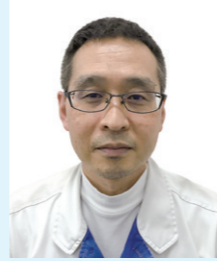


Technical Report C 極微量分析

現在の産業界は、環境-エネルギーに関して重大な転機を迎えており、あらゆる分野で新たな技術対応や新材料の開発、その使用環境の多様化が急速に進んでいる。特に材料分野においては、分子や原子レベルで物性を制御することが当たり前となった。このような中、材料や製品の性能発現や現象解明のために、それらに含まれる極微量の元素や成分の種類や量を正確に把握することがますます重要となっている。そこで本稿では、主に金属元素を対象にした極微量分析について紹介する。



技術本部
化学分析センター
いそお けんたろう
磯尾 賢太郎



技術本部
化学分析センター
むらた なおし
村田 直之

C-1 極微量分析

1.1 極微量分析とは

“極微量分析”とは、元素分析においては一般的に10 ng/gまたは10 ng/mL(ppb)以下のきわめて低濃度を対象にした分析を指す¹⁾。一方、分析装置は年々高性能化しており、たとえば誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)においては、その検出下限がpg/mL(ppt)をはるかに下回り、さらに微量のfg/mL(ppq)の領域まで容易に達するようになってきた。その反面、測定装置の性能を最大限発揮し、極微量レベルで正確な分析結果をえるためには、分析工程のあらゆる点において細心の注意を払わねばならない。その一例を以下にあげる。

- ・コンタミネーションを極限まで抑える
- ・目的元素を損失しない
- ・目的元素を測定に適した安定な状態にする
- ・目的に適した装置を選択する
- ・装置コンディションや測定条件を最適化する
- ・適切な換算、補正計算をおこなう

極微量分析ではこれらのすべてが成立することで、はじめて信頼性の高い結果をえることができる。

1.2 コンタミネーションの抑制

極微量分析では一連の分析操作におけるコンタミネーションを極限まで抑えることがきわめて重要である。とくに使用する水(超純水)、試薬、器具、および環境雰囲気からのコンタミネーションが基本的かつもっとも注意すべき要因であり、これらに最大限の対策を施しながら分析誤差を最小限に抑えなければならない。

まず超純水や試薬は、使用する品自体に高い純度が求められるが、それ以上にその取り扱いも重要である。超純水は極微量分析においてももっとも多量に使用される溶媒である。現在は、超純水

製造装置の高性能化によって極微量分析で要求される水質が容易にえられ、その不純物元素濃度は1桁ppt以下である。しかし、装置の管理や使用方法など適切な運用が必須であり、それを誤ると容易に水質が低下する。試薬においても、たとえば前処理に使用する酸では金属不純物濃度をpptレベル以下まで保証した超純度品が市販されているが、超純水と同様にその扱いを誤ると分析値の信頼性が低下し、本来の検出下限や定量下限がえられない要因となる。

前処理に使用する器具も汚染の原因となりえる。器具を選定する際には、その材質が使用する試薬や高温・高圧に対して十分に高い耐久性をもち、かつ高純度であることが求められる。たとえば石英やPFA(パーフルオロアルコキシアルカン)、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)などで作られた器具が極微量分析では多用される。ただし、購入直後の器具は表面が汚染されていたり、材質から不純物が溶出する場合もあるなど、必ずしも清浄なものではない。また、繰り返しの使用による残留汚染の恐れもある。よって、器具使用においては、その目的に応じて事前に適切な洗浄を徹底的におこない、空試験にて汚染元素の発生が無いことを確認できたものだけを使用するといった厳密な管理が必要である。

一方、分析作業をおこなう環境雰囲気にも留意せねばならない。一般的な大気中には、B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、Ce、Fe、Ni、Cu、Znなどさまざまな元素を含む浮遊粒子が多量に存在している。これらが分析過程で試料に混入すると、分析値に正の誤差を生むことになるため、極微量分析は極限まで清浄度を高めたクリーンルーム内でおこなう必要がある。また、酸などを使用する前処理は、局所排気機能を備えたクリーンドラフト内でおこなうが、排気による気流の影響や作業者の動線などを考慮し、分析作業に適したクリーンルーム設計にすることが重要である。

