

중성자 방사화분석법에 의한 반도체 특성조사-I (원리 및 웨이퍼 벌크 분석)

김 낙 배

한국자원연구소, 분석연구부

Characterization of Semiconductor Using Neutron Activation Analysis-I (Its Principle and Wafer Bulk Analysis)

Nak Bae Kim

Analysis Research Division, Korea Institute of Geology, Mining and Materials, 30, Kajung-dong
Yusong-gu, Taejon

1. 서 론

규소는 산소 다음으로 가장 많이 존재하는 원소로, 일반적으로 산소와 결합된 형태로 존재하는데, 기원전 2000년부터 유리 가공에 이용되었다. Lavoisier는 1878년에 규소는 산화물로서 존재한다고 발표하였으며, 1809년에 GayLussac과 Thenard에 의해서 규소 원소가 처음으로 분리되고, 1854년에 Deville에 의해서 결정형의 규소가 만들어졌다. 그 후 규소는 주로 합금의 제조에 주로 사용되었으며, 순도는 99.8% 까지 가능하였다.¹

1990년대에 규소가 반도체의 주원료로 사용되기 시작하면서 고순도 다결정 규소는 여러 가지 방법으로 제조되게 되었는데, 반도체용 고순도 규소는 주로 할로젠 화합물을 환원시키는 방법으로 제조되고 있다. 고순도 염화물, silicon tetrachloride 혹은 trichlorosilane, 을 고온에서 증류하여 불순물을 완전히 제거한 다음, 수소 가스로 환원시켜 고순도 다결정 규소를 제조하는데, 후자가 반응이 빠르고 정제가 더 쉽기 때문에 선호되고 있다. 반도체용 단결정 규소의 원료물질인 다결정 규소는 산업체용 원료중 가장 순수한 물질로서 일년에 수천 톤 규모로 생산되고 있다. 반도체용 고순도 단결정 규소는 다결정 규소로부터 초크라스키법(Czochralski method 혹은 Vertical Full Method), 수평 대용융법(Horizontal Zone Melting Method) 혹은 수직 대용융법(Vertical Zone Melting Method) 등으로 제조되고 있는데 현재 직경이 200

mm 이상의 반도체용 단결정체가 생산되고 있다.

반도체 물질의 전기적 특성은 극미량 불순물의 존재에도 쉽게 영향을 받기 때문에 불순물들을 ppb 혹은 ppt 까지 규제되어야한다. 예를 들면 극미량 불순물, Au, Cu, As, Zn, Ti은 퇴적 결정결함(stacking faults) 혹은 전위 루우프(dislocation loops)을 야기시키며, Na, K의 이온은 규소 단결정체와 산화규소 사이의 접촉면(Interface)에서 전기적 부하를 발생시킨다. 또한 U과 Th은 방사성물질이어서 핵붕괴로 발생하는 방사선이 오 전류를 야기시킨다.²

반도체 웨이퍼 내의 불순물을 극미량까지 억제하기 위하여 출발물질인 다결정 규소도 매우 순도가 높은 것을 사용하며, 생산과정도 모두 매우 청결한 분위기에서 이루어진다. 그러나 출발물질의 제조로부터 웨이퍼의 생산과정의 모든 단계에서 불순물이 유입될 수 있다. 즉 단결정 생산과정에서 원료인 다결정 규소, 석영용기 그리고 취금용기 등에서 오염될 수 있으며, 웨이퍼 생산과정에서는 열처리, 기계적인 처리과정(절단, 연마, 마감 등), 프라즈마 식각(etching), 이온 주입 그리고 사용한 화학물질등에서 불순물들이 유입될 수 있다.³ 또한 웨이퍼 내부에 존재하는 불순물들뿐만 아니라 웨이퍼 표면에 오염된 불순물들도 통제되어야한다. 이 표면 오염물질들은 역시 웨이퍼 생산과정 뿐만 아니라 웨이퍼의 수송, 보관과정에서도 발생할 수 있다. 이들은 웨이퍼 자체의 성능에 영향을 줄뿐만 아니라 단결정 규소, 산화규소 층(oxide layer), 산화금속 층의 생성과 이들 층 사이의 계면

(epitaxial layer)에 영향을 주게된다. 이렇게 반도체 웨이퍼의 성능과 품질에 영향을 주는 불순물들을 ppb 혹은 그 이하로 규제하는 것은 매우 중요한 일이며, 불순물들의 함량을 정확히 분석하는 것은 필수적이다.

불순물의 분석은 (1)다결정 규소, 단결정 규소, 규소 웨이퍼의 벌크 분석(bulk analysis); 원칙적으로 함유하고 있는 불순물들의 종류와 기준 함량을 알아낼 수 있다. 이 기준으로부터 반도체 최종 제품의 제조과정에서의 불순물 오염 정도를 측정할 수 있게 된다. (2)제조과정별 분석(individual process step analysis); 규소 단결정의 불순물 함량을 알고 난 후 반도체 제조과정의 단계별로 규소 웨이퍼를 분석하면, 반도체 웨이퍼의 불순물 오염과정의 지문(fingerprint)을 알아낼 수 있게된다. 이 지문으로부터 제조과정, 불량 분석, 다음 과정으로의 이전 등의 최적 조건 등을 알아낼 수 있게될 것이다. (3)웨이퍼의 표면적층 분석(surface depth profile analysis); 반도체 웨이퍼의 전기적 특성은 주로 웨이퍼 표면 적층에서 발생되므로 이 표면의 깊이 방향의 불순물 분포는 매우 중요한 의미를 갖는다. 또한 표면은 주위 환경으로부터 오염의 가능성이 가장 높은 부분이다.

이러한 불순물들의 분석은 ICP-AES^{2,4}, XRF⁵, TXRF^{6,7}, Electron Microprobe⁸, XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)^{9,10}, AAS^{11,12}, ICP-MS^{13,14}, ID-MS(Isotope Dilution-MS)^{15,16}, SIMS^{17,18}, FTIR^{19,20}, 중성자 방사화분석법등 다양한 방법들이 사용되고 있다. 이들 중 중성자 방사화분석은 40개 이상의 원소들을 동시에 분석할 수 있고, 이들 원소들의 검출한계를 ppt 수준 이하로 낮출 수 있으며 또한 실험과정에서의 오염 없이 비파괴적으로 분석할 수 있기 때문에 가장 강력한 분석법으로 알려져 있다. 특히 반도체급 고순도 규소의 경우에는, 주성분인 규소가 중성자 핵반응 단면적이 매우 적고 생성된 핵종의 반감기가 비교적 짧기(³²Si의 반감기=2.62 h.) 때문에, 특히 유리하다.

