

# 核・放射線分析의 應用

## － 荷電粒子放射化分析 －

### 1. 序 論

현재, 放射化分析이라고 하면 原子爐의 熱中性자에 의한 (n, r)反應을 사용하는 경우가 거의 대부분이다. 그러나 原子爐가 출현한 것은 戰後인데 이미 그 이전에 加速器에서 부터의 荷電粒子로 放射化하는 分析法에 대한 報告가 있었다. 日本에서는 1942년에  $^{23}\text{Na}(d, p)^{24}\text{Na}$ 反應을 사용한 알루미늄중의 나트륨分析에 관한 報告가 있었으며, 독일에서도 1944년에  $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$  및  $^{12}\text{C}(p, r)^{13}\text{N}$ 反應에 의해서 鐵中 炭素의 定量을 報告하였다. 當時의 加速器는 現代感覺에서 보면 加速에너지가 낮고 또 排氣펌프는 기름을 사용하고 있어서 試料表面의 炭素汚染이 중대한 문제였다. 이와 같은 裝置에서는 표면오염을 제거하기 위해 照射前에 試料를 電子照射할 수 있도록 되어 있었다.

近年에 와서는 中性子放射化分析도 보급되었고, 2차이온質量分析法(SIMS), 플라즈마 發光分光分析 등 여러가지의 高感度分析法이 開發되었다. 그중에서 粒子放射化分析은 高純度材質, 특히 半導體素材中の 酸素, 窒素, 炭素 등 輕元素의 定量에 가장 信賴있는 高感度分析法으로 평가되고 있다.

### 2. 荷電粒子放射化分析의 特色 및 實驗法

#### 2.1 特徵과 問題點

荷電粒子放射化分析의 주된 特徵은 ①照射後 表面을 에칭하여 表面오염의 防害를 제거할 수 있다, ② 酸素, 窒素, 炭素 등 熱中性자에 의해서 放射化되기 어려운 元素에 유리하게 작용할 수 있다, ③ 化學分離가 필요한 경우에도 中性子放射化分析과 같이 担體를 加함으로써 기구나 시약에서 부터의 오염이 문제가 되지 않으며 定量的分離의 필요성도 없다, ④ 照射의 여러 조건을 적절히 선정해서 試料의 表面부근만을 강하게 방사화시킬 수 있다, ⑤ 특히 極低濃度の 輕元素에 대해서 標準試料와 相對定量이 다른 高感度法 보다 신뢰할 수 있는 결과를 얻을 수 있다.

#### 2.2 放射化反應

熱中性子照射와는 달리 荷電粒子照射에서는 複數의 反應이 일어나는 경우가 많으며, 入射에너지가 증대하면 보다 많은 종류의 反應이 일어난다. 18MeV의  $^3\text{He}$ 粒子로 산소를 照射하면  $^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)^{18}\text{F}$ ,  $^{16}\text{O}(^3\text{He}, \alpha)^{15}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}(^3\text{He}, 2\alpha)^{11}\text{C}$  등 여러 반응에 의해서  $^{18}\text{F}$ ,  $^{15}\text{O}$ ,  $^{11}\text{C}$ 이 생긴다. 이 表 1은 鈾소 매트릭스의 경우인데, 다른 많은

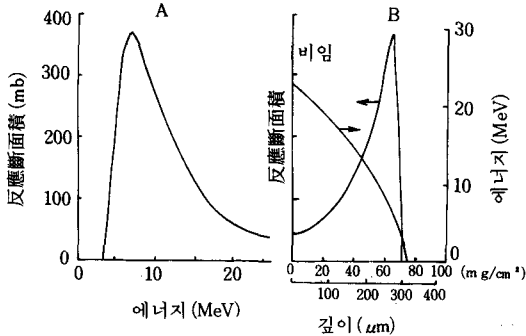
(表 1) 炭素, 窒素, 酸素의 放射化 反應

元 素	C	N	O
放射化反應	$^{12}\text{C} (^3\text{He}, \alpha) ^{11}\text{C}$	$^{14}\text{N} (p, \alpha) ^{11}\text{C}$	$^{16}\text{O} (^3\text{He}, p) ^{18}\text{F}$
妨害反應*	$^9\text{Be} (^3\text{He}, n) ^{11}\text{C}$ [發熱] $^{10}\text{B} (^3\text{He}, d) ^{11}\text{C}$ [發熱] $^{14}\text{N} (^3\text{He}, \alpha d) ^{11}\text{C}$ [10.2] $^{16}\text{O} (^3\text{He}, 2\alpha) ^{11}\text{C}$ [6.3] $^{28}\text{Si} (^3\text{He}, ^{20}\text{Ne}) ^{11}\text{C}$ [11.3]**	$^{11}\text{B} (p, n) ^{11}\text{C}$ [ 3.1] $^{12}\text{C} (p, d) ^{11}\text{C}$ [18.0]	$^{19}\text{F} (^3\text{He}, \alpha) ^{18}\text{F}$ [發熱] $^{20}\text{Ne} (^3\text{He}, \alpha p) ^{18}\text{F}$ [ 3.1] $^{23}\text{Na} (^3\text{He}, 2\alpha) ^{18}\text{F}$ [ 0.4] $^{27}\text{Al} (^3\text{He}, 3\alpha) ^{18}\text{F}$ [11.8] $^{30}\text{Si} (^3\text{He}, ^{15}\text{N}) ^{18}\text{F}$ [11.5]**
適合한入射 에너지	15MeV	12MeV	15MeV
有用한다른 放射化反應	$^{12}\text{C} (d, n) ^{13}\text{N}$		$^{16}\text{O} (p, \alpha) ^{13}\text{N}$ $^{16}\text{O} (t, n) ^{18}\text{F}$