1.3 前処理操作

極微量分析の対象は、無機物質試料から有機物質試料、それらの複合試料などさまざまであり、産業の発展にともない次々と変化する。これらの試料を直接分析装置に導入できる場合もあるが、多くの場合は測定方法に適した状態に加工する何らかの前処理が必要である。

極微量分析の前処理も化学反応に基づく方法が基本である(本号p.5、“無機分析”参照)。たとえばICP-MSで固体試料中の不純物を分析する場合、試料を確実に分解し、目的元素を安定な溶存状態にしなければならない。ここで分解や溶液化が不十分であると、目的元素の収率が下がり、分析値に負の誤差を生むことになる。また、前処理過程での目的元素の揮散や不溶化、さらに器具への吸着なども負の誤差を与える。よって、目的元素の性質を十分理解した上で前処理方法や条件を選択しなければならない。また、先述のコンタミネーションの観点からも、極微量分析の前処理はできるだけシンプルかつ迅速な工程に設計することが望ましい。

1.4 測定

極微量分析で利用される代表的な測定方法を第1表に示す。また、以下にそれぞれの方法について概説する。

(1) 誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)

ICP-MSは、ネブライザーにて霧状にした試料溶液を高温のア

ルゴンプラズマに導入し、プラズマによってイオン化された試料中の原子を質量分析計(MS)にて分離、検出する方法である。原子(イオン)のもつ質量数は元素固有であるため、えられた質量スペクトルの質量数(正確には質量と電荷の比(m/z))から元素の定性分析を、信号強度から元素の定量分析をおこなうことができる。ICP-MSは無機元素のもっとも高感度な分析法の一つであるだけでなく、きわめて高精度な分析値がえられ、さらに70を超える多元素を一斉分析可能であることなどから、極微量分析ではもっとも多用される分析法となっている。なお、ICP-MSは液体試料を導入するのが一般的だが、レーザーによって微粒子化された固体試料を直接ICP-MSに導入するレーザーアブレーション-ICP-MS(LA-ICP-MS)も実用化されている。定量精度に課題はあるが、前処理が不要であるという迅速性や試料面内の元素マッピングがおこなえるなどの特徴から、今後の発展が期待されている。また、ICP-MSの前段に液体クロマトグラフ(LC)など分離分析法をオンラインで接続することで、有機金属化合物の形態分析や価数分析などのスペシエーションを高感度におこなうことができる。

(2) 黒鉛炉加熱原子吸光法(GFAAS)

GFAASは、黒鉛炉に試料溶液を導入し、電気的加熱による熱エネルギーによって原子状態にした後、各元素に特有の波長の光を照射した際の光の吸収現象を利用して定量分析をおこなうものである。多元素一斉分析ができない欠点があるが、試料溶液中に含まれるng/mL(ppb)オーダーの元素を高感度に分析でき、ICP-MSでは分析が難しいSiでも1 ng/mL(ppb)の定量下限を可能にする。また、高濃度マトリックス試料でも比較的容易に

第1表 極微量分析で利用される代表的な測定方法

手法	特徴	検出下限
ICP-MS	<ul style="list-style-type: none"> ・対象試料：液体試料(固体試料は通常溶液化が必要) ・対象元素：Li~Uまでの70元素以上(H, C, N, O, F, Cl, 希ガス元素などを除く) ・用途：定性分析、定量分析 ・測定精度：高精度(繰り返し測定RSD ≤ 1%) ・多元素一斉分析が可能 ・同位体比分析が可能 	fg/mL~pg/mL (溶液中の濃度)
GFAAS	<ul style="list-style-type: none"> ・対象試料：液体試料(固体試料は通常溶液化が必要) ・対象元素：アルカリ金属や遷移金属など約40元素 ・用途：主に定量分析 ・測定精度：高精度(繰り返し測定RSD ≤ 2%) ・1回の測定に使用する試料量が数十μLと非常に少ない ・特定の元素に対して高い選択性を有する ・共存物質の影響を比較的受けにくい 	ng/mL前後 (溶液中の濃度)
TXRF	<ul style="list-style-type: none"> ・対象試料：光学的に平滑な表面をもつ試料(半導体ウェハやガラス基板など) ・対象元素：周期表のNa以降の約80元素 ・用途：定性分析、簡易定量分析(理論感度係数をもちいた換算値) ・非破壊分析法 ・多元素同時分析が可能 ・二次元マッピング分析に対応 	10 ⁹ ~ atoms/cm ² (単位面積あたりの原子数)
GD-MS	<ul style="list-style-type: none"> ・対象試料：導電性試料(補助電極をもちいることで半導体材料、絶縁体材料も可能) ・対象元素：Li~Uまでの約80元素(H, N, Oや希ガス元素を除く) ・用途：定性分析、簡易定量分析(相対感度係数をもちいた換算値) ・多元素一斉分析が可能 ・微量元素(ng/g(ppb)レベル)から%レベルまでの測定が可能 ・μmオーダーの深さ方向分析や薄膜分析が可能(深さ方向分解能：最小0.1 μm) ・同位体比分析が可能 	sub-ng/g ~ (固体中の濃度)