중성자 방사화분석은 고순도 물질의 분석방법 중 고전적인 것 중의 하나이다. 이 방법 고유의 높은 분석감도는 1950년대부터 중성자원으로 연구용 원자료가 이용됨으로서 유용성을 인정받게 되었으며, 60년대와 70년대에 몇몇 학자들에 의해서 반도체 물질의 특성규명에 이용되기 시작하였다. 70년대 초반에는 고순도 규소 단결정체 생산의 초기단계로서 중성자

방사화분석법이 고순도 규소 단결정체에 함유된 미량 불순물원소들의, 비록 그 함량이 현재보다 훨씬 더 높았지만, 유일한 분석법이었다. 후반기에는 반도체 제조기술이 발달하여 제조과정 단계별 불순물 오염의 분석이 보고되기 시작하였으나, 이 분석법 고유의 장점에 비해서 이용은 부분적이었으며 체계적이지 못했다. 이러한 현상은 80년대에 대단위 생산체제로 바뀌고 불순물들의 규제가 더욱 중요하게 되면서 변하게 되었다. 많은 불순물들을 극미량까지 동시 분석할 수 있을 뿐만 아니라 표면 불순물들의 깊이 방향의 분포까지 분석할 수 있게 되어서, 이 분석법의 이용이 활발해 지고 이용 분야도 다양해져서 관련 산업계에서 직접 이용하는데 까지 확대되었다.

이 논문에서는 중성자 방사화분석법의 간단한 원리와 현재까지 반도체분야에의 응용 사례들을 반도체 벌크중의 불순물 분석, 제조과정에서의 단계별 분석, 반도체 표면의 적층 분석중 벌크분석을 소개한다.

2. 중성자 방사화분석법의 원리

원자로 등의 중성자를 시료에 조사시키면 함유된 원소들이 중성자와 핵반응을 일으켜서 방사성 핵종으로 변하게되고, 이 핵종의 핵붕괴에 의해서 방출되는 특성 방사선(주로 감마선)을 계측하면 함유된 각 원소들을 분석할 수 있게된다. 각 원소들의 함량계산은 (1) 분석하려는 각 원소들의 함량을 정확히 아는 표준 원소들을 시료와 같이 중성자 조사시키는 표준시료법, (2) 함유된 원소들의 함량이 정확히 알려져 있는 표준참고물질과 같이 조사시키는 표준참고물질법, (3) 한 개 혹은 두 개의 표준원소들만을 사용하는 단일 비교체법 등이 사용되고 있는데, 많은 원소들을 동시에 분석하는 경우에는 두 개의 비교체를 사용하는 단일 비교체법^{21,22}이 가장 많이 이용되고 있다. 특히 고순도 규소의 경우에는 분석하려는 불순물들의 함량이 ppb이하의 극미량이고, 불순물들의 함량을 정확히 아는 표준참고물질을 구할 수 없기 때문에 이 방법이 주로 이용되고 있다.

시료를 함량을 정확히 아는 단일비교체(w^*)와 함께 원자로에서 중성자 조사시키면, 시료중의 핵종(i)과 단일비교체 핵종의 광전자 피이크(Ap)의 계측수의 비(A_p/A_p^*)로부터 관련 원소의 함량(wi)을 계산할 수 있게 된다. 즉,

$$w_i = w^* \frac{A_p}{A_p^*} \cdot \frac{R}{C_1 \cdot C_2 \cdot C_3 \cdot C_4}$$

여기서 $C_1 = \frac{f_1 \cdot M^*}{f^* \cdot M_i}$, $C_2 = \frac{b_i}{b^*}$, $C_3 = \frac{\epsilon_i}{\epsilon^*}$,

$$C_4 = \frac{\hat{\sigma}_i}{\sigma_0}, \quad R = \frac{(1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2}}{(1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2}}$$

$\hat{\sigma}_i$: 효율적 방사화단면적(barn),

ϵ : 특정 감마선 에너지에 대한 계측효율,

b : 특정 감마선에 대한 붕괴당 방출율,

f : 표적 핵의 동위원소 존재비,

M : 표적 원소의 원자량(g),

λ : 특정 방사성 핵종의 붕괴상수(sec⁻¹),

t_1 : 중성자 조사시간(sec),

t_2 : 중성자 조사후 계측까지의 시간(sec).

C_1 과 C_2 는 상수로서 문헌에서 얻을 수 있다. C_3 는 사용한 계측기와 계측한 감마선 에너지에 따라서 달라지는데 실험과 동일한 기하학적 조건하에서 표준 감마선원들을 이용하여 실험적으로 구할 수 있으며, 중성자 조사시간과 냉각시간은 실험조건에서 결정되기 때문에 R 은 실험에서 구할 수 있다. C_4 는 특정원소의 표적 핵과 단일 비교체의 효과적 방사화단면적의 비로서, 각 표적 핵의 효과적 방사화단면적은 다음의 식으로 표시된다.

$$\hat{\sigma}_i = \sigma_0 (g + r \sqrt{T/T_0} \cdot S_0)$$

여기서 $\sigma_0 = 2200$ m/sec의 중성자에 대한 방사화단면적(barn),

$$g = \frac{\hat{\sigma}_m}{\sigma_0}$$

$$S_0 = (2/\sqrt{\pi}) \cdot I_0 \sqrt{\hat{\sigma}}$$

$$\hat{\sigma}_m = r \sqrt{T/T_0} = 0 \text{에서의 } \hat{\sigma}$$

$I_0 = \frac{1}{v}$ 항을 제외한 에너지 μkT 까지의 공명적(resonance integral),

$r \sqrt{T/T_0}$ = 스펙트럴지수(spectral index)이다.

이 식에서 스펙트럴 지수를 제외한 다른 항들은 모두 문헌에서 찾을 수 있으며, 스펙트럴 지수는 시료와 함께 조사한 두개의 비교체의 감마선의 광전자 피크의 계측수의 비(R_{12})로 부터 다음의 식을 이용하여

Table 1. The minimum statistical error occurring in elemental contents analyzed by single comparator method.²

Nuclide used	Error(%)	Nuclide used	Error(%)
As-76	5.4	Mn-56	1.5
Co-60	1.2	Na-24	3.4
Cr-51	2.0	Rb-86	2.9
Cs-134	5.6	Sb-124	3.8
Eu-152	4.5	Sc-46	6.0
Fe-59	4.9	Sm-153	5.5
Hf-181	2.8	Th(Pa-233)	5.7
K-42	2.8	U(Np-238)	5.1
La-140	1.3	Zn-65	2.9

계산할 수 있다.

$$r \sqrt{T/T_0} = (g_1 \sigma_{01} - g_2 \sigma_{02} R_{12}) / (S_{02} \sigma_{02} R_{12} - S_{01} \sigma_{01})$$

여기서 1과 2는 두 비교체를 의미한다.

이 단일 비교체법으로 시료중의 불순물 원소들을 분석하는 경우에 상기 식에서 이용되는 핵적 자료에 의해서 야기되는 통계오차는 대부분 1% 이내 미며, 몇몇 원소들의 경우에는 그 이상의 오차를 보이지만 Table 1에서와 같이 모두 6% 이하이다.²¹

주어진 원자로의 일정한 위치에서만 중성자를 조사하는 경우에 조사 위치에서의 Au의 카드뮴 비가 6-14 정도로서 중성자 에너지 분포는 원자로의 핵연료를 교체하기 전에는 약 1% 이내로 거의 변하지 않는다. 고순도 반도체 시료, 특히 규소를 일정한 위치에서만 중성자 조사하는 경우에는 시료의 주성분인 규소 하나만을 단일 비교체로 사용하여 불순물 함량을 분석할 수 있다. 다만 정기적으로 두 개의 비교체를 이용하여 중성자 조사 위치에서 중성자 에너지 분포의 변화를 알아두어야 한다.

