

应用质子活化分析测定半导体硅中痕量氧、氮和碳*

中国科学院上海原子核研究所活化分析组¹⁾

一、引言

荷电粒子活化分析是一种基于核技术的分析方法。通过荷电粒子与待测核间的核反应，产生放射性核素；测量这些放射性核素的特征放射性及其强度，即可进行元素的定性、定量分析。荷电粒子活化分析轻元素的灵敏度很高，在国民经济中有着重要的应用。

例如半导体材料的质量、电学性能与它的痕量轻元素杂质（氧、氮和碳）的含量有关。对这些痕量轻元素进行高灵敏度的定量测定，就成为半导体等超纯材料的研制和生产中的重要环节。目前，荷电粒子（ p, d, α, He^3 等等）活化分析是测定超纯材料中痕量轻元素最灵敏而有效的方法之一^[1,2]。

本文主要介绍应用质子活化分析进行半导体硅中痕量氧、氮和碳的无损测定。

二、质子活化分析的原理和方法

核反应

在荷电粒子活化分析中，选择适当的核反应进行活化是很重要的。要考虑到核反应截面和产核特性，另外也必须考虑到可能的干扰核反应。采用质子活化测定 O, N, C 和 B 的核反应和主要干扰反应列于表 1 中。

由表可知，若采用质子能量小于 5.5 MeV 时可很方便地同时测定多种轻元素杂质含量，例如以 F^{18} 测定 O；以 N^{13} 测定 C。在以 C^{11} 测定 N 时，可能存在 B 的干扰，但半导体硅中的 B 含量一般比 N 低得多（<ppb 级）。必要时，可选用质子能量 <4.2 MeV，由 C^{11} 单独测定 B。

在考虑干扰的时候，特别要注意与待测元素相邻元素的活化，应确保基体中直接或间接的核反应都不能产生与待测核素相同的产核。

荷电粒子活化分析的标定方法

一般采用相对标定方法。由于厚靶（靶厚 > 粒子射程）灵敏度较高而且容易控制，在实际分析中都采用厚靶样品。按平均截面法，若控制入射粒子能量和辐照周期一致，测量系统不变，则标准（下标 s ）和样品（下标 x ）的放射性计数率之比为^[3]

$$\frac{N_x^0}{N_s^0} = \frac{W_x I_x R_x}{W_s I_s R_s}, \quad (1)$$

式中 N^0 为测得的辐照停止时刻的计数率； R 为质子射程； I 为质子流强； W 即为待测元素在样品中的相对含量。

将实验测量值 N^0 ， I 代入 (1) 式，即可求得待测元素在样品中的相对含量 W_x 值。

还有一种可同时测定多种元素的“单标准”方法^[3]，采用单个元素作标准，应用有关活化曲线，可同时测定多种轻元素。

三、实验

辐照

将分析样品半导体硅薄片进行表面去污和腐蚀，使样品表面平整清洁，然后以铝箔包封即成为辐照靶片。我们以 SiO_2 作直接测定氧的标准样品，同时以 SiO_2 中的氧作为同时测定多种轻元素时的“单标准”。

* 1978 年 5 月 29 日收到。

1) 李民乾执笔。

表1 质子活化测定硅中 B, C, N 和 O 的核反应

待测元素	核反应	阈能 (MeV)	产核特性		干扰反应	阈能 (MeV)	抑制干扰反应能量 (MeV)
			特征辐射	半衰期(分)			
B	$B^{11}(p, n)C^{11}$	3.02	β^+	20.3	$N^{14}(p, \alpha)C^{11}$	3.12	<4.2
C	$C^{12}(p, \gamma)N^{13}$	$Q > 0$	β^+	9.96	$O^{16}(p, \alpha)N^{13}$	5.5	5.5
					$N^{14}(p, d)N^{13}$	8.9	
N	$N^{14}(p, \alpha)C^{11}$	3.12	β^+	20.3	$N^{14}(p, p_n)N^{13}$	11.3	
O	$O^{16}(p, \alpha)N^{13}$	5.5	β^+	9.96	$B^{11}(p, n)C^{11}$	3.02	
					$C^{12}(p, \gamma)N^{13}$	$Q > 0$	
					$C^{13}(p, n)N^{13}$	3.2	
					$N^{14}(p, d)N^{13}$	8.9	
					$N^{14}(p, p_n)N^{13}$	11.3	
	$O^{18}(p, n)F^{18}$	2.6	β^+	109.7	$F^{19}(p, d)F^{18}$	8.6	8.6
Si	$Si^{28}(p, \gamma)P^{30}$	$Q > 0$	β^+	2.5	基体反应		
	$Si^{29}(p, n)P^{30}$	5.25					
	$Si^{30}(n, \gamma)Si^{31}$	次级反应	β^-	157			
			$\gamma(1.26 \text{ MeV} 0.07\%)$				

