

Si 板に付着した微量金属の放射化法による定量分析

神田, 幸則
九州大学大学院総合理工学研究科エネルギー変換工学専攻

蓮山, 寛機
九州大学大学院総合理工学研究科エネルギー変換工学専攻

井尻, 秀信
九州大学大学院総合理工学研究科エネルギー変換工学専攻

石田, 範行
九州大学大学院総合理工学研究科エネルギー変換工学専攻

他

<https://doi.org/10.15017/17488>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 1 (1), pp. 41-47, 1979-10-09. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン：
権利関係：



Si 板に付着した微量金属の放射化法による定量分析

神田 幸則*・蓮山 寛機*・井尻 秀信*

石田 範行**・佐本 哲雄**

(昭和54年7月25日 受理)

Activation Analysis of Some Metals Sticking on a Si-Wafer

Yukinori KANDA, Hiroki HASUYAMA, Hidenobu IJIRI,
Noriyuki ISHIDA and Tetsuo SAMOTO

The neutron activation analysis was used to identify elements and measure quantitatively the number of metallic atoms stucked on a Si-wafer which was a single crystal of 10 mm×10 mm×0.2 mm. In order to obtain measuring efficiencies and limits in the analysis, the metallic samples of V, Fe, Ni and Cu were irradiated by neutrons from a reactor. The γ -rays from the activated samples were analyzed by means of a γ -ray spectrometer connected to a data acquisition and processing system.

The limits of detection obtained are 0.2 μg for V; 500 μg , Fe; 2 μg , Ni; 1 μg , Cu. These values are valid under the condition that the elements associated with the Si-wafer mentioned above are packaged in the bag made of a sheet of polyethylene with 25 mm×50 mm×0.03 mm in size. The predicted values by Currie's formula for the limits of detection are fairly consistent with the experimental ones.

It is also found that if the lower values of detection limits are desired, further care should be taken to reduce the background resulted dominantly from the γ -rays emitted from ^{24}Na and ^{41}Ar contained in the package bag of polyethylene sheet.

1. はじめに

放射化分析法は感度が高く、特に微量金属の定量に適している。しかし、特殊な実験条件下では、目的とする元素のみを中性子照射することはできず、放射能計測時に大きな障害となる。

本実験では、超高真空内でイオンまたは原子流を Si 板で捕集、付着させ、それらの量を放射化分析で測定する目的のために、Si 板上に既知量を付着させた微量金属原子の検出効率および測定限界を調べた。最近、高純度の単結晶 Si 板の入手が容易である。その特定の結晶面の使用が可能であり、真空中での表面の清浄化が容易で、イオン、原子の捕集に適している。Si は熱中性子照射による残留放射能も少なく、また短寿命の成分が多いため、長寿命核種を残留核にもつ元素をこれに捕集して放射化分析するのに適し

ている。

本研究では、金属元素の V, Fe, Ni および Cu を放射化分析の対象とした。ここでは、特に、基体 (substrate) とした Si 板からの残留放射能および照射試料を包装用のポリエチレン袋からのバックグラウンドの影響について調べ、検出限界を決める主要因を検討した。また、実験結果を Currie の提案している方法で求めた計算値と比較した。

2. 実験方法

2.1 Si 板の表面処理

市販されている高純度、単結晶の Si 板をダイヤモンド・カッターで 10 mm×10 mm の大きさに切断して以下に述べるような前処理およびエッチング法を用いて鏡面仕上げをした。

切断後の Si 板をアセトン溶液中で攪拌して脱脂をする。この際明らかな汚れは、アセトンを浸み込ませたガーゼで表面を拭き機械的に落とす。この Si 板を

* エネルギー変換工学専攻

** エネルギー変換工学専攻修士課程

蒸留水および10%のデコン液でそれぞれ10分間超音波洗浄し、さらに蒸留水による流水洗浄および超音波洗浄(10分間)を繰り返し前処理を終える。次に、室温において、市販されている60%濃硝酸と47%フッ酸を容積比で3:1に混合した3-1エッチング溶液にSi板を浸し、4分間攪拌した直後に蒸留水の流水で1分間洗浄し、蒸留水中に約5分間浸した後、自然乾燥させる。このときのSi板に対するエッチング速度は約30 $\mu\text{m}/\text{min}$ であった。