3. 벌크 분석(Bulk Analysis)

중성자 방사화분석법은 분석과정에서 시약 등의 오염없이 비파괴적으로 극미량까지 분석할 수 있는데, 이는 일반적으로 시료를 사전 처리없이 직접 원자로에서 중성자 조사한 후 핵반응으로 생성된 방사성 핵종을 계측하여 해당 원소의 함량을 분석하기 때문이다. 그러나 시료를 중성자 조사 전에 처리하는 과정(표면오염 혹은 조사용 용기에 넣는 과정) 혹은 중성자 조사중 조사용 용기에 의해서 오염되면 제거할 방법이 없다. 특히 고순도 반도체의 경우에는 ppb 이하

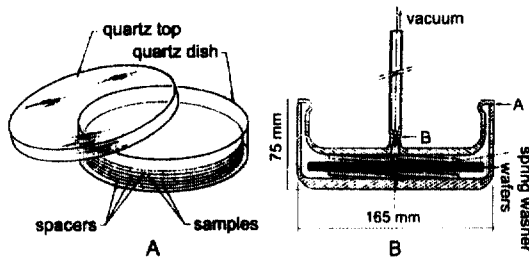


Fig. 1. Quartz glass irradiation container with wafer (A^{24,25} and B²⁶).

의 극미량을 분석하여야 하기 때문에, 이 과정에서 약 간이라도 오염이 발생하면 심각한 문제가 야기된다. 반도체 시료들, 다결정 규소, 단결정 규소, 반도체 웨이퍼 등, 은 분석할 장소로 이송, 보관 시에도 외부 오염을 방지할 수 있는 진공 용기 혹은 고순도 질소가스가 충전된 용기들을 이용하고 있다. 시료를 중성자 조사용 용기로 옮기는 경우에도 청정장소(Class 100 이하)에서 하여야한다. 중성자 조사용 용기로는 고순도 석영(Suprasil quartz 등²³)을 사용하고 있다.

조사용 용기는 일반적으로 앰플(ampoule)을 사용하는데 규소 웨이퍼의 경우에는 시료의 표면적이 커서 오염의 가능성이 크고 부서질 염려가 있기 때문에 뚜껑이 있는 접시를(Fig. 1a 참조)^{24,25} 사용하거나 더 정밀한 분석을 위해서 진공 밀폐용 용기(Fig. 1B 참

조)²⁶를 사용한 경우도 있다. 접시의 크기는 분석할 웨이퍼의 직경보다 약간 크게 만든다. 이 용기의 사용전 세척에는 특별한 주의가 요구된다. 즉 사용 전에 반도체급 2N HNO₃로 오염을 제거하고 다시 반도체급 순수로 충분히 세척하여 class 100 이하의 청정지역에서 건조시켜서 사용하여야 한다.^{24,25} 조사용 용기에 웨이퍼를 넣을 때 분석할 웨이퍼를 보호하기 위하여 웨이퍼들의 맨 위와 아래에 분석하지 않는 동일한 웨이퍼를, 또한 불순물의 함량이 다를 것으로 예상되는 웨이퍼를 동시에 조사시키는 경우에는 이들 사이에도 완충용 웨이퍼를 넣는다. 진공 밀폐용 용기에는 웨이퍼의 상, 하단에 석영으로 만든 스프링 완충제(spring washer)를 설치한다. 용기의 밀봉은 먼저 Fig. 1B의 A부분을 열로 밀봉한 다음 진공 하에서 B부분을 밀봉한다. 이 시료용 용기는 알루미늄 박막으로 포장하고 다시 알루미늄 통에 넣은 다음 접착제로 밀봉하여 원자로부터 중성자 조사한다.

시료는 선속밀도가 10¹³-10¹⁴ neutrons/cm²sec에서 보통 3일에서 7일 정도 중성자 조사한 다음 약 2일 정도 보관하여 주성분인 방사성 규소(³²Si)가 대부분 붕괴한 후 HPGe 검출기와 다채널 파고분석기로 감마선을 계측하여 중반감기 핵종(반감기가 수시간부터 수일까지의 핵종)을 분석하고, 약 3주일 후 다시 계측하여 장 반감기 핵종을 분석한다. 그리고 반감기가 수

Table 2a. Detection limit of 60 elements in neutron activation analysis of silicon single crystal (medium-lived nuclides)

Element	Content (ppt)				
	Boettger ³⁰	Huber ³¹	Boehm ³²	Glascok ³³	Smith ³⁴
Elemens from medium lived radionuclides					
As	1.0E+00 (1.9E+10)	9.0E-02	2.0E+00		2.0E-01
Br	5.0 E-01 (8.8E+09)	2.0E-02	2.0E+00	1.0E+00	3.0E-01
Cd		8.0E-01	2.4E+01		2.0E+00
Cu	4.0E+01 (8.8E+11)	2.0E+01	5.6E+02		
Ga	6.0E+00 (1.0E+11)	9.0E-01	7.0E+00		
K	2.0E+01 (7.2E+11)	1.0E+01	1.0E+00		2.0E+02
La	1.0E-01 (1.0E+09)	4.0E-03	5.6E+02	2.8E-01	2.0E-02
Na	5.0E+02 (3.1E+13)	5.0E+02			4.0E+02

1) The numbers in parentheses are atoms per cm³.

2) M.L. Boettger *et al.*³⁰; $\Phi_{th}=8 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, $t_{irr}=90\text{hr}$, $t_{cool}=24\text{hr}$, $t_{count}=50\text{hr}$.

3) Huber *et al.*³¹; $\Phi_{th}=1.2 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, $t_{irr}=50\text{hr}$, $t_{cool}=3-7\text{d}$, $t_{count}=16-24\text{hr}$.

4) G. Boehm *et al.*³²; $\Phi_{th}=4 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, $t_{irr}=98\text{hr}$.

5) M.D. Glascok *et al.*³³; $\Phi_{th}=2.2 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, $t_{irr}=45\text{hr}$.

6) A.R. Smith *et al.*³⁴; $\Phi_{th}=8.0 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, $t_{irr}=10\text{hr}$, $t_{cool}=3-58\text{d}$.