我们以我所 1.2 m 回旋加速器所提供的 6.8 MeV 质子束进行辐照,并以铝吸收片来调节轰击能量。采用气动传送装置(即所谓“跑兔”装置),靶片能自动进入辐照位置。辐照停止后几秒钟内靶片即可传送出辐照厅。辐照流强一般为几个微安,主要受样品散热限制。辐照周期为 1 小时。

放射性测量

辐照后在进行放射性测量前,全部试样仍须以新鲜配制的 HF 和 HNO₃(3:7) 混合液作腐蚀液进行表面腐蚀处理。一般需腐蚀 4—5 mg/cm² 才能完全消除表面沾污及核反冲等效

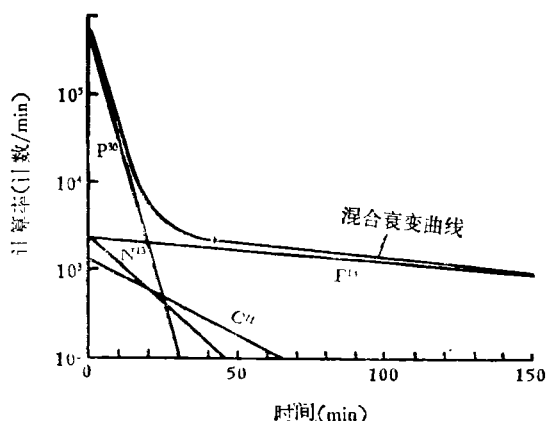


图1 发射 β^+ 的各核素的混合衰变曲线及其分解

应的影响。

由表 1 可知产核都是 β^+ 衰变的,我们采用相加符合谱术进行放射性测量^[1]。符合谱仪对于 β^+ 衰变测量提供了非常高的选择性,且由于 β^+ 的湮灭特征,其效率也较高。这些特点对直接进行仪器活化分析是很重要的。

对 β^+ 湮灭辐射的符合相加峰 (1.02 MeV) 进行多定标测量,可直接测得发射 β^+ 的各核素的混合衰变曲线,见图 1。

数据处理

对测得的混合衰变曲线应用电子计算机进行最小二乘法分解,可求得发射 β^+ 的各核素在辐射停止时刻的计数率 (N_x^0) 及其标准误差。

由于基体的核反应产核 P³⁰ 大量存在,其半衰期为 2.5 分钟,故在衰变曲线分解中,半衰期较短的成分(例 N¹³)测定误差就较大。这样,通过 N¹³ 测定碳的灵敏度也就较差。

