赤外レーザー照射による Si 同位体の濃縮

鈴木 裕 荒木 弘 野田 哲二

金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 2 (1997), pp. 145-152

Enrichment of Silicon Isotopes by Infrared Laser Irradiation

Hiroshi Suzuki, Hiroshi Araki and Tetsuji Noda

National Research Institute for Metals, Tsukuba 305

Silicon isotope separation from hexafluorodisilane (Si_2F_6) has been examined using CO_2 pulse laser. Si_2F_6 containing specific isotopes was preferentially decomposed to SiF_4 depending on the wavenumber of the laser. ^{29}Si and ^{30}Si were concentrated in the SiF_4 produced at 945–955 cm^{-1} while the SiF_4 slightly enriched with ^{28}Si was obtained at 970–980 cm^{-1} . The SiF_4 containing ^{30}Si and ^{29}Si with an enrichment factor of 14.0 and 2.63, respectively, at maximum was continuously produced with a yield efficiency of 4.4% at 951.203 cm^{-1} and 9.6% at 956.205 cm^{-1} , under the flow rate of 16.7 $\text{mm}^3 \text{ s}^{-1}$ and pressure of 26.6 Pa for the inlet Si_2F_6 . These enrichment factors correspond to the isotopic concentrations of 43.3% and 12.3% for ^{30}Si and ^{29}Si , respectively. A higher concentration than 97.6% with an enrichment factor of 1.06 is attained for ^{28}Si in the residual Si_2F_6 after irradiating at 951.203 cm^{-1} followed by 956.205 cm^{-1} . The dependence of silicon isotope enrichment on the wavenumber could be explained by the difference in apparent decomposition rate for the reaction of $\text{Si}_2\text{F}_6 + \text{nh}\nu \rightarrow \text{SiF}_4 + \text{SiF}_2$ between six isotopic species such as $^{28}\text{Si}^{28}\text{SiF}_6$, $^{28}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$, $^{28}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$, $^{29}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$, $^{29}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ and $^{30}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ in Si_2F_6 from the mass balance analysis of the experimental results.

(Received August 20, 1996)

Keywords: isotope separation, silicon isotope, infrared laser, tetra-fluorosilane, hexa-fluorodisilane

I. 緒 言

自然界の Si は質量数が 28, 29 および 30 の同位体から構成されている。それぞれの同位体組成比を任意に変えることができる。核的性質、熱物性等においてより優れた特性を示すことが期待される⁽¹⁾。 ^{28}Si のみからなる Si では同位体散乱低減による熱伝導度の上昇が予測される⁽²⁾。また、 ^{29}Si , ^{30}Si で構成される SiC は高速中性子照射下でも低誘導放射化の観点で有利であり⁽¹⁾、さらに高濃度の ^{30}Si を含む Si は大口径の均一組成の n 型半導体製造を容易にする⁽³⁾。しかし、これまで Si 同位体はいわゆる電磁分離による生産が一般的であるため、極微量しか手に入れられずレーザー利用しかなされていないのが現状である。このため材料化につながる同位体濃縮技術が望まれる。一方、赤外レーザーを用いた多光子解離反応により多くの元素の同位体分離が試みられ⁽⁴⁾、Si については近年 Si_2F_6 を用いて比較的容易に Si 同位体が得られることが見いだされた⁽⁵⁾⁽⁶⁾。前報では、パルス赤外レーザーを用いて Si_2F_6 の同位体選択分解に及ぼす波長の影響について調べ、分解生成した SiF_4 中のそれぞれの Si 同位体濃縮係数がレーザー波長によって異なることを示した⁽⁷⁾。しかし、個々の Si 同位体の濃縮条件、および Si_2F_6 の同位体選択分解反応過程についてはまだ必ずしも明らかにはなってい

ない。

本研究においては、レーザー波長の他に Si 同位体濃縮に及ぼす、レーザーエネルギー、 Si_2F_6 ガスの流量ならびに圧力の影響を調べ、それぞれの Si 同位体の濃縮の最適条件を検討した。

II. 実験方法

反応に用いた Si_2F_6 は純度 99% の Si_2Cl_6 を ZnF_2 によりフッ素化して合成した。なお Si_2F_6 合成時に微量の SiF_4 が副生したため、 Si_2F_6 と SiF_4 の沸点が -18.5°C および -86°C と異なることを利用して、実験に使用する前に真空蒸留を行い、残存 SiF_4 量が 0.3 vol% 以下になるようにした。なお、 Si_2F_6 中の SiF_4 量は FTIR (日本電子製: JIR-7000) を用いて検量法により定量した。