*corrected by the interference reaction of ²⁸Na(n, pα)²⁴Na

**measured by(n, p) reaction

Table 2b. Detection limit of 60 elements in neutron activation analysis of silicon single crystal (long lived nuclides)

Element	Content (ppt)				
	Boettger ³⁰	Huber ³¹	Boehm ³²	Gluscock ³³	Smith ³⁴
Elements from long lived radionuclides					
Ag	2.0E+00 (2.6E+10)	8.0E-01	2.0E+00	3.5E+00	7.0E-02
Au	7.0E-04 (5.0E+09)	4.0E-04	3.0E-02		1.0E-03
Ba	1.0E+03 (1.0E+13)	6.0E+01	1.5E+02	2.1E+02	6.0E+00
Cd					20E+00
Ce	2.0E+00 (2.0E+10)	2.0E-01	1.0E+01	9.5E+00	4.0E+00
Co	8.0E-01 (1.8E+10)	2.0E-02	8.0E-01		1.1E-02
Cr	7.3E+00 (2.0E+11)	3.0E-01	5.0E+00		6.0E-01
Cs	4.0E-01 (4.0E+09)	2.0E-02	5.0E+00	7.0E-01	2.0E-02
Eu	1.0E-01 (9.2E+08)	1.0E-02	7.0E-01	2.9E-01	6.0E-03
Fe	4.3E+02 (1.1E+13)	1.0E+01	3.9E+02	3.9E+02	9.0E+01
Gd		3.0E+00			7.0E-01
Ge	6.0E+03 (1.2E+14)	2.0E+02			
Hf	2.2E+00 (1.5E+10)	2.0E-02	5.0E+00	3.4E+00	3.0E-02
Hg					1.0E-01
Ho	6.0E+00 (5.1E+10)	2.0E-01			1.2E+00
In	2.5E+01 (3.0E+11)	2.0E+00	2.6E+01	2.6E+01	
Ir	1.5E-01 (1.1E+11)	2.0E-04	3.0E-02	1.5E-02	1.0E-03
Lu	6.0E-01 (4.8E+09)	3.0E-03			2.0E-02
Mo	5.0E+01 (7.2E+11)	1.0E+00	1.1E+01	1.8E+01	2.0E+00
Nd	2.5E+01 (2.4E+11)	5.0E-01	1.1E+01		7.0E-01
Ni**	2.0E+02 (4.8E+13)	4.0E+00			
Os	7.0E-01 (5.2E+09)	3.0E-01			1.5E-01
Pd		4.0E+01			
Pr	1.5E+02 (1.5E+12)	3.0E-01			5.0E+00
Pt	1.5E+01 (1.1E+11)	1.0E+01	9.2E+03	9.2E+03	3.0E+01
Rb		3.0E-01	4.0E+01	2.1E+01	4.0E-01
Re	1.0E-01 (7.5E+08)	1.0E-02			3.0E-02
Ru	1.6E+00 (2.6E+10)	2.0E-02	7.0E+00		1.0E-01
Sb	6.0E-01 (7.0E+09)	9.0E-02	4.0E-01	1.4E+00	2.0E-02
Sc	4.0E-02 (1.2E+09)	2.0E-03	4.0E-02	1.9E-02	1.0E-03
Se	5.0E+00 (9.2E+10)	3.0E-01	7.0E+00	8.9E+00	5.0E-01
Sm	1.5E-01 (1.4E+09)	3.0E-03	6.0E-02		
Sn	2.0E+02 (2.4E+12)	8.0E+00	2.8E+02		1.0E+01
Sr		6.0E+00	3.8E+02		8.0E+00
Ta	4.4E-01 (3.4E+09)	1.0E-02	1.0E+00	6.4E-01	1.0E-02
Tb	2.4E-01 (2.1E+09)	2.0E-02	6.0E-01	3.2E-01	1.0E-02
Te	7.0E+02 (7.7E+12)	2.0E-01	2.0E+01		
Th		2.0E-02	1.0E+00	8.5E-01	6.0E-02
Ti**	1.5E+01 (4.4E+14)	3.0E+02	6.1E+04		
Tm	5.0E+01 (4.1E+11)				
U		8.0E+00	7.0E-01	1.9E+00	5.0E-01
W	1.2E+00 (9.3E+09)	4.0E-02	3.0E+00	1.4E+00	1.1E+00
Y		5.0E+01			
Yb	4.0E-01 (3.0E+09)	9.0E-03	1.0E+00	2.8E+00	5.0E-02
Zn	2.2E+01 (4.7E+11)	7.0E-01	2.5E+01	2.6E+01	6.0E-01
Zr	2.7E+02 (4.2E+12)	5.0E+00	3.4E+02		7.0E+00

분에서 1-2시간 정도의 단 반감기 핵종들의 분석을 위해서는 짧은 조사시간(30초-2분)과 냉각시간(1-3분)후 계측하는 방법을 사용한다. 각 원소의 검출한계는 시료의 양, 중성자 선속밀도, 조사시간, 계측시간, 계측기의 검출효율 등을 가능한 한 크게 할수록 유리하다. 일반적으로 중성자 선속밀도는 주어진 원자료를 사용해야하기 때문에 변화시킬 수 없지만 그 외의 값들, 시료의 양을 늘리기 위해서 규소 웨이퍼의 경우에는 조사용 용기를 크게 만들어서 벌크를 조사시키고 있으며, 감마선 검출기(HPGe)도 가능한 한 큰 것(검출효율이 100% 이상의 것도 있다²⁵)을 사용하고 있으며, 검출기의 바탕 계측수(background counting rate)를 줄이기 위해서 계측실을 지하에 설치하고 특별히 많은 차폐체를 계측기 주위에 설치하는 경우도 있다.^{22,27} 또한 방사선 계측을 자동화하고 있는 데도 있다.^{28,29} 여러 논문들에 중성자 방사화분석법으로 고순도 규소에서 분석할 수 있는 60개 원소들의 검출한계가 보고되어 있는데,^{30,34} 이를 정리하면 Table 2a, b, c와 같다.

Table 2a, b의 54개의 중 및 장반감기 원소들의 검출한계들은 대부분 실제 분석된 값으로부터 계산된 것들이며, 일부는 고순도 규소의 콤프턴 스펙트럼(Compton spectrum)으로 부터 계산한 값들이다. 방사화분석법의 특징 때문에 검출한계는 원소에 따라서 많은 변화를 보이고 있는데, 대부분 10^{-4} - 10^2 ppt 범위이다. 다만 Ca, Ge, Y 그리고 Pd의 경우에는 낮은 방사화단면적 때문에 검출한계가 10^3 ppt 이상으로 상대적으로 높게 나타났다. Ti 과 Ni의 경우에는 일반적으로 사용되는 중성자 포획반응(n, γ)을 이용할 수

Table 2c. Detection limit of 60 elements in neutron activation analysis of silicon single crystal (short lived nuclides).³³

Element	Content, ppt
Elements from short lived radionuclides	
Al	150
Ca	3000
Cl	2000
K	20000
Mg	11000
Mn	30
Na	900
Ti	2400
V	7

가 없기 때문에(n, p) 반응을 이용하게 되는데, 검출한계는 Ni의 경우에는 만족할 만 하지만 Ti은 200 ppt 로 높다. Cu는 511 keV의 감마선을 이용하는데, 이 감마선은 역시 ^{24}Na 과 백그라운드 감마선의 소멸(annihilation)에 의해서도 만들어지기 때문에, 이를 보정하여 주어야 한다. Na의 경우에는 특별한 주의가 필요하다. ^{23}Na 의(n, γ) 반응에 의해서 생성된 ^{24}Na 는 ^{28}Si (n, $p\alpha$) ^{24}Na 의 반응에 의해서 방해받는다. 이 반응은 속중성자에 의해서 일어나는데 반응 단면적이 매우 낮지만, Si이 주성분이기 때문에 시료의 중성자 조사 위치에서의 속중성자의 밀도에 따라서 약 500-2000 ppt의 Na 함량에 해당하는 ^{24}Na 가 백그라운드로 생성된다. 이 것은 일반적으로 Na를 함유하지 않는 부유대용융(Floating Zone Melting Method)으로 생산된 단결정 규소(Na를 함유하지 않음)를 이용하여 보정한다.³²

