

# 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> 菓袋佳孝<sup>\*3</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滝沢研究所  
020-0173 岩手郡滝沢村字留が森 348-58

## 1 はじめに

これまで、我々は仁科記念サイクロトロンセンターの共同利用として荷電粒子放射化分析の検討を進めてきた。荷電粒子放射化分析法は軽元素を高感度に分析できるだけでなく、標準値の決定のための基準分析法として位置づけられているものである。近年、シリコン半導体への極微量の窒素の添加が欠陥抑制に効果があることが報告され、窒素濃度の決定が必要となってきた。そこで、本研究では、ppb レベルの窒素の定量法を確立するために検討を進めるとともに、シリコン試料の分析結果を他の分析法と相互比較することにした。

## 2 実験

### 2. 1 照射

放射化分析用に製作した照射チェンバーを使用した。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。試料表面はヘリウムガスを吹き付けて冷却するとともに、背面は水冷で間接的に冷却できるようにした。試料の脱着を容易にするため、試料背面を真空ポンプで吸引し、試料ホルダーに固定する方式をとった。照射試料は2cm角で厚さ2mmに加工した。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。ビームサイズはコリメータにより、試料サイズである2cm角内に入るようにした。約5 $\mu$ 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(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)板を用いた。照射は1 $\mu$ A以下で15秒間とした。試料および標準試料に照射された電荷量はインテグレーターで積算した。

### 2. 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:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=1:3:1とし、エッチング時間は約1分とした。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、エッチング厚さを求めた。

### 2. 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(濃度8N)を25ml加え、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>6mmol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CO<sub>2</sub>に酸化するため、KMnO<sub>4</sub>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LiOH溶液(H<sub>2</sub>O: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。

### 2. 4 放射能測定

ろ別したLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>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、<sup>11</sup>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ーで連続測定した。また、標準試料は照射後2~3時間後に測定した。

## 3 結果

### 3. 1 定量操作

窒素定量のための一連の手順をほぼ確立することができた。標準試料は表面を厚さ10μmのアルミニウム箔で覆って照射した。このため、分析試料と標準試料の照射エネルギーがほぼ等しくなるよう、エッチングの厚さは28ミクロンとした。化学処理に要した時間は30~40分であった。

### 3. 2 定量結果

本実験で得られた定量結果を表1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を行った2機関による定量結果も合わせて示した。計算値は製造業者によって、製造工程などから出された値である。高濃度(10<sup>15</sup>atoms/cm<sup>3</sup>)の試料で計算値は分析結果の約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一致した。本実験結果はSHIEIでの分析結果および2機関のSIMSの分析結果とも良く一致している。

表1 GZシリコン中の窒素の分析結果の比較

試料名	計算値	NMCC No.
614F0	3.30E+15	
614D0	2.38E+15	5.05E+15
614B0	2.16E+15	
517G0	1.89E+15	2.40E+15
517D0	1.31E+15	
517A0	1.00E+15	1.71E+15
485F0	3.30E+14	4.38E+14
485b0	2.18E+14	2.19E+14
485D0	2.62E+14	
485H0	4.46E+14	

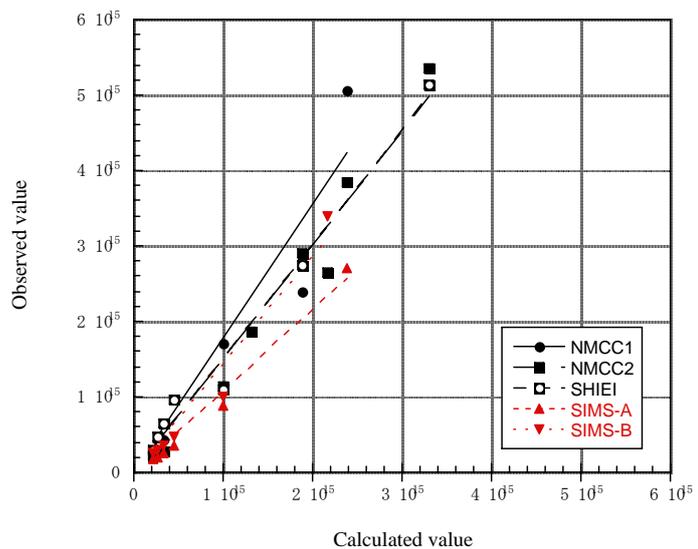


図1 計算値に対するCPAAとSIMSによる分析結果のプロット

図1は、比較のため計算値を横軸に、各機関の分析値をプロットしたものである。図のように、荷電粒子放射化分析の結果およびSIMS-Aの結果はほぼ良い一致を示しているとともに、計算値に対し勾配は1.5から1.7であった。SIMS-Bの

場合の勾配は約1であった。本試料においては、一般に、窒素濃度が高い場合に、各分析値は計算値に対して高い値を示す傾向にあることが分かる。

#### 4 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 $^3$  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 $^3$  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。

## Charged particle activation analysis of ultra trace levels of nitrogen in silicon at the Nishina Memorial Cyclotron Center, JRIA

Kazuyoshi Masumoto, Hirochika Yagi<sup>\*1</sup>, Tadashi Nozaki<sup>\*2</sup>, Yoshitaka Minai<sup>\*3</sup>  
Shoji Futatsugawa<sup>\*4</sup> and Yoshihiro Saitou<sup>\*5</sup>

High Energy Accelerator Research Organization  
1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

<sup>\*1</sup>Sumitomo Heavy Industry Examination and Inspection  
Toyo, Ehime 799-1393, Japan

<sup>\*2</sup>Purex Co.  
735 Nippacho, Kohoku, Yokohama 223-0057, Japan

<sup>\*3</sup>Musashi Univ.  
1-26-1 Toyotamakami, Nerima 176-8534, Japan

<sup>\*4</sup>Radioisotope section, Japan Radioisotope Association  
2-28-45 Honkomagome, Bunkyo, Tokyo 113-8941, Japan

<sup>\*5</sup>Takizawa Institution, Japan Radioisotope Association  
348-58 Tomegamori, Takizawa 020-0173, Japan

### Abstract

CPAA of ultra trace amount of nitrogen in silicon has been tried at Nishina Memorial Cyclotron Center, JRIA. We adopted the  $^{14}\text{N}(p, \gamma)^{11}\text{C}$  reaction for the activation of nitrogen. After being examined the behavior of  $^{11}\text{C}$  in its chemical separation from the bombarded silicon, we improved the reliability and accuracy of charged particle activation analysis. In this work, the determination procedure of nitrogen of  $10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup> level in CZ silicon has been established. Our results showed the good agreement well with the results of CPAA of SHIEI and SIMS. The calculated values presented by a maker were almost lower than the analytical values.