高精度かつ高感度に分析することができる。さらに、一回の測定に使用する試料量も10~数十 μLであり、少ない試料液量で低濃度の定量分析をおこなうことに適している。これらの特徴から、現在でもICP-MSを補完する分析法として利用されている。

(3) 全反射蛍光 X線分析法 (TXRF)

蛍光 X線分析法 (XRF) は、一次 X線を試料に照射したときに発生する元素固有の蛍光 X線のエネルギーや強度から、物質の構成元素や存在量を分析する方法である。通常の XRF の分析情報深さは数十 μm と深いのが、平坦かつ平滑な基板の場合、その表面に対して平行に近い浅い角度 (臨界角の 1/2~1/4 程度) で X線を入射させると、X線が基板にほとんど侵入せず、極表面 (~数 nm) の蛍光 X線のみが検出される。これが TXRF である。TXRF は非破壊分析法であり、約 80 元素の同時分析が可能である。また、検出下限は $10^9 \sim 10^{10}$ atoms/cm² 程度と高感度であることから、半導体表面やガラス基板表面の極微量分析法として広く普及している。一方、定量分析では Fe や Ni の濃度が既知のシリコンウェハを参照試料として計測し、理論感度係数をもちいた換算によって定量値をえるため、絶対検量線法をもちいる ICP-MS などにくらべると定量精度は低い。

(4) グロー放電質量分析法 (GD-MS)

GD-MS は高感度な固体直接分析法の一つである。アルゴン雰囲気下で試料を陰極としてグロー放電を発生させ、アルゴンイオンの衝突により試料表面をスパットしながら放出された元素をアルゴンプラズマ中でイオン化する。これを質量分析計で測定する方法である。質量分析には高分解能の二重束型質量分析計が搭載されており、高精度な元素の定性分析がおこなえる。また、水素と希ガスを除く周期表の Li 以降のほとんどの元素が測定対象であり、ng/g (ppb) レベルの微量元素から主成分元素までの同時分析が可能である。さらに、試料の表面から深さ方向に、最小 0.1 μm の分解能にて μm オーダーでの分析が可能である。定量分析では、試料中の主成分元素と目的元素とのイオン強度をもとに装置付随の相対感度係数 (RSF) をもちいた換算値となるため、定量精度は ICP-MS などにくらべて劣る。アルゴンイオンによる試料の帯電が分析に影響することから、対象試料は高純度金属や合金 (鉄鋼・非鉄材料) などのように導電性を有していることが必要である。しかし、半導体材料やセラミックスなどの絶縁物材料においても、補助電極をもちいることで分析が可能となる。また、測定に際しては一定の試料サイズが必要であり、試料形状や目的によりピンセル方式やフラットセル方式といった試料加工を選択するのが一般的である。

を妨害する主成分と目的元素の分離、さらに極微量をより高感度に検出するための濃縮などの操作も必要に応じて組み合わせる。

とくに ICP-MS では、導入する試料溶液中に高濃度の金属マトリックスや酸が共存していると、測定感度の低下やさまざまな干渉、高濃度の元素の装置内残留 (メモリー効果) などが問題になる。そのため、試料溶液を装置に導入する前にマトリックスを分離・除去する処理が必要となる。第 1 図 B の表に高純度チタン (Ti) に既知濃度の Cr、Fe、Cu を添加しておこなった添加回収試験の結果を示す。ここでは高濃度の Ti をイオン交換分離法によって分離・除去することで、いずれの元素も高精度な分析値をえることができる。また、金属シリコン中の不純物分析をおこなった例を第 1 図 C、D に示す。化学反応による主成分 Si の揮散除去、目的元素の揮散防止処理および濃縮処理をおこなうことで、0.1~2 ng/g の定量下限が可能となっている。そのほかにも、当社では金属、無機化合物、有機化合物、高分子など、さまざまな材料中の極微量分析に対応している。