M. L. Boettger *et al.*³⁰의 검출 한계는 중성자 선속 밀도 $8 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 에서 90시간 동안 조사한 다음 24시간 이상 냉각후 16시간 동안 계측하여 얻어진 값이다. A. Huber *et al.*³¹의 값은 선속밀도 $1.2 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 에서 1.45 kg의 시료를 50시간 동안 조사한 다음 3-7일 동안 냉각 후 계측효율 40%의 계측기로 16-24시간 동안 계측하여 얻어진 값이다. G. Boehm과 J. I. Kim³²의 값은 중성자 선속밀도 $4 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 에서 98시간 동안 조사하여 얻어진 값이고, M. D. Glascock *et al.*³³의 값은 선속밀도 $2.2 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 에서 45시간 동안 조사한 다음 계측효율이 83.4%인 HPGe 계측기로 계측한 값이다. A. R. Smith *et al.*³⁴의 경우에는 $8 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 에서 10시간 이상 중성자 조사하여 얻어진 값이다. 5개의 다른 검출한계들 중 A. Huber *et al.*³¹와 A. R. Smith *et al.*³⁴의 값이 벌크적으로 다른 값들에 비해서 10-100배 낮게 나타나고 있는데, 이는 중성자 선속밀도, 조사시간, 계측시간 등은 비슷하지만 시료의 양을 1.45 kg으로 다른 방법(일반적으로 100-200 g)에 비해서 많이 사용했기 때문인 것 같다. 그 외의 값들은 비록 실험조건들이 서로 다르지만 대부분의 원소들에서 ppt 수준으로서, 10배 이내에서 일치하고 있다. 다만 Cu, K, Pt,Au 원소들은 많은 차이를 보이는데, M. D. Glasscock³³의 값이 M. L. Boettger *et al.*³⁰의 값에 비해서 더 높게 나타났다. Cu의 경우에 후자는 γ - γ 동시 계측법을 사용하였기 때문에 검출한

Table 3. Analytical result of semiconductor-grade silicon poly- and single crystals (ppt)

Element	Polycrystal ³¹	Single crystal				
		Boehm ³²	Smith ³⁴	Fujinaga ³⁶	Park ³⁷	Schulepnikov ³⁸
Ag	1.4E+01	15E+00			6.4E+01	<3.5E+00
As	8.0E+00	15E+00	1.1E+01	<8.0E+00	4.8E+00	4.1E+02
Au	7.0E-02	7.0E-01	2.7E+00	<8.0E-01	1.7E-01	1.5E-01
Br	<5.0E-01	1.0E+02			4.6E+01	
Ce	<5.0E+00				6.6E+00	
Co	<2.0E+00	6.0E-01		1.0E+01	4.2E+01	
Cr	6.0E+00	7.0E+01		<1.0E+02	7.1E+01	<1.9E+02
Cu	<5.0E+02			2.0E+02		2.9E+03
Eu	<5.0E-01				2.6E+01	
Fe	<1.0E+02	7.0E+02		<1.6E+03	2.2E+04	<3.4E+02
Hf	<1.0E-01				3.3E+00	
La	<1.0E-01				5.7E+00	
Mo	<1.0E+02					2.8E+03
Na	2.0E+00	1.3E+03	2.4E+02	2.0E+02	9.8E+02	9.5E+02
Sb	7.0E-01	2.5E+01	3.9E-01	<6.0E+00	4.0E+01	3.9E+00
Sc	<5.0E-03				8.7E+00	
Ta	<2.0E+00				3.2E+01	
Tb	<9.0E-01				6.6E+00	
Th	<5.0E-01				6.3E+00	
U	<5.0E+00				2.3E+01	
W	<1.0E+00	1.3E+01			1.5E+01	7.3E+02
Zn	<9.0E+00	1.0E+03		<3.0E+02	4.0E+01	

계가 더 낮은 것 같다. 그 외의 원소들에 대한 차이는 특별한 원인을 찾아볼 수 없었다. U과 Th의 경우에 M. Franek *et al.*³⁵는 시료를 중성자 선속밀도 $1 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 에서 10일 동안 조사하고 방사화학적으로 U과 Th 만을 분리한 후 계측하여 분석하였다. 이 U과 Th의 값은 다른 실험조건에 비해서 중성자 선속밀도와 조사시간이 길며 또한 방사화학적 분리를 하여 얻어진 결과이지만 검출한계가 비슷한 것은 사용한 시료의 량(500 mg)이 상대적으로 적기 때문인 것 같다.

Table 2c의 단 반감기 핵종이 생성되는 원소들의 검출한계는 M. D. Glascock³³의 값인데, 시료 5 g 을 선속밀도 $2.2 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 에서 3분 동안 조사하고 약 1분 동안 냉각후 계측효율이 83.4%인 HPGe 계측기로 계측한 값이다. 이 방법으로 Al, Ca, Cl, K, Mg, Mn, Na, Ti, V 등을 계측하였는데 검출한계는 10-3000 ppt 범위이었다. Na, K, Ti의 경우에는 장반감기 핵종의 분석에서도 검출되는데, 여기서 Ti 은(n, p) 반응이 아니고(n, γ) 반응을 이용한 것이다. 이들의 검출한계는 A. Boettger *et al.*³⁰의 값에 비

해서 Na와 Ti은 2배, K는 100배 더 크기 때문에, 장 반감기 핵종을 이용하는 것이 더 유리하다.

Table 3은 A. Huber *et al.*³¹의 반도체 출발물질인 고순도 규소 다결정체와 G. Boehm과 J. I. Kim³², A. R. Smith *et al.*³⁴, K. Fujinaga과 K. Kudo³⁶, K. S. Park *et al.*³⁷ 그리고 M. N. Schulepnikov *et al.*³⁸ 등의 단결정체 중의 불순물의 분석결과를 정리한 것이다. 고순도 규소 중의 불순물들은 함량이 ppt 수준이기 때문에 시료의 보관, 중성자 조사전 처리 과정의 표면 오염을 제거하여야 한다. 일반적으로 중성자 조사후 시료의 표면을 산으로 부식시켜서 오염을 제거하여 방사선을 계측한다. K. Fujinaga과 K. Kudo³⁶ 그리고 K. S. Park *et al.*³⁷는 중성자 조사전에 시료표면을 trichloroethylene, acetone, 물로 세척하고 HNO₃+HF로 부식시킨 다음 물과 ethyl alcohol로 다시 세척하여 중성자 조사시켰다. 중성자 조사 후에 다시 HF 그리고 HNO₃+HF로 부식시킨 다음 방사선을 계측하였다. A. R. Smith *et al.*³⁴는 120 °C에서 H₂SO₄+H₂O로 세척하고 HF+H₂O(5:1)로 부식시킨 후 계측하였으며, M. N. Schulepnikov *et al.*³⁸는 중성자