Fig. 1 に実験装置の概略を示す。光源にはグレーティングにより波長選択を行った TEA CO_2 パルスレーザー (LUMONICS 社製: TEA-841) を用い、焦点距離 1.5 m の ZnSe 製レンズによってわずかにビームを集束させた。パルスの半値幅は 104 ns で、繰り返し数は 1~16 Hz とした。反応容器には、両端に KCl 製ビーム導入窓を備えた直径 20 mm、長さ 100 mm のパイレックスガラス製セルを使用した。レーザービームの大きさは入射窓の位置で 30 mm×30

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

mm ではほぼ反応容器内全体が照射される。実験を行った波数域は $934.929 \sim 980.969 \text{ cm}^{-1}$, 照射エネルギーフルーエンスは反応容器前面で $3.0 \sim 6.3 \text{ kJ m}^{-2}$ とした。また Si_2F_6 ガスの圧力は $10.7 \sim 266.6 \text{ Pa}$, 流量は標準状態で $8.3 \sim 66.7 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{ s}^{-1}$ とした。室温でレーザ照射約 200 s 後のほぼ分解生成ガスが安定に得られる状態に達してから反応ガスを 300 s 間捕集した。生成した SiF_4 および未反応の Si_2F_6 はともに一旦液体窒素トラップにて捕集した後、低温分溜によってそれぞれ分離した。分離後の SiF_4 と Si_2F_6 ガスを一定容積のシリンダーに回収し、圧力上昇値によりそれぞれの量を求めた。同位体比は 4 重極質量分析器(日電アネルバ社製: AQA-360)を用いて生成 SiF_4 に対しては SiF_3^+ , Si_2F_6 については Si_2F_5^+ フラグメントイオンの質量スペクトル強度測定から得た。 Si_2F_6 は $^{28}\text{Si}^{28}\text{SiF}_6$, $^{28}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$, $^{28}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$, $^{29}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$, $^{29}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ および $^{30}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ の 6 種類の同位体ガスから成る。 Si_2F_5^+ イオンのなかで $^{28}\text{Si}^{30}\text{SiF}_5^+$ と $^{29}\text{Si}^{29}\text{SiF}_5^+$ の質量スペクトルが重なるため直接、それらの同位体比を求めることはできないと考えられた。そこでレーザ照射後の未反応の Si_2F_6 を同位体選択性のない紫外光により、さらに SiF_4 に分解しその SiF_3^+ イオンの質量スペクトル強度より未反応 Si_2F_6 中における各同位体 Si の濃度を推定した。その結果、同位体平衡が成り立っているとして Si_2F_5^+ の質量スペクトル強度より求めた濃度と一致した。したがって本実験では以後 $^{28}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ と, $^{29}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$ 濃度についてはそれぞれの同位体平衡条件関係式⁽⁸⁾を使って求めた。なお, 原料ガスの Si_2F_6 中には $0.3 \text{ vol}\%$ 以下の微量の SiF_4 が含まれている。この不純物 SiF_4 は微量でも SiF_4 中の同位体比測定に誤差を生じる。したがって本実験では照射後得られた SiF_4 中の同位体比についてはすべて純度 100% に換算した値を用いた。

III. 実験結果

1. Si_2F_6 の赤外吸収特性

Fig. 2 に $900 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ における Si_2F_6 ガスの赤外吸収

Fig. 2 Infrared spectra of Si_2F_6 and CO_2 laser lines.

スペクトルと使用した CO_2 レーザーの発振ラインを示す。なお Si_2F_6 は真空蒸留を繰り返して純度 $99.9 \text{ vol}\%$ 以上に高純度化して測定に供した。 Si_2F_6 は 990 cm^{-1} 付近に ^{28}Si -F 結合の伸縮振動による強い吸収スペクトルを示す。 ^{29}Si および ^{30}Si による吸収は、この図では明確ではないが、より低波数側に現れると考えられている⁽⁹⁾。

一方この付近には CO_2 レーザーの 10R, 10P 発振ラインが存在するため、適当な波数を選択することで ^{29}Si や ^{30}Si を含む Si_2F_6 分子の多光子解離が起こり次式のように分解する⁽⁵⁾⁽⁶⁾と考えられている。

