

サイクロトロンによるシリコン中の極微量窒素の放射化分析

八木宏親^{*1)}、榊本和義^{*2)}^{*1)}、野崎正^{*3)}^{*1)}、薬袋佳孝^{*4)}^{*1)}、二ッ川章二^{*5)}

齊藤義弘^{*5)}、井上直久^{*6)}^{*1)}

住重試験検査

799-1393 愛媛県東予市今在家 1501

^{*1)} (社) 電子情報技術産業協会<JEITA>ウエーハ測定標準専門委員会窒素濃度標準化 WG
101-0062 千代田区神田駿河台 3-11 三井住友海上神田駿河台別館ビル 3F

^{*2)} 高エネルギー加速器研究機構
305-0801 つくば市大穂 1-1

^{*3)} ピュアレックス
223-0057 横浜市港区新羽町 735

^{*4)} 武蔵大学
176-8534 練馬区豊玉上 1-26-1

^{*5)} (社) 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

^{*6)} 大阪府立大学
599-8531 堺市学園町 1 番 2 号

1 はじめに

極微量の窒素がシリコンの欠陥抑制に効果があることからその濃度制御に関心が持たれており、(社) 電子情報技術産業協会 (J E I T A) ウエーハ測定標準専門委員会 窒素濃度測定標準化WGにおいて、シリコン中窒素の濃度検定法の標準化が進められてきた。ガス成分の極微量分析においては荷電粒子放射化分析法(C P A A)が不可欠であると指摘されているにもかかわらず、我が国において利用できる施設が限られているのが現状である。この状況に対して、我々は(社) 日本アイソトープ協会 滝沢研究所 仁科記念サイクロトロンセンター (N M C C) にて、C P A Aが実施出来るように手法を開発してきた。今回、J E I T Aより配布のシリコン試料をN M C Cと住重試験検査で、それぞれ湿式法および乾式法にて分析を行うことにより、窒素の定量結果について比較検討を行ったので、分析法の特徴とともにそれぞれの分析結果について報告する。

2 CPAによる窒素分析の概要

CPAAによる窒素分析は、サイクロトロンで加速された陽子を試料に照射し、 $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$ 反応にて窒素から生成する放射性同位元素 (^{11}C) を測定することにより行う。ただし、ホウ素を含む試料を分析する場合は、 $^{11}\text{B}(p, n)^{11}\text{C}$ 反応で同じ核種が生成するため、あらかじめホウ素の含有量を求めておき、ホウ素に起因する ^{11}C の生成量を計算して、それを減算する必要がある。放射線測定は、生成した ^{11}C の陽電子壊変で放出する陽電子の消滅による 511keV ガンマ線を同時計数にて測定する。この際、試料や他の不純物から生成する放射能が測定の妨害となるため、 ^{11}C を化学分離にて取り出す必要がある。

標準物質として、 Si_3N_4 板もしくは AlN 板を、ホウ素の妨害反応を補正するためホウ素板も使用した。これらもサンプルと同様に陽子を照射し、生成した放射能を測定した。

また、環境からの試料の表面汚染を除去するため、照射後に試料表面を 30 ミクロン程度エッチングした。

定量に当たっては、全ての試料と標準試料の測定値を照射終了時に戻し、照射時間、照射電荷量で補正し、比較することにより定量を行う。また、分析試料と標準試料の飛程補正も併せて行った。

3 実験

3.1 NMCCでの湿式法

試料は石英ビーカーに移し、粉碎した。NaOH を 100 mmol 加え、 Na_2CO_3 10 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、 KMnO_4 粉末 3 g 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 溶液で、炭酸リチウムとして捕集した。沈殿は電子レンジで加温し、熟成させた後、ろ別した。