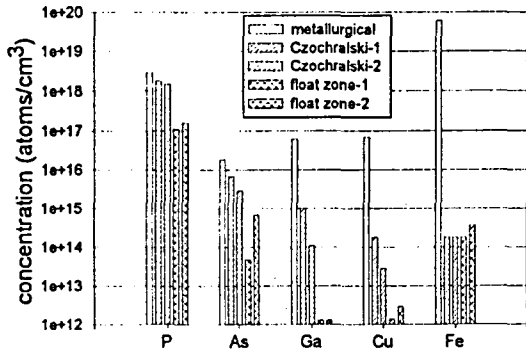


Fig. 2. The refining of metallurgical grade silicon behavior of selected elements.⁴

조사전, 후에 시료 표면을 부식시켜서 표면 오염을 제거시키고 있다. 시료의 제조회사가 다르기 때문에 함량범위는 차이가 날 수밖에 없지만 단결정체는 다결정체에 비해서 5-100 정도 함량이 높은 것으로 나타났다. 이는 다결정체로 부터 단결정체의 제조과정에서의 오염에 의한 것이다. 단결정체들중 대부분 원소들의 함량은 0.1-100 ppt 범위 이내 이지만 Cu, Fe, Mo, Na의 함량은 100 ppt 이상이였다. 5개의 분석 결과 중 As, Fe, W, Zn은 50배 이상 높은 함량 차를 보이고 있는데, 이는 분석과정에서 표면 오염이 완전히 제거되지 않았기 때문일 것이다. 중성자 방사화분석법은 원자로의 열중성자와 열외중성자를 이용하는데 열외중성자만을 이용하여 규소 중의 As, Sb, W, Mo 등을 분석한 경우도 있다.³⁹

초크라스키법과 부유대용융법으로 생성된 단결정의 불순물중 몇 개 원소의 함량을 비교해 보면 Fig. 2과 같다.⁴⁰ 각 방법에 대해서 두 제조회사에서 생산한 단결정 규소 중의 불순물, P, As, Ga, Cu, Fe의 함량을 금속 규소중의 것과 비교하면, Ga, Cu, Fe는 100배, P, As는 수배 이하로 낮았다. 두 제조방법에 의한 불순물의 함량 차이는 부유대용융법이 초크라스키법에 비해서 10-300배 낮게 나타났다. 다만 Fe의 경우에는 함량이 비슷하였다. 단결정의 순도의 관점에서 부유대용융법이 유리하지만 대규모 단결정을 제조하는 데는 후자가 유리하기 때문에 후자가 단결정 생산에 많이 이용되고 있다.

반도체 제조과정에서 순수한 물과 여러 화학물질들, 즉(CH₃)₂CO(광학반응 억제제의 벗기기, photoresist stripping), HF(웨이퍼의 산화 층의 부식), NH₄OH(HF 용액의 pH 조절), 산 혼합물(Al의 부식)

Table 4. Analytical results of water & chemicals used for semiconductor industry (ppb)

Ele.	Water ⁴¹	(CH ₃) ₂ CO ³²	NH ₄ OH ³²	HF ³²	H ₂ SO ₄ ³²	H ₂ O ₂ ³²
Ag	0.0066	20	100	20	20	20
As	0.0004	10	50	50	10	50
Au	0.0002	100	100	100	100	100
Ba		100	100	100	100	100
Br	0.0044					
Ca		500	500	1000	200	200
Ce	0.0047					
Cd		50	100	50	50	20
Co	0.0046	20	100	20	20	20
Cr	0.0097	20	100	20	20	20
Cs	0.0009					
Cu		20	100	20	20	20
Eu	0.0004					
Fe	0.094	100	500	500	200	100
Ga		20	100	20	20	20
Hg	0.0031					
In		20	100	20	20	20
Ir	0.0002					
K	0.097	100	100	100	100	100
La	0.0014					
Mg		50	100	50	50	50
Na	0.17	500	100	200	500	100
Nd	0.0022					
Ni		20	100	20	20	20
Pt		200	100	200	200	100
Ru						
Sb	0.0015	10	100	20	20	20
Sc	0.00004					
Sn		100	100	100	100	500
Ti		100	100	100	100	100
W	0.0006					
Zn	0.042	100	100	100	100	50
Zr		200		100	100	

이 사용된다. 이 중 순수한 물은 산들의 희석용으로 그리고 모든 산 처리의 최종 단계로서 사용되기 때문에 그 순도는 매우 중요하다. Milli-Q 순수⁴¹와 반도체급 시약(Merck Co.)³²의 중성자 방사화분석 결과는 Table 4과 같다. 순수의 경우에 불순물 대부분이 10 ppt 이하이고, 가장 오염되기 쉬운 불순물인 Br, Fe, Na, Zn 중 Br을 제외한 다른 원소들은 10 ppt 이상이었으나 2중 증류한 물에 비해서는 그 함량이 매우 낮았다. 시약의 경우에는 대부분이 10-100 ppb 범위로서 물 중의 함량에 비해서는 106 배까지 높게 나타났다. 일반적으로 시약들은 물과 혼합하여 사용하는 경우가 많으며, 화학처리의 마지막 단계로 물로 세척하

Table 5. Concentration difference of impurities in single crystal according to its surface decontamination methods.⁴²

Element	Contents, $\times 10^{13}$ atoms/cm ³		
	Step A	Step B	Step C
Fe	420±50	120±10	
Na	172±5	81±3	9±2
Cu	133±10	4±1	4±1
Zr	117±48	66±9	
Zn	95±3	3±1	
In	38±1		
Ga	19±2		
Cr	19±1	38±10	
Se	8±3		
La	6.1±0.4	3.4±0.4	
As	3.5±0.3		
Sb	3.3±0.3	0.07±0.01	0.07±0.02
Co	2.1±0.1	0.05±0.03	0.03±0.02
Br	1.9±0.1		
Ag	1.5±0.4		
Ce	1.0±0.1	1.0±0.1	
Au	0.315±0.006	0.063±0.063	0.019±0.001
Sc	0.040±0.007		
Ir	0.008±0.001		

- Step A: washing with trichloroethylene, acetone, deionized water before irradiation.
- Step B: washing same with the above and etching with HNO₃+HF(10:1) and then rinsing with in deionized wate & ethylalcohol before irradiation.
- Step C: washing, etching and rinsing same with Step B, and/after irradiation.

기 때문에 시약중의 불순물들은 사용할 때에는 많이 희석될 것이다.

K. Fujinaka와 K. Kudo⁴²는 규소 단결정의 처리과정에서 표면 오염의 정도를 알아보기 위하여 시료를 중성자조사 전, 후의 세척 및 부식방법을 달리하면서 중성자 방사화분석을 하였는데 그 결과는 Table 5와 같다. 시료를 중성자 조사 전에 시료 표면을 trichloroethylene, acetone, 물로 세척하고, 중성자 조사후 직접 방사선을 계측하였다(Step A). 19개의 원소가 함량범위 $10^9 - 10^{14}$ atoms/cm²로 분석되었는데, Fe, Na, Cu, Zr의 함량은 10^{14} atoms/cm² 정도, Zn, In, Ga, Cr은 10^{13} atoms/cm² 정도이고, Au, Sc, Ir은 10^{11} atoms/cm² 이하이었다. 시료를 Step A와 같이 세척하고 다시 HNO₃+HF로 부식시키고 물로 세척하여 중성자 조사한 경우(Step B)에는 19개 원소들 중 8개 원소(In, Ca, Se, As, Br, Ag, Sc, Ir)은 검출되지 않았으며 나머지 원소들의 함량은 감소되었다. Step

B와 같이 처리하여 중성자 조사한 후 다시 표면 부식시킨 경우에는 5개 원소(Na, Cu, Sb, Co, Au)만이 검출되었다. 이 분석의 결과로부터 시료의 중성자 조사를 위한 준비과정에서 특별한 주의를 한다고 해도 표면 오염을 막을 수 없다는 것을 알 수 있다.

