

理化学研究所 ニュース

Mar.—1978

No. 50

極微量物質と放射化分析

極微量物質と放射性同位元素

多くの放射性同位元素 (Radioisotope, RI) では、その1原子の崩壊をほとんど1カウントとして観測することができます。したがって、たいいていの RI は超微量でも検出定量されます。例えば、半減期110分の ^{18}F を内部試料型の計数装置で測定する場合、 10^{-18}g あれば毎分約200カウントの計数値が得られます。そこで、RI は極微量物質、極低濃度物質の挙動を研究するのに大変有効に利用されています。 ^{197}Hg の化合物を、それが水銀としての毒性は全く示さない程度の微量をとり、人体に静脈注射し、体外からそのガンマー線を測定して、その体内挙動を追跡することができます。この測定は診断医学において腎臓障害の検出に用いられています。

又、極微量成分や不純物元素を定量したいとき、試料を中性子、荷電粒子、光量子によって照射し、目的元素に核反応を起こさせて RI とし、その放射能の強さを測定する方法、すなわち放射化分析があります。この場合、核反応を起こす原子の数は全体の原子数の 1ppm より少ないことが多いが、それでも RI が高感度で検出されるため、放射化分析は70種程の元素に対してすべての分析法中で最高の感度を有します。

当研究所の核分析化学研究室では、所の内外と広く密接に協力しながら、サイクロトロンを用いて、RI の製造と標識化合物の合成や、放射化分析に関する研究を続けています。このうち、ここでは主として小松電子金属株式会社と共同で行った、半導体ケイ素中の炭素・窒素・酸素に関する荷電粒子放射化分析等を用いた研究について紹介します。

放射化分析のいろいろ

放射化分析では多くの場合、試料を原子炉の照射孔にそう入して、熱中性子によって起こる (n, γ) 反応によって目的元素を放射化します。近年半導体検出器が発達して、ガンマー線放出核種ならば多種類が同時に生成していても、その各々を一挙に非破壊迅速定量することができる場合が多くなりました。そこで、中性子放射化分析は高感度と同時に高能率な分析法という特長も備えるようになり、空气中浮遊じんの分析等において日常業務分析の手段として威力を発揮しています。

しかし、照射後に目的 RI を分離すれば、測定のス N 比が大変改善されて分析感度がさらに向上します。又、ガンマー線を放出しない RI は一般に化学分離してから測定しなくてはなりません。半導体素材は超高純度でなければならず、その不

純物の検出定量には一般に化学分離を伴う放射化分析が要求されます。超高純度化したつもりの物質中に存在する主要不純物は酸素、窒素、炭素のいずれかであるのが普通と考えられます。これらの諸元素は熱中性子では極めて放射化されにくい。しかし、サイクロトロンで加速された荷電粒子による照射を用いれば、 $^{12}\text{C}(\text{}^3\text{He}, \alpha)^{11}\text{C}$, $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$, $^{16}\text{O}(\text{}^3\text{He}, p)^{18}\text{F}$ の諸反応によってこれら3元素を放射化することができ、その数ppbまでの定量が可能となります(^{11}C の半減期は20.3分)。この放射化分析でも化学分離は不可欠となります。幸い、我が国ではRIの化学分離に関する研究が伝統的に活発で、その技術レベルも高い。

極微量不純物と熱力学第二法則

米と小豆との混合物から1,000粒の小豆を取り出すには、小豆の割合の少ない混合物の場合程多くの労力が必要となります。これがすなわち混合のエントロピーの濃度依存性です。そして、次の命題は熱力学第二法則の一つの表現です。“どんな2つの物質でもごくわずかは必ず溶解し合うし、完全に純粋な物質を得ることは原理的に不可能である”。高純度固体中における炭素、窒素、酸素の溶解度や分配係数(溶液の一部が固化したとき、液層中と固層中の溶質の濃度比)の決定は理学的興味に加え工業的意義も大きい。

