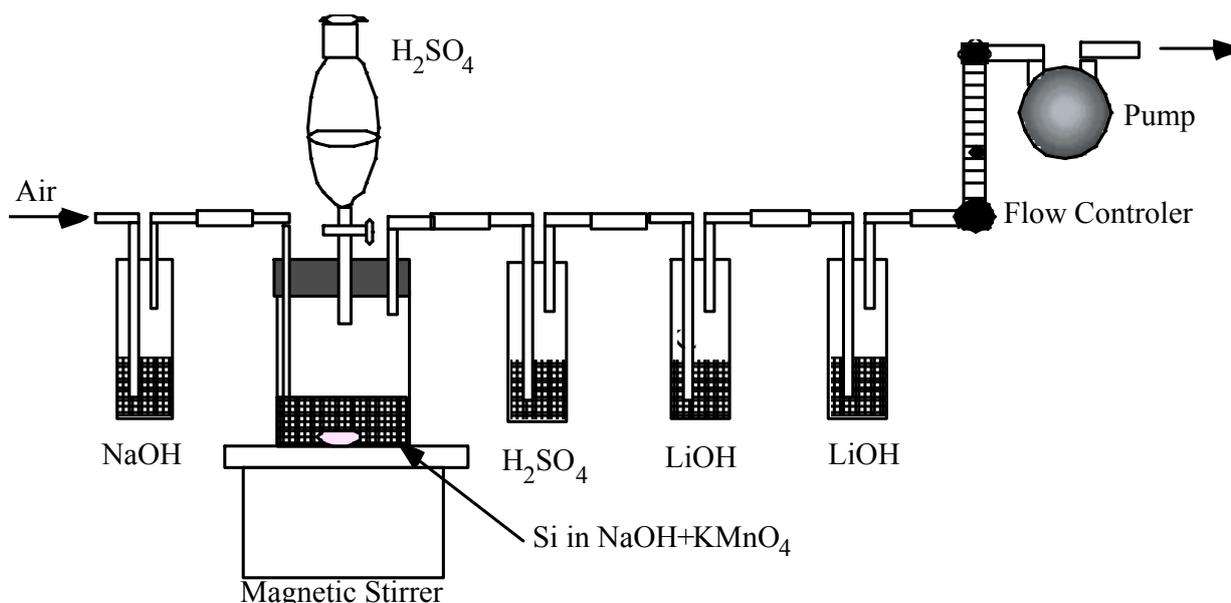


図1 シリコンの溶解試料からの  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  としての  $^{14}\text{C}$  の沈殿分離

ろ別した  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  沈殿は1対の直径3インチのBGOシンチレーション検出器の間に挟み、 $^{11}\text{C}$ からの511keV消滅放射線を検出するように、波高弁別したうえで、同時計数回路に接続した。得られた同時計数信号はマルチチャンネルスケーラで連続測定した。

## 4 結果

### 4.1 測定結果

マルチチャンネルスケーラでの測定記録の一例を図2に示す。いずれも $^{11}\text{C}$ の半減期20分で減衰していることが分かる。試料の処理時間は約1時間であるため、1時間ごとに新たな試料が測定されている。この測定記録から、照射終了時間や照射電荷量、化学収率などを補正し、定量計算を行った。