T. Takeuchi *et al.*⁴³은 초크라스키법으로 다결정 규소로부터 단결정 규소를 만들 때 불순물의 함량 변화를 알아 보가 위하여 다결정 규소, 단결정 규소, 석영 도가니들을 분석하였다(Table 6). 단결정과 다결정 규소에서 분석한 15개 원소들 중 Na, Ti, U, Cd은 함량이 비슷하고, 나머지 11개 원소들, Cu, Ni, Cr, As, Au, La, Zn, Co, Sb, Ta의 함량은 단결정 규소가 10-1000배 더 높은 것으로 나타났다. 또한 단결정 규소를 제조하는 과정에 석영 도가니가 녹아서 용융 규소를 오염시킨다는 것은 잘 알려진 사실이다. 도가니가 단결정 규소에 미치는 영향을 알아보기 위해서 자연산과 인공 도가니의 불순물 함량은 분석하였는데, 둘다 단결정 규소보다 훨씬 더 높았지만 인공산 도가니의 함량이 더 낮았다. 이 두 도가니를 이용하여 제조한 단결정 규소에서, Au, Co, La, Ni은 자연산을 이용하는 경우가, As, Yb는 인공산이 더 낮았으며 Cu, K, Mo, Na는 두 경우가 비슷하였다. K. Fujinaka와 K. Kudo⁴²도 이와 비슷한 실험을 하였다. 다결정 규소, 단결정 규소, 규소 도가니 이외에, 용융된 규소 중의 불순물 함량을 단결정 규소와 규소 도가니 중의 불순물 함량으로부터 계산하였으며 단결정 생산 후 잔류 용융액을 분석하였다. 다결정 규소에서는 7개의 불순물이 분석되었는데 Cu, Na, Fe는 ppb 수준이었으며, Zn, Co, As, Cu 는 0.1-0.001 ppb 범위이었다. 석영 도가니에서는 12개의 원소가 분석되었는데, 함량은 K, Na, Fe는 1-5 ppm이었으며 나머지 원소들은 10 ppb 이하로 나타났다. 역시 규소 도가니가 다결정 규소 보다 불순물의 함량이 훨씬 더 높았다. 석영도가니로부터의 오염은 용해속도, 도가니 표면의 면적, 단결정 제조시간 등의 함수로 나타나는데, 이를 계산하여 용융된 규소의 불순물 함량을 계산하였다. Na, Co, Sb의 경우에 도가니에 의한 오염이 단결정 규소의 불순물 함량에 영향을 미치지만 나머지 원소들에서는 무시 가능하였다. 제조된 단결정 규소의 불순물 중 Cu, Na, Sb는 0.01-0.2 ppb이고 나머지 원소들은 검출한계 이하였는데, 용융액에 비해서는 훨씬 더 적은 량이었다. 그리고 단결정 제조후 남아 있는 용융

Table 6. Analytical results of poly-crystal and single crystal, silica crucible, melt silicon and residual melt silicon(ppb).⁴³

Element	Polycrystal	Silica crucible	Melt silicon	Single crystal		Residual melt
				top	bottom	
K		5.0±1.0				
Cu	<0.1	6.7±1.7	<0.1	0.2±0.1	0.3±0.2	4.4±1.6
Na	21.±1.3	460±210	3.4±1.4	0.2±0.1	<0.1	60±30
Au	0.016±0.0020	<0.05	0.016±0.020	<0.0008	<0.0008	0.01±0.01
Co	<0.001	10±9	0.03±0.03	0.010±0.010	0.014±0.006	0.09±0.08
Sb	<0.006	4.5±1.3	0.013±0.004	<0.006	<0.006	0.27±0.03
As	<0.008			<0.008	<0.008	0.11±0.03
Fe	<1.6	170±60		<1.6	<1.6	<1.6
Zn	<0.3			<0.3	<0.3	<0.3
Cr	<0.1	2.3±1.1		<0.1	<0.1	3.1±0.9
Ta		2.1±1.5				
Br		2.2±1.3				
Rb		13±2				
Ru		0.1±0.1				
Sc		0.011±0.006				

액에서 검출된 7개 원소중 Na, Cr은 1-100 ppb이고 나머지 원소들은 1 ppb 이하로서, 단결정 제조 전에 비해서 불순물의 함량이 많이 증가하였는데 100배까지 증가한 원소(Cu, Na)도 있었다. 즉 단결정 규소의 생성과정에서 용융액 중의 불순물은 용융액에 대부분 남아있었다. 이 결과에 의하면 불순물은 단결정 생성과정에서 상당히 제거된다는 사실을 알 수가 있다.

한 개의 단결정체에서 수 많은 규소 웨이퍼가 만들어지는데 이들의 성능이 균일하기 위해서는 불순물의 분포가 일정하여야 한다. 불순물들은 원소에 따라서 결정 생성과정에서 분정에 의한 함량 분포가 달라지는 경우가 있다. 이를 알아보기 위해서 K. Fujinaka와 K. Kudo³⁶는 단결정체의 상단부와 하단부의 불순물 함량을 조사하였는데(Table 6), 하단부의 불순물 함량이 상단부에 비해서 약 50% 더 많은 것을 알 수 있다. 또한 래디얼(radial) 방향 분포의 변화를 조사하기 위하여 5" 규소 단결정체의 단면적에서 중앙 원심 부분으로 부터 외부까지 불순물의 함량을 조사하였다. Park *et al.*³⁷은 16개 원소(Table 7)를, T. Takeuchi *et al.*⁴⁴는 36개 원소를 조사하였는데, 이 결과에 의하면 As, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, U은 외부 방향으로 함량이 농축되며 그 외의 원소들은 변화가 없거나 내부 방향으로 농축된다. S. Niese⁴⁵도 6개 원소에 대하여 위 두 연구와 비슷한 결과를 보고하였는데, Cr, Sb, La, Br에 대해서는 다른 결과를 보이고 있다.