この生成ガスである SiF_4 と未反応 Si_2F_6 とは前述したようにそれらの沸点が大きく異なるため容易に分離が可能である。また、分解に伴って、反応容器壁面および窓に白色の生成物が認められた。これは、(1)の反応による SiF_2 がポリマー化したものと考えられている⁽⁵⁾。

2. レーザ波長の影響

Fig. 3 に照射エネルギーフルーエンス 4.3 kJ m^{-2} , ガス流量 $16.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, 圧力 26.6 Pa で照射した場合の生成 SiF_4 中の ^{28}Si , ^{29}Si および ^{30}Si 同位体濃度の照射波数依存性を示す。なお, 照射前の自然状態における ^{28}Si , ^{29}Si および ^{30}Si の同位体濃度はそれぞれ 92.23% , 4.67% , 3.10% である。図に示すように $945 \sim 955 \text{ cm}^{-1}$ で $^{29}\text{SiF}_4$, $^{30}\text{SiF}_4$ とともに自然存在比に比べ大きく濃度が上がっていることがわかる。特に 951.203 cm^{-1} で照射した場合, SiF_4 中の ^{29}Si は 7% , ^{30}Si は約 43% を占めている。この図からわかるように, ^{29}Si は, より高波数側の 960 cm^{-1} 付近に濃度のピークを持つと思われる。しかし図中破線で示した領域は Fig. 2 に示したように 10P, 10R 発振ラインの境界域でありレーザー出力が極めて弱く反応ガスの分解が行えなかった。他方, SiF_4 中の ^{28}Si 濃度の波数依存性は, ^{29}Si および ^{30}Si と逆の傾向に

Fig. 3 Concentrations of ^{28}Si , ^{29}Si and ^{30}Si in the SiF_4 products as a function of wavenumber.

Fig. 4 Concentrations of $^{28}\text{Si}^{28}\text{SiF}_6$, $^{28}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$, $^{28}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$, $^{29}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$, $^{29}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ and $^{30}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ in the residual Si_2F_6 as a function of wavenumber.

なる。975~980 cm^{-1} では、照射波数が ^{28}Si の吸収スペクトルに近づくため ^{28}Si を含む Si_2F_6 の分解が優先する。この波数域では、 SiF_4 中には ^{28}Si がわずかに濃縮する。980.969 cm^{-1} では、後述するように、 ^{28}Si の濃縮係数は 1.01 であった。

Fig. 4 は未反応 Si_2F_6 中の各同位体種の濃度を示す。照射前には $^{28}\text{Si}^{28}\text{SiF}_6$, $^{28}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$, $^{28}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$, $^{29}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$, $^{29}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ および $^{30}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ の濃度はそれぞれ 85.06%, 8.61%, 5.72%, 0.22%, 0.29%, 0.10% である。図から明らかなように、945~955 cm^{-1} の波数域では $^{28}\text{Si}^{28}\text{SiF}_6$ を除いて各同位体分子種は波数の増加とともに減少している。特に 950 cm^{-1} 付

Fig. 5 Yield rate of the SiF_4 and Si_2F_6 as a function of wavenumber.

近では $^{30}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ は相対的に大きな濃度低下を起こす。一方 965~980 cm^{-1} 域では再び波数とともに濃度が増加し、975~980 cm^{-1} 域では自然状態の同位体比を越えた。 Si_2F_6 の中で $^{28}\text{Si}^{28}\text{SiF}_6$ だけが他の分子種と逆の傾向を示し、956 cm^{-1} 付近で濃縮化が認められ、また 980 cm^{-1} では自然状態よりも濃度が低下している。これは、 SiF_4 で ^{28}Si が濃縮していることに対応している。

Fig. 5 はレーザー照射後、捕集したガス中の Si_2F_6 と SiF_4 の生成量を示す。なお供給 Si_2F_6 量は $7.44 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$ であり、捕集した Si_2F_6 と SiF_4 量を合わせた値は供給量よりもやや少ない傾向にある。これは液体窒素冷却トラップによる捕集時に真空ポンプ側へ幾分かの量が流出したことによると考えられる。 ^{30}Si が 43.3% に濃縮した 951.203 cm^{-1} での SiF_4 の収率は 4.4% であった。 ^{29}Si については、本レーザーの 10P の終端波数 956.205 cm^{-1} で約 9% となった。レーザー波数が長くなるにつれて ^{28}Si を含むガスが分解しやすくなるため、 SiF_4 の生成量が増加している。