\* ( )内 數字는 MeV 單位로 나타낸 문턱值

\*\* 鈣소 매트릭스의 경우

(그림 1) (A)  $^{16}\text{O} (^3\text{He}, p) ^{18}\text{F}$  反應의 勵起函數,  
(B) 試料의 깊이와  $^3\text{He}$  에너지 및  
反應斷面積과의 關係

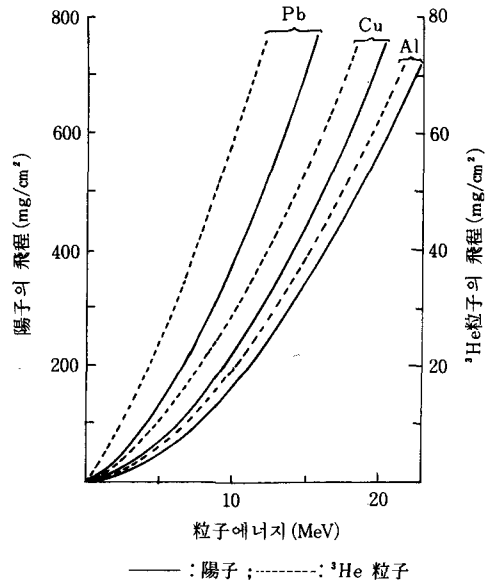


(試料 : 鈣소 : 入射에너지 : 23MeV)

매트릭스에서도 같다. 하나의 元素의 定量에 복수의 反應을 使用할 수 있는데, 妨害反應이 많은 이유를 알 수 있다. 그림 1 에  $^{16}\text{O} (^3\text{He}, p) ^{18}\text{F}$  反應의 勵起關數 (入射粒子에너지와 反應斷面積의 關係를 나타낸 曲線)를 나타내었다. 일반적으로 入射에너지를 필요 이상으로 크게 하더라도 目的反應의 總收率은 크게 증가하지 않았으며, 妨害反應이 많이 일어나는 경우가 빈번하다.

그림 2 에 物質中에서 陽子와  $^3\text{He}$  粒子의 飛程과 에너지關係를 나타내었다. 試料의 두께는 일

(그림 2) 陽子와  $^3\text{He}$  粒子의 에너지와 飛程



반적으로 飛程보다 크게 취한다. 輕元素分析以外의 荷電粒子放射化分析의 이용으로는 陽子照射에 의한 多元素의 同時定量이 있다. 陽子の 比정이 크고, 시료의 단위두께중에서 發熱이 적은 점과 陽子照射로 일어나는 反應이 비교적 단순하다는 것을 이용하고 있다. 使用하는 反應의 例를 表 2 에 나타내었다.

그리고  $^{11}\text{C}$ ,  $^{13}\text{N}$ ,  $^{18}\text{F}$ 는 半減期가 각각 20분, 10분, 110분이고 모두  $\beta^+$ 放出體가 많이 생기

〈表 2〉 陽子照射多元素 同時定量에 利用되는 核種의 例

元 素	反 應	半 減 期	使用하는 $\gamma$ 線 (keV)
S	$^{34}\text{S}(\text{p}, \text{n})^{34\text{m}}\text{Cl}$	32.0m	145
Ca	$^{44}\text{Ca}(\text{p}, \text{n})^{44}\text{Sc}$	3.92h	1 156
Ni	$^{61}\text{Ni}(\text{p}, \text{n})^{61}\text{Cu}$	3.32h	284
Ca	$^{44}\text{Ca}(\text{p}, \text{n})^{44\text{m}}\text{Sc}$	58.56h	271
Zn	$^{67}\text{Zn}(\text{p}, \text{n})^{67}\text{Ga}$	78.3 h	185, 300
Sr	$^{87}\text{Sr}(\text{p}, \text{n})^{87\text{m}}\text{Y}$	14 h	381
Y	$^{89}\text{Y}(\text{p}, \text{n})^{89}\text{Zr}$	78.4 h	910
Zr	$^{90}\text{Zr}(\text{p}, \text{n})^{90}\text{Nb}$	14.6 h	141, 1 130
Ti	$^{48}\text{Ti}(\text{p}, \text{n})^{48}\text{V}$	160 d	945, 983, 1 312
V	$^{51}\text{V}(\text{p}, \text{n})^{51}\text{Cr}$	27.8 d	320
Cr	$^{52}\text{Cr}(\text{p}, \text{n})^{52}\text{Mn}$	5.7 d	744
Fe	$^{56}\text{Fe}(\text{p}, \text{n})^{56}\text{Co}$	77 d	847
Cu	$^{65}\text{Cu}(\text{p}, \text{n})^{65}\text{Zn}$	245 d	1 115
As	$^{75}\text{As}(\text{p}, \text{n})^{75}\text{Se}$	120 d	264, 280
Sr	$^{88}\text{Sr}(\text{p}, \text{n})^{88}\text{Y}$	108 d	898, 1 836
Zr	$^{92}\text{Zr}(\text{p}, \text{n})^{92\text{m}}\text{Nb}$	10. 16d	934
Pb	$^{206}\text{Pb}(\text{p}, \text{n})^{206}\text{Bi}$	6. 24d	803, 881

로 앞의 3核種의 측정에는 迅速化學分離가 필요하다.