Table 7. Radial distribution of impurities in semiconductor wafer.³⁷

Element	Concentration (ppt)		
	central part	middle part	outer part
n-type wafer			
As	8.9	11	12
Au	0.12	0.11	0.11
Br	41	33	31
Co	65	48	57
Cr	160	160	120
Eu	52	50	37
Fe, ppb	12	13	16
Hf	8.9	11	8.0
La	180	110	110
Na	1200	1600	2400
Sb	63	58	53
Sc	2.5	2.3	2.7
Th	9.7	12	9.9
U	160	160	200
W	14	14	14
Zn	270	260	280
n-type wafer			
Sb, ppb	180	170	160

4. 결 론

중성자 방사화분석은 실험과정에서의 오염 없이 40개 이상의 원소들을 동시에 ppt 이하까지 분석할 수 있고, 고순도 규소의 경우에 주성분인 규소가 중성자 핵반응 단면적이 적고 생성된 핵종의 반감기가 비

교적 짧기(^{32}Si 의 반감기=2.62h.) 때문에, 반도체의 분석에 특히 유리하다. 또한 표준시료없이 주성분인 규소를 비교체로 불순물의 함량을 결정할 수가 있어서 더욱 편리하다. 벌크시료 분석에서는 다결정 및 단결정 규소, 반도체산업에서 사용되는 시약 등의 분석이 소개되었는데, 60개 불순물에 대한 검출한계는 원소에 따라서 차이를 보이는데, 대부분 10^{-4} - 10^2 ppt 범위이었다. 다결정 규소로부터 단결정 규소의 제조 과정에서 용융 도가니로부터의 오염이 가능하다는 것이 확인되었으나, 단결정 생성과정에서 불순물은 대부분 잔류 용융액에 남아있다는 것이 확인되었다. 또한 단결정의 반경방향으로 불순물의 함량이 원소에 따라 변한다는 것이 확인되었다. 반도체 산업에서 사용하는 순수는 불순물이 매우 적지만 반도체급 시약은 아직 상당한 량의 불순물이 함유되어 있었다. 시료의 보관 및 중성자 조사를 위한 준비과정에서 시료의 표면오염이 시료내의 불순물 함량에 비해서 약 100배 이상까지 증가하지만 중성자 조사후 부식 세척에 의해서 제거할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. P. F. Kane, G. B. Larrabee, "Characterization of Semiconductor Materials", McGraw-Hill Co., NY, 1970.
2. R. A. Carpio, R. Mariscal, *Analytical Chemistry*, **64**, 2123 (1992).
3. A. Okada, N. Hirate, *Bunseki Kagaku*, **37**, 205 (1988).
4. G. Kudermann, K. H. Baufuss, *Microchimica Acta*, **II**, 85 (1985).
5. N. Parekh, C. Nieuwenhulizen, J. Borastrok, O. J. Elegerama, *J. Electrochemical Soc.*, **138**, 1460 (1991).
6. J. A. Sees, L. H. Hall, *J. Electrochemical Soc.*, **142**, 1238 (1995).
7. A. Ermolieff, F. Martin, A. Amouroux, S. Marthon, J. F. M. Westendorf, *Semiconductor Science and Technology*, **6**, 290 (1991).
8. H. Baann, J. Pavel, *Microchimica Acta*, **III**, 413 (1989).
9. U. Reus, *Spectrochimica Acta*, **B44**, 533 (1989).
10. M. R. Markes, L. Kintrup, K. Bittiger, *Vacuum*, **46**, 281 (1995).
11. K. C. Friese, V. Krivan, *Analytical Chemistry*, **67**, 354 (1995).
12. F. Franek, V. Krivan, B. Gercken, J. Pavel, *Mickrochimica Acta*, **113**, 251 (1994).
13. J. Fucsko, S. S. Tan, M. K. Balazs, *J. Electrochemical Soc.*, **140**, 1105 (1993).
14. K. Fujinaga, K. Kudo, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **52**, 411 (1979).
15. P. Herzner, K. G. Heann, *Analytical Chemistry*, **64**, 2942 (1992).
16. L. Mayo, *Analytical Chemistry*, **62**, 240 (1990).
17. B. E. Deal, A. Hurrie, M. J. Schulz, *J. Electrochemical Soc.*, **125**, 2024 (1978).
18. A. Oshawa, K. Honda, N. Toyokura, *J. Electrochemical Soc.*, **133**, 2964 (1986).
19. D. E. Hill, *J. Electrochemical Soc.*, **137**, 3926 (1990).
20. A. Adhietty, J. A. McGuire, B. Wangmaneerat, T. M. Niemczyk, D. M. Haaland, *Analytical Chemistry*, **63**, 2329 (1991).
21. N. B. Kim, K. S. Park, H. I. Bak, *J. Korean Nuclear Soc.*, **18**, p. 85, 1986.
22. J. I. Kim, *J. Radioanalytical Chemistry*, **63**, 121 (1981).
23. J. I. Kim, G. Boehm, R. Henkelmann, *J. Electrochemical Soc.*, **125**, 495 (1978).
24. G. B. Larrabee, J. A. Keenan, *J. Electrochemical Soc.*, **118**, 1351 (1971).
25. J. A. Keenan, B. E. Gnode, J. B. White, *J. Electrochemical Soc.*, **132**, 2232 (1985).
26. M. L. Verheijke, J. J. Jaspers, J. M. G. Hassen, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **131**, 197 (1989).
27. W. Helbig, S. Niese, *Nuclear Instrements and Methods*, **B17**, 431 (1986).
28. I. Vaenskae, R. J. Rosenberg, V. Pitkaenen, *Nuclear Instrements and Methods*, **213**, 343 (1983).
29. E. L. Lakomaa, P. Manninen, R. J. Rosenberg, R. Zilliacus, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **168**, 357 (1993).
30. M. L. Boettger, D. Birnstein, W. Herbig, S. Nieses, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **130**, 417 (1989).
31. A. Huber, G. Boehm, S. Pahike, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **169**, 93 (1993).
32. G. Boehm, J. I. Kim, *Nuclear Instrements and Methods*, **A305**, 587 (1991).
33. M. D. Glascock, J. R. Denison, private communication.
34. A. R. Smith, R. J. McDonald, H. Manini, D. L. Hurley, E. B. NorMan, C. Valla, R. W. Odom, *J. Electrochemical Soc.*, **143**, 339 (1996).
35. M. Franek, V. Krivan, *Analitica Chimica Acta*, **274**,

- 317 (1993).
36. K. Fujinaga, K. Kudo, *J. Radioanalytical Chemistry*, **62**, 195 (1981).
37. K. S. Park, N. B. Kim, H. J. Woo, D. K. Kim, J. K. Kim, H. W. Choi, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **151**, 373 (1991).
38. M. N. Schulepnikov, H. Rausch, J. Dubnack, D. Birnstein, S. Niese, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **122**, 261 (1988).
39. K. W. W. Sims, E. S. Gladney, *Analytica Chimica Acta*, **251**, 297 (1991).
40. E. W. Haas, R. Hofman, *Solid State Electronics*, **30**, 329 (1987).
41. J. I. Kim, G. Boehm, R. Henkelmann, *Fresenius J. Analytical Chemistry*, **327**, 495 (1987).
42. K. Fujinaka, K. Kudo, *J. Radioanalytical Chemistry*, **52**, 411 (1979).
43. T. Takeuchi, Y. Nakano, T. Fukuda, I. Hirai, A. Osawa, N. Toyokura, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **216**, 165 (1997).
44. T. Takeuchi, Y. Nakano, T. Fukuda, I. Hirai, A. Osawa, N. Toyokura, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **168**, 367 (1993).
45. S. Niese, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **37**, 37 (1977).