

放射化分析法によるシリコン中の 重金属元素の挙動の検討

Studies on the Behavior of Trace Heavy Metals in Silicon Crystal
by Neutron Activation Analysis

小 杉 哲 夫* 小 川 卓 三*
Tetsuo Kosugi Takuzô Ogawa

内 容 梗 概

シリコン整流素子の製造工程中、シリコン単結晶はいろいろな加工を受け、その都度重金属によって汚染され、これが素子の電気的特性を低下せしめる大きな原因の一つとなっている。本報では、この重金属元素を日立教育訓練用原子炉を用いて、放射化分析法により追跡し、混入径路、不純物源および酸洗浄時における挙動を検討した。この結果、Au, Fe および Cu 原子が主としてスライシング作業時に冷却水から、またラッピング作業時に研磨材から混入することを認めた。さらに、Au 原子による汚染は、酸洗浄によって除去できないことが明らかになった。

酸溶液中における Si に対する Au の挙動について、定量的な検討を加えた結果、溶液中の Au 濃度 (N_s) と付着量 (N_d) との間に、次のような関係式が得られた。この結果から、Si に対する Au の汚染機構は、

フッ化水素酸中では $N_d = 4.6 \times 10^{-3} N_s$

王水中では $N_d = 8.6 \times 10^{-9} N_s^{0.26}$

フッ化水素酸中では化学反応、王水中では吸着反応が支配的であることがわかった。

1. 緒 言

シリコン単結晶に重金属元素が拡散すると、半導体としての電気的性質が非常に大きな影響を受けることは Au, Cu, Fe, Mn および Zn をドーピングしたシリコン単結晶に関する詳細な報告^{(1)~(7)}から明らかである。これらの知識やライフタイムと整流素子の正方向特性に関する報告⁽⁸⁾から整流素子の製作に当たっては、できるだけラッピングセンタになる重金属元素の拡散を阻止するか、制御することが必要である。この結果から、実用上は半導体中への重金属元素の拡散を防止する手段として、熱処理前の十分な酸洗浄や熱処理中にシリコン板表面にガラス層を形成させる方法など⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾が重要視されている。しかし、実際に半導体中に拡散して、その電気的な諸特性を左右する重金属元素の量は極微量であり、通常分析法では混入した不純物元素を確認することがむずかしく、素子製作後の接合のライフタイムを目安にして定性的な推論を行なっているのが現状である。われわれはより完全な重金属の除去手段を確立することを目的として、まず γ 線スペクトロメトリにより、種々の作業工程から混入してくる重金属元素の種類、混入径路およびシリコンに対する挙動について検討した。ここにはその実験方法および結果を報告する。

2. 放射化分析の条件

一般にある物質に粒子線を当てるとその物質の性質、粒子線の性質あるいは粒子線の有するエネルギーなどにより、その物質中におこる反応は多種多様であるが、その物質中に生成する放射性核種の増加割合は次式で示される。

$$\frac{dN}{dt} = N_0 \cdot f \cdot \sigma - \lambda N \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 N_0 : ターゲット核種の原子数

N : 生成した放射性核種の原子数

f : 粒子線束密度

σ : 放射化断面積

λ : 生成した放射性核種の壊変定数

したがって、 d 時間粒子線を当てた場合に生成する放射性核種の原子数 (N_d) は (2) 式で示すことができる。

$$N_d = N_0 \cdot f \cdot \sigma (1 - e^{-\lambda d}) / \lambda \quad \dots\dots\dots (2)$$

このときの放射能強度 (A_d) は

$$A_d = N_d \cdot \lambda = N_0 \cdot f \cdot \sigma (1 - e^{-\lambda d}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで $1 - e^{-\lambda d} = S$ とおき、原子数を重量で置き換えると

$$A_d = N_d \cdot \lambda = 6.02 \times 10^{23} \cdot \frac{\omega}{M} \cdot f \cdot \sigma \cdot S \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし、 M : ターゲット核種の原子量

ω : ターゲット核種の重量

S : 飽和係数

一度生成した放射性核種は照射後は指数関数的に減少してゆく。すなわち、照射完了から t 時間後の放射能強度 (A_t) は次式のように表わされる。

$$A_t = A_d e^{-\lambda t} = 6.02 \times 10^{23} \cdot \frac{\omega}{M} \cdot f \cdot \sigma \cdot S \cdot e^{-\lambda t} \quad \dots\dots\dots (5)$$

(5) 式より微量の元素を分析するための条件として次の各項があげられる。すなわち、

- (i) ターゲット核種の量 (ω) が多いこと。
- (ii) 粒子線束密度 (f) が大きいこと。
- (iii) 放射化断面積 (σ) が大きいこと。
- (iv) 飽和係数 (S) が大きいこと。
- (v) t をなるべく小さくすること。

このうち f および σ は使用する線源および対象とする核種により固有の因子であり、任意に制御できない。したがって A_t を大きくする手段は ω , S および t を制御する以外にはない。(5) 式において S を十分大きくするためには照射時間を対象とする核種の半減期に比べて長くすることが必要である。また t については、対象とする核種以外の核種からの放射能をも考慮に入れて考えなければならない。実際にシリコン板に付着してくることが予想される重金属元素は、すでに報告されている研磨後のシリコン板表面の付着物の発光分光分析の結果、および不純物レベルの推定結果などから Au, Fe, Cu, Zn および Mn が考えられるが、それらの元素およびシリコンの熱中性子に対する性質、および (n, γ) 反応による核壊変の状況

* 日立製作所日立研究所

第1表 Si および Si 中へ混入することが想定される
重金属元素の放射化学的性質

元 素	同位体存在 比 (%)	吸 収 断 面 積 (バーン)	放射化断面 積(バーン)	生成する 同位体	半減期	壊変型およびγエネルギー (MeV)
⁵⁴ Fe	5.84	2.2 ±0.2	2.5	⁵⁵ Fe	2.7 Y	ε
⁵⁶ Fe	91.68	2.6 ±0.2	(2.76)			
⁵⁷ Fe	2.17	2.4 ±0.2	(2.5)			
⁵⁸ Fe	0.31	2.5 ±2.0	0.98	⁵⁹ Fe	45.1 d	β ⁻ , γ(0.191, 1.098, 1.289)
⁵⁵ Mn	100	13.2 ±0.4	13.2	⁵⁶ Mn	2.58 h	β ⁻ , γ(0.845, 1.81, 2.13)
⁶³ Cu	69.1	4.3 ±0.3	4.3	⁶⁴ Cu	12.8 h	ε, γ, β ⁺ , β ⁻
⁶⁵ Cu	30.9	2.11±0.17	1.8	⁶⁶ Cu	5.1 m	β ⁻ , γ(1.04)
⁶⁴ Zn	48.89	15±10 μb (n, α)	0.44	⁶⁵ Zn	245 d	ε, β ⁺ , γ(1.119)
⁶⁶ Zn	27.81	<20 μb (n, α)				
⁶⁷ Zn	4.11	6±4 μb (n, α)		^{69m} Zn	13.8 h	IT(0.438)
⁶⁸ Zn	18.56	<20 μb (n, α)	97 mb	⁶⁹ Zn	55 m	β ⁻
			1.0	⁷¹ Zn	2.2 m	β ⁻ , γ(0.12, 0.51, 0.91)
⁷⁰ Zn	0.62		85 mb	^{71m} Zn	3 h	β ⁻ , γ(0.38, 0.49, 0.61)
¹⁹⁷ Au	100	98.0 ±1.0	96	¹⁹⁸ Au	2.7 d	β ⁻ , γ(0.4118, 0.676, 1.088)
²⁸ Si	92.18	80±30 mb	(80 mb)			
²⁹ Si	4.71	0.27±0.09	(0.28)			
³⁰ Si	3.12	0.4 ±0.4	0.11	³¹ Si	2.62 h	β ⁻ (1.47)

は第1表のとおりで、³¹Si 以外はいずれも γ 線を放出すること、γ 線のエネルギーが互いにかなり異なることから、比較的簡単に γ 線スペクトロメトリができるものと推定できる。ただ Au, Mn 以外の元素はσがかかなり小さいので多少問題がある。

次に放射能強度からターゲット核種の量を求めるには、(5)式によればよいわけであるが、実際には粒子線束密度の絶対測定がかかなりむずかしいこと、あるいは試料の粒子線に対する諸性質の相違などから、一般には標準試料を同時に放射化し、得られた放射能強度の比較から未知試料中の対象とする元素の量を次式により求める。

$$(\omega)_u = (\omega)_s \times \frac{(A_t)_u}{(A_t)_s} \dots\dots\dots (6)$$

- ただし、
- (ω)_u: 未知試料中の目的元素の重量

(ω)_s: 標準試料中の目的元素の重量

(A_t)_u: 未知試料中の目的元素の放射能強度

(A_t)_s: 標準試料中の目的元素の放射能強度

3. 実験および結果

3.1 実験試料

フローティングゾーンリファイニング法により精製した n-型シリコン単結晶 (20~30Ωcm) を使用し、第2表に示す方法で実験試料を作製した。S-1は他の試料に対するブランク (blank) の意味で他の試料と同一単結晶から切り出して作製した。したがって、スライシング時の汚染に対する影響を除くために、まず王水およびフッ化水素酸による酸処理を行ない、次いで硝酸とフッ化水素酸の混酸