3. レーザエネルギーおよび繰り返し数の影響

Fig. 6 に波数を 951.203 cm^{-1} の一定とした時の SiF_4 中の ^{29}Si ならびに ^{30}Si の濃度とレーザーエネルギーとの関係を示す。 ^{30}Si についてはレーザーエネルギー約 4 kJ m^{-2} でほぼ最大となっている。一方、 $^{29}\text{SiF}_4$ の濃度は、エネルギーとともに増加している。最大濃度の得られた 956 cm^{-1} の波数でも同様の傾向が認められた。これは本実験のレーザー波数域では **Fig. 3** において見られたようにまだ ^{29}Si の最適波数に到達していないためであると考えられる。一方、 $^{29}\text{SiF}_4$ と $^{30}\text{SiF}_4$ の濃縮化に及ぼすレーザーの繰り返し数の影響を **Fig. 7** に示す。両方の濃度とも繰り返し数とともに増加するが、約 10 Hz 以上ではほぼ一定になる。

Fig. 6 Energy fluence dependence of the concentration of ^{29}Si and ^{30}Si in the SiF_4 at 951.203 cm^{-1} .

Fig. 7 Concentrations of ^{29}Si and ^{30}Si in the SiF_4 as a function of the laser repetition rate at 951.203 cm^{-1} .

4. 原料 Si_2F_6 の圧力および流量の影響

Fig. 8 は生成した SiF_4 中の ^{30}Si 同位体濃度と反応容器中の Si_2F_6 供給ガス圧力との関係を示している。 ^{30}Si 濃度は約 70 Pa より低い圧力では飽和する傾向にあるが、100 Pa より高い圧力では減少している。圧力を一定にして、 ^{30}Si 濃度に及ぼす Si_2F_6 の流量の影響を調べた結果が Fig. 9 である。約 $40\text{ mm}^3\text{ s}^{-1}$ 以下ではほぼ一定になり、それより大きい流量では、減少する傾向にある。 ^{29}Si についても Si_2F_6 の圧力および流量の影響を調べたところ、ほぼ ^{30}Si と同じような結果が得られた。

5. Si 同位体濃縮の最適条件

以上のように各種実験条件を検討した結果、 ^{29}Si , ^{30}Si の最大濃縮が得られる条件をまとめると、Table 1 のようになる。この表では同位体濃縮係数、 β 値も同時に示した。ここで β は、

$$\beta = \frac{[i\text{Si}/(^{28}\text{Si} + ^{29}\text{Si} + ^{30}\text{Si})]_{\text{product}}}{[i\text{Si}/(^{28}\text{Si} + ^{29}\text{Si} + ^{30}\text{Si})]_{\text{natural}}} \quad (2)$$

で表される⁽⁷⁾。式(2)において分母は自然状態における i 種

Fig. 8 Concentration of ^{30}Si in the SiF_4 as a function of the Si_2F_6 pressure at 951.203 cm^{-1} .

Fig. 9 Concentration of ^{30}Si in the SiF_4 as a function of the flow rate of Si_2F_6 at 951.203 cm^{-1} .

の Si 同位体の存在比、分子は同位体分離実験後の同位体比である。 ^{29}Si については、本レーザーの 10P 領域の終端の 956.205 cm^{-1} 、最大レーザー出力 6.3 kJ m^{-2} で濃度 12.3% ($\beta=2.63$) の $^{29}\text{SiF}_4$ が収率 9.6% で得られた。なお、 ^{29}Si のより高濃縮化のためには、最適波長と考えられる 960 cm^{-1} 付近で発振可能かまたは、より高出力のレーザーが必要と思われる。

一方、 ^{30}Si については、最適レーザー波数は 951.203 cm^{-1} であり、レーザー出力 4.3 kJ m^{-2} において、43.3% の ^{30}Si 濃度の SiF_4 が収率 4.4% で連続的に得られる。この濃度は $\beta=14.0$ に相当し、極めて濃縮係数が高いことがわかる。

^{28}Si については、 958 cm^{-1} 付近の波数で SiF_4 として回収しても、濃縮係数は 1.01 ほどであり、より高濃度の $^{28}\text{SiF}_4$ を得ることは難しい。しかし、Table 1 に見られるように、 ^{29}Si , ^{30}Si が SiF_4 中に濃縮化される条件では、逆に未反応の

Table 1 Separation conditions for ^{29}Si and ^{30}Si .

