

〈技術レポート〉

ICP-MSによる超微量金属分析

鶴見研究所 AT解析室 笠間 厚子
金子 美奈子

近年、半導体関連製品に対するクリーン化の要求が高まり、それに伴ってpptレベルの高感度・高精度な分析評価技術が必要となってきた。本報ではそれら半導体関連製品を主体にICP-MSによる超微量金属分析について述べる。

1. はじめに

半導体業界では、デバイスの高集積化・微細化に伴い製品の歩留まりや信頼性向上のために、微量不純物（金属，有機物，イオン）やダスト汚染の影響を極限まで制御するトータルクリーン化が行われている。それに伴って、半導体関連製品に対してもクリーン化の要求が著しく高まってきた。特に金属はたとえ微量であっても素子の電気的特性に悪影響を及ぼすことから、如何に低く制御するかが重要なポイントとなっており、そのためにはpptレベルの高感度・高精度な分析評価技術が必要不可欠である。

金属の分析にはICP発光分析法（ICP-AES）や原子吸光法がよく用いられるが、超微量金属分析においては、前者は感度不足、後者はスループットが悪いという問題点がある。近年、ICP-MS（Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry：誘導結合プラズマ質量分析法）の技術が進歩し、pptレベルの分析が比較的簡便に行えるようになってきた。しかしながら、実際に製品の超微量金属分析を行うにあたっては、分析装置の性能もさることながら、前処理その他の分析技術が最も重要である。

ここでは、半導体関連製品を主体にICP-MSによる超微量金属分析について実例を交えて紹介する。

2. ICP-MSの原理と特徴

ICP-MSの構成を図1に示す。試料は、試料導入部でネブライザーにより霧状にされ、アルゴンガスと共にイオン化部へ導入される。イオン化部は高温のアルゴンプラズマが生成しており、試料中のほとんどの元素がイオン化される。このイオンは、サンプリングコーン、スキマーコーンから成るインターフェース部を経てイオンレンズ部で収束された後、質量分析部（四重極型）に導入され、測定質量数毎に分離されて検出部で検出される。

検出部で個々のイオンに対して得られたカウント数と標準試料より求めた検量線を比較して「定量分析」を行い、マススペクトルのパターンと元素の同位対比を比較して「定性分析」を行う。

ICP-MSの主な特徴は、高感度であること、及び多元素同時分析が可能なことである。イオン化率の低いハロゲンやP、Sなどの一部の元素を除いたほとんどの元素で、ICP-AESに比べて3～4桁低いppt（ng/L）レベルの検出下限が得られる。ICP-MSの問題点としてはArOなどの分子イオンによるスペクトル干渉が挙げられ、それら分子イオンの影響を受けるFeなどの元素は高感度な分析困難とされているが、今回使用した装置は、特にシールドトーチやクールプラズマの採用によ

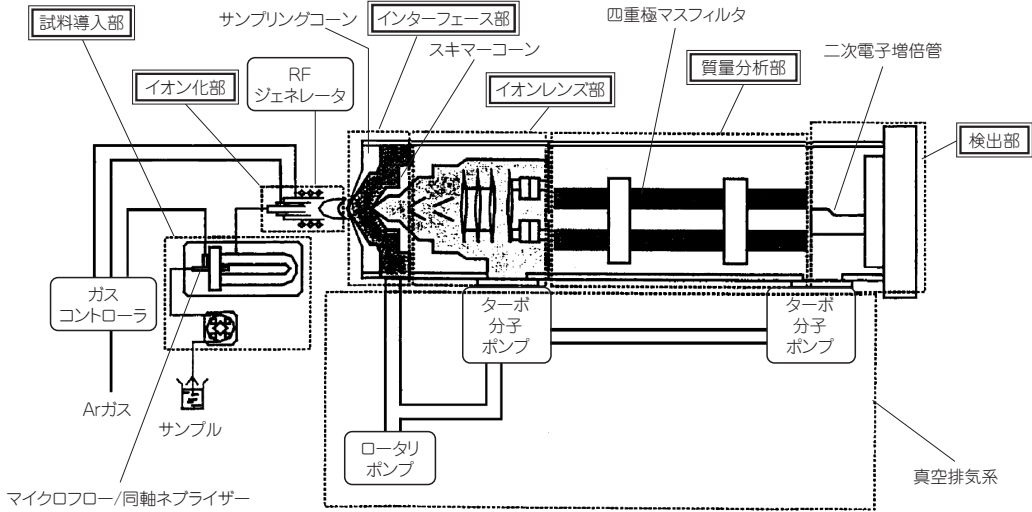


図1 ICP-MSの構成 (横河アナリティカルシステムズ: Agilent7500s)

り、それらの元素についても ppt レベルの分析を可能としている。

3. 分析環境評価

ICP-MSによる高感度・高精度な超微量金属分析を行うためには、一連の分析操作における汚染の低減が極めて重要である。特に使用する超純水及び試薬からの汚染や環境雰囲気からの汚染は、測定のブランク値を高め、ばらつきの原因となり、高感度・高精度な分析を困難にする。そこで、実分析に先立って、分析環境評価として超純水ならびに環境雰囲気中の金属分析を行った。

3.1 分析環境

弊社は、大西熱学製クリーンブース（クラス1,000）内にICP-MS装置を設置し、日立製作所製クリーンベンチ（クラス10；0.5 μm）内で前処理を行っている。クリーンブース及びベンチ内のパーティクル測定結果を表1に示す。クリーンブース内のパーティクル数は作業時でも粒径0.5 μmで20個、クリーンベンチ内は同条件で1個であり、規格値を大幅に下回る良好な環境が保たれている。

3.2 超純水中の金属分析

半導体製造工場のように常時大量に精製循環しているところでは安定して高品質の超純水が得ら

表1 パーティクル測定

場所	パーティクル			規格値
	粒径	実測値 (個/F ³)		
		無人時	作業時	
ブース	0.5 μm	12	20	C1000
ベンチ	0.1 μm	7	8	C10
	0.2 μm	0	1	
	0.5 μm	0	1	

れるが、研究所レベルでは市販の超純水製造装置で少量ずつしか精製できず、採水口までは循環されていない。滞留部の水質の劣化や採水時には環境からの汚染も懸念される。

弊社は、超純水として日本ミリポア製極微量元素分析用超純水製造システムEDS-5Sを使用しており、フットスイッチによりクリーンベンチ内でのハンドフリーな採水が可能である。

超純水の分析は、予め酸洗浄したICP-MS専用バイアルに採水口から直接採取して行った。分析条件は以下の通りである。

[導入系]

- ・石英製同軸