半導体ケイ素中の炭素、窒素、酸素

半導体ケイ素は現在すべての物質中で最高純度を有し、その電気物性は極微量不純物に鋭敏に影響されます。

これら3元素不純物にたいする知見は10年前ははなはだ不明確でした。荷電粒子放射化分析によって3元素を定量するために、我々は、まず適した入射粒子エネルギーを選定し、次に生成した ^{11}C と ^{18}F を分離するための比較的簡単な方法を確立しました。種々の方法で製造した半導体ケイ素の分析結果を表1に示します(1970年頃の製品で、現在は幾分含量が減少しています)。なお、窒素含量はほとんどの場合1ppb以下で、その他の不純物も1ppbを越えるものはまず皆無といえます(ただし水素は不明)。

ケイ素の融点(1,410°C)における炭素の溶解度と平衡分配係数は、次の手順で求めることができました。炭素粉を均一に塗付したケイ素棒の一端を帯状に加熱融解し、融解帯を他端に向かって移動させる(帯融解)と、途中から融体表面に炭化ケイ素の微粉末が現れました。帯融解後、棒の各部の炭素を定量したところ、炭化ケイ素の析出している部分はすべて一定値(2.8±0.3ppm)を示しました。この領域では、帯融解時に液体ケイ素、固体

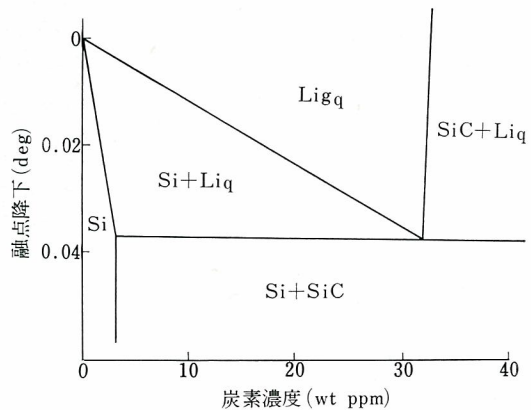


図1 極低濃度炭素領域におけるC-Si系の状態図

表1 工業製品半導体ケイ素中の炭素、酸素、濃度 (wt ppm)

	炭 素	酸 素
多 結 晶	0.15~0.45[0.71]*	0.90~3.5[0.05]*
単 結 晶		
アルゴン中帯融解法	0.070~0.30	0.06~0.25
真空帯融解法	0.025~0.35	0.010~0.035
アルゴン中引上法	0.25~2.8	2.0~10
帯融解法無転位結晶	0.35, 0.11, 0.014, 0.26	0.015, 0.022, 0.030, 0.11

* カッコ内の数値は例外的な値

ケイ素、炭化ケイ素、気相の4相が共存しておりこの系はケイ素と炭素の2成分系なので、相律から明らかなように、 $2.8 \pm 0.3 \text{ ppm}$ は融点における固体ケイ素中の炭素の溶解度です。次に、約2 ppmの炭素を含むケイ素棒の数箇所、異った速度で融解帯を短区間だけ移動させ、炭素分布の変化を測定しました。この結果から、各固化速度に対する炭素の実効分配係数が求められ、それらを速度ゼロに外そうして平衡分配係数が 0.07 ± 0.01 と決定されました。そこで、図1のような炭素の極低濃度領域におけるC-Si系の状態図を作製することができました。

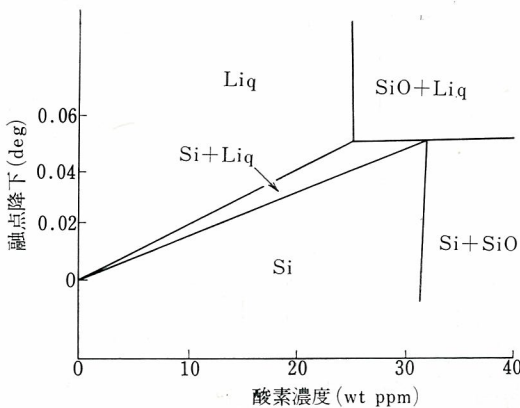


図2 極低濃度酸素領域におけるO-Si系の状態図

もっと困難な問題はありましたが、O-Si系(図2)、N-Si系についても同様な領域の状態図を定めることができました。酸素はケイ素の固化に際して固体中に幾分濃縮されます。