	^{29}Si		^{30}Si	
Wavenumber (cm^{-1})	956.205		951.203	
Energy fluence (kJ/m^2)	6.3		4.3	
Pressure (Pa)	26.6		26.6	
Flow Rate (mm^3/s)	16.7		16.7	
Isotopic Composition (%)				
	Natural	Product	Residual	Product
	Si_2F_6	SiF_4	Si_2F_6	SiF_4
^{28}Si	92.23	69.3	95.4	49.5
^{29}Si	4.67	12.3	3.5	7.2
^{30}Si	3.1	18.4	1.1	43.3
Enrichment factor, β				
	Product	Residual	Product	Residual
	SiF_4	Si_2F_6	SiF_4	Si_2F_6
^{28}Si	0.75	1.03	0.54	1.02
^{29}Si	2.63	0.75	1.54	0.90
^{30}Si	5.94	0.35	14.0	0.55
Yield (%)	9.6	69.8	4.4	63.4

Si_2F_6 中に ^{28}Si がわずかであるが濃縮され、しかも60数%の高収量で回収されることがわかる。したがって、 ^{28}Si の場合の高濃縮化は、 SiF_4 ではなく Si_2F_6 の形で行った方が有利であると考えられる。

IV. 考 察

1. Si_2F_6 の同位体選択分解

Si_2F_6 に赤外域の特定の波長のレーザーを照射すると、Si 同位体選択分解反応がおこる。ここでは、式(1)で表される反応の妥当性と、どのような分子種が選択分解において支配的であるかを検討する。 Si_2F_6 は、すでに述べたように ^{28}Si $^{28}\text{SiF}_6$, $^{28}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$, $^{28}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$, $^{29}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$, $^{29}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ および ^{30}Si $^{30}\text{SiF}_6$ の6個の同位体分子種から成る。レーザー照射による分解反応が不可逆的に式(1)にしたがって起こるとする。また、生成する SiF_2 は固体とし、他の副生成反応はないと仮定すると、それぞれの分子種の反応は、

となる。ここで $k_{28,28}$, $k_{28,29}$, $k_{28,30}$, $k_{29,29}$, $k_{29,30}$ および $k_{30,30}$ はそれぞれの分子種の見かけの分解速度定数である。 Si_2F_6 は一定

流量, q で反応容器に供給され、レーザー光が反応容器内全体積, V にわたって照射されているとすると、反応容器内の Si_2F_6 の濃度変化は

$$d^i\text{Si}/dt = -k_{i,j}\text{Si} + (q/V)^i\text{Si}(0) - (q/V)^i\text{Si} \quad (9)$$

で表される。ここで $^i\text{Si}(0)$, ^iSi はそれぞれ反応容器入り口および出口における $^i\text{SiSiF}_6$ (i および $j=28, 29, 30$) の濃度である。 $k_{i,j}$ は式(2)~(7)の反応に対応する速度定数である。

同様に SiF_4 の濃度変化は、

$$d^i\text{Si}/dt = k_{i,j}^i\text{Si} + (1/2)\sum k_{i,j}^i\text{Si} - (q/V)^i\text{Si} \quad (i \neq j) \quad (10)$$

となる。ここで ^iSi は $^i\text{SiF}_4$ ($i=28, 29, 30$) の濃度を表す。

定常状態では式(9)および(10)の左辺はともに零になる。Fig. 3, 4 および 5 の結果は、ほぼ定常状態で得られた値と考えられるので、Fig. 4 と 5 のデータを使って式(9)に入れると、各レーザー波数における $k_{i,j}$ が得られる。さらに式(10)を書き換えると

$$(q/V)^i\text{Si} = k_{i,j}^i\text{Si} + (1/2)\sum k_{i,j}^i\text{Si} \quad (i \neq j) \quad (11)$$