(3:2) で、厚さ 4mm エッチングし、さらに脱イオン水 (DI 水)、再蒸留水で超音波洗浄を行ないアセトンですすぎ、乾燥した。S-2はスライシング後に王水中に浸漬し、その後 DI 水で超音波洗浄をし S-1 と同様アセトンで洗浄乾燥した。なおスライシングの際の冷却は工業用水の循環、および飲料水の放流の両者を用いた。S-3は S-2 をさらに #2000 カーボランダム

および #1800 アランダムで研磨し、トリクロルエチレン中で洗浄し、さらにアセトンで洗浄して乾燥した。S-4は、S-3 をさらにトリクロルエチレン、およびアセトンで交互に数回超音波洗浄をし、その後 DI 水で超音波洗浄を行ない、王水およびフッ化水素酸で酸処理をした。DI 水で酸を除去した後、アセトンで洗浄乾燥した。S-5は、S-4 を P₂O₅ とともに 1,300℃ で熱処理した試料であり、生成したガラス層は酢酸、硝酸、フッ化水素酸の混酸 (以後エッチ液と略称する) で除去した。S-6は酸処理の完了した試料をエッチ液で厚さ 0.1~0.3mm エッチングし、さらに王水およびフッ化水素酸で処理して DI 水で酸を洗浄し、アセトンですすぎ乾燥した。S-7は S-6 を A ガス中で Ga とともに熱処理を行なった試料である。Au の付着実験に用いた試料は S-6 である。

標準試料は S-6 の処理を施したシリコン板に、Au の場合は王水に一定量の高純度金パクを溶解し、それを DI 水で適当に希釈した金の溶液の一定量を滴下した。Fe についてはフェロシアン化カリの水溶液の一定量を滴下し、十分に乾燥させてから 900℃、1 時間の熱処理を行

なった。ここで DI 水とあるのは蒸留水を脱イオンした水、再蒸留水とあるのは DI 水を石英製二段式蒸留器で蒸留した水のことである。使用した試薬は、フッ化水素酸 (森田化学製の特殊分析用試薬) およびトリクロルエチレン (和光純薬製の特製試薬) 以外はいずれも和光純薬製の特級試薬である。

3.2 試料の放射化および放射能測定

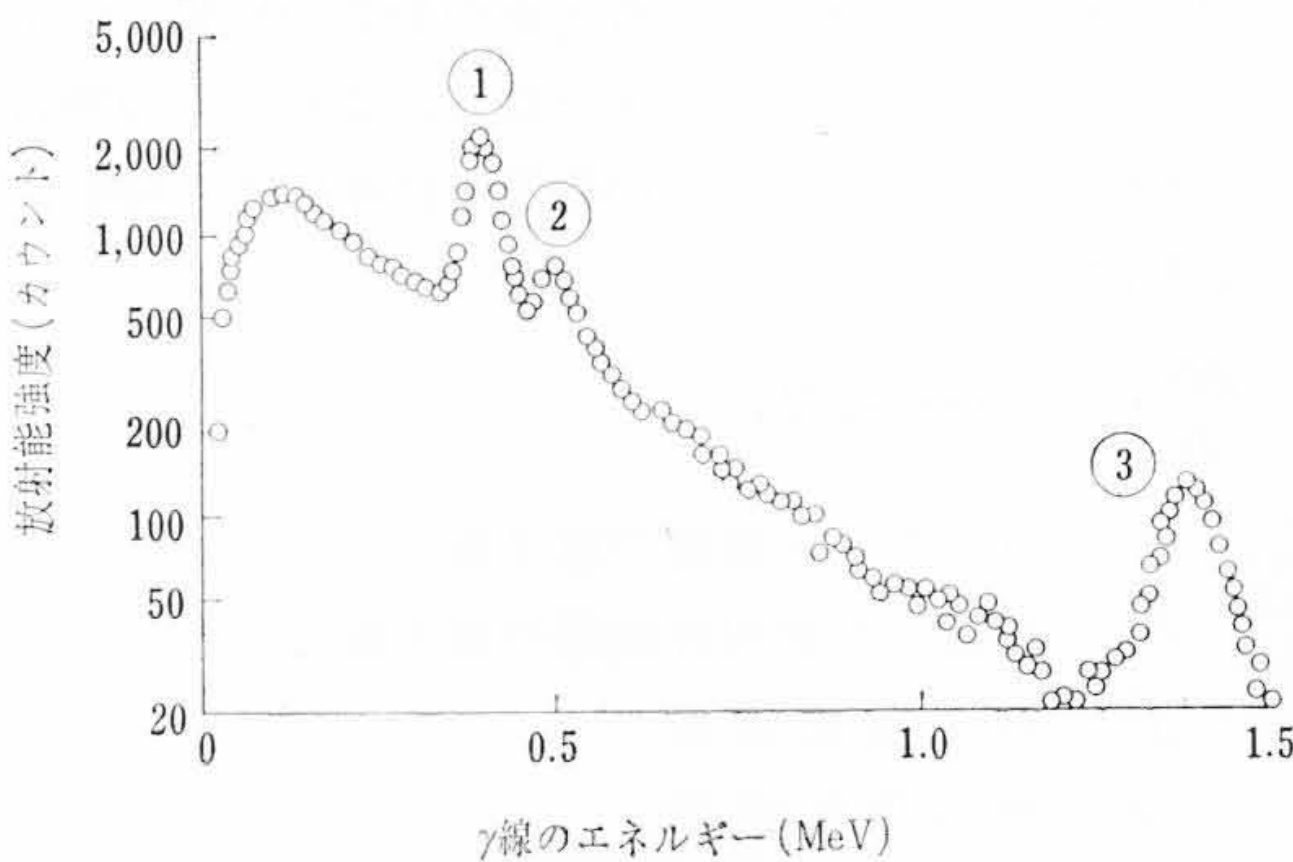
上記のように作製した試料は清浄なポリエチレンフィルムに封入し、標準試料とともに日立教育訓練用原子炉で放射化した。放射化後は適当な時間冷却し、放射化学的に清浄なポリエチレンフィルムで包みなおし、RCL 社製の 256 channel analyzer を用い 3"φ×3" の井戸型 NaI(Tl) を scintillator として試料から放出される γ 線を測定した。中性子の照射条件は対象とする核種により第3表のようにした。

3.3 検出された重金属元素の確認

不純物元素の付着がかかなり多いと推定される S-3 について、上記の条件で放射化を行なった場合の γ 線スペクトルは次のとおりである。すなわち、第1図は 15 時間照射し、42 時間冷却した場合のス

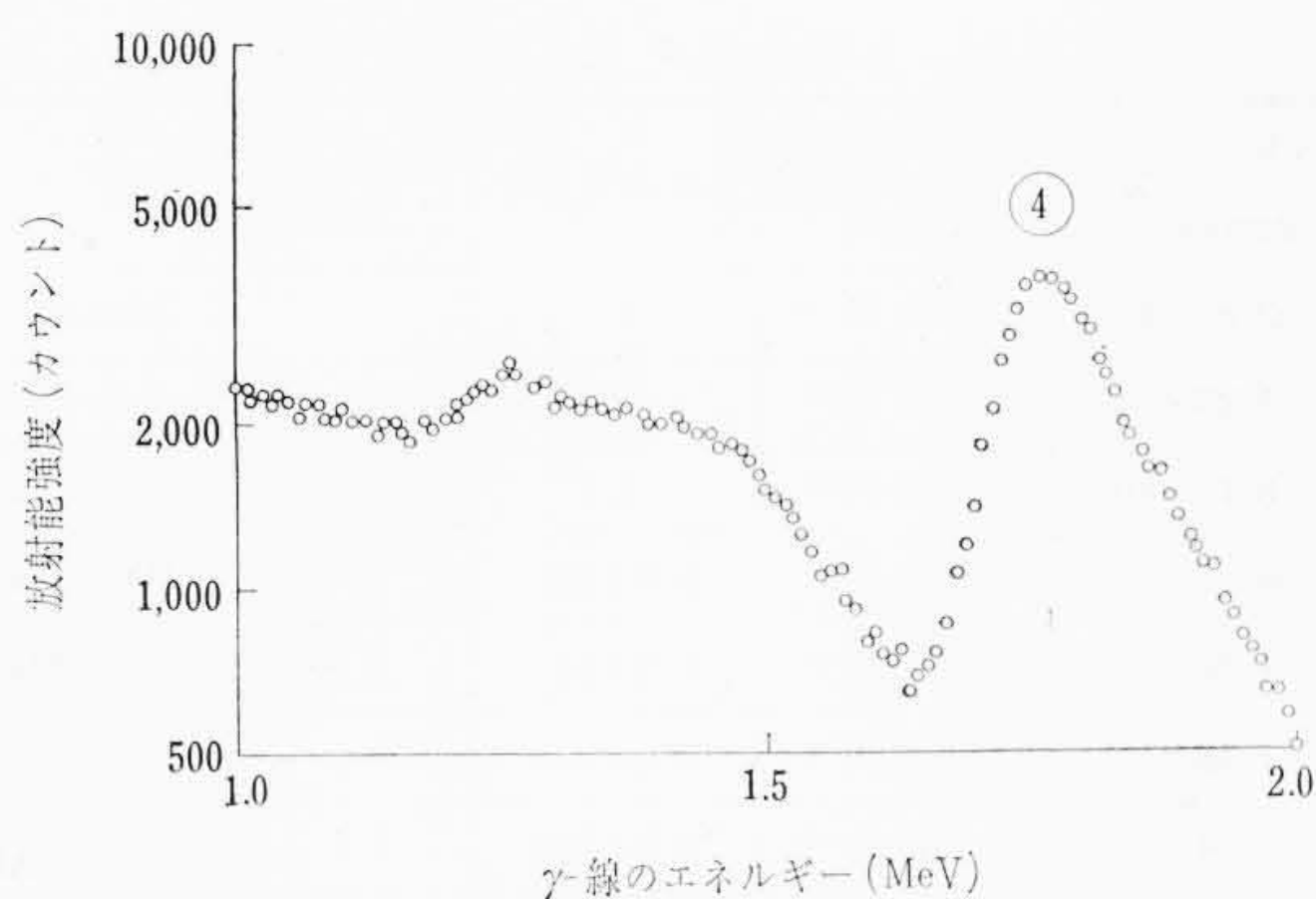
第3表 照 射 冷 却 条 件

元 素	中 性 子 速 密 度 (n/cm ² ・s)	照 射 時 間	冷 却 時 間
Au, Cu	1×10 ¹¹	15h	40~45h
Al	5×10 ¹¹	5min	5min
Fe	2×10 ¹²	5h	3h