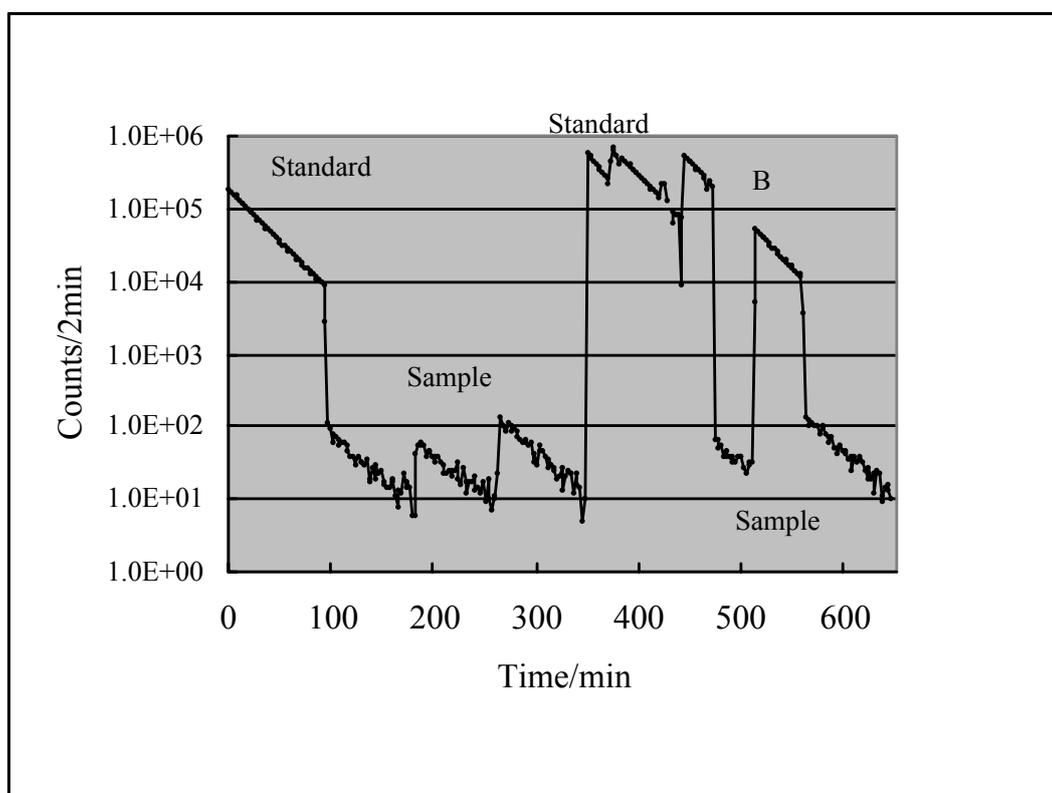


図2 測定結果の一例

### 4.2 化学収率と放射化学収率

安定炭素と $^{11}\text{C}$ の収率は一致することが望まれる。しかし、6個のホウ素入りシリコンを照射し、担体として加えた安定炭素の収率と $^{11}\text{C}$ の収率を求めた。得られた結果を表1に示す。表から分かるように、安定炭素と $^{11}\text{C}$ の収率には差が認められた。しかし、その差はほぼ一定であることが確認できた。そこで、実際の定量においては化学収率を求めたうえで、本実験で得られた補正值(84%)を用いて収率の補正を行うことにした。

### 4.3 定量結果

本実験で得られた定量結果を表2および3に示した。また、比較のため、住重試験検査(SHIEI)で行った荷電粒子放射化分析(乾式分離法による)の結果やSIMSによる定量結果も合わせて示した。表2はコマツ電子により配付された試料である。住重試験検査の定量結果に比べてやや低めの結果を示したが、SIMSの定量結果とも概ね良く一致している。

表1 安定炭素の化学収率と <sup>11</sup>C の放射化学収率

Sample	Chemical Yield(%)	Radiochemical Yield(%)	Ratio
1	71.3	62.8	88.1
2	77.4	63.3	81.8
3	70.2	58.0	82.6
4	56.9	45.7	80.3
5	79.8	66.1	82.8
6	78.8	68.8	87.3
			83.8±3.1

表2 コマツ電子 CZ および FZ シリコンの分析結果 (単位 ; 10<sup>14</sup> atoms/cm<sup>3</sup>)

Sample	CPAA(SEI)	CPAA(NMCC)	SIMS(Lab1)	SIMS(Lab2)
C1	1.9 2.0	0.52 0.64	1.1	0.6
C2	9.7	5.7 4.7	6.0	5.0
C3	10.8	9.7, 9.4 7.4, 11.9	9.0	
C4	16.2 15.2	11, 18.3 10.6	16.0	11.0
F1	-	3.9 4.9	6.6	
F2	10.6	4.4, 6.2 8.1	8.6	
F3	12.6	3.8, 10.8 10.3	12.7	

Sample name Cn and Fn means CZ and FZ silicon, respectively.

表3は信越半導体配付の試料の結果である。予想値は高濃度(10<sup>15</sup> atoms/cm<sup>3</sup>)の試料で分析結果の約2倍の値を示したが、10<sup>14</sup> atoms/cm<sup>3</sup> オーダーの試料では分析結果と良く一致した。本実験結果はSIMSの分析結果とも良く一致している。

表3 信越半導体 CZ シリコンの分析結果

	Name	Estimated	NMC C		SH IE I		SIMS	
			Result	Ratio R/E	Result	Ratio R/E	Result	Ratio R/E
1	614D0	2.38E+1 5	5.05E+1 5	2.34	5.14E+1 5	2.38	4.6E+ 15	2.13
2	517G0	1.89E+1 5	2.40E+ 15	1.27	2.75E+1 5	1.46	3.3E+ 15	1.75
3	517A0	1.00E+1 5	1.71E+1 5	1.71	1.09E+1 5	1.09	1.4E+ 15	1.40
4	485H0	4.46E+1 4	5.92E+1 4	1.33	9.57E+1 4	2.15	5.1E+ 14	1.14
5	485F0	3.30E+1 4	4.38E+1 4	1.33	6.57E+ 14	1.99	3.6E+ 14	1.09
6	485D0	2.62E+1 4	3.53E+1 4	1.35	4.75E+1 4	1.81	3.0E+ 14	1.15
7	485B 0	2.18E+1 4	2.19E+1 4	1.00	2.95E+1 4	1.36	2.5E+ 14	1.15

## 5 まとめ

NMCC では、荷電粒子放射化後、化学分離によって  $^{11}\text{C}$  を分離捕集する方法について検討してきた。一方、住重試験検査では高周波誘導炉による加熱溶解を行う乾式分離法について検討を進めてきた。これら 2 種の分離法による  $10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup> オーダーの窒素の定量結果はいずれも良く一致しているといえる。また、SIMS による定量結果とも良い一致を示すことが分かった。

以上の分析結果から、本法は  $10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup> オーダーで窒素を含む試料の分析が可能であることが示された。