ケイ素中の炭素と酸素は、感度は劣りますが赤外線吸収法でも定量できます。当然この定量には校正曲線が必要なので、これを荷電粒子放射化分析により求めました。現在、欧米諸国でも半導体ケイ素の工業規格に赤外線吸収法で測定した炭素と酸素の濃度を取り入れようとしています。赤外線吸収法は簡便ですが、実用上感度が不足する場合も多い。感度の向上には赤外レーザー光源の使用がきわめて有望です。当所のレーザーグループに、この目的に適した光源と検出器の開発を期待しています。

半導体ケイ素中の炭素は普通結晶内でケイ素原子を置換した位置に存在し(置換型不純物)、上の

赤外吸収はこの炭素によるものです。炭素濃度が2 ppm程度以上のケイ素固体を、 $1,200^\circ\text{C}$ 以上に長時間保つと、放射化分析で求めた炭素濃度に変化はないが、一般に赤外吸光度が徐々に減少してきます。これは、図1からも推測されるように、置換型炭素の一部が炭化ケイ素微粒子となつて析出したためでしょう。そこで、放射化分析と赤外吸収とを併用すれば、ケイ素中の ppm 量の炭素の存在状態に関する知見が得られます。更に、放射化分析において種々の異なった化学分離法を用いれば、析出している炭化ケイ素粒子の化学的安定性(すなわち結晶化の度合い)についても言及できます。

置換型炭素はケイ素の電気物性に顕著な影響は及ぼさないが、炭化ケイ素が析出すると逆耐圧が低下しV-I特性がソフトになることが判明しました。現在、この析出に伴う金の拡散速度の変化を調べています。

ケイ素を40MeV以上の ^3He 粒子で照射すると、ケイ素自身の原子核反応によって、トレーサーとして用いるに十分な量の ^7Be , ^{11}C , ^{13}N , ^{18}F , ^{24}Na , ^{32}P 等のRIが生ずることがわかりました。これを用いて融体ケイ素からのこれら諸元素の揮発について実験した結果、炭素以外は蒸発し易いが、炭素は酸素が供給されるときだけ一酸化炭素として逃げ去ることを知りました。

表面や薄膜の研究と荷電粒子放射化分析

表面研究に用いられている多くの方法は、超高真空中における極めて薄い表面層を対象とするのに対し、荷電粒子放射化分析は次の2つの特色を有します。(1)厚みのある表面層中に存在する目的元素の全量を知ることができる。(2)図3に示すように、2枚の試料を重ね合せて照射した後、その内面を削り取って測定することによって、雰囲気の影響をあまり受けずに表面分析ができる。現在当研究室では日立中研と共同してケイ素板上に生成させた窒化ケイ素膜(0.3~3 μm 厚)中の酸素について調べています。荷電粒子放射化分析の結果を、ESCA等の他の測定法の結果や膜の生成条件や厚み等と比較検討しており、有意義な結果が得