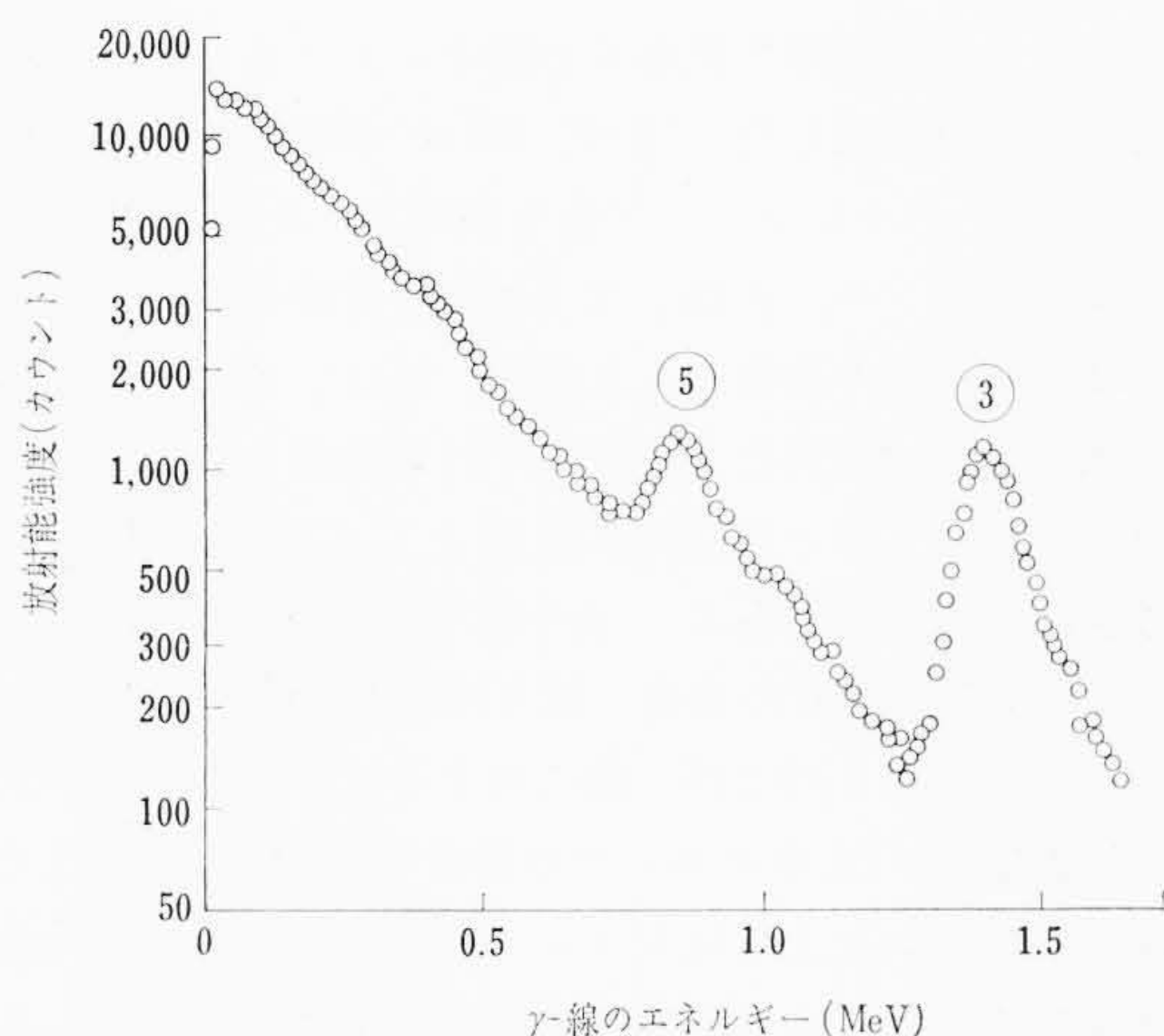
熱中中性子を 15 時間照射し、42 時間冷却した時のスペクトルを示す。

第1図 S-3 の γ 線スペクトル



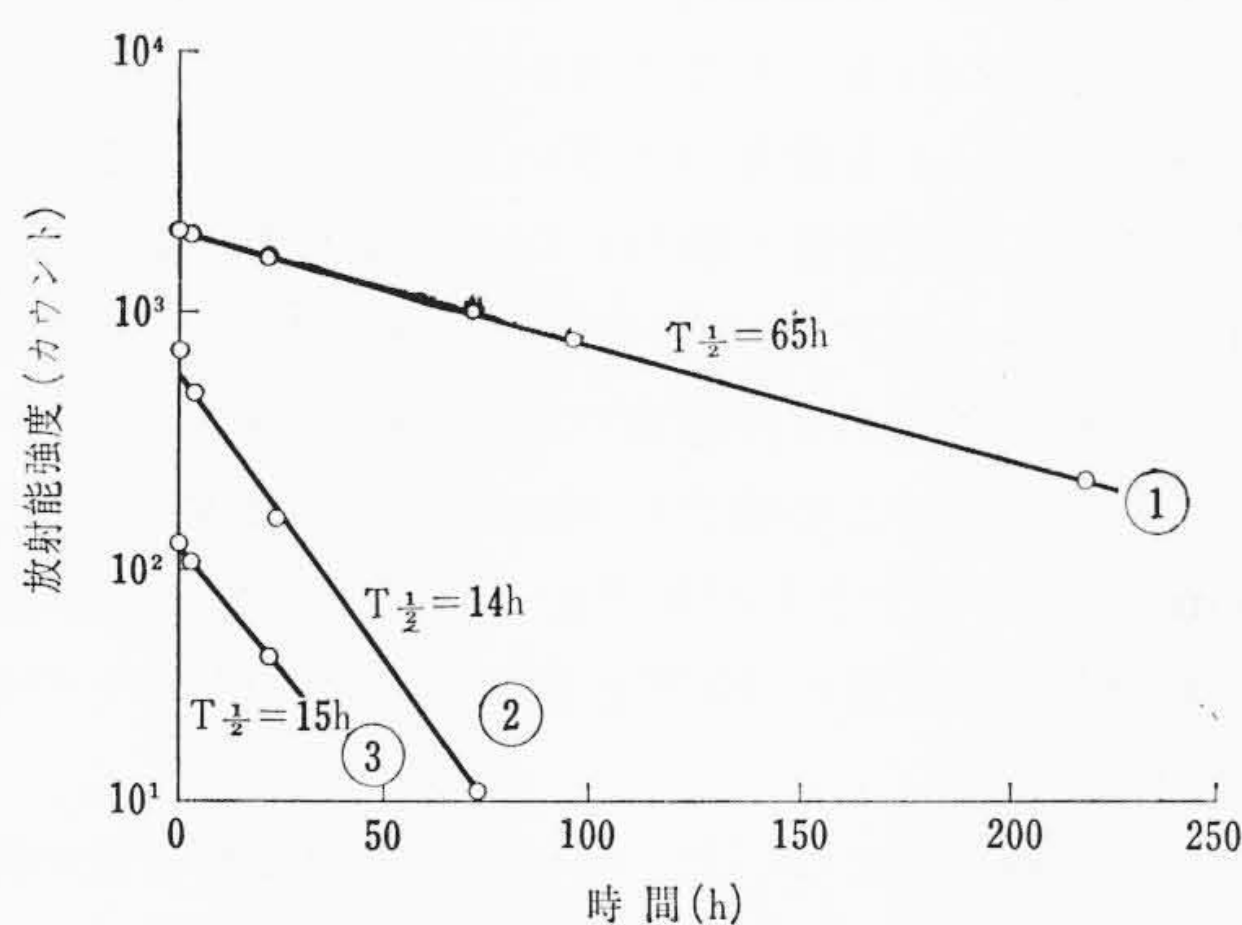
熱中性子を5分間照射し、6分間冷却した場合のスペクトルを示す。

第2図 S-3の γ 線スペクトル



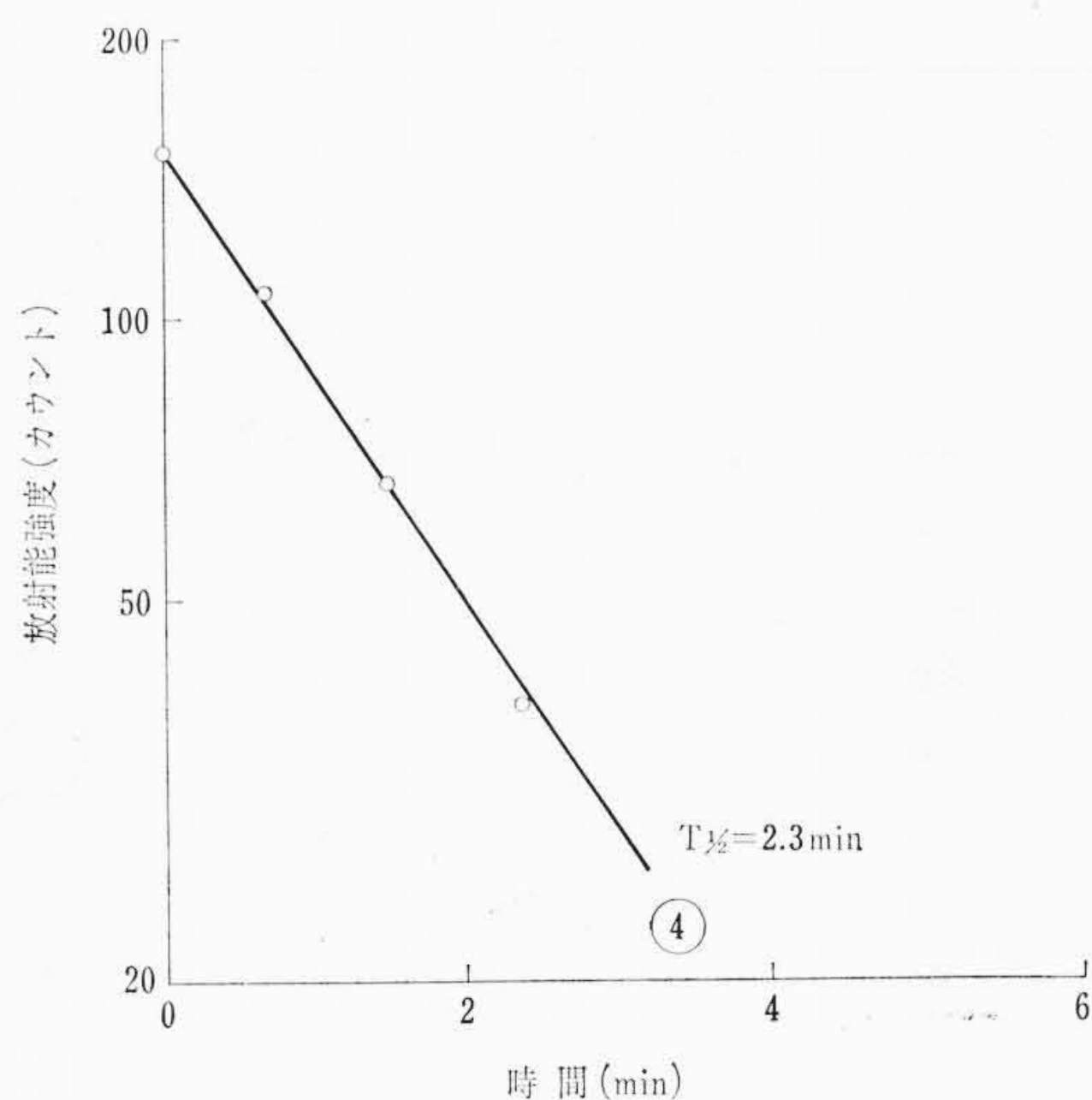
速中性子で5時間照射し、約1.5時間冷却した時のスペクトルを示す。

第3図 S-3の γ 線スペクトル

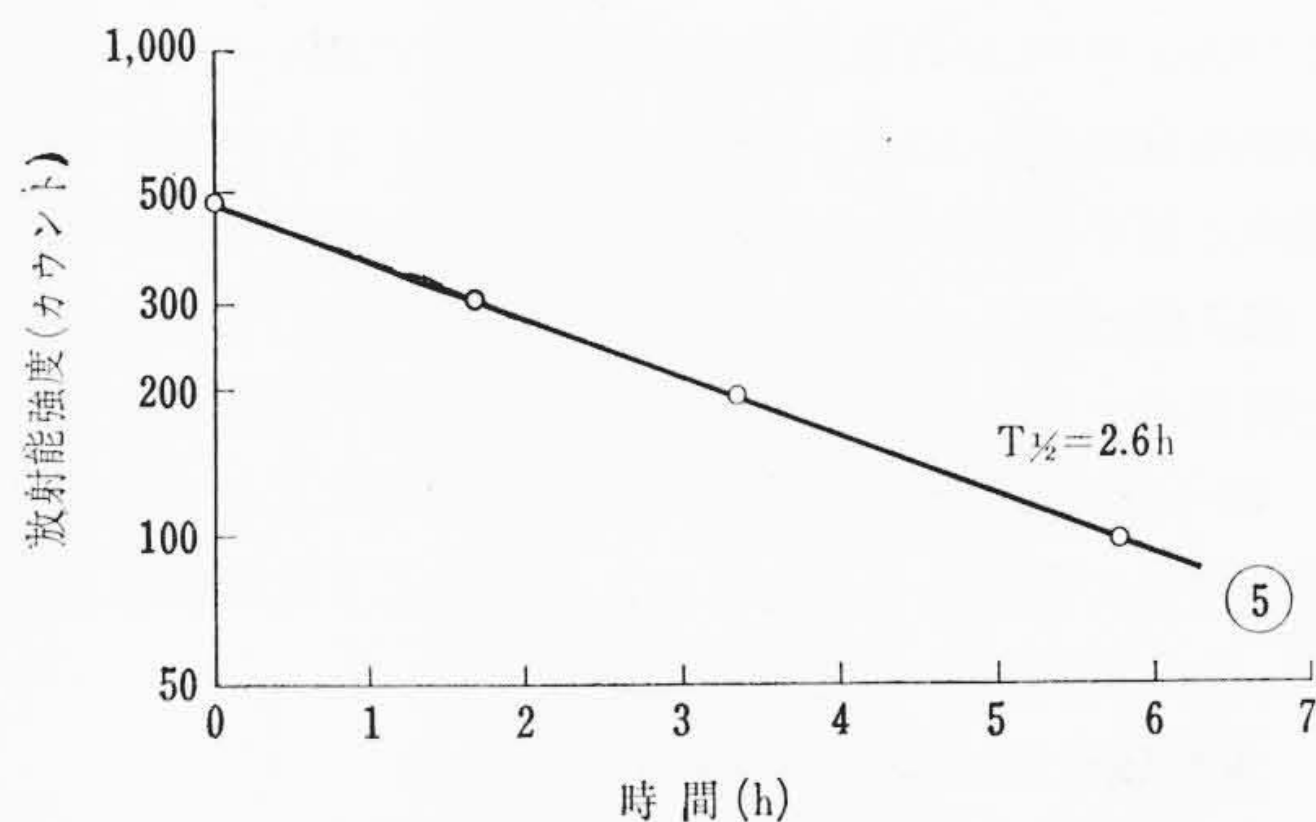


第4図 ピーク番号①②③の放射能の減衰曲線

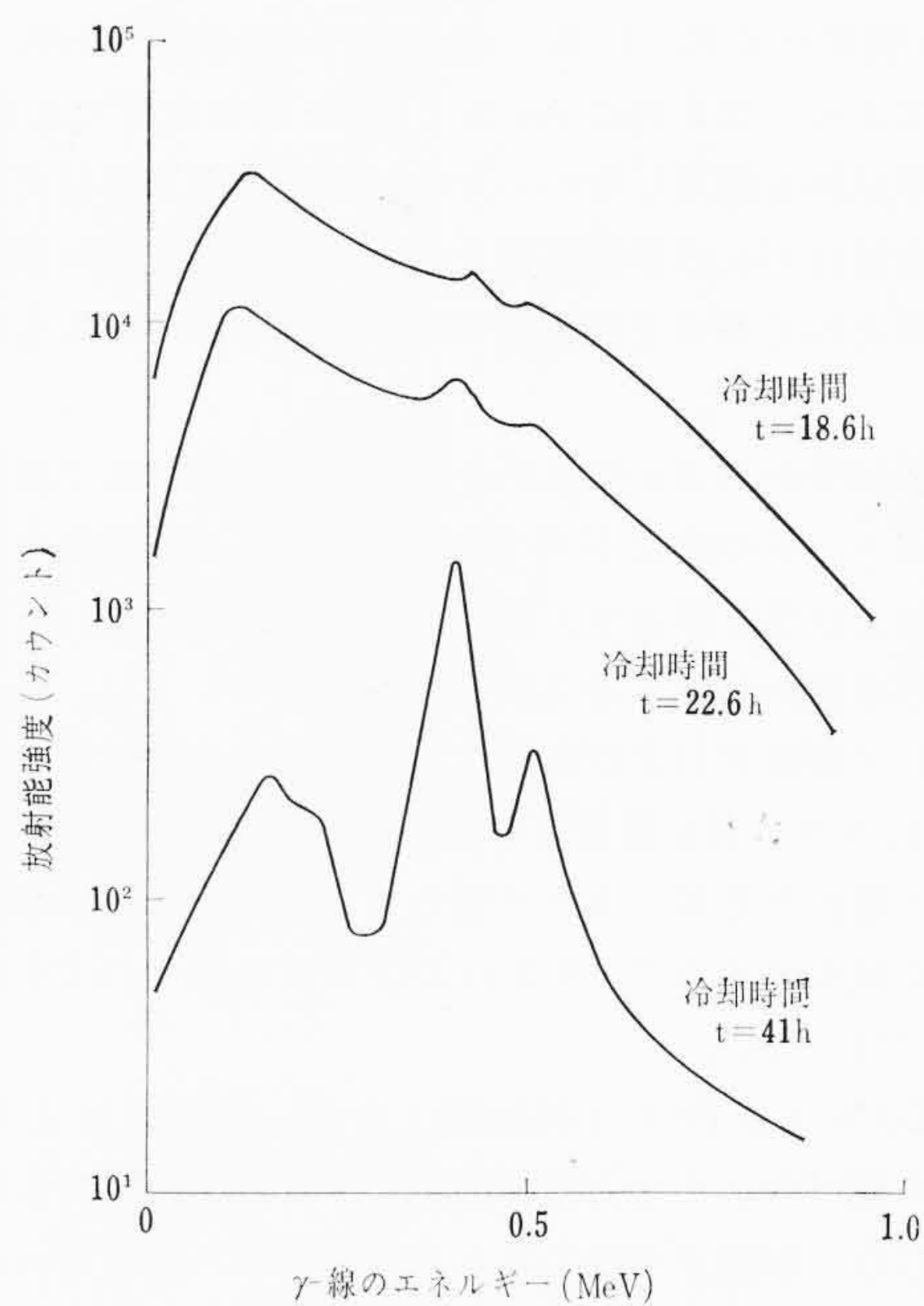
ペクトルであり、 γ 線のエネルギーが0.41, 0.51および1.37 MeVのところに顕著な光電ピークが認められる。また5分間照射し6分間冷却した場合は、第2図のように1.78 MeVに顕著な光電ピークが認められる。さらに速中性子により5時間照射した場合には、第3図のように0.84 MeVに光電ピークが認められる。これらの光電ピークの減衰状況は、第4, 5図および第6図のとおりで、この結果から求められる半減期は、それぞれ65, 14, 15時間, 2.3分および2.6時間である。この実験値を従来の核データ⁽¹¹⁾と比較すると、ピーク番号①は ^{198}Au 、②は ^{64}Cu 、③は ^{24}Na 、④は ^{28}Al 、そして⑤は ^{56}Mn の存在を示すと考えられる。 ^{198}Au および ^{56}Mn については、AuおよびFeを単体のままで放射化して得られたスペクトルとの比較から確認した。Cuについては、上に述べた実験結果や、さきに述べた分光分析の結果などから推定した。なお、 ^{28}Al および ^{24}Na については $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$ 、 $^{28}\text{Si}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$ のような反応も考えられ