2.2 照射試料

表面処理をした清浄なSi板(10mm×10mm×0.2mm)の表面に既定量の金属原子を付着させるのに次の3つの方法を用いた。

(A) 真空蒸着法, (B) 標準液滴下法, (C) 試料片併置法

(A) は真空中 (2×10^{-6} Torr) においてSi板上に蒸着させる方法である。(B) は市販されている原子吸光用標準液の微量をマイクロピペットでSi板上に滴下させる方法である。(C) は付着量が多い場合、秤量した金属粉末をSi板と一緒にポリエチレン・シート製の袋(以下ポリエチレン袋(II)と呼ぶ)に封入したものである。

これら(A), (B)の方法でSi板基体上に付着させた試料を最終的に照射試料とするために

(a) 溶出・蒸発法, (b) 自然乾燥法

の2つの方法を用いて分析対象物を濃縮させた。(a)では、まず時計皿にのせた100mm×100mm×0.03mmのポリエチレン・シート(I)上で、金属原子を付着させたSi板を60%濃硝酸と47%フッ酸を6:1の割合で混合した6-1エッチング溶液に3分間浸す。次に、Si板を取り出して、ポリエチレン・シート上に残った金属を含むエッチング溶液を加熱窒素送風乾燥器¹⁾で乾燥させ、目的金属を濃縮する。その後、そのポリエチレン・シートを濃縮面を内側にして折りたたむ。(b)では、10mm×10mm×0.2mmのSi板上に既定量の試料を付着させ、塵埃が混入しない状態で自然乾燥させた。(a), (b)の両方法で乾燥させた試料は、いずれもポリエチレン袋(II), (III)で二重に包装した。(II)は25mm×50mm×0.03mm, (III)は30mm×60mm×0.03mmの大きさのポリエチレン・シートをシーラーを用いて作成した袋で、試料をいれた後も同様にシーラーで密封した。(a)の溶出・蒸発法で作成した照射試料は、少量の

Siしか含まないので、目的核種が短寿命の場合に有用と考えられる。

本実験で対象とした4種類の金属元素に対して使用した金属原子の付着法と乾燥法の組み合わせをTable 1にまとめた。

Table 1. Preparation of irradiating samples.

Element	Method of depositing	Method of drying
V	(B)	(a)
Fe	(C)	(b)
Ni	(A) (B) (B)	(a) (a) (b)
Cu	(A) (B) (B)	(a) (a) (b)

(A): Vacuum deposition.

(B): Dropping of standard solution.

(C): A piece of sample with a Si-wafer.

(a): Elution and evaporation.

(b): Natural drying.

これらのポリエチレン・シートおよび化学器具類の洗浄には、これまでの実験において用いた洗浄法²⁾を踏襲した。

空試料は、これらの分析を対象としている照射試料と詳細は次の2.3で述べる標準試料に対応してそれぞれ用意した。照射試料に対する空試料は、Table 1に示している付着法(A), (B), (C)と乾燥法(a), (b)の組み合わせに対応して3種類ある。(A), (B)については、乾燥法の違いによって分類した。まず、(a)では、ポリエチレン・シート(I)を小さく折りたたんだものをポリエチレン袋(II), (III)で二重に包装した(blank-a)。(b)では、照射試料の基体として用いたものと同様のSi板をポリエチレン袋(II), (III)で包装したものである(blank-b)。付着法(C)では、照射試料を作成した場合と同様にしてSi板をまずポリエチレン袋(II)にいれて折りたたみ、ポリエチレン袋(II), (III)で二重に包装した(blank-c)。これら照射試料の空試料は、標準試料のそれと共に各元素に対してTable 3に分類してある。これらの試料はすべて、照射後、最外包装のポリエチレン袋(III)を取り除き、同形状で未照射のポリエチ

レン袋で包装し替えた後、 r 線を測定した。

2.3 標準試料

本実験では、Si 板上に付着した金属原子がポリエチレン袋に封入されている試料を中性子で照射し、残留放射能の r 線計測によって分析した際の測定限界を求めるのが目的である。この種の試料では、目的元素でない幾つかの元素の残留核からバックグラウンドとしての寄与があり、目的元素の定量に大きな誤差を与える。前の実験⁹⁾で確認されたそれらの元素と、定量するのに必要な次の 10 種類の標準試料も同時に照射、計測した。それらは、Na, Si, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, W および Au である。これらの定量にはバリペット (マイクロビペット) を用い、市販されている濾紙を硝酸で酸洗い処理し、蒸留水で煮沸洗浄した後乾燥させたものの上に滴下させ、2.2 で述べたポリエチレン袋 (II), (III) で密封した。これらの標準試料の空試料は、blank-a におけるポリエチレン・シート (I) の代りに濾紙のみをいれたものである (blank-d)。