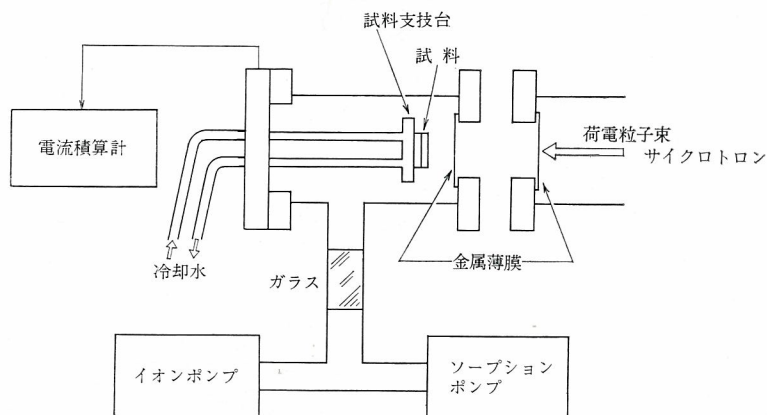


図 3-1 表面の放射化出析用照射装置

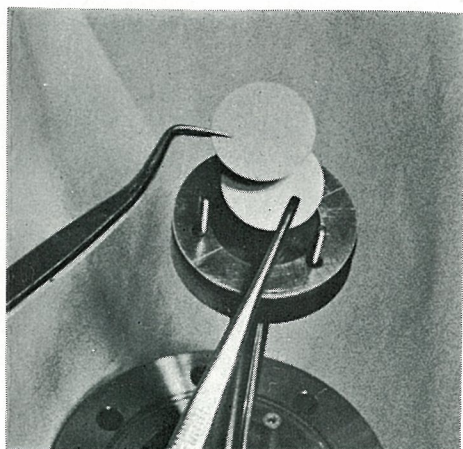


図 3-2 表面分析装置試料と試料支台

られ始めてきました。

荷電粒子放射化分析に関する今後の計画

上記の諸結果は半導体ケイ素工業に対して有用

な知見を提供しており、我々のケイ素の研究はほぼ完成したと考えています。そして、種々の高純度物質に対する同類の研究、特に微量不純物炭素、窒素、酸素に対する状態図の作製を意図しています。それには、まず各物質について照射後の化学分離法を確立しなくてはなりません、これが大変難題となる場合があります、今もその解決のための実験を行っています。荷電粒子放射化分析の普及も我々の任務と考えていますが、これには粒子加速器の普及や経験の情報提供が必要です。現在当所と日本製鋼所で協同開発中の超小型サイクロトロンはこの目的にも有効で、早期完成が期待されます。自然そのものを対象とする表面の研究では、超高真空下の状態よりも、大気中の表面に関する知見がより重要といえます。荷電粒子放射化分析のこの場合の利点も今後の研究計画に盛り込んでいくつもりです。

核分析化学研究室
主任研究員 野崎 正

開発テーマ

蚕用飼料添加物

——繭層重を増加させる物質の開発——

はじめに

今回は、当所有機合成化学研究室と神奈川県蚕業センターが協同で開発した繭層重を増加させる蚕用飼料添加物について紹介します。

有機合成化学研究室では、安価にかつ大量に得られる松脂成分、アビエチン酸誘導体を有用な生理活性物質へ変換しようとして一連の研究を実施してきましたが、その間、ジテルペン骨格を有する多数の有機化合物を合成しています。そして、それらのうちのいくつかは興味ある生理活性を持つことが明らかにされています。一方、神奈川県蚕業センターでは以前から蚕の生理現象に影響を与えるような化学物質の探索を行ってきましたが、その一環として当所有機合成化学研究室で合成した約60種にのぼる化合物について種々検討したところ、特に A-11 と名づけられた化合物が蚕の幼虫に対し早熟変態、就眠阻止等の強い作用をもたらすと共に、適当な時期に投与すると繭層の重量を約30%増加させることを見いだしました。この知見は、単位繭糸生産当りのコスト低減につながるものと期待されています。

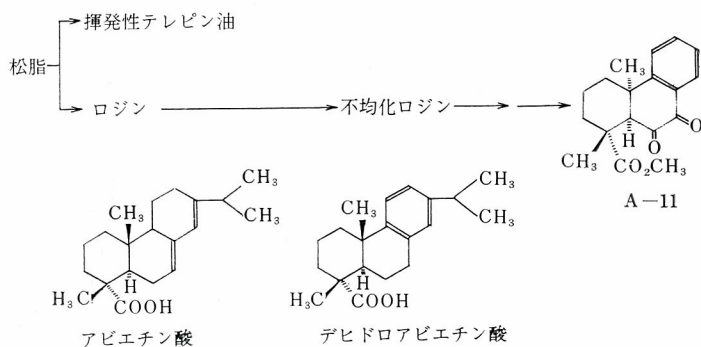
蚕用飼料添加物(A-11)の構造

生の松脂を水蒸気蒸留するとモノテルペンを主成分とする揮発性テルペン油とロジンと呼ばれる残留物が得られてきます。このロジンの60~70%が実はアビエチン酸と呼ばれるジテルペン系に属する化合物です。このロジンには色々の種類がありますが、特に不均化ロジンとして大量に市販されているものがその後の研究に適している安定なデヒドロアビエチン酸を多く含んでいます。化