第5図 ピーク番号④の放射能の減衰曲線



第6図 ピーク番号⑤の放射能の減衰曲線



第7図 冷却時間の影響

るので、スペクトルに現われた ^{28}Al や ^{24}Na が全部外から付着してきたものとは断定できないので、今回は実験の対象とはしない。

3.4 放射化後の試料の冷却条件の決定

(n,γ)反応の場合Siは、 β 線を放出して ^{31}P に変換するが、Siの量が目的元素の量と比較すると極端に多いうえ、放出する β 線の最大エネルギーが大きいので、低エネルギー領域で γ 線スペクトルは

第 4 表 Au, Cu, Fe の 混 入 量

試 料	元 素	放射能強度 (cpm/cm ²)	Au の放射 能強度の比	重 量 (g/cm ²)	備 考
S-1	Au	3	1	5.9×10^{-11}	Si 単結晶
S-2	Au	150	50	3.0×10^{-9}	スライシング後
	Fe	<1		$<1.4 \times 10^{-7}$	
S-3	Au	406	135	8.0×10^{-9}	ラッピング後
	Cu	9,500			
	Fe	34		4.9×10^{-6}	
S-4	Au	62	21	1.2×10^{-9}	拡散前処理
S-5	Au	134	45	2.7×10^{-9}	塗布拡散後 (ガ ラスあり)
	Au	4	1	6.5×10^{-11}	塗布拡散後 (ガ ラス除去後)
S-6	Au	48	16	7.8×10^{-10}	拡散前処理
S-7	Au	36	12	5.8×10^{-10}	気相拡散後

このβ線の影響を受ける。したがって、分析精度を上げるためには³¹Siから放出されるβ線を除去することが望ましい。幸い³¹Siの半減期は¹⁹⁸Auや⁶⁴Cuの半減期に比べて非常に短いので、放射化後にある程度冷却時間をおけば³¹Siの影響は除くことができるはずであり、同時に短半減期の他の不純物の放射能も減衰するので好都合である。第7図は約1gのSiにS-3の処理を施し、上記の条件で照射した場合のγ線スペクトルの経時変化を調べた結果である。すなわち、40～45時間冷却すれば³¹Siの影響はほとんど無視できる。なお速中性子で照射した場合には、上述のような影響はあまりないので1～2時間冷却をしてから測定した。

3.5 重金属元素の混入径路および混入量

上で定めた条件で各試料について、Au, CuおよびFeの存在状況を調べた結果を第4表に示す。表中第3列は単位面積当たり検出されたAu, CuおよびFeの計数率、第4列はS-1から検出された¹⁹⁸Auの計数率を基準にして、他の試料から検出された¹⁹⁸Auの計数率の比である。第5列はAuおよびFeの含有量である。Cuについては標準試料を使用しなかったので重量の換算はしてない。S-7のAu含有量はGaの影響が強く出たため正確な値は求められなかったが、おそらくS-6と同程度のAuは含まれているものと考えられる。

この実験結果からAuのみが全試料から検出されており、一度Siに付着すると、その除去が非常に困難であると想像される。特にS-2, S-3およびS-5のガラス層中から多量に検出されている。

これらの事実から見てS-2およびS-3については、Auの不純物源は主として研磨材および冷却水と思われる。またS-5についてはP₂O₅を含むガラス層を形成させるための試薬中に多量のAuが存在するものと思われるが、ガラス層のゲッタ作用によりSi中のAuの量は非常に減少するので、S-2およびS-3に比べればそれほど大きな問題にはならない。

一方、CuおよびFeの不純物源は主として研磨材と考えられるが、すでに述べたような方法で酸処理すれば、今回のような実験条件には感じない程度まで除去されることが明らかとなった。

3.6 酸中におけるAuのSiに対する挙動

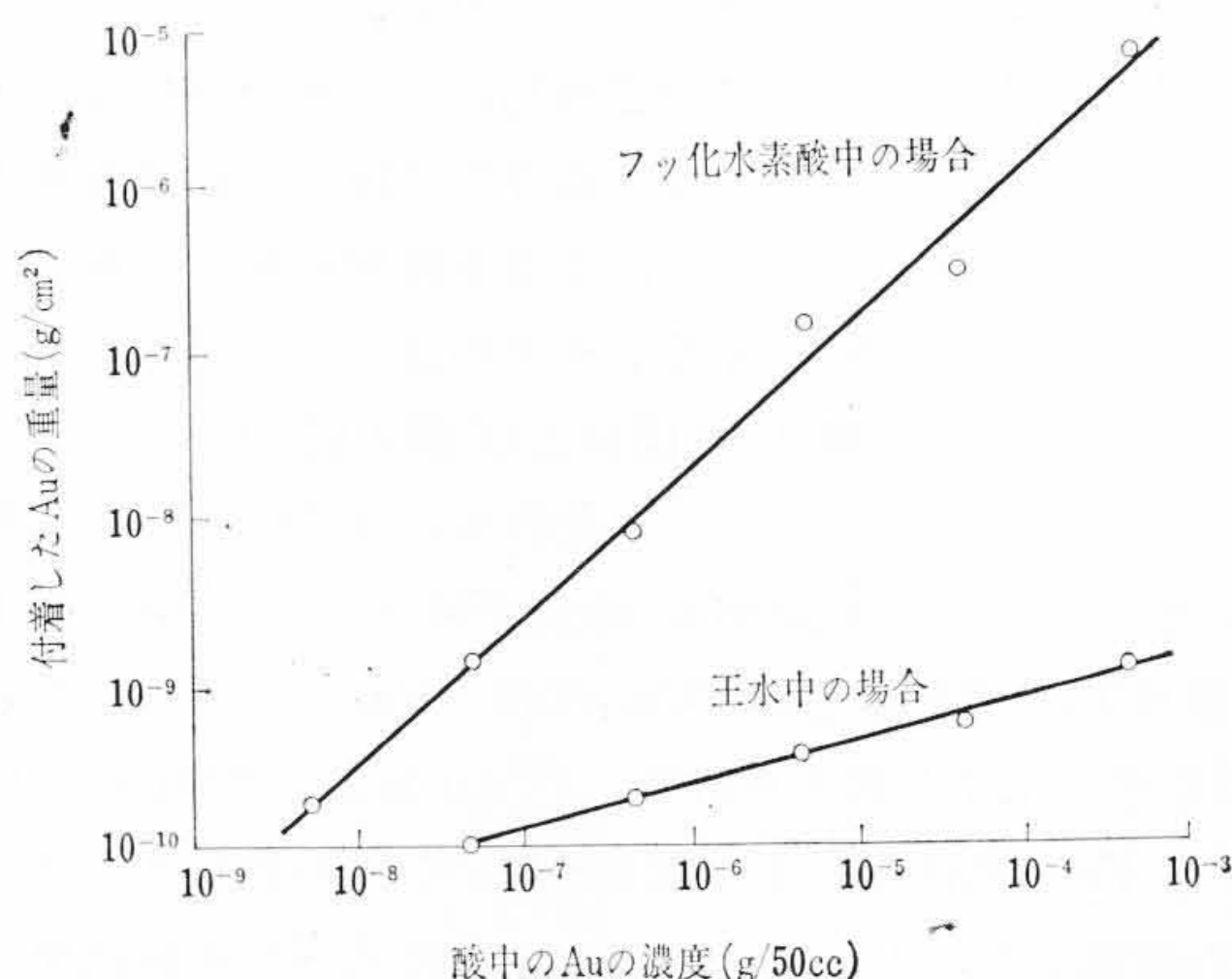
Auのみが酸処理の段階で十分に除去されないのは、S-2およびS-3でシリコン板に付着したAuが酸中でSiと反応してなんらかの形で結合してしまうか、あるいはスライシングの際に局部的ではあるがSiの温度が上昇するために、Auが結晶中に拡散するためと考えられるが、Bemski⁽¹²⁾やCarlson⁽¹³⁾のデータ、およびスライシングに要する時間、想定される温度、さらに不純物拡散の前処理で除去するシリコン板の厚さなどから考えて、スライシング時の拡散はそれほど問題にならず、むしろ前者が大きく作用しているものと推