2.4 中性子照射および r 線計測

中性子照射には、武蔵工業大学原子力研究所のトリガ II 型原子炉の気送管と照射溝を使用した。照射方式は、放射化分析しようとする核種の半減期を考慮して Table 2 のように組み合わせた。

原子炉の出力は 100 kW で、この場合の気送管および照射溝での熱中性子束の公称値はそれぞれ 1×10^{12} n/cm²·sec, 4×10^{11} n/cm²·sec である。照射に際しては、Table 2 の照射方式 A, B, C に対応して照射試料、標準試料および空試料をまとめて、それぞれ 1 本のポリエチレン製カプセル内に収納した。カプセルの大きさは気送管用と照射溝用とでは異なっており、内法でそれぞれ直径 13 mm, 長さ 90 mm およ

び直径 30 mm, 長さ 50 mm であった。

中性子照射後の冷却時間は対象としている核種の照射方式によって異なり、Table 2 の A, B, C については、それぞれ 10 分間, 1 時間, 19 時間であった。 r 線の測定には、有感体積 77 cm³, エネルギー分解能 2.0 keV (⁶⁰Co 1332 keV) の Ge(Li) 検出器を用い、試料を検出器から 2 mm の位置に配置し、すべて同一幾何学条件で測定した。目的核種の同定および定量には、同研究所の GAMA システム⁹⁾を使用した。

3. 結果および考察

Si 板上に付着させた金属元素の既定量と放射化分析法による検出量との関係を Ni, Cu, V, Fe についてそれぞれ Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 に示した。誤差としては r 線計測値の統計精度のみを考慮している。図中の実線は最小 2 乗法によって求めたものである。

Currie の式⁹⁾を本実験条件に適用すると、識別限界 (L_C), 検出限界 (L_D), 定量限界 (L_Q) はそれぞれ

$$\left. \begin{aligned} L_C &= 2.33 \sigma_B, \\ L_D &= 2.71 + 4.65 \sigma_B, \\ L_Q &= 50 \left[1 + \sqrt{1 + \frac{\sigma_B^2}{12.5}} \right] \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

と書ける。ここで、 σ_B は空試料における標準偏差であり、 L_D , L_Q はいずれも信頼度が 95% の場合の式である。この (1) 式に基づいて各目的元素および Si について求めた限界値を Table 3 にまとめた。同等の空試料が複数個ある場合には、各限界値としてその平均値を用い、その平均値に対する標準誤差も併記し

Table 2. Method of neutron irradiation and characteristics of residual nucleus.

Element	Irradiation	Reaction	Residual nucleus	
			Half-life	E_r (keV)
V	A	$^{52}_{23}\text{V}(n, \gamma)^{53}_{23}\text{V}$	3.76 min	1434
Fe	B	$^{56}_{26}\text{Fe}(n, \gamma)^{57}_{26}\text{Fe}$	44.6 d	1099, 1292
Ni	B, C	$^{64}_{28}\text{Ni}(n, \gamma)^{65}_{28}\text{Ni}$	2.52 h	1116, 1482
Cu	B, C	$^{63}_{29}\text{Cu}(n, \gamma)^{64}_{29}\text{Cu}$	12.7 h	1346

A: Pneumatic tube (irradiating time 20 min, cooling time 10 min).

B: Irradiation pit (irradiating time 2 h, cooling time 1 h).

C: Irradiation pit (irradiating time 5h, cooling time 19 h).

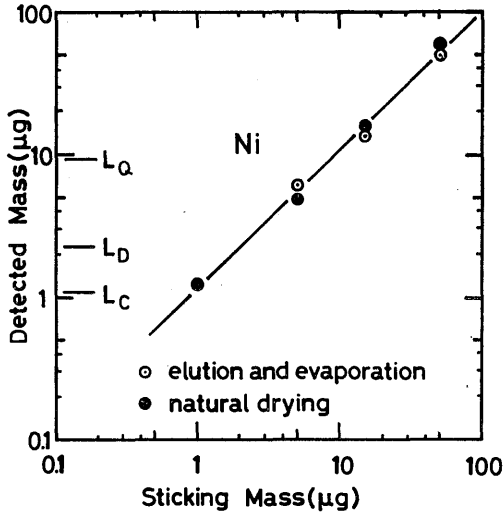


Fig. 1. Relation between sticking mass of Ni on a Si-wafer and mass detected by means of the activation analysis.