### 2.3 實驗法

試料은 板狀으로 크기는 2cm×2cm(더 작더라도 분석가능)로 하고 水冷 타겟 홀더에 붙인다. 가루나 粒狀의 시료는 알루미늄箔 등으로 싸든다. 이것을 진공 또는 헬륨氣流中에서 荷電 粒子비임으로 照射하여 이들이 운반해온 電荷를 電流積分計로 판독한다. 비임의 강도는 매트릭스의 耐熱性에 의해서 정해지는데 1~10 $\mu$ A가 보통이며, 照射時間은 目的生成核種의 半減期 및 經濟性을 고려해서 정한다. 비임의 형상과 그 단면내에서의 均일성에 주의한다(照射前에 石英을 照射시켜 빛나게 해서 관찰하는 등의 방법으로 체크한다). 加速器의 성능이나 비임 코스의 상태에 따라 照射法은 약간 달라지는 것이 보통이다. 照射後에 시료를 꺼낼때는 被曝防止를 고려할 필요가 있다.

照射後, 表面汚染除去를 위해 에칭한다. 輕元素分析에서는 특히 에칭이 중요한데 5mg/cm<sup>2</sup> 정도를 정확히 均일하게 제거할 필요가 있으며, 적절한 시약의 선정과 충분한 경험이 필요하다. 그리고 化學分離를 할 경우가 많은데 中性子放射化의 경우와 같이 担體를 첨가시켜서 逆希釋分析을 하는 경우가 많다.

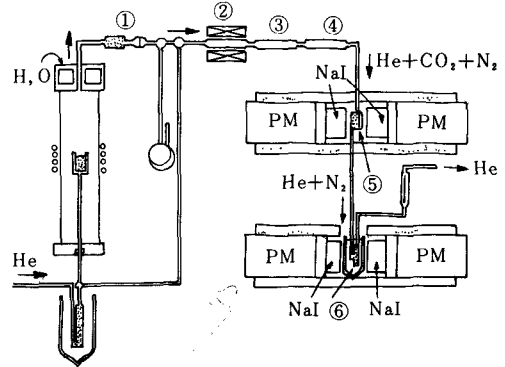
酸素分析은 특히 중요한데 산소에서 생긴  $^{18}\text{F}$ 의 分離에는  $\text{KB}^{18}\text{F}_4$ 로 하는 沈殿法이 最적이라고 생각된다.  $\text{KBF}_4$ 는 tetrafluor硼酸鹽中에서 가장 離溶性의 부류에 속하며, 強酸性溶液中에서도 침전한다. 熱水에는 可溶이고 물이나 酸에서 再結晶에 의해 정제할 수가 있으며, 途中에 熱溶液일때  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 나  $\text{AgBr}$ 을 침전시켜서 scavenge할 수 있다.  $\text{KBF}_4$ 는  $\text{F}^-$ 이온을 포함한 強酸性溶液에  $\text{H}_3\text{BO}_3$ (붕산)와  $\text{K}^+$ 를 가하면 침전으로 생긴다. 이 분리법을 사용해서 대부분의 매트릭스중의 1ppb까지의 산소를 정량할 수 있

다. 以前에는  $^{18}\text{F}$ 의 분리에  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 로서의 蒸留가 사용되었다.

$^{11}\text{C}$ 의 분리에는 酸化炭素로서의 氯化가 사용되며 탄산염의 형태로 고정된다. 산화제를 포함한 알카리용액중에서 산화하는 방법, 密封系中에서 산화제를 포함한 酸에 시료를 용해하는 방법, 酸化性融劑( $\text{Pb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ )를 작용시켜서 시료를 용해하는 방법 등이 사용된다. 그림 3에 용해에 의한 방법을 나타내었다. 이 融解時  $^{13}\text{N}$ 도  $^{13}\text{N}_2$  또는  $^{13}\text{NO}_x$ 로 해서 氯化해서 나온다. 이것은  $^{11}\text{CO}$ ,  $^{11}\text{CO}_2$ 와 함께 헬륨氣流로 운반되어 加熱還元銅에 의해서  $\text{NO}_x$ 는  $\text{N}_2$ 로 환원되고,  $^{11}\text{CO}$ 는 加熱 $\text{CuO}$ 나  $\text{I}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{SO}_4$  column중에서  $\text{CO}_2$ 로 산화된다.  $^{11}\text{CO}_2$ 는 아스카라이트(유효성분은  $\text{NaOH}$ )에 捕集된 다음에  $^{13}\text{N}_2$ 는 液體窒素로 냉각된 molecular sieve 5A에 捕集된다. 그림 3에서는 이 외에 할로젠이나 飛散해서 나오는 微粒子 등의 제거 컬럼이 들어있다. 경우에 따라서는 다른 融劑를 사용하는 것이 좋을 때도 있다. 이 분리법은 担體를 가지지 않으며 또 定量的分離捕集을 前提로 하고 있다.  $^{13}\text{N}$ 의 분리에는 케루다알法( $\text{NH}_2$ 로 환원하는 방법)도 사용된다.