2.2 表面の汚染分析

試料表面に付着した極微量の汚染元素を分析する場合、TXRF などの表面分析法はもちろんのこと、ICP-MS などでも利用される。TXRF は表面感度が高い特徴を有するが、試料表面の平滑性や形状・サイズに制約がある場合が多い。それに対して、表面の汚染元素を薬液により溶解し、それを ICP-MS などで分析する方法は、前述のような制約が比較的少なく、高感度かつ高精度な分析値をえることができる (第 2 図 A)。

ICP-MS をもちいる方法では、汚染元素を確実に溶解・回収するために、使用する薬液 (主に酸) を予想される汚染元素やその化学形態に応じて選択するとともに、必要に応じて処理を複数回繰り返すなどして回収率を高めることもある。このとき、基材など目的

物以外は溶解せずに処理することが望ましいが、材質によっては酸などに容易に溶解するものもあるため、基材由来の元素と目的元素を切り分ける特殊な操作や解析をおこなう場合もある。

一方、表面処理によって基材表面の物性を換え、回収率を向上させる方法もある。その例として、気相分解法 (VPD) によるシリコンウェハの表面汚染分析があげられる。VPD は、密閉容器の中でフッ化水素酸 (HF) 蒸気をシリコンウェハ表面に付着させ、不純物元素と自然酸化膜とを溶解させる。このとき、シリコン表面は親水性から疎水性に変化していく。疎水性表面で不純物元素の溶解液が液滴となり凝集するため、効率よく溶解液を回収できる。第 2 図 B の表に VPD と ICP-MS を組み合わせておこなったシリコンウェハ表面の汚染元素分析の例を示す。なお、VPD は、シリコン酸化膜や窒化膜、オキシナイトライド膜など各種膜の分析にも広く利用されている。

また、VPD をもちいたより高感度な分析方法も実用化されている。具体的には、試料表面の汚染元素を薬液によって回収した後、清浄なウェハ表面の一カ所 (φ 10 mm 以内) に滴下、乾燥させ、生じた乾燥痕を TXRF で分析する方法である。シリコンウェハなどでは VPD と組み合わせた VPD-TXRF として知られており、遷移金属で 10^6 atoms/cm² レベルの検出下限を実現している²⁾。

2.3 局所分析法

基板や部材の局所的な汚染評価をおこなう場合には、狙いの部位以外の情報を含めない工夫が必要である。たとえば、狙いの部位のみに薬液を接触させるために、不要な部分をマスキングする方法が利用される (第 3 図 A)。この場合、目的元素と同じ元素が混入しない適切なマスキング剤の選択や、狙いの部位を分析に適した状態で露出させる加工技術が重要である。当社ではいくつかのマスキング技術を確立し、さまざまな試料における数~数十 mm の範囲の局所的な極微量元素分析をおこなっている。一方、