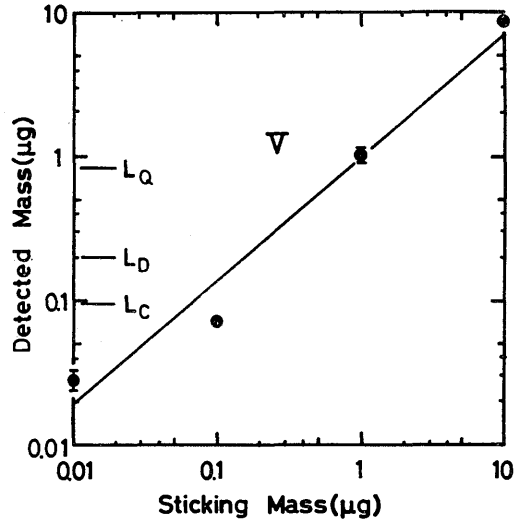


Fig. 3. Relation between sticking mass of V on a Si-wafer and mass detected by means of the activation analysis.

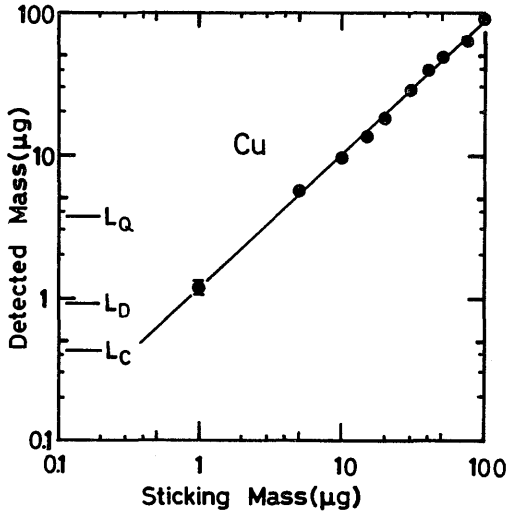


Fig. 2. Relation between sticking mass of Cu on a Si-wafer and mass detected by means of the activation analysis.

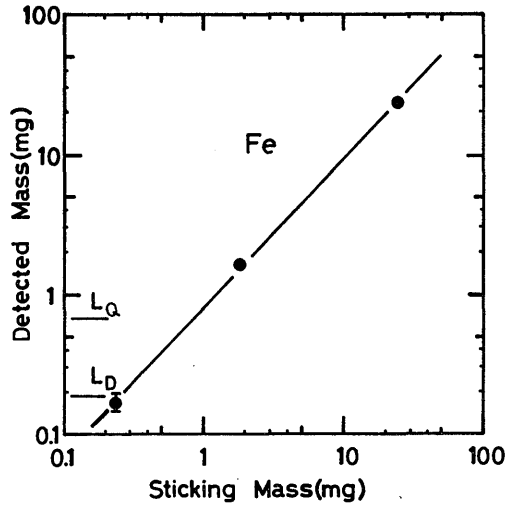


Fig. 4. Relation between sticking mass of Fe on a Si-wafer and mass detected by means of the activation analysis.

ている。また、実験値とこれら Currie の限界値との比較を容易にするため、Fig. 1 から Fig. 4 にはそれぞれの限界値を L_c , L_d , L_q で示している。

3.1 Ni

Table 1 で分類した付着法および乾燥法の内、(B)-

(a), (B)-(b) によるものを Fig. 1 に示した。図に見るごとく、両者の結果は誤差の範囲内で一致するので、最小 2 乗法は双方のデータを含めて適用した。その結果、付着量と検出量の間約 $2 \mu\text{g}$ から $100 \mu\text{g}$ まで直線的関係が得られた。

Table 3. Critical Level (L_C), Detection Limit (L_D) and Quantitative Determination Limit (L_Q) for samples according to Currie's formula in activation analysis.

Element	Blank sample	$L_C(\mu\text{g})$	$L_D(\mu\text{g})$	$L_Q(\mu\text{g})$
Si	blank-a	5.56 (mg)	11.4 (mg)	39.7 (mg)
V	blank-a	0.096	0.20	0.81
	blank-d	0.046	0.097	0.40
Fe	blank-c	92.5±2.4	190.5±4.8	681±14
Ni	blank-a	1.74±0.28	3.61±0.60	13.2±2.4
	blank-b	1.07±0.10	2.26±0.22	9.30±1.03
	blank-d	0.82	1.72	6.74
Cu	blank-a	0.84±0.03	1.73±0.07	6.11±0.25
	blank-b	0.43±0.02	0.91±0.04	3.68±0.11
	blank-d	0.37	0.77	3.22

blank-a: (1)+(2)+(3).

blank-b: Si+(2)+(3).

blank-c: Si+2×(2)+(3).

blank-d: Filter paper+(2)+(3).