四、结果与讨论

对各种半导体多晶硅和单晶硅的无损分析数据及多元素同时测定的分析极限列于表 2。

由表 2 可知,仪器质子活化法测定硅中氧是比较有效的,与经放化分离的活化分析法和红外光谱法的测定值在误差范围内是一致的。

表2 半导体硅的无损分析数据及分析极限

硅样品编号	氧含量 %		氮含量 %	碳含量 %
	质子活化法	经活化分离法 (a) 红外光谱法 (b)		
67-多晶	$(2.6 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	$(1.9 \pm 0.4) \times 10^{-5}(a)$	—	—
72-1-多晶	3×10^{-5}	—	4×10^{-5}	8×10^{-3}
72-2-单晶	$< 2 \times 10^{-5}$	—	$< 4 \times 10^{-6}$	—
73-1-单晶	3×10^{-5}	—	1×10^{-5}	—
74-1-多晶	2×10^{-5}	—	9×10^{-6}	$< 4 \times 10^{-4}$
74-2-单晶	$< 2 \times 10^{-5}$	—	8×10^{-6}	$< 4 \times 10^{-4}$
74-3-单晶	8×10^{-4}	$5 \times 10^{-4}(b)$	—	—
74-4-单晶	8×10^{-4}	$5.5 \times 10^{-4}(b)$	8×10^{-6}	$< 1 \times 10^{-4}$
74-5-单晶	9×10^{-4}	—	$< 4 \times 10^{-6}$	$< 4 \times 10^{-4}$
同时测定多种 元素的分析极限*	2×10^{-5}	—	4×10^{-6}	4×10^{-4}

* 在本文的辐照和测量条件下,以信噪比为1:1计算得出。

红外光谱法的灵敏度一般只能达到 $10^{-4}\%$ 水平,并可能受到表面氧化层的影响。仪器质子活化法的灵敏度较红外光谱法要高一个数量级,并且可以完全消除表面氧化层的影响,可提供作为红外光谱测定氧的标准。若以 He^3 或 α 粒子进行活化分析氧,则灵敏度可提高至 10^{-6} — $10^{-7}\%$ ^[4]。本法对碳的测定灵敏度较差,采用 2—3 MeV 的氘的 $\text{C}^{12}(d, n)\text{N}^{13}$ 反应来测定硅中碳,其测定极限可望达到 $10^{-6}\%$ 水平。

质子活化分析特别适用于基体不产生严重

放射性干扰的情况,例如铍、铋和钽等纯材料中轻元素杂质的无损分析。

本方法的主要优点是可同时进行多种轻元素的无损测定。

参 考 文 献

- [1] J. Giroux, *J. Radioanal. Chem.*, **19** (1974), 129.
- [2] E. A. Schweikert, *Ibid.*, **19** (1974), 89.
- [3] 中国科学院上海原子核所活化分析组, *原子核物理*, (1974), 12.
- [4] 中国科学院上海原子核所活化分析组, *自然杂志*, **1-3** (1978), 150.

中国光学学会成立

1979年12月9日到12月15日,在北京召开了中国光学学会成立大会。参加这次会议的代表共有314名,他们来自24个省市的科研、生产、教育等部门。大会通过了中国光学学会章程和这次会议纪要,选举了由140个人组成的中国光学学会理事会(下设基础光学等十个委员会),选举了中国科学院副院长严济慈为名誉理事长,王大衍为理事长。国务院副总理方毅同志参加了大会开幕式并作了重要讲话。中国物理学会常务理事钱临照代表中国物理学会致贺。大会收到了中国科学院等十个单位的贺电、贺信以及日本国家光学委员会、日本应用物理学会光学分部、美国光谱物理公司的贺电。这次大会共收到各单位送来的学术论文487篇,经过了分组审查和集中会审后,挑选了144篇在大会上宣读交流,还挑选了151篇作为会议的书面交流材料。大会共分五个小组(工程光学、基础光学、

激光、红外技术和光学材料)进行学术交流。

大会期间,美国福特汽车公司王正鼎博士应邀为大会做了学术报告,他首先介绍了激光光谱学的概况,此后详细地讲述了他自己所研究的羟基的新的光谱结果及里德堡原子。巴黎理论和应用光学研究所所长、欧洲光学学会主席 A. Marechal 教授在大会介绍了法国光学及其工业发展历史以及该研究所的工作情况,这些报告的内容都是很丰富的,给与会者很大的启发。

王大衍同志做的关于《我国在光学科学技术领域的若干进展》的报告比较全面、概括地介绍了三十年来我国光学发展的情况和所取得的成就,受到了与会者的注意。

在这次光学学会成立大会的过程中,学术讨论颇为热烈,代表们决心为我国光学科学的快速发展作出新的贡献。

(何木芝)