C-2 目的別の極微量分析

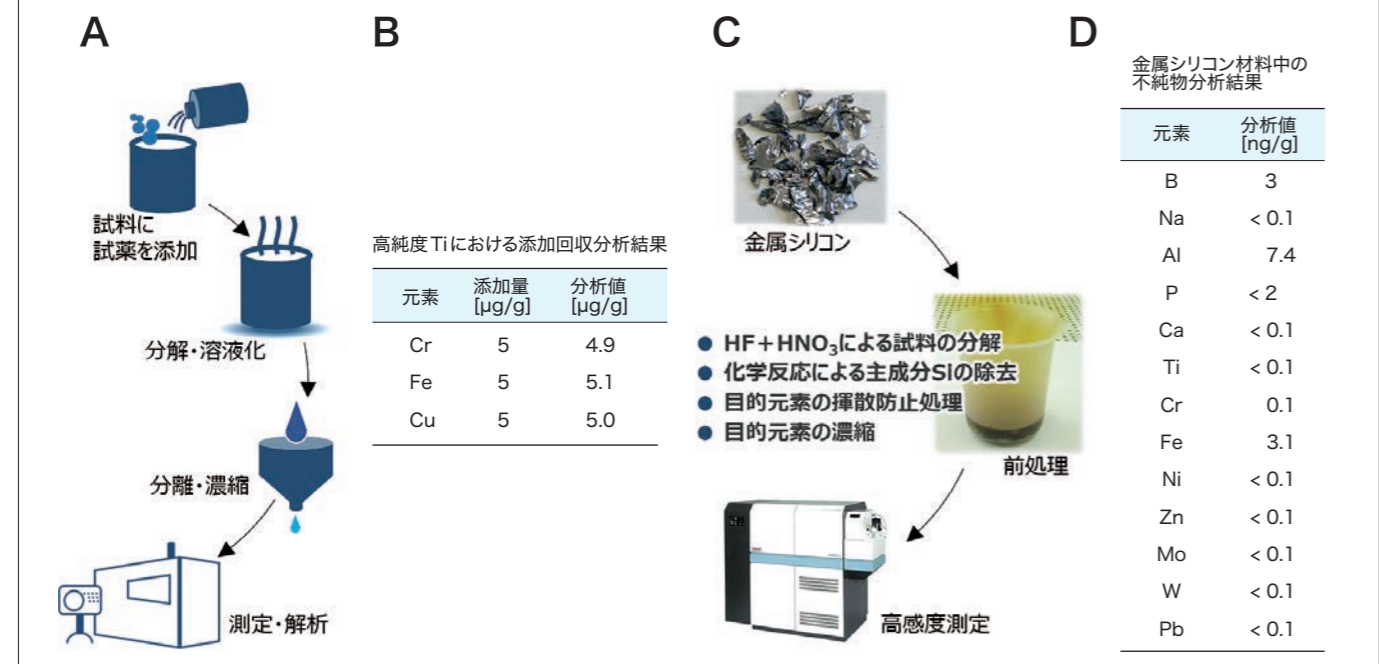
2.1 バルク定量分析

試料が超純水や高純度の酸、アルカリ、有機溶媒など液体の場合、そのまま、もしくは酸の添加や希釈など比較的単純 (または簡便) な操作によって測定に供することができる。ただし、溶媒や共存

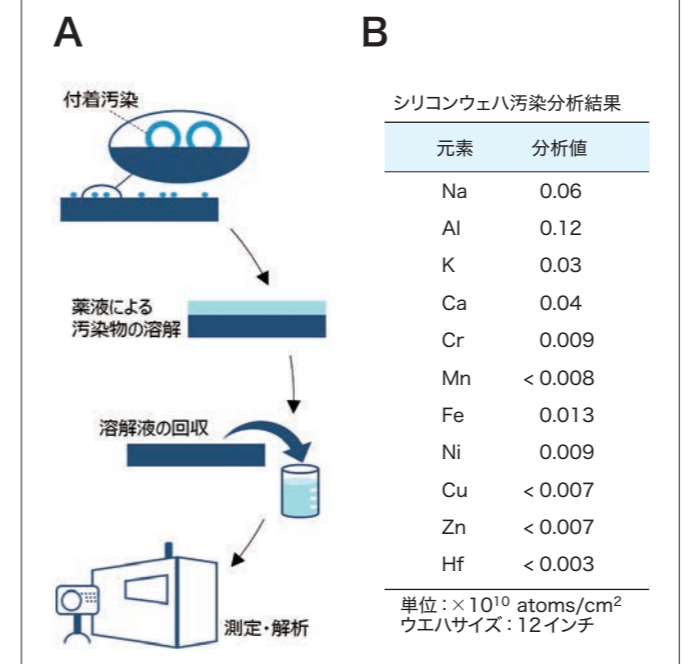
成分が測定を妨害する場合には、溶媒の揮散除去や酸をもちいた分解処理をおこなった後、目的元素を ICP-MS などで測定する。

一方、多くの固体試料では、試料に酸を加え、加熱などによって分解・溶液化するなどの操作を経て、ICP-MS などで分析する (第 1 図 A)。このとき、目的元素の不溶化や揮散を防止する処理、測定