となり、 $k_{i,j}$ 値をこの式に代入すれば $^i\text{SiF}_4$ の定常生成速度が求められる。

Fig. 10 は式(9)を使って計算した各分子種の $k_{i,j}$ 値をレーザー波数に対してプロットしてある。この図からわかるように、低波数域では $^{30}\text{Si}^{30}\text{SiF}_4$ の見かけの分解反応速度定数がもっとも大きく、各分子種間の大きさの順序は

$$k_{30,30} > k_{29,30} > k_{28,30} > k_{29,29} > k_{28,29} > k_{28,28}$$

となる。一方、高波数域、特に 975 cm^{-1} 以上では、

$$k_{28,28} > k_{28,29} > k_{28,30} > k_{29,29} > k_{29,30} > k_{30,30}$$

のように、ほぼ逆になっている。これらの結果は低波数側で ^{30}Si が、高波数で ^{28}Si を含む Si_2F_6 が選択的に分解されることをよく説明している。これら Si_2F_6 の分解速度定数, $k_{i,j}$

Fig. 10 Apparent decomposition rate constants of isotopic Si_2F_6 molecules as a function of wavenumber.

Fig. 11 Formation rates of $^{28}\text{SiF}_4$, $^{29}\text{SiF}_4$ and $^{30}\text{SiF}_4$ as a function of wavenumber.

を式(11)に代入すると、各同位体 $^{i}\text{SiF}_4$ の生成速度が得られる。一方、実験的に $^{i}\text{SiF}_4$ は測定されているので、実測値との比較ができる。

Fig. 11 はこのようにして求めた各同位体 SiF_4 の生成速度の計算値と実測値とをレーザ波数に対してプロットしたものである。両者はほぼ一致しており、レーザによる Si_2F_6 の分解反応は式(3)~(8)の反応によるものと考えられる。また、同位体による選択性は、各同位体分子種の見かけの反応定数, $k_{i,j}$ の波数依存によって説明できる。

2. Si 同位体の濃縮に及ぼす各種実験因子の影響

実験結果で述べたように、 ^{29}Si および ^{30}Si の濃縮には、レーザ波数の他にレーザエネルギー、繰り返し数、反応ガスの流量、圧力などが影響を与える。 ^{30}Si の濃度は、レーザ波数が約 10 Hz 以上、エネルギーが 4.3 kJ/m² 付近で最大となり、流量が小さいほど、また圧力が低いほど上昇した。

Fig. 12 はレーザ波数 951.203 cm⁻¹、エネルギー 4.3 kJ m⁻²、繰り返し数 10 Hz、ガス圧力が 26.6 Pa の条件で得られた $^{30}\text{SiF}_4$ の濃度とガス流量の関係を示す。図中の実線は前節で求めた各同位体の見かけの分解速度定数 $k_{i,j}$ から計算した $^{30}\text{SiF}_4$ 濃度である。速度定数から予測される $^{30}\text{SiF}_4$ の濃度はわずかではあるが、流量とともに増加傾向にある。しかし、実測値は約 40 mm³ s⁻¹ 以上では流量とともに低下している。図中の括弧内の値は反応容器内の平均滞在時間を示す。すなわち、10 Hz の照射条件では、66.8 mm³ s⁻¹ の流量のガスは反応容器を通過する間に 1 回照射されるかどうかぎりぎりであり、それより流量が大きい場合には反応ガスのある部分は照射を受けずに通過してしまうことになる。一方、流速が約 40 mm³ s⁻¹ 以下では反応容器内に留まっている間に 2 回以上の照射を受けることになる。また、この流

Fig. 12 Relation between the concentration of ^{30}Si and the flow rate of Si_2F_6 . The solid line and $\circ$ are calculated and measured values, respectively. The value in the parenthesis indicates an average traveling time in the reaction cell.

量以下では $^{30}\text{SiF}_4$ の濃度がほぼ変わらないことから、分解反応は反応容器内に 2 回以上の照射を受ければ完了するものと判断される。一方、Fig. 8 に示されているように反応ガスの圧力を増加させた場合にも $^{30}\text{SiF}_4$ の濃度低下が観察された。一般にレーザ照射による分解反応において同位体選択性が顕著になるのは、分子同士の反応が無視し得る時である⁽⁴⁾。そこで、本実験条件でのガス分子の衝突回数を推定した。一個の Si_2F_6 分子を剛球模型と見なすと、分子同士の衝突回数, Z は

$Z = 2^{1/2} \pi N d^2 c$ および $c = (8RT/\pi M)^{1/2}$ の関係から求められる。ここで N は単位体積あたりの分子数, d は Si_2F_6 を球とみなした時の半径, c は速度で, M は分子量, R は気体定数である。