다음에 행하는 조작은 放射能測定이다. 特性  $\gamma$ 線을 방출하는 核種을 半導體檢出器로 非破壞定量할 수 있는 경우는 비교적 적으며,  $\beta^+$ 의 消滅放射(一直線上的 逆, 方向으로 향하는 1쌍의  $0.51\text{MeV}$ 光子)를 측정할 때가 많다. 화학분리가 완전하면 백그라운드로 한  $\text{NaI}$  신틸레이션 검출기가 좋은데,  $2\text{in}\times 2\text{in}$ 程度の 우물형인 것도 대단히 유용하다. 微弱  $\beta^+$ 放出體에 대해 더욱 좋은 것은 마주 보게 한 1쌍의 신틸레이션 검출기에 의한 消滅放射의 同時計數이다. 이 방법에서는  $\beta^+$ 放出體 이외의 것이 共存 하더라도 거의 計數되지 않는다.  $2\text{in}\times 2\text{in}$  BGO(bismuth germanium oxide)의 신틸레이터 쌍의 경우 계수 효율이 約20%, 자연계수가 約1.2cpm이다. 그

〈그림 3〉高周波融解를 사용한  $^{11}\text{C}$ ,  $^{13}\text{N}$ 의 分離·測定



1 : 玻璃 필터, 石英울; 2 : 加熱한 Cu와  $\text{CuO}$ ; 3 :  $\text{MnO}_2$ ; 4 :  $\text{I}_2\text{O}_5$ ; 5 : 아스카라이트; 6 : molecular sieve 5A, PM : 光電増倍管

러나  $\beta^+$ 를 측정할 때는 항상 반감기에 이어 目的核種 外的  $\beta^+$ 放出體가 존재하지 않다는 것을 확인할 필요가 있다.

放射化標準試料로 O, N, C에 대해서는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{AlN}$  또는  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 흑연이라고 하는 화학조성이 일정해 있기 때문에 熱的으로 안정한 물질을 사용한다. 분석시료를 照射後 에칭하는데, 그 에칭하는 표면두께와 等價 두께의 알루미늄 箔으로 이들 물질을 씌워서 低비임전류로 短時間( $0.5\sim 5\mu\text{C}$ 程度)照射한다. 陽子에 의한 多元素定量을 위한 標準試料에 대해서도 여러가지 연구가 행해지고 있다.

目的元素含量的 산출은 다음 순서에 따른다. ① 照射記錄과 방사능측정결과에서 분석시료와 표준시료에 대해서 일정한 조건으로 照射하고, 그 후 일정한 시간이 경과했을 때의(즉,  $1\mu\text{A}$ 의 비임전류로 무한시간 照射하고 1시간 후) 방사능을 산출한다. ② 化學分離를 했을 때는 担體回收率을 補正하고, 표준시료가 화합물 때 目的元素含量에 따르는 係數를 곱하여 兩者의 放射能比를 취한다. ③ 入射粒子의 분석시료와 표준시료중에서의 飛程의 비를 핸드북 등에서 구하여, ②에서 구한 값을 이것으로 나누면 目

의元素含量이 된다(目的元素를 1ppm씩 포함하고 飛程이  $\alpha\text{mg/cm}^2$ 인 매트릭스 A와  $\text{bm/g/cm}^2$ 인 matrix B에서는, A에서는 B中の a/b倍 目的核種이 생긴다). 入射荷電粒子가 모두 시료내에서 정지하고 있다면 생성방사능은 시료의 크기에 無關係로서 이것이 中性子放射化와 다르다.

### 3. 半導體 硅素中の 炭素, 窒素, 酸素의 研究應用

#### 3.1 半導體硅素와 輕元素不純物

半導體硅素는 현재 컴퓨터를 위시한 電子機器의 중요한 素材이며, 整流器 등에도 널리 사용되고 있다. 이 제조는 먼저 石英을 炭素還元시켜 單體硅素로 하여, 여기에 化學反應을 일으켜서  $\text{SiHCl}_3$  또는  $\text{SiH}_4$ 로 한다. 이 두가지의 化合物을 精密蒸留에 의해 정제하여 水素共存下에서 열분해하면 多結晶高純度의 규소가 얻어진다. 이것을 浮遊帶融解(float zone melting, FZ)나 石英 도가니에서 融解하여 Czochralski法(CZ)에 의해 單結晶化한다.

반도체 소재의 성질은 불순물에 크게 영향을 받는데, 금속불순물 및 붕소에 대해서는 20년 전에 이미 잘 연구되어 그 舉動도 해명되고 있다. 탄소에 관해서는 1960년경부터 여러가지 방법으로 분석되었는데, 1960년대 전반에 10~100 ppm의 값이 많이 報告되었다. 1968년경에 荷電粒子放射化分析과 赤外吸收에 의한 값이 발표되었는데 모두 0.02~4ppm이다. 이와 같이 차이가 있는 것은 시료자체의 순도가 향상된 것이 아니라 앞의 분석법에 결점이 있었기 때문이다.

#### 3.2 硅素中の C, N, O 定量

규소의 陽子照射에서는  $^{30}\text{P}(\beta^+, 2.5\text{분})$ 밖에 放射性核種이 생기지 않으며,  $^3\text{He}$ 粒子照射에서도  $^{30}\text{P}$ 와  $^{31}\text{Si}(\beta^-, 2.6\text{h}, \gamma線은 微弱強度)$ 밖에 생기지 않는다.