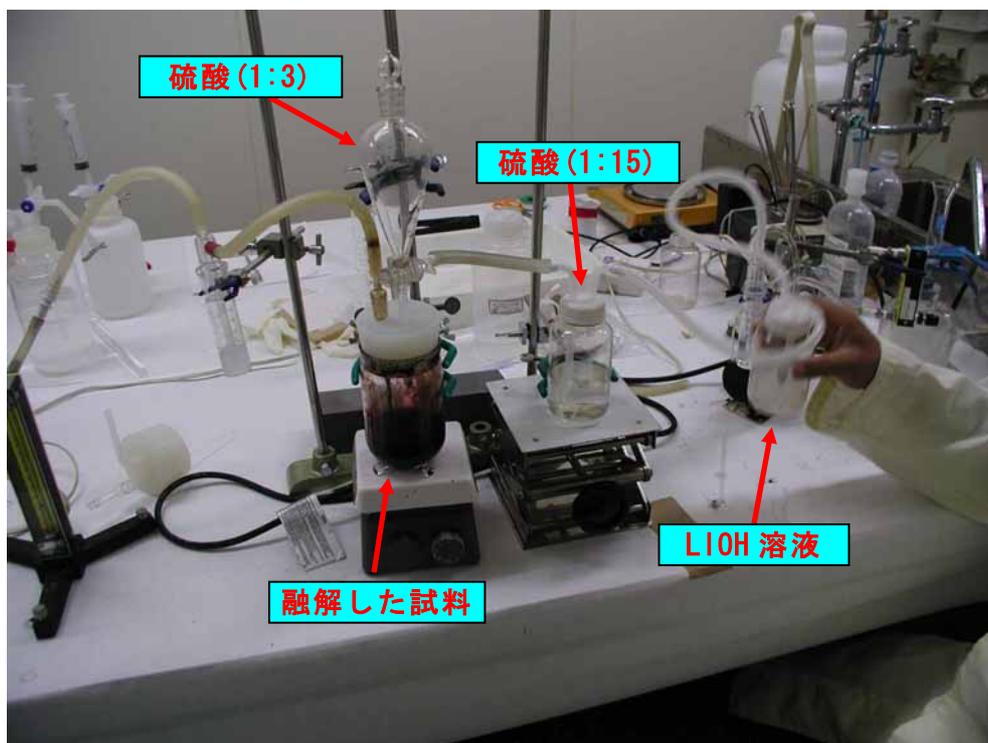


Fig. 1 湿式分離法

3. 2 住重試験検査での乾式分離法

照射後、エッチングした試料を粉碎し石英ボートに入れ、粒状銅を助燃剤として加える。He ガスを流し、乾式分離回路中の高周波加熱炉にて、試料を融解し、核反応により生成した ^{11}C を抽出する。融解にて ^{11}C は、 ^{11}CO と $^{11}\text{CO}_2$ の形に気化する。 ^{11}CO は下流の酸化還元銅（酸化銅）により $^{11}\text{CO}_2$ に酸化される。

精製された $^{11}\text{CO}_2$ は、下流のアスカライト（有効成分 NaOH）に選択的に吸着される。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。