第 5 表 各種の酸と Au 付着量の関係

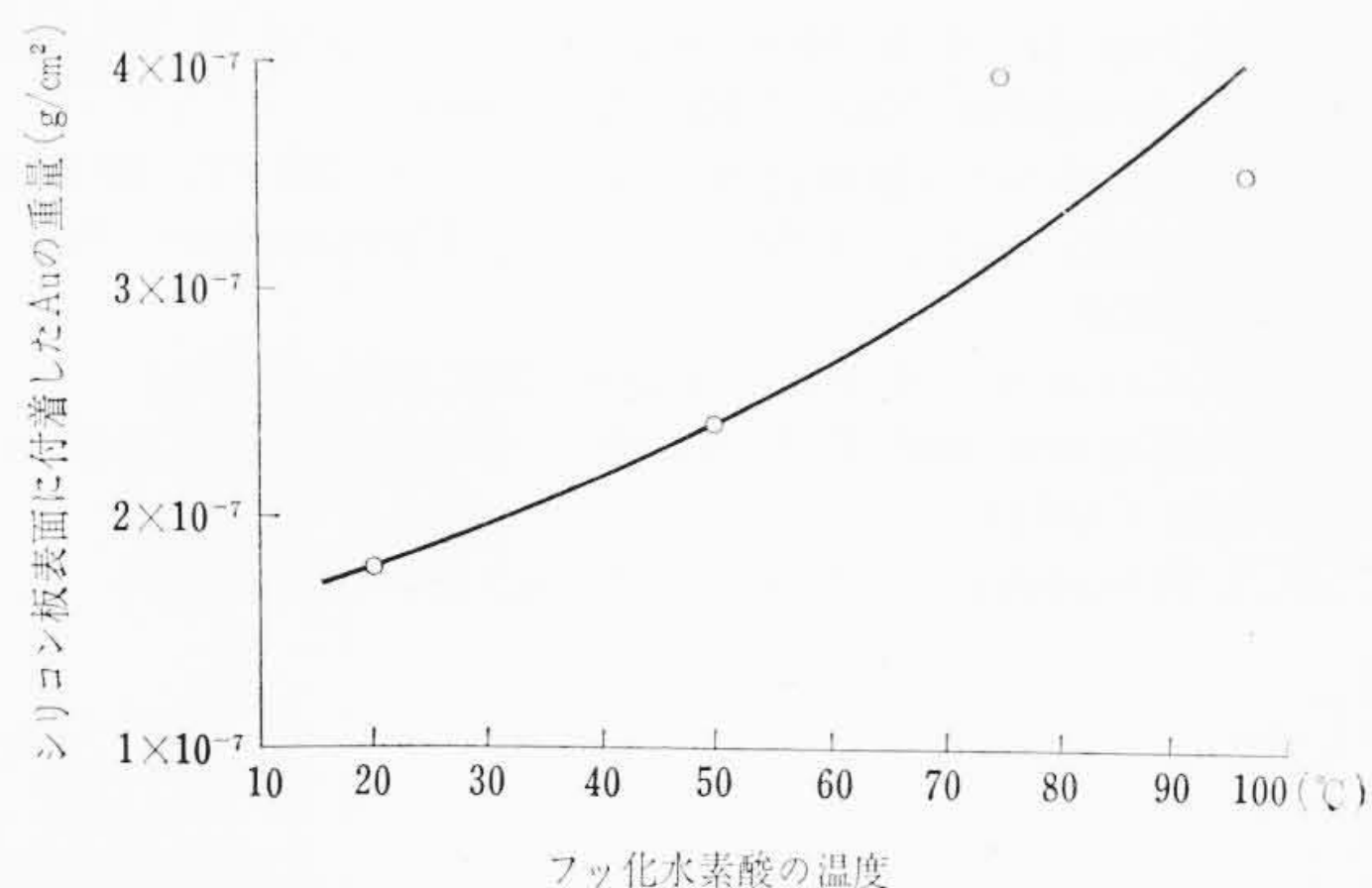
試番	単位表面積当 たりの計数率 (cpm/cm ²)	単位表面積当 たりの Au の重量 (g/cm ²)	Au の重量比	MeOH H ₂ O	備 考
1	3.8×10	8.52×10^{-10}	1		Blank
2	1.23×10^2	2.77×10^{-9}	3.3	1	王水+DI 水
	8.19×10	1.83×10^{-9}	2.2	0.66	王水+MeOH
3	6.52×10^2	1.46×10^{-8}	1.7×10	1	HF+DI 水
	4.46×10^2	9.97×10^{-9}	1.2×10	0.68	HF+MeOH
4	1.46×10^6	3.29×10^{-5}	3.9×10^4	1	エッチ液+ DI 水
	1.64×10^6	3.68×10^{-5}	4.3×10^4	1.1	エッチ液+ MeOH
5	1.27×10^6	2.84×10^{-5}	3.3×10^4	1	HF+DI 水
	1.26×10^6	2.82×10^{-5}	3.3×10^4	0.99	HF+MeOH

定される。そこで酸処理で使用する酸中におけるAuイオンとSiの相互作用について検討した。まず、50 ccの酸中に 4.25×10^{-3} gのAuを添加し、その中にシリコン板を浸漬し、多量のDI水あるいはメタノールでクエンチ、洗浄してAuの付着量を求めた。ただし、浸漬時間はエッチ液の場合のみ1分間、他はいずれも5分間、酸の温度は王水の場合は煮沸し、他はいずれも室温とした。なお、Auは標準試料を作るときと同様に水溶液として、その1 ccを添加した。第5表はその結果である。表中第2列は単位面積当たりのAuの計数率、第3列はAuの重量、第4列はblankを基準とした場合のAuの重量比、第5列は同一酸に対するメタノールクエンチの場合のAu付着量と、DI水クエンチの場合のAu付着量の比である。この結果から明らかなようにシリコン板に対するAuの付着量は、フッ化水素酸の有無により非常に大きな差が認められる。メタノールクエンチの効果も同様であり、フッ化水素酸を含まない場合のみAu付着量は約30～35%減少する。すなわち、フッ化水素酸がシリコンに対するAuの付着機構上で、他の酸とは非常に大きな相違のあることがうかがわれる。そこでAuの付着に大きな効果を示すフッ化水素酸と、もっとも効果の小さい王水について、酸中のAuの濃度を変えてAuの付着量を検討した。実験方法は上と同じで、反応はDI水で停止させた。第8図はその結果であり、フッ化水素酸のほうが、王水よりもAu付着量の濃度依存性がはるかに大きいことを示している。なおこの場合のblankはフッ化水素酸中では 2×10^{-10} g/cm²、王水中では 1×10^{-10} g/cm²以下であり、実験誤差はフッ化水素酸中で付着量が 10^{-10} g程度のとき40%、その他の場合は25%以下である。