반도체규소중의 C, N, O에 관한 연구의 例는

(表 3) 市販半導體 규소의 炭素, 酸素含量 (1970年頃)

	炭素含量 ( $10^{17}\text{at cm}^{-3}$ )	酸素含量 ( $10^{17}\text{at cm}^{-3}$ )
多結晶	0.20—0.50(0.82)*	0.83—3.0(0.04)*
單結晶		
아르곤中FZ	0.08—0.35	0.05—0.20
眞空中FZ	0.03—0.40	0.01—0.03
아르곤中CZ	0.3—3.0	2.0—10
無轉位FZ	0.4, 0.13, 0.016, 0.30	0.013, 0.019, 0.026, 0.10

\* ( )內 數字는 例外的인 것

다음과 같다. 使用한 放射化反應은 表1에 나타내었다. 100ppb以上 存在하는 O의 정량에는 照射後 1시간정도 방치하여 두었다가 同時計數法에 의해서  $^{18}\text{F}$ 를 측정하면 좋으며, 500ppb以上일때는 Ge半導體검출기로도 측정할 수 있다. 이것은 일반적으로 산소가 다른 불순물보다 훨씬 高濃度로 존재하기 때문이다. 보다 微量의 산소에 대해서는 화학분리를 한다. 照射한 시료를 에치하고( $\text{HNO}_3\text{-HF } 3:1$ 로서 20~25 $\mu\text{m}$ ) 粉碎하여 KF担體(2g程度)를 포함한 진한 K-OH 溶液에 용해시킨다. 그곳에 LiCl을 가해서  $\text{Li}^{18}\text{F}$ 를 침전시키고, 이것을 過捕集하여  $\text{H}^3\text{BO}_3$ 를 포함한 염산에 용해시킨후 KCl 溶液을 가해서  $\text{KB}^{18}\text{F}_4$ 를 沈殿으로 얻는다. 이것이 測定形으로서 担體回收率은 重量에서 구한다. LiCl을 過하게 가하면 규산리튬이 침전한다.

$^{14}\text{C}$ 의 분리는 粉碎한 시료를  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (2g정도)를 担體로 포함한 NaOH의 濃溶液에 용해시키고, 거기에  $\text{KMnO}_4$ 를 가하여 2kW의 전자렌지로 内容物이 약간 붉게 빛날때까지 가열한다. 冷却後 内容物을 물에 용해하여 황산을 가해서 발생한  $^{14}\text{CO}_2$ 를 LiOH의 메탄올 용액에 흡수시켜  $\text{Li}_2^{14}\text{CO}_3$ 의 침전을 얻는다. 이것이 放射能測定形인데 担體回收率은 重量에서 구한다. 以前에는 알카리용해 대신 HF-HNO<sub>3</sub>-KIO<sub>4</sub>溶解를 密封系에서 하였으나,  $^{14}\text{C}$ 의 일부가  $^{14}\text{CO}$ 가 되

〈表 4〉 半導體 硅소製造工程에서 炭素, 酸素濃度

	炭素濃度 ( $10^{17}$ at $\text{cm}^{-3}$ )	酸素濃度 ( $10^{17}$ at $\text{cm}^{-3}$ )
粗成 硅소	> 40	10
多結晶	0.20-0.25	0.80-0.85
아르곤中FZ*		
1回通過	0.15	0.06
眞空中FZ*		
1回通過	0.03	0.03
3回通過	0.02	0.015
아르곤中CZ*	1.0	4

\* rod의 中央部값

어 흡수되지 않을 우려도 많다. 그리고  $^{11}\text{C}$  분리법의 체크로는 붕소를 도우프한 硅소를 陽子照射하여  $^{11}\text{B}(p, n)^{11}\text{C}$ 反應에 의해  $^{11}\text{C}$ 을 생성시켜서, 이 硅소를 사용할 수가 있다. 定量下限은 탄소에서는 1ppb, N와 O에서는 0.5ppb程度이다.

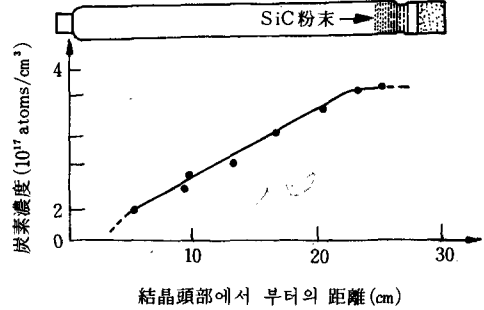
### 3.3 半導體硅素의 C, N, O含量

市販 반도체硅소중의 탄소와 산소의 정량결과를 素3에 나타내었다. 이 수치는 15년이나 경과된 시료의 값인데, 현재의 제품은 탄소함량이 반이하로 되었으나 산소함량은 변화가 없다. 表4에 같은 多結晶의 여러가지 조건하에서 單結晶化시켰을때의 탄소와 산소의 함량을 나타내었다. 單結晶의 탄소와 산소의 함량은 화학정제법에 의존하는 것이 아니고, 單結晶化의 조건에서 정해진다는 것을 알 수 있다. N含量은 항상 數ppb이하이다. 그리고 硅소중에서의 1wt ppm은 C, N, O에 대해서 각각  $1.0 \times 10^{17}$ ,  $0.99 \times 10^{17}$ ,  $0.87 \times 10^{17}$ at/cm<sup>3</sup>이다.