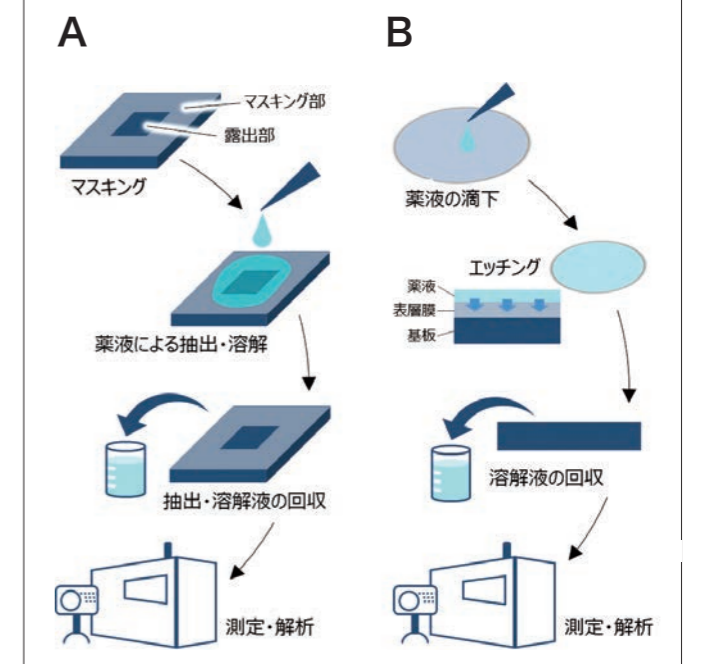
第 1 図 バルク定量分析の流れと分析例



第 2 図 表面汚染分析の流れと分析例



第 3 図 局所分析 (A) および深さ方向分析 (B) のイメージ



表面処理により薬液の保持特性を発現させて、特定の部位のみを分析する方法もある。たとえば、先述の2.2項で説明したVPDによりシリコンウェハ面内やエッジ部の局所的な分析も可能である。

2.4 深さ方向分析

基板や部材の表面に付着した汚染のみならず、試料の深さ方向に分布する汚染の評価もおこなわれる。たとえば、半導体デバイスに使用されるシリコンウェハでは金属不純物の評価が重要である。金属不純物は、製造工程内の酸化、拡散、エピタキシャル成長などの各種熱処理過程において、シリコン基板の内部へ容易に拡散する。そしてこれが転位、積層欠陥などの結晶欠陥、ライフタイムの低下、リーク電流の増大、酸化膜の絶縁性低下などを引き起こす原因となるためである。このような基板やウェハ内部の金属不純物に対しては多段階エッチングによる深さ方向分析が有効である。専用に調合した薬液を試料表面に滴下または接触させ、ごく浅い層を溶解(エッチング)し、ICP-MSなどで分析する(第3図B)。これを多段階で繰り返すことで、金属汚染の深さ方向の分布評価をおこなうことができる。この方法では処理温度や時間、薬液の種類や混合比などによってエッチング速度が変化するため、厳密な条件設定が必要である。なお、理想的な条件下ではシリコンウェハに対して10 nm~数十 μmのエッチングレートの制御が可能である。

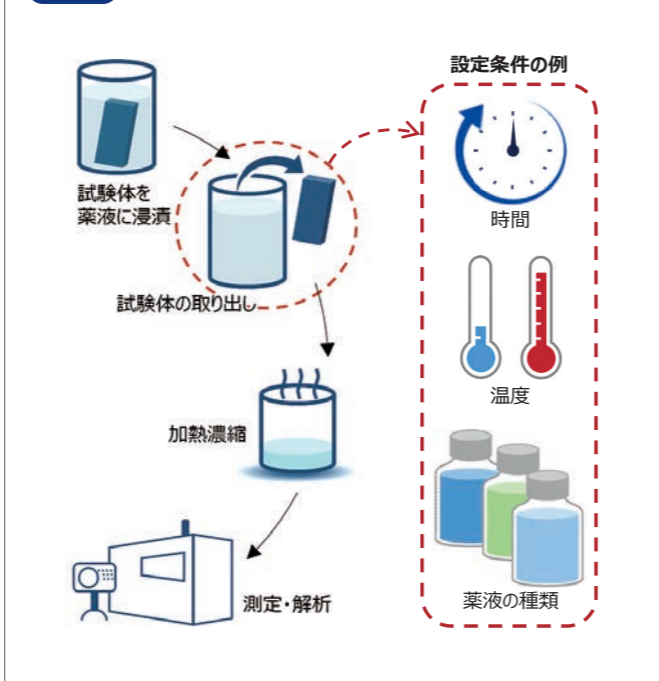
2.5 溶出試験

各種材料や製品を溶媒と接触させた状態で使用中では、その用途によって、金属イオンの溶出に対し精緻な管理・制御が求められる場合がある。たとえば、半導体プロセスで使用される配管や燃料電池内の部材では、微量金属イオンの溶出が歩留まりの低下や腐食などの製品不具合を起こす原因となる。また、長期間体内に埋め込まれる生体材料では、安全性の観点から高い耐食性を持つことが求められている。