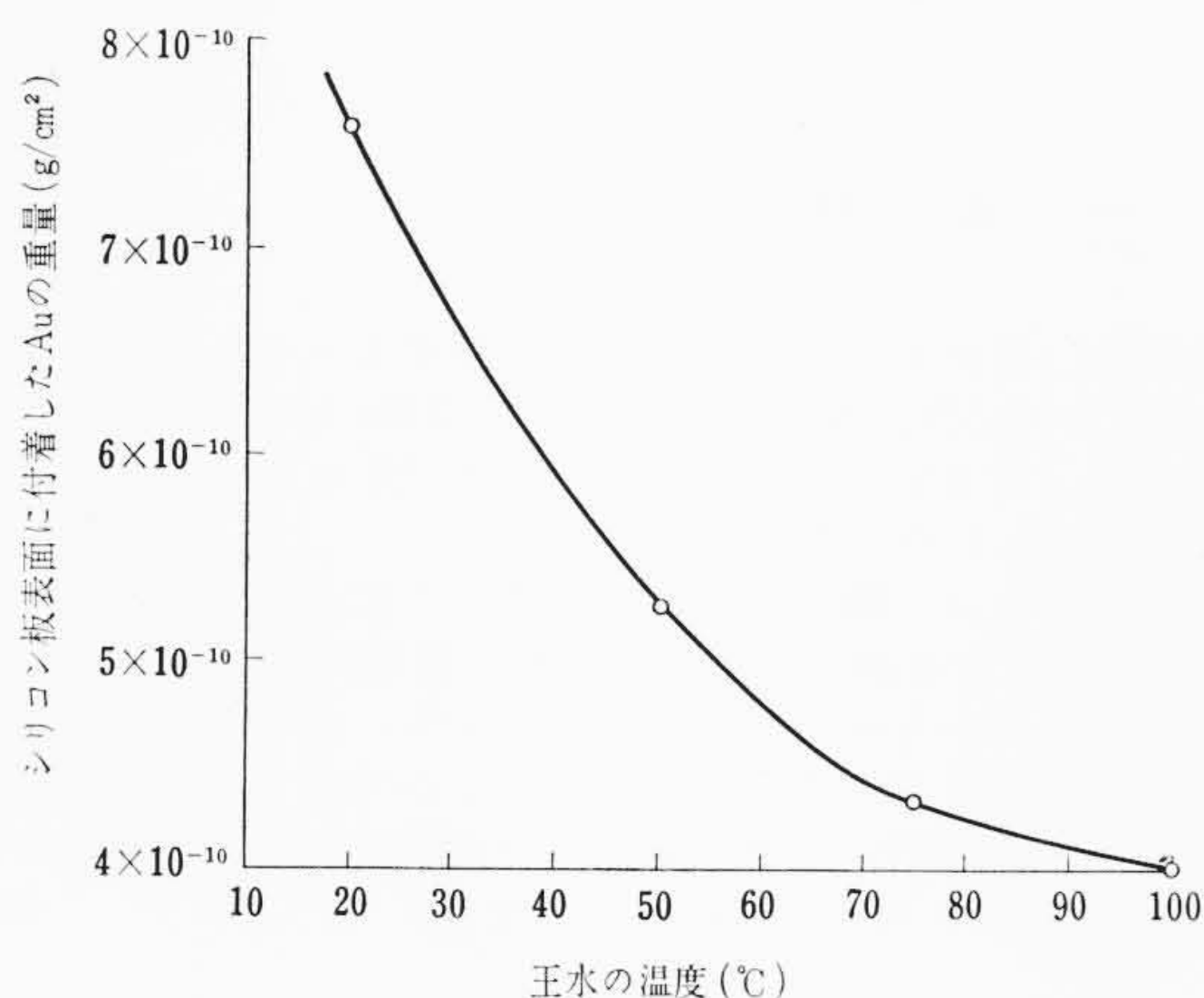
次に上記二種類の酸について、酸の温度とAu付着量の関係を見ると第9図および第10図のようになり、フッ化水素酸中では付着量は温度とともに増大するが、王水中では温度が高くなるにつれ



第 8 図 シリコン板表面に付着した Au の量と
酸中の Au の濃度の関係



第9図 フッ化水素酸の温度と Au 付着量の関係

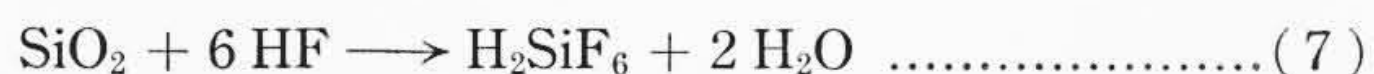


第10図 王水の温度と Au 付着量の関係

て減少することが認められた。この結果から見て、フッ化水素酸中と王水中では、Au のシリコン板に対する付着機構が全く異なるものと推定される。

4. 酸中における Si に対する Au の付着機構

一般にわれわれが使用しているシリコン板の表面には必ず SiO₂ 被膜が存在し、この SiO₂ はフッ化水素酸が存在すると(7)式のような反応により除去されるが、第5表の結果からみて、



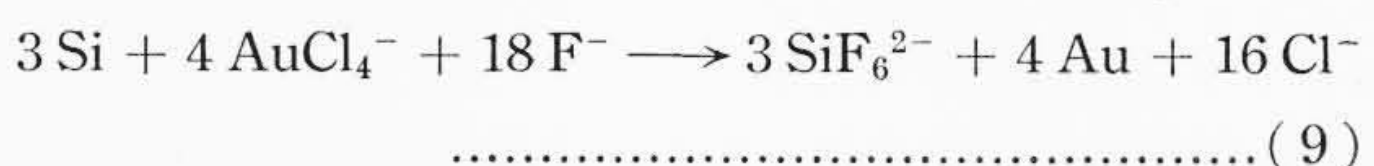
純粋な Si 表面の露出することが Au の付着するための一つの有力な条件となっていることは明らかである。Matlow⁽¹⁴⁾ は、(7)式の反応により新しく露出したシリコン板表面の dangling bond と Au が結合するとして、次のような反応機構を提案している。すなわち



ただし、Si*: dangling bond をもつ Si

e: 伝導電子

しかし、この実験では Au は AuCl₄⁻ として添加されている可能性が大きいので次のような反応が起こるとも考えられる。すなわち



(8)式および(9)式のいずれの反応形態が本実験で優位を占めるかは、以上の実験だけでは断定できないが、いずれにしても(8)式や(9)式のような化学反応が起こるならば、Au 付着量は溶液中の濃度に比例しなければならない。フッ化水素酸の場合には、溶液に添加した Au の量(N_s)と Si へ付着した Au の量(N_a)の間には、第8図から実験的に(10)式のような比例

$$N_a = 4.6 \times 10^{-3} N_s \quad (10)$$

関係が認められる。さらに第9図から明らかなように、N_a が温度とともに増大するという事実からフッ化水素酸中では、Au は化学

反応によって Si と結合しているものと考えられる。

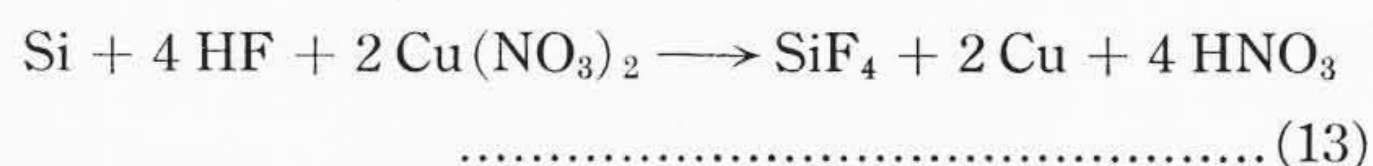
これに対して王水を使用する場合には、(N_s) と (N_a) の関係は第8図より(11)式のように与えられる。したがって、この場合には(8)式や(9)式の

$$N_a = 8.6 \times 10^{-9} N_s^{0.26} \quad (11)$$

$$N_a = AN^{\frac{1}{n}} \quad (\text{電解質では } 1/n = 0.05 \sim 0.3) \quad (12)$$

のような化学反応は考えられない。むしろ、(12)式で示した吸着の式とよく一致すること、および第10図に示したように N_a が温度とともに減少する事実から、王水中では Au はなんらかの形でシリコン板に吸着していると考えるのが適切であろう。この実験ではフッ化水素酸と王水の二種類の酸についてのみ検討したが、第5表の結果から推定すれば、硝酸の場合も王水と同様に吸着による付着がおこっていると思われる。

次に Cu については、Si と HF の系内に Cu イオンが単独で存在する場合には、(13)式のような反応により、Si 上に Cu が析出すると報告されている⁽¹⁵⁾から、



この実験でも酸処理後に検出される可能性はある。Fe についても上と同じような反応が想像されるが、Cu や Fe は Au と異なり一般の酸に対する反応性が大きいこと、および Au イオンが共存すると酸化還元反応により Au が選択的に析出することから、酸処理の工程で大半は除去されるものと思われる。ただ吸着などによるわずかな量の付着は当然予想されるわけであるが、その量は今回の実験条件では検出できない程度の量であったものと推定している。

5. 結 言

日立教育訓練用原子炉を利用して、整流素子製作の途中でシリコン単結晶に混入してくる極微量の重金属元素について放射化分析を行ない、混入した重金属元素、混入径路および混入量の確認、さらに混入後の挙動について検討した。その結果を要約すると、

- (i) 混入してくるおもな重金属元素は Au, Cu および Fe であり、その混入径路は主としてスライシング作業および研磨作業で、この場合の不純物源はスライシング時の冷却水および研磨材さらにダイヤモンドホイールと推定される。
- (ii) Cu および Fe は酸処理によりその大半が除去されるが、一度付着した Au は完全に除去することができない。
- (iii) Au の付着量はフッ化水素酸中でもっとも多く、王水中でもっとも少ない。
- (iv) Au の付着量と酸中の Au 濃度の関係は
フッ化水素酸中では $N_a = 4.6 \times 10^{-3} N_s$
王水中では $N_a = 8.6 \times 10^{-9} N_s^{0.26}$

となり、前者は化学反応、後者は吸着により付着しているものと考えられる。前述の実験結果から見て、硝酸の場合も王水と同様であろう。

(v) Au 以外の重金属元素についても吸着などにより極微量は付着していると推定されるが、その量は検出限界以下であったために酸処理以後の結果に現われなかったものと思われる。

最後にこの実験を行なうに当たり、たいへんお世話になった東京原子力産業研究所の各位に厚くお礼申し上げる次第である。

参 考 文 献

- (1) C. B. Collins, R. O. Carlson and C. J. Gallaghes: Phys. Rev., 105, 1168 (1957)
- (2) G. Bemski: Phys. Rev., 111, 1515 (1958)
- (3) E. A. Taft and F. H. Horn: Phys. Rev., 93, 64 (1954)

- (4) C. B. Collins and R. O. Carlson: Phys. Rev., 108, 1409 (1957)
 (5) H. C. Teuerer, J. M. Whelam, H. E. Bridgers and E. Buehler: J. Electrochem. Soc., 104, 721 (1957)
 (6) R. O. Carlson: Phys. Rev., 104, 937 (1956)
 (7) R. O. Carlson: Phys. Rev., 108, 1390 (1957)
 (8) 小川: 第七回応用物理学関係連合講演会 (昭35)
 (9) A. Goetzberger and W. Shockley: J. Appl. Phys., 31, 1821 (1960)