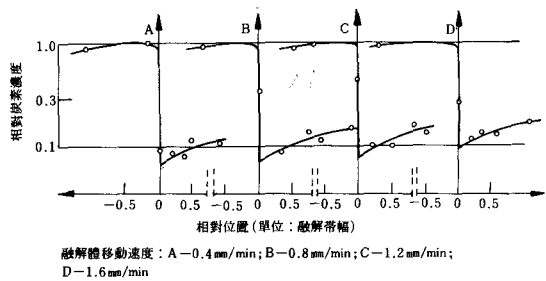
### 3.4 C, N, O의 極低濃度領域에서의 C-Si, N-Si, O-Si系의 狀態圖

C-Si系에 대한 실험순서를 상세하게 기술하면 다음과 같다. 硅素棒에 炭素微粉의 懸濁物を 均일하게 바르고, 이것을 진공중에서 帶融解시켜 각 부분중의 탄소를 방사화분석했다. 결과를 그림4에 나타내었다. 帶融解의 진행에 따라서 탄소함량은 증가해가나 결국은 一定直(3p

〈그림 4〉 炭素를 입힌 硅소봉의 炭素分布

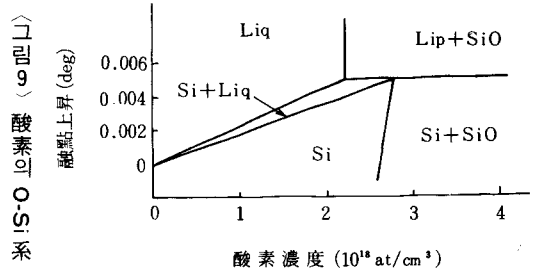
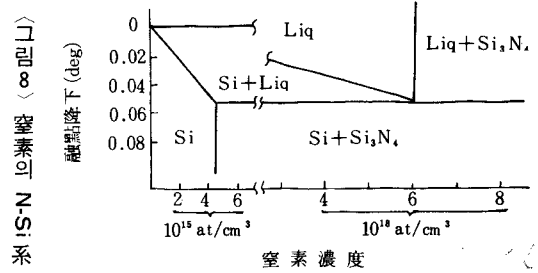
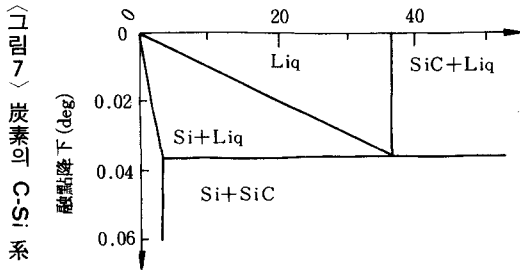
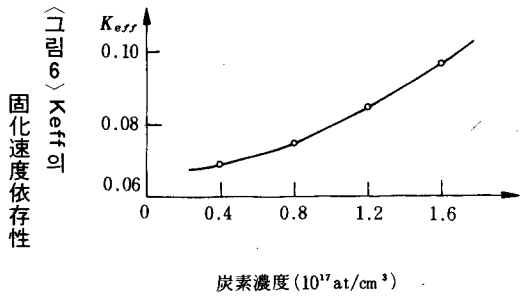


〈그림 5〉 여러가지 速度로 帶融解시킨 炭素分布



pm)가 된다. 그 부분에서는 試料表面에 SiC라고 생각되는 微小結晶이 생기고 있다. 炭素微香의 塗付量을 증가시키면 이 결정의 생성이 早期부터 일어나나, 거기에서의 C濃度は 변하지 않는다. 帶融解中에 이 영역에서는 다음의 4相이 共存하고 있게 된다. 즉 融體硅素, 固體硅素, 硅素蒸氣, SiC.Si와 C의 2成分系로 4相이 共存하고 있었으므로 自由度는 제로가 되는 것인데 앞에서와 같이 관찰된 일정의 C濃度は 融點에서의 고체硅소중 탄소의 溶解度가 된다.

다음에 이와 같은 硅素棒中에서 SiC가 析出하고 있지 않은 부분에 여러가지의 速度로 帶融解를 시켜서, 그 결과 생긴 C分布를 방사화 분석해서 구한다. 결과를 그림5에 나타내었다. 여기에서 각 固化速度에 대해 硅소중 탄소의 實効分配係數가 구해진다. 이 값을 그림6에서와 같이 速度에 대해서 플롯하고, 그 곡선을 速度제로에 外插하면 平衡分配係數가 구해진다 ( $0.07 \pm 0.01$ ). 이와 같이해서 구한 2개의 수치에서 그림7에서와 같은 狀態圖를 그릴 수가

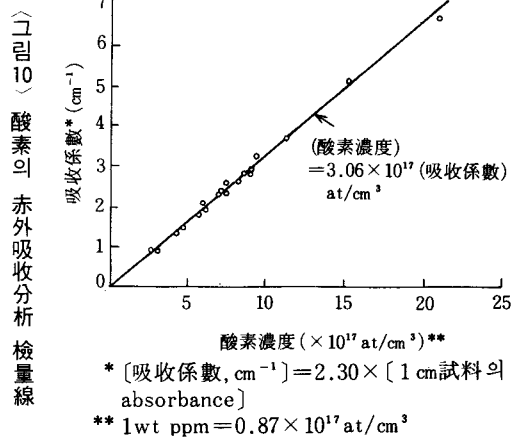


있다.

질소나 산소는 휘발성이 크므로 탄소의 경우보다 어려운 점이 많은데, 帶融解試料나 急冷試料를 분석함으로써 그림8과 그림9에서와 같은 상태도를 얻을 수 있다.