レーザのパルス幅が 103 ns であることを考慮すると、100 Pa 以下の圧力では、レーザ照射中の衝突回数, Z の値は 1 以下となる。一方 100 Pa 以上では Si_2F_6 分子同士の衝突が複数回起こることになり、分子間同士の反応も起こることが考えられる。したがって、Fig. 8 においてガス圧力の上昇に伴って濃度が低下するのは、このような分子同士の衝突によるものと見なすことができる。 ^{29}Si についても ^{30}Si とほぼ同じように説明される。なお、 Si_2F_6 の同位体選択分解に及ぼす各種実験因子の効果をより明らかにするためには、各同位体分子種の見かけの分解速度定数, $k_{i,j}$ についてのより詳細な検討が必要となろう。

3. Si 同位体の高濃縮化

Table 1 に示したように、 Si_2F_6 をレーザで照射すれば高濃度の ^{29}Si , ^{30}Si を含む SiF_4 ガスが連続的に得られる。 ^{30}Si についていえば、最高 43.3% の濃度に到達している。しかし、

Fig. 12 の計算結果は、濃度がほぼ飽和していることを示しており、より高濃度の ^{30}Si を得るのは難しいと考えられる。これは、最適波数の 950 cm^{-1} 付近で $k_{30,30}$ が $k_{28,30}$ より大きいものの、自然状態で $^{28}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ の量が $^{30}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ より圧倒的に多く、 $^{30}\text{SiF}_4$ の生成の際には必ず $^{28}\text{SiF}_4$ の生成を伴うためである。また、いったん生成した SiF_4 は Si_2F_6 に比べて同位体選択分解性が低く、 SiF_4 を用いてさらに高濃縮化を図ることは難しい⁽¹⁰⁾。

さて、Fig. 4 ではレーザー照射後、未反応 Si_2F_6 中の個々の同位体分子種の濃度とレーザー波数の関係を示したが、 ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si に注目してそれらの同位体比を再プロットすると、Fig. 13 のようになる。すでに述べてきたように、 $945\sim 955\text{ cm}^{-1}$ の低波数側では未反応 Si_2F_6 中に ^{28}Si が濃縮される。一方、 $965\sim 980\text{ cm}^{-1}$ の高波数域では逆に ^{29}Si , ^{30}Si が濃縮される。 980.969 cm^{-1} で照射した場合 ^{29}Si は約5.4%、 ^{30}Si は約3.9%の濃度になる。したがって、高波数域でレーザーを照射し、その後未反応の Si_2F_6 に 950 cm^{-1} 付近で照射すれば、50%以上の濃度の $^{30}\text{SiF}_4$ が容易に得られることが示唆される。 ^{29}Si についても 956.205 cm^{-1} で得られている12.3%よりも高濃度を同様の操作により達成できるものと考えられる。なお、 ^{29}Si の高濃縮化ではこれに加えて最適波長の約 960 cm^{-1} 付近で発振可能な高出力のレーザーの実現が必要と思われる。

^{28}Si の高濃縮化に関しては SiF_4 よりも未反応の Si_2F_6 で回収するほうが有利であることをすでに述べた。これは 950 cm^{-1} 付近での ^{29}Si および ^{30}Si を含む Si_2F_6 の選択分解性が 980 cm^{-1} 付近での ^{28}Si に比べてはるかに大きいことによる。したがって、 Si_2F_6 から ^{29}Si および ^{30}Si を選択分解によって除く操作を行えば、 Si_2F_6 中に ^{28}Si を高濃縮化することができる。しかも、Fig. 5 に見られるように、 $945\sim 955\text{ cm}^{-1}$ での SiF_4 の生成量はわずかであるため、高収率で高濃度の ^{28}Si が得られると考えられる。そこで、 951.203

Fig. 13 Concentrations of ^{28}Si , ^{29}Si and ^{30}Si in the residual Si_2F_6 as a function of wavenumber.