(1): Polyethylene sheet (I) of 100 mm×100 mm×0.03 mm.

(2): Polyethylene bag (II) made of a sheet with 25 mm×50 mm×0.03 mm.

(3): Polyethylene bag (III) made of a sheet with 30 mm×60 mm×0.03 mm.

Ni と Cu については、Table 1 に示したように (A)-(a) すなわち真空蒸着法と溶出・蒸発法の組み合わせによる照射試料も作成した。これらの試料の放射化分析による検出量はいずれも付着量の約 80% であった。真空蒸着後大気中で付着試料を秤量する際に、時間の経過に従って質量の増加があった。これを再度真空中に入れた後同様の操作を繰り返すと、質量は元に戻りその後同様の増加があった。このことから、秤量する際に蒸発物が空気中の水蒸気を吸収するため、蒸着による目的元素の付着量を過大に定量すると考えられる。したがって、この方法によって作成した試料のデータは議論の対象としない。

^{65}Ni 放出 1482 keV γ 線の光電ピークは、 ^{24}Na 放出 2754 keV γ 線のコンプトン散乱スペクトル部に重なり、 ^{65}Ni が微量の場合はバックグラウンドが多く、検出は困難である。

3.2 Cu

Fig. 2 からわかるように、付着量と検出量との間の直線性は、約 1 μg から 100 μg までの間で得られた。一方、Table 3 から明らかなように、空試料の寸法が大きい程各限界値は大きい。例えば、blank-a の場合は blank-b の場合の約 2 倍である。このことは空試料の γ 線計測の結果とも対応している。これは、Cu の場合ばかりでなく、本研究で対象としてい

る他の核種についても同様の結果が得られており、特に Na からの影響が大きい。この一例として、約 5 μg の Cu を Table 2 の照射方式 C (5 時間照射, 19 時間冷却) の条件で放射化した際の γ 線スペクトルを Fig. 5 に示す。 ^{64}Cu からの γ 線は 1346 keV であり、 ^{24}Na からの 1369 keV とは僅かに 23 keV の差しかなく、 ^{64}Cu の光電ピークは ^{24}Na のピークのちょうど裾の部分に当たり、その半減期も ^{64}Cu の 12.7 h に対して ^{24}Na の 15.0 h とほぼ同じであり、微量な Cu を検出する際には特にその影響が大きい。この γ 線スペクトルから明らかなように、冷却時間が 19 時間とかなり長いので ^{31}Si (半減期 2.6 h, 1266 keV) および ^{41}Ar (半減期 1.8 h, 1293 keV) からの影響はほとんどない。 ^{41}Ar はポリエチレン袋内の空気中の Ar が放射化されたものである。

3.3 V

放射化分析における V の感度は高い。しかし、V の残留核は短寿命であるため、多量の Si が同時に放射化されると $^{29}\text{Si}(n, p)^{29}\text{Al}$ (半減期 6.6 min, 1273 keV) と干渉するので、Si の量を減らさなければならない。したがって、照射試料に多量の Si が残らない溶出・蒸発法により V の照射試料の作成をした。