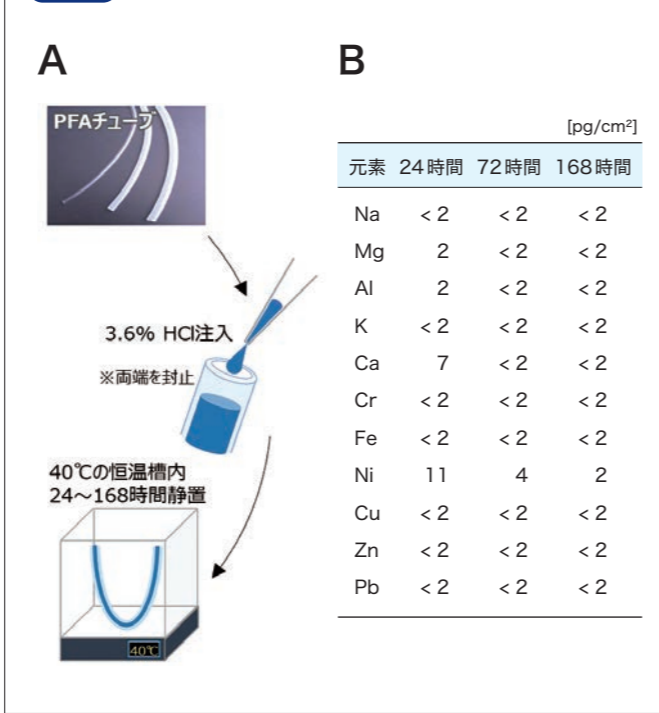
そのような材料や製品においては、実使用環境下で溶出する金属イオン濃度を評価する溶出試験が必要不可欠である。溶出試験のおおまかな流れを第4図に示す。溶出試験では実使用環境を模擬することが重要である。環境設定条件の例としては、薬液の種類(水、酸、アルカリ、有機溶剤、人工体液など)、pH、温度、時間などがあげられる。また、試験体全体を薬液に浸漬する全面抽出法や、構造体の内部のみ薬液を接触させて抽出する内部抽出法、特定部位に薬液を接触させて抽出する局所抽出法など目的に合わせて選択する。当社では、さまざまな環境を再現し、ppt~ppb (pg/mL~ng/mL)の極微量レベルでの溶出試験をおこなっている。

半導体製造装置などの配管に広くもちいられているPFA製チューブについて溶出試験をおこなった例を第5図に示す。実際の使用では内面のみが薬液やガスに晒され、内面を起点に汚染物質が発生することが想定されるため、ここではチューブ内面について評価をおこなった。3.6%塩酸を気泡が入らないように注入し、両端を専用の方法で封止した後、40℃で24、72および168時間静置した(第5図A)。チューブ内の溶出液はそれぞれの時間でいったんすべて回収して分析し、試験体には新たに3.6%塩酸を注入して試験を続けた。第5図Bの表に示すように、一部の元素が2~11 pg/cm²(単位表面積あたりの溶出量)検出されており、時間経過とともに減少する様子も確認できている。