Fig. 14 Change in concentration of each isotope in the residual Si_2F_6 with repeating the separation experiment.

cm^{-1} (10P12)のレーザー光でまず ^{30}Si を選択分解させ、次に 956.205 cm^{-1} (10P6)の光で ^{29}Si を SiF_4 として取り除くことを試みた。

Fig. 14 は 10P12 のレーザーを照射し、ついで 10P6 の光を照射した時の ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si の濃度変化を示している。10P12の光により ^{30}Si を含むガスが選択的に分解された。2度の照射により Si_2F_6 中の ^{30}Si 濃度は約1%まで下がった。さらに 10P6 の光により ^{29}Si を含むガスが分解されている。この図より4サイクルの照射の結果、 Si_2F_6 中の ^{28}Si 濃度は自然状態の92.23%から97.6%まで増加した。なお、最終的な収率は約20%であった。したがって、以上のような方法を使用すれば、高収率でかつ高濃度の ^{28}Si を得ることが可能であることがわかる。

V. 結 言

Si_2F_6 の赤外レーザー照射による Si 同位体濃縮を検討した結果をまとめると以下の通りである。

- (1) Si 同位体の濃縮係数はレーザー波数に最も依存している。 $945\sim 955\text{ cm}^{-1}$ で照射すると、生成した SiF_4 中には ^{29}Si および ^{30}Si が、未反応 Si_2F_6 中には ^{28}Si が濃縮された。一方 $975\sim 980\text{ cm}^{-1}$ で照射した場合、 ^{28}Si が逆に SiF_4 中にわずかに濃縮された。
- (2) ^{30}Si の最適濃縮波数は 951.203 cm^{-1} であり、濃縮係数14.0(濃度43.3%)で収率4.4%の $^{30}\text{SiF}_4$ が連続的に得られた。
- (3) $^{29}\text{SiF}_4$ については、 CO_2 レーザ発振域の 10P の終端の 956.205 cm^{-1} で濃縮係数2.63(濃度12.3%)が得られ、収率9.6%となった。
- (4) SiF_4 中の ^{29}Si および ^{30}Si の濃縮係数はガス圧力、流

量に影響される。照射中のガス分子同士の衝突を低減するため 100 Pa 以下の低圧にする必要がある。また、流量、レーザー繰り返し数については、ガスが反応容器内を通過中に数回照射される条件を選ぶ必要がある。

(5) ^{29}Si および ^{30}Si のより高濃縮化を図るためには、975~980 cm^{-1} 域で ^{28}Si を優先分解・低減させた後、未反応 Si_2F_6 を 950 cm^{-1} 近傍で照射する方法が示唆された。

(6) ^{28}Si の濃縮化については 980 cm^{-1} 近傍で SiF_4 として生成するよりも、 ^{29}Si , ^{30}Si を含む Si_2F_6 を優先的に分解させて、未反応 Si_2F_6 中に ^{28}Si を濃縮するほうがより有効である。951.203 cm^{-1} につづいて 956.205 cm^{-1} のレーザー照射により ^{30}Si ならびに ^{29}Si が SiF_4 として取り除かれ、97.6% 以上(濃縮係数 1.06 以上)の濃度の ^{28}Si が 20% 近い高収率で得られることが示された。

(7) さらに、実験データより、 ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si の同位体選択分解の波数依存性は、

の反応において、 $^{28}\text{Si}^{28}\text{SiF}_6$, $^{28}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$, $^{28}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$, $^{29}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$, $^{29}\text{Si}^{30}\text{Si}$ および $^{30}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ の 6 種類の分子種の見かけの分解

速度定数がそれぞれ異なるレーザー波数依存性を有することで説明できた。

なお本研究に際し、適切にご教示をいただきました京都工芸繊維大学 荒井重義教授に感謝いたします。

文 献

- (1) 野田哲二: 金属, **7**(1993), 32.
- (2) P. G. Klements: Int. J. Thermophysics, **2**(1981), 323.
- (3) 高橋秀武, 三村 謙: 新金属工業, **347**(1992), 56.
- (4) 大山俊之, 荒井重義: レーザー研究, **2**(1982), 27.
- (5) M. Kamioka, Y. Ishikawa, H. Kaetsu, S. Isomura and S. Arai: J. Phys. Chem., **90**(1986), 5727.
- (6) S. Arai, H. Kaetsu and S. Isomura: Appl. Phys., **B53**(1991), 199.
- (7) 鈴木 裕, 荒木 弘, 野田哲二: 日本金属学会誌, **58**(1994), 1101.
- (8) H. Suzuki, H. Araki and T. Noda: Proc. 2nd Japan/China Symposium on Materials for Advanced Energy Systems and Fusion and Fusion Engineering, Tokyo, (1994), 62.
- (9) L. Halonen: J. Mol. Spectrosc., **120**(1986), 175.
- (10) J. Lyman and S. Rockwood: J. Appl. Phys., **47**(1976), 595.