合物 A-11 は、このデヒドロアビエチン酸から容易に誘導出来るジケトン構造を持ったジテルペン誘導体で、あのベトベトした松脂とは似てもにっかぬ見事な結晶です。

A-11 の働き

A-11 の作用を理解するためには蚕の脱皮、変態等生理現象について一応知っておく必要があります。卵からふ化した蚕の幼虫は半月程の間に4回眠り、そのつど脱皮して5令起蚕となります。5令起蚕は約1週間、猛然と桑の葉を食べて体内に液状の絹を蓄え、その後2日間かけてゆっくりとこの液状絹を吐出して繭を作ります。次に脱皮して蛹となり、2週間後もう一度脱皮変態してガとなります。これらの脱皮、変態は脱皮ホルモン、幼若ホルモン等の働きによって行われることがわかっていますが、A-11 はこれら規則正しい生理現象を狂わしてしまうのです。3回眠って3回脱皮した蚕を4令起蚕と呼びますが、この段階でA-11 を桑葉粉末50%を含有する人工飼料粉末に添加して投与すると、わずか50~100ppmの添加で効力が発現し、蚕の幼虫は4令のままで脱皮せずに成熟して繭を作る、いわゆる3眠蚕となります。3眠蚕の繭は幼虫が十分に成長する前に成熟してしまうため通常の繭よりはるかに小さくなってしまいます。ところが、5令期に入り、ガツガツと桑の葉を食べて絹を蓄えつつある蚕にA-11、100~200ppmを含む人工飼料を与えると繭の重さ自体は無添加の場合とほぼ同じであるにもかかわらず繭層重は約30%も増加していることがわかりました。このことは繭の中の蛹が通常の場合より軽いということになります。言い換えれば、



A-11は蚕をして身を削ってまで絹を作らす作用を持っているということを意味します。これがA-11の添加が繭糸の生産性増大に寄与するのではないかと期待されるゆえんであります。

今後の課題

このように A-11 は人工飼料に添加して5令起蚕に投与すると繭層歩合を向上させることがわかりました。しかし人工飼料による蚕の飼育は実験的に行われているにすぎず、養蚕家が大幅に取り

入れるようになるまでには時間がかかりそうです。生の桑の葉に対する A-11 の投与方法も種々検討され、一応の成果は得られていますが、まだまだ効率は劣るようです。この点を改良すべく、神奈川県蚕業センターにおいて、ほ場における中規模実験等を含む A-11 投与方法に関する研究が企画されており、その成果が大いに期待されています。

(開発テーマの欄に対する問い合わせは開発調査室へお寄せください)

◆ 理研一般公開のお知らせ

◇昭和53年度科学技術週間行事の一環として、次のとおり一般公開いたしますので、どうぞお誘い合わせの上、ご来所ください。

と き 4月21日(金) 10:00~16:30

◇研究施設の公開(10:00~16:00)

1. サイクロトロン
2. 線型加速器
3. 研究ワーク施設
4. ^{60}Co 照射装置
5. マウスなどの飼育施設

◇講演と映画(13:00~16:30)

1. 昆虫の変態とホルモン(田村三郎)
2. 日常身の摩擦現象(曾田範宗)

◇実験及び研究成果品等の展示(10:00~16:00)