Fig. 3 に見るごとく、約 0.2 μg が検出限界である。

(1) 式による計算値もこの実験結果とよく一致してい

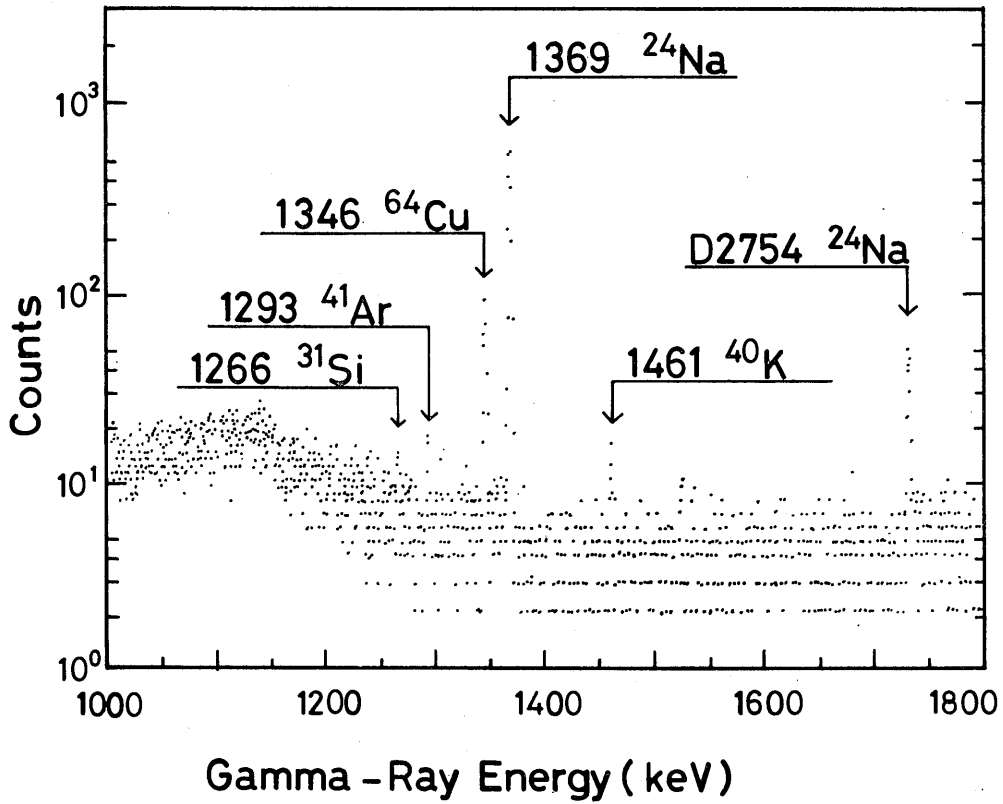


Fig. 5. Gamma-ray spectrum of Cu ($\sim 5 \mu\text{g}$) in 10-min counting after 5-h irradiation, 19-h cooling. Values on each photo-peak are energies in keV.

る。

3.4 Fe

Fig. 4 に示すように、測定点は3点で、付着量と検出量との直線性はほぼ 0.5 mg まで得られたが、放射化分析に対する感度はあまり良くない。Currieの式から計算した識別限界 (L_c) は Fig. 4 のグラフ表示の範囲以下である。

3.5 Si

短寿命核種の r 線スペクトルへの Si からの寄与は、 $^{29}\text{Si}(n, p)^{29}\text{Al}$ によるものが主である。したがって、Si 板上に付着した金属元素の放射化分析のためには、付着物を溶出して照射試料とする必要がある。本実験では、この方法を V について適用し、満足すべき結果が得られた。

長寿命核種の r 線スペクトルへの Si からの寄与は無視できる。これは、Table 3 に示すごとく、 ^{30}Si の識別限界値が約 6 mg であることと ^{30}Si の自然存在

比は 3.1% と小さいことによる。

4. おわりに

単結晶の Si 板上に付着した微量金属元素に対する放射化分析法の検出限界は、それぞれ、V: $0.2 \mu\text{g}$; Fe: $500 \mu\text{g}$; Ni: $2 \mu\text{g}$; Cu: $1 \mu\text{g}$ と得られた。これらの値は、Table 3 に示した Si 板、ポリエチレン袋を同時に照射する条件下で得られたものである。今後、Si 板上に付着させる金属がさらに微量になると (例えば Ni, Cu については $1 \mu\text{g}$ 以下)、その検出はかなり困難であり、その検出限界は、その金属原子と共存するポリエチレン・シートからのバックグラウンドの影響、特に Na からの影響をどれだけ低く抑え得るかに依ると思われる。そのためには、試料を封入しているポリエチレン袋の大きさを最小化し、かつその洗浄をさらに厳密にする必要がある。さらに、目的核種が短寿命の場合には、放射化に対して感度の

良い Ar からの影響にも注意を払わなければならない。

本研究は、昭和 53 年度の武蔵工業大学原子炉等共同利用として行なわれたものである。本実験に際し、御協力頂いた同大学原子力研究所の相沢助教授、平井講師および関係職員の方々に感謝致します。また、試料作成に関して、大石教授および同研究室の百田技官に御援助頂いたことに感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 蓮山寛機・井尻秀信・神田幸則：九大工学集報. **51** (1978) 717.
- 2) 神田幸則・蓮山寛機：武蔵工業大学原子炉等共同利用研究成果報告書. **2** (1977) 25.
- 3) Y. Murata, S. Hirai, M. Okamoto and H. Kakihana: J. Radioanal. Chem. **36** (1977) 525.
- 4) L. A. Currie: Anal. Chem. **40** (1968) 586.