### 3.5 窒素中の O, C, N에 대한 赤外吸收分析의 校正曲線

感度は 뒤떨어지나 적외선흡수분석을 이들 세 원소에 적용할 수 있으며, 산소와 탄소에는 일상분석수단으로 사용되고 있다. 근년, 반도체구조가 국제상품이 되었고 또 산소와 탄소함량의 제어도 필요하게 되었으므로 신뢰할 수 있는 赤外吸收校正曲線이나 標準試料를 작성하여 전세계에서 통일되게 사용할 필요가 생겼다. 日本에서는 이들 위한 委員會를 조직하여 탄소와 산소 각각에 대해 약70의 시료를 주의깊게 작성하여 국내외의 20개 기관에서 赤外吸收測定을 하였다. 이중에서 약20개의 시료에 대해서 방사화분석을 하였다. 산소분석은 비파괴로 두번 반복한 다음 5%이상 오차가 생겼을 때는 세번째 분석을 행하고 거기에서도 만족할만한 결과를 얻지 못한 약간의 시료에 대해서는 네번째, 다섯

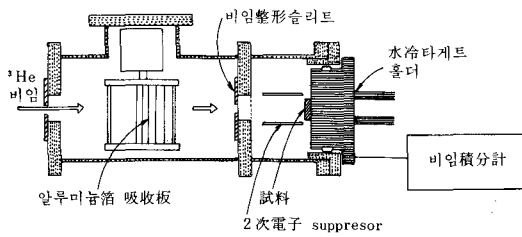


번째 분석을 하였다. 그 결과 그림10에서와 같이 극히 신뢰도가 높은 교정곡선을 작성할 수 있었다. 炭素12에 대해서도 거의 실험이 끝난 단계에 있으며, 좋은 直線關係가 얻어지고 있다. 또한 질소에 대한 교정곡선도 최근 얻어졌다고 한다.

### 3.6 存在狀態의 測定

放射化分析은 원래 結合狀態에 관계없이 원소의 總量을 구하는 방법이다. 赤外吸收分析은 逆으로 특정의 결합만이 定量된다. 구조중의 탄소는 直換型不純物이다. 비교적 높은 농도의 탄

(그림 11) 均一確率로 放射化하는 裝置



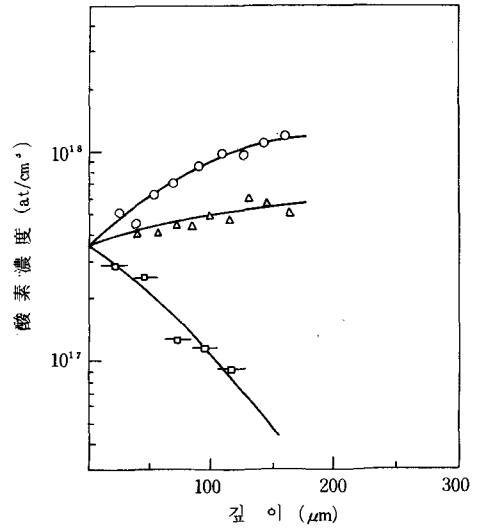
소를 포함한 규소를 열처리하면, 赤外吸收은 감소하나 C總量은 변화하지 않는다. 즉, 미세한 SiC가析出했다고 생각되며, 이때는 반도체로서의 逆耐壓 감소나 V-I曲線의 軟化가 보일 경우가 많다. 더우기 화학분리에 사용하는 방법에 따라서  $^{12}\text{C}$ 를  $^{11}\text{CO}_2$ 로 하는 것과 SiC析出物은 그 결정상태에 의해서 정해지는 어떤 비율만 산화하지 않는 것이 있다. 이들 모든 방법을 같은 시료에 적용하면 시료중 탄소의 존재상태에 관한 지식이 얻어진다.

### 3.7 固體硅素中 酸素의 溶解度와 擴散定數

定量하려는 불순물을 균일하게 포함한 시료를 荷電粒子照射했을 때는 熱中性子放射化와는 달리 生成核種은 勵起函數와 飛程에너지曲線에서 주어지는 분포를 취한다. 그러나 높은 에너지부에서 反應斷面積이 감소해가는 경우 (실제로는 이것이 보통이다)는 入射에너지를 周期的으로 적당히 변동시키므로써 시료의 어느 깊이까지는 균일하게 방사화할 수가 있다. 이와 같은 입사에너지의 변동을 위해서는 入射비임의 進路에 적당한 두께와 폭을 갖는 알루미늄箔의 absorber set를 회전시키면 된다. 이것을 그림 11에 나타내었다. 규소중에서 약  $300\mu\text{m}$ 까지의 산소가 같은 확률로  $^{18}\text{F}$ 로 방사화된다. 더욱 깊게 방사화하기 위해서 입사에너지를 증대시키면 규소 자신부터  $^{18}\text{F}$ 가 생긴다.

이 방법과 예칭의 기법을 조합시키면 산소의 깊이분포를 측정할 수가 있다. 여러가지 산소함량의 규소를  $\text{O}_2$ 중에서 가열하여 산소분포를

(그림 12) 규소를 熱處理한 後의 酸素分布



雰圍氣 : 酸素; 溫度 :  $1100^\circ\text{C}$ ; 時間 : 114h  
 初酸素濃度 : ○,  $10 \times 10^{17}$ ; △,  $6 \times 10^{17}$ ; □,  $0.05 \times 10^{17} \text{at/cm}^3$

측정한 결과를 그림 12에 나타내었다. 表面에 外插했을때의 산소농도는 처음의 산소함량에 따르지 않고 일정해지는데, 이것이 이 온도에서 규소중으로의 산소의 용해도가 된다는 것이 명백하다. 또한 이들의 측정결과에서 산소의 擴散定數도 구해진다. 같은 방법으로  $^{15}\text{N}(\alpha, n)^{18}\text{F}$ 反應을 사용해서  $^{15}\text{N}$ 를 activable tracer로 한 질소의 연구에도 적용된다.