第4図 溶出試験の流れ



第5図 PFAチューブ内面の溶出試験例



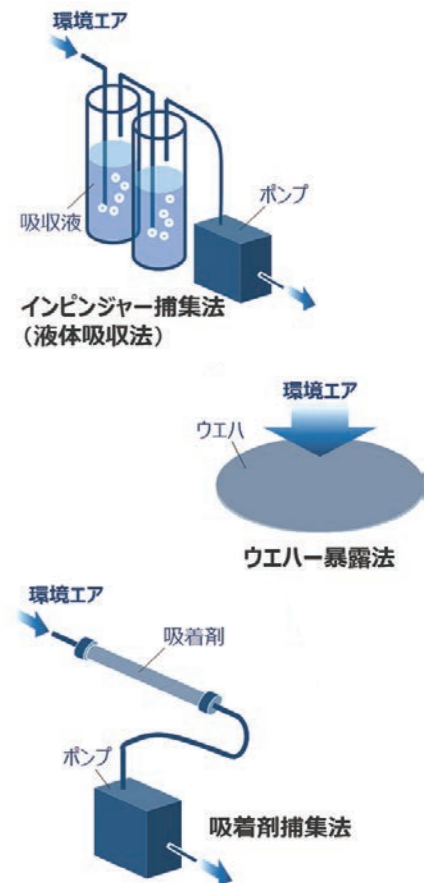
2.6 クリーンルームエアの評価

半導体・電子デバイスの微細化・高集積化の進展にともない製造工程がますます複雑になる中で、それら製造するクリーンルーム環境中の汚染物質に対する管理がますます厳しくなっている。汚染物質は、半導体・電子デバイスの製造工程においてさまざまな障害を引き起こすためである。たとえば、酸性物質は、金属材料や部品を腐食したり、その腐食生成物が粒子となって基板表面に付着し、性能不具合の原因になる。また、フォトリソグラフィ工程を例にとると、アンモニアが数十 ppb 程度存在するだけでレジストが化学反応により変質し、配線パターンの欠陥を引き起こす

第2表 クリーンルームエア評価の対象成分と評価方法例

成分分類	主な対象成分例	サンプリング方法	分析方法
酸性物質	ハロゲン NOx, SOx リン酸、有機酸	インピンジャー捕集法	IC
塩基性物質	アンモニア アミン化合物類	インピンジャー捕集法 フィルター捕集法	IC CE
有機物質 (凝集性)	フタル酸エステル リン酸エステル シロキサン化合物 シラン化合物 など	吸着剤捕集法 ウェハ暴露法	GC GC/MS HPLC
有機物質 (揮発性)	非メタン炭化水素 ホルムアルデヒド など	吸着剤捕集法	GC/MS HPLC
金属・ ドーパント類	Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, B, P, As など	インピンジャー捕集法 ウェハ暴露法	ICP-MS GFAAS TXRF

IC: イオンクロマトグラフ CE: キャピラリー電気泳動法 GC: ガスクロマトグラフ
GC/MS: ガスクロマトグラフ/質量分析法 HPLC: 高速液体クロマトグラフ



こともある。有機物質は、基板表面への吸着によって膜の密着性などの障害となる。さらに、金属やドーパント類は、電子デバイスの電気的特性に悪影響をおよぼす。

クリーンルームエアの清浄度評価は、汚染の発生源を特定し、その対策につなげるために必要不可欠である。第2表にクリーンルームエア評価の対象成分、サンプリング方法および分析方法の一例を示す。第2表のように、ハロゲン、SOx、NOx、有機酸などの酸性物質、アンモニア、アミン化合物などの塩基性物質、凝集性・揮発性有機物質、金属、ドーパント類など、評価したい項目や目的に応じて適切な方法を選択する。第3表に実際にクリーンルームエアの評価をおこなった例を示す。当社では、長年培ったサンプリング技術や高感度な分析手法をもちいて、適切なクリーンルームエア評価サービスを提供している。

第3表 クリーンルームエアの評価例

成分	分析値 [μg/m ³]	成分	分析値 [μg/m ³]
B	150	Cu	< 0.4
Na	7	Zn	< 0.4
Mg	< 0.4	F-	< 1
Al	32	Cl-	< 1
K	15	酢酸	< 5
Ca	0.7	アンモニア	< 1
Cr	< 0.4	シロキサン類	24
Fe	7	VOC	1,200

本稿では、極微量分析について概説するとともに、具体的な評価事例の一部を紹介した。当社では上記以外にもさまざまな極微量分析サービスを提供している。今後も、お客様における材料・製品の開発や製品管理に関わるさまざまな用事・お困りごとの解決のために、新たな技術の開発・高度化を進め、極微量分析メニューをさらに充実させていく所存である。

参考文献 *1) 原口紘彦, 古田直紀, 寺前紀夫, 猿渡英之(共訳): 微量元素分析の実際(1995), 丸善株式会社
*2) 株式会社リガク ホームページ <https://japan.rigaku.com/ja>