- (10) S. W. Ing. Jr, R. E. Morrison, L. L. Alt and R. W. Aldrich: J. Electrochem. Soc., 110, 533 (1963)
 (11) 三宅泰雄ほか: 放射化学ハンドブック (昭37) 朝倉書店
 (12) G. Bemski and J. D. Struther: J. Electrochem. Soc., 105, 588 (1958)
 (13) R. O. Carlson: J. Appl. Phys., 29, 1001 (1958)
 (14) S. L. Matlow and E. L. Ralph: Solid State Electronics, 2, 202 (1961)
 (15) P. J. Whoriskey: J. Appl. Phys., 29, 867 (1958)



特許第416175号

特許の紹介



根本正・八重樫敏雄

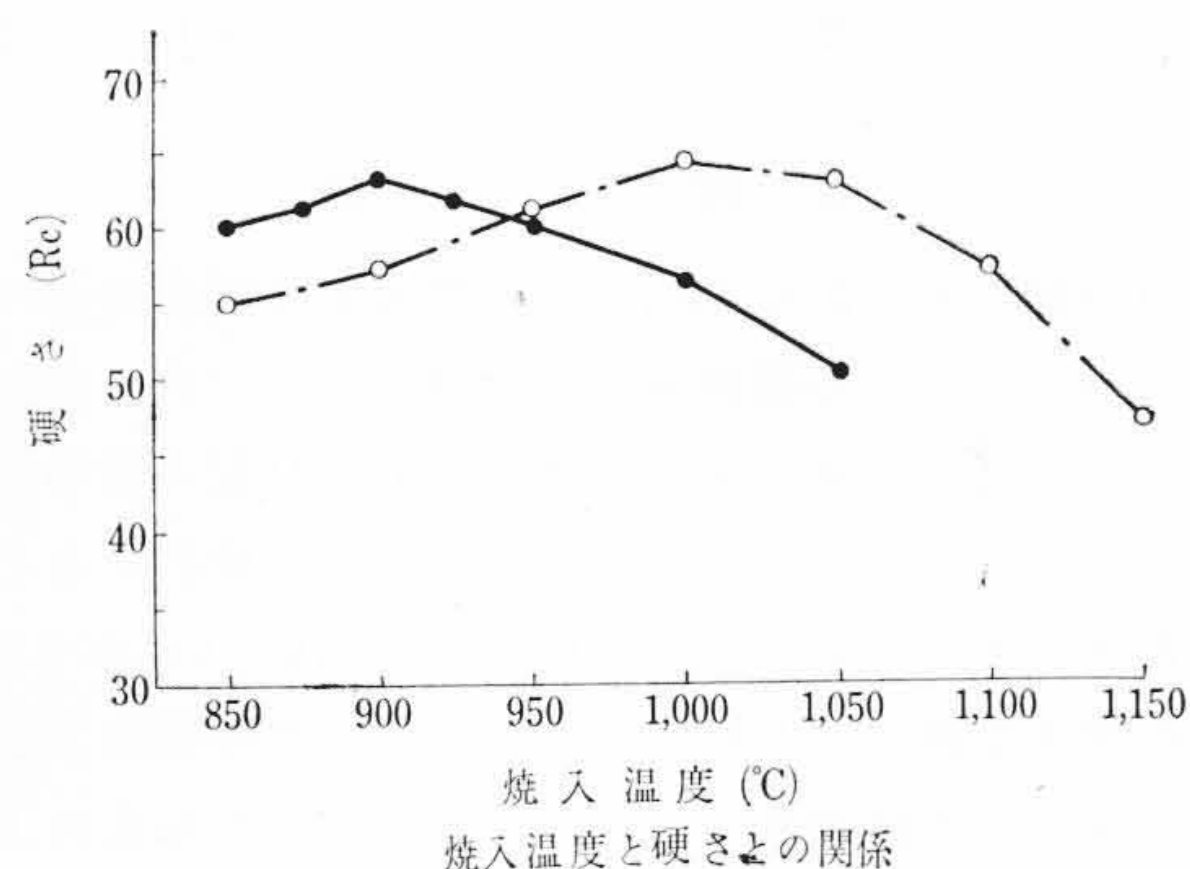
鍛鋼用焼入ロール材

一般に冷間圧延用セنجミアロール用材料は、高炭素高Cr合金鋼が用いられ、そしてこの合金鋼は高温から焼入れされて基地をマルテンサイト組織となし、高硬度の状態で使用されていた。

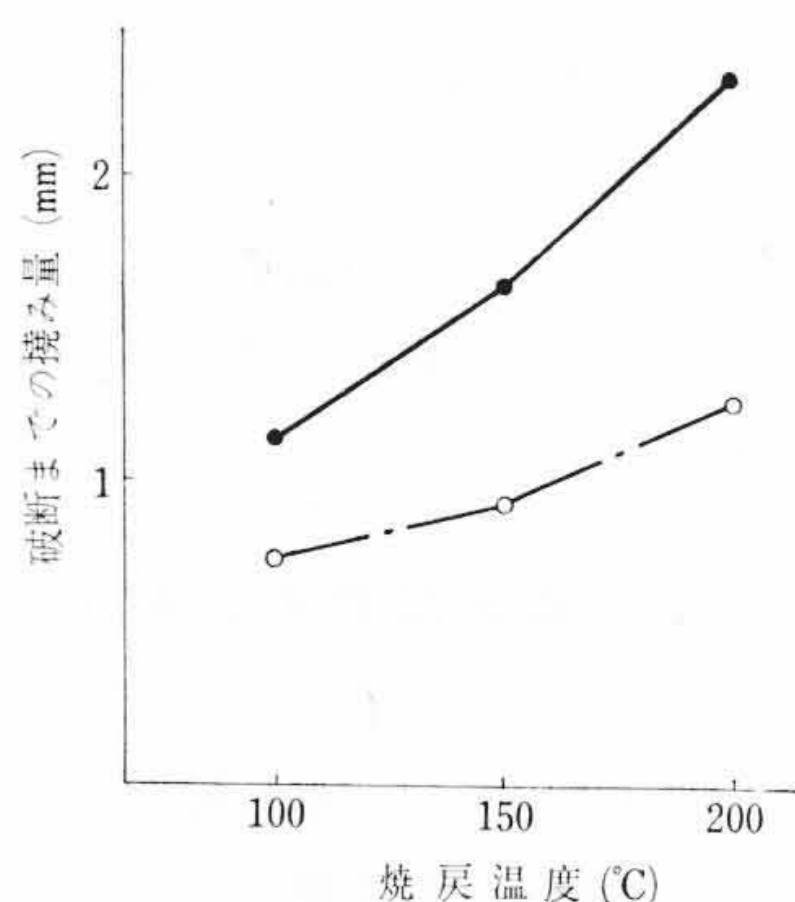
しかし従来使用の高硬度ロールにおいては、圧延中ロール表面にマイクロ割れ、あるいは局部的に剥離現象が起こる場合があり、これらは圧延鋼板の品位を著しくそこなうばかりでなくロールの圧延能力を低下せしめている。これが主原因としてはロール材が過剰のCr炭化物を含有し、且つ基地の靱性が小さいことによるものと考えられる。すなわち、従来の高炭素高Cr鋼はC 2.1%, Cr 12.5%である。

本発明は、高硬度、かつ、強靱性を有するロール材を提案するもので、C 1.0~2.5%, Ni 1.0~5.0%, Cr 3.0~15%, Mo 0.5~3%, V 0.5~5%, W 0.5~3%, Zr 0.5% 以下、Si および Mo 0.5% 以下、残部 Fe としたものである。

本発明によれば、第1図実線で示すように、一点鎖線で示す従来の高炭素高Cr合金鋼に比して最適焼入温度が低く、作業が非常にやりやすい。しかも充分なる自硬性をもち、かつ組織の細かいすぐれた機械的性質を有する合金を得ることができる。また靱性も第2図実線で示す本発明になる合金は、一点鎖線で示す従来のものに比し、150~200℃の焼戻しで約2倍となる。(郷古)



第1図



第2図

特許第422217号

高野憲三

フルフリルアルコール中間縮合物の硬化方法

フルフリルアルコール系樹脂は、非常にすぐれた耐薬品性を持っているが、内部硬化性が悪く接着性が劣る為、いまだ十分に利用されていない現状にある。アルデヒド類、アミン類、フェノール類などでフルフリルアルコール系樹脂の性質を改良しようとしたものがあるがこれでも充分な内部硬化性を持つとはいえない難かった。

この発明は、フルフリルアルコール中間縮合物1重量部に、飽和脂肪族ケトン化合物0.01~0.5重量部混合し、これを酸性触媒の存在下で反応させることを特徴とするフルフリルアルコール中間縮合物の硬化方法であって、これにより接着剤、耐蝕塗料、樹脂セメント、電気絶縁材料として適する樹脂が得られる。

この発明で用いられる飽和脂肪族ケトン化合物としては、アセト

ン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-iso-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、ジブチルケトン、ジ-iso-プロピルケトン、ジブチルケトン、ジ-iso-ブチルケトンなどがあげられる。

また酸性触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸あるいはフェノールスルホン酸、キシレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などのスルホン酸が用いられる。

この発明によれば、フルフリルアルコール中間縮合物と、飽和脂肪族ケトン化合物との三次元構造が速かに形成され、硬化性、接着性が著しく改善される。(佐藤)