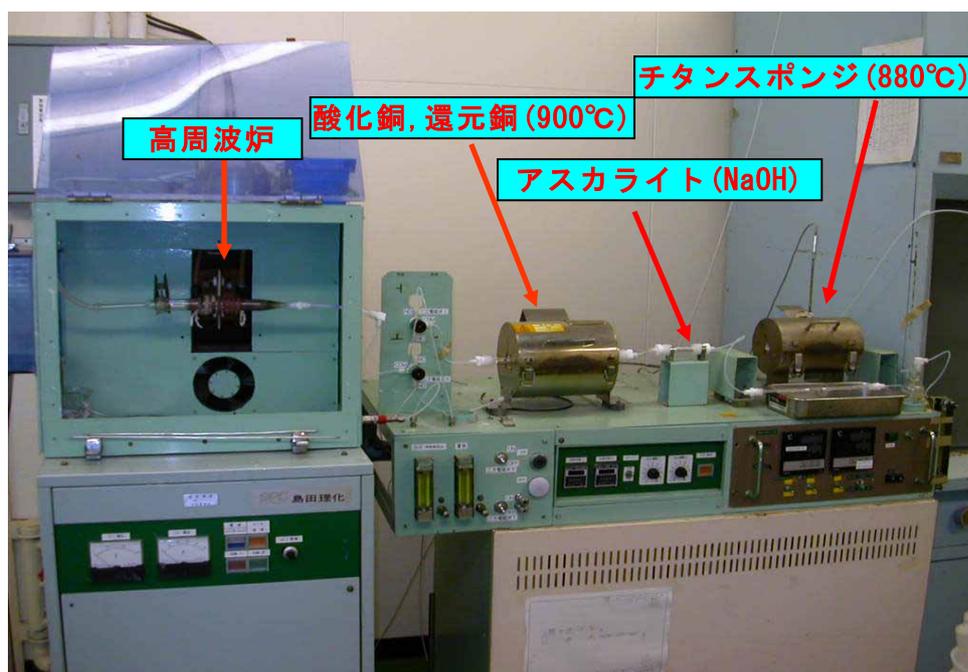


Fig. 2 乾式分離法

3. 3 化学分離における回収率

C P A Aにおける回収率は、化学回収率と放射能回収率の2つがある。化学回収率は、化学分離の際に加えた担体量と Li_2CO_3 の沈殿量から求められるもので、無担体で化学分離を行う乾式法では考慮する必要はなく、湿式法でのみ考慮する必要がある。放射能回収率は、照射後に非破壊にて ^{11}C が測定出来る試料を用いて、1度の照射で非破壊測定と化学分離後の測定を行い、それぞれの測定値より求めている。

NMCCでの化学回収率は、 $80 \pm 10\%$ 程度であった。定量に影響があることが考えられたが、放射能回収率は化学分離によらず、約60%と安定していたので、定量には放射能回収率を用いた。

住重試験検査での回収率は、通常の実験業務の際は、He ガスの流量などで2次的に確認出来るため、80%として特に確認はしていないが、今回2度測定したところ、80%、83%となり、安定していることを確認した。

3. 4 定量結果

定量は、CZ シリコンと FZ シリコンについて、それぞれ濃度水準が 4 水準と 3 水準のものを行った。定量結果を Table1 に示す。NMCC での定量結果は、住重試験検査及び SIMS の結果と比較すると、いずれも若干低い値となった。なお、CZ 試料ではホウ素濃度の推定値を差し引いて窒素濃度とした。

Table1. 窒素定量結果 (10^{14} atoms/cm³)

Sample	Type	CPAA (NMCC)		CPAA (住重試験)		SIMS (CEA)	SIMS (TRC)
C1	CZ-N, B dope			1.9	2.0	1.1	0.6
C2	CZ-N, B dope	5.7	4.7	9.7		6.0	5.0
C3	CZ-N, B dope	9.7	7.4	10.8		9.0	
C4	CZ-N, B dope	11.0	10.6	16.2	15.2	16.0	11.0
F3	FZ-N dope	3.9	4.9			6.6	
F4	FZ-N dope	4.4	8.1	10.6		8.6	
F5	FZ-N dope	3.8	10.3	12.6		12.7	

4 今後の課題

上記の通り NMCC での、CPAA 装置はほぼ完成したが、NMCC での結果が低くなっている原因として化学分離の回収率の評価に問題があるのではないかと考えている。先日、化学分離の各工程における放射エネルギーの推移を確認したところ、アルカリ融解終了時点では、9割の放射能があるが、¹⁴C₂トラップには 60~70%しか放射能が来ていないことが解った。

今後は、化学分離回路の見直しによる回収率の向上を目指していくと共に、色々な濃度水準の試料を入手し、住重試験検査及び SIMS 等との整合性を確認したいと考えている。