## 4. 其他 應用

### 4.1 高純度材質中の O, N, C, B

GaAs중의 이들 분석이 중요한데, 특히 탄소는 전기적으로 활성인 불순물이고 또 산소도 대단히 微量인 경우가 많아 分析感度の 더 한층 향상이 요구된다. 이 물질은 耐熱성이 좋지 않아(As가 昇華한다) 매트릭스에서 강한 방사능이 생기는 점도 문제가 된다. 많은 GaAs는 製法에서 탄소보다 高濃度の B를 포함하므로  $^{12}\text{C}$  ( $^3\text{He}, \alpha$ )  $^{11}\text{C}$ 反應에 의한 탄소의 정량을 할 수 없으며,  $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{n})^{13}\text{N}$ 反應과 그림 3에서와 같은 분리법을 사용한다. 이때  $^{10}\text{B}(\text{d}, \text{n})^{11}\text{C}$  반응을



이용해도 B를 동시에 정량할 수가 있다. 현재 GaAs中 탄소의 赤外吸收에 대한 檢量曲線作成이 진행되고 있다고 한다.

현재 GaAs中 탄소의 赤外吸收에 대한 檢量曲線作成이 진행되고 있다고 한다.

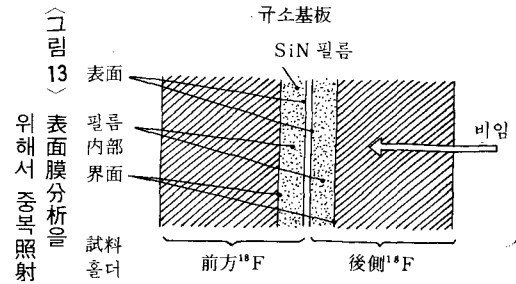
다른 여러가지의 반도체재질이나 高純度金屬中の 輕元素도 분석되고 있다. 그러나 계통적으로 이들 輕元素含量과 製法이나 物性과의 관계를 조사한다거나 溶解度나 擴散定數의 결정에 사용한 예는 많지 않다. 또 규소나 알루미늄의 炭化物이나 窒化物中の 산소는 다른 방법으로는 定量이 어려우므로 이 非破壞放射化分析이 이용될때도 있다.

#### 4.2 陽子에 의한 多元素定量

이 應用은 高純度物質中の 輕元素分析과는 대단히 그 양상이 다르고 오히려 非破壞中性子放射化分析和 비슷하다. 環境試料, 地球化學的試料, 灰化한 生體試料 등에 적용된다. 개개의 원소에 대한 感度は 크게 기대되지 않을 때가 많으며 적당한 고순도물질의 분말을 바인더로 사용해서 시료를 照射에 적합한 형상으로 세트할 수도 있다.

#### 5. 表面이나 薄層의 分析

그림13에서와 같이 분석하려는 면을 내측으로 해서 2매의 시료판을 겹치고, 이 면에서 목적반응의 단면적이 極大가 되도록 入射粒子的 에너지를 선정해서 照射한다. 거기에서 목적하는 層部를 기계적 또는 화학적으로 나누어서 방사능을 측정한다. 때로는 비임에 대해 앞측의 시료만을 그대로 측정하는 것이 좋을 때도 있다. 시료면을 平滑하게 해두면 그 사이에 존재하는 공기는 대단히 微量이 되므로 이 방법에 의해 임의의 분위기속에서 표면을 분석할 수 있다. 核反應에서 생성된 原子는 運動量保存則으로 인해 전방으로 反跳되는 경우가 많다. 그래서 겹쳐서 照射하지 않으면 분석하려는 면에



비임의 上流에서 放射性核種이 飛來해서 시료를 오염시킨다. 일반적으로 바로 화학처리한 표면에는 5~200mg/cm<sup>2</sup> 정도의 산소가 검출될 때가 많다.

#### 6. 荷電粒子放射化分析의 展望

荷電粒子放射化分析은 輕元素, 그중에서도 산소에 대해서 最高感度, 最高信賴度의 방법이다. 그러나 化合物반도체에 관해서는 100ppt까지의 감도가 요망되며, 여기에는 化學분리나 측정법의 개량만으로는 곤란하다. 트리톤을 加速해서  $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$ 反應을 사용하면 현재보다 한자리 가까운 感度上昇이 기대되어 목표에 거의 도달할 수 있다. 유럽에서는 이미 낮은 에너지이기는 하나 트리톤을 가속해서 분석에 사용하고 있다.

荷電粒子放射化分析은 아직 연구해야 할 부분이 많으나 현재 이미 유효한 응용대상을 생각해야 할 단계이고 분석의 기회를 증가시킬 것과 依賴分析制度의 강화가 급선무이다. 日本에서는 주로 병원내에서 輕元素 放射性 同位元素를 생산하기 위해 超小型사이클로트론이 開發量産되기 시작했고, 이미 일본 NTT茨城通研에서 분석전용으로 사용되고 있다. 또 依賴分析도 日本分析센터가 日本理化學研究所의 사이클로트론을 사용해서 행하고 있다. 앞으로 반도체나 高純度金屬材料에서 더욱 고도의 성질이 요구될 것이므로 微量輕元素의 분석은 더욱 중요해질 것이며, 荷電粒子放射化分析에 대한 요구도 高度化해지는 한편 일반화되어갈 것이다.