発 明 ・ 考 案 リ ス ト

昭和52年7月～9月に公開になったもの

公開番号	出願番号	発 明 の 名 称
52- 38678	50-115163	磁気分離方法 (共願)
52- 80185	50-157541	スペックルを利用する速度測定法
52- 85178	51- 180	ジ(トリ低級アルキルスタニル)ピリミジン誘導体
52- 91811	51- 7620	シトロネロールの製造法
52- 91820	51- 7254	メタクリル酸の製造法
52- 92884	51- 9051	光起電力発生用溶液組成物
52- 92885	51- 9052	光を電流に変換する方法
52- 99214	51- 15621	ニカマイチュウの配偶行動阻害剤
52-101892	51- 19245	温灸及び磁気温灸装置
52-106769	51- 23660	プローブ特性測定装置
52-106772	51- 23661	高速プラズマエネルギー分布測定装置
52-106773	51- 23659	フーリエ変換エネルギースペクトル測定法
52-108027	51- 25225	制癌剤 (共願)
52-108081	51- 24740	細菌菌体の製造法
52-108657	51- 24881	磁気分離方法 (共願)
52-109373	51- 25917	電子ビーム偏向走査方法
52-111581	51- 27836	ピリミジン系スクレオシドの製造法
52-112366	51- 29665	エキソ電子放出の前処理方法
52-116233	51- 32990	画像形成方法
52-116263	51- 32991	対称物の3次元情報の表示・処理方法
52-116483	51- 27837	ピリミジン系スクレオシドの製造法

◆ 理研シンポジウムのお知らせ

◇テーマ 「レーザー科学」

と き 4月12日(水) 10:00~16:50

4月13日(木) 10:00~16:30

と ころ 理化学研究所機械棟会議室

主 催 理研レーザー科学研究グループ



「揺れ」

先日の伊豆の地震はちょうど昼休みの出来事で、3階の研究室で揺さぶられながら、これでは外界は大変であろうと窓外を眺めたが、東上線は

普段と変わらず走っていたし、何事も平常と変らぬ風景であった。

数年前、暗くなってから帰宅しようと駐車場で車のエンジンをスタートさせたところ、横に揺すられ始めた。さては着火しないシリンダーがあるかな、と思ったのは以前に2気筒エンジンの車に乗っていて、その時は一つの気筒が着火しないと大変な車体の揺れを生じたからである。この時はしかし4気筒エンジンの車であったし、エンジン音も滑らかだった。おかしいと思いながら研究棟の方を何気なく見ると蛍光灯が激しく振れている。地震だったのである。

蛍光灯の振れは6階が一番激しく、下るに従って小さくなり2階が最小で、1階でまた大きくなっていった。3階の床が節、6階の天井が腹になって揺れていたのである。地階の蛍光灯は土壁に隠れて見えなかったが、1階より振れていたろう。我々は3階に居るから地震の影響をあまり受けなくて済むが、つい最近の岩手県沖の地震では6階の研究者で不安を感じたともらした人があったのには、そうかも知れないと思った。

我々の研究室では以前から内部摩擦（機械的振動が材料の内部的原因のために減衰してゆく現

象）の研究を行っている。研究所が駒込から和光市に移転する際には、震動に対して随分神経質になって無振動室建設の希望を出したが、そういう特殊な建物の建設順位は後まわしにされた。最初に建った研究本棟の割り当てられた3階で、装置そのものの除震に気を配りながら実験を始めたところ、さしたる障害も生じなかった。そのうちに無振動室の計画も消えてしまった。

新しい設備や建物の要求が出される時厳しい条件がつくのは、一つには研究者が理想的な装置や環境を持ちたいと望むからであるが、一面には目標とした条件が満たされない場合に備えて安全係数をかけておくという気持ちもないとはいえない。実際には出された条件が完全には満たされなくとも仕事は出来ることが多いようだ。逆にいえば、悪い条件の中でも何とか工夫して、実験を可能にしてしまうのが研究者であろう。

我々の居る3階が地震の振動に対して節になるということは、外の道路などから来る振動の受け方も小さいということであろう。建物が風で揺れる場合、振幅がどの程度になるか見当もつかないが、3階が節にはなりそうもないし、建物内に、特に3階自体に振動源がある場合には逆に腹になりそうに思える。しかし明らかな振動源には防振措置がとられるだろうから、結局人が近くを歩くことなどが一番の振動源になり兼ねない。一度、建物の振動について専門家の整理された話を聞いてみたい。

金属物理研究室
研究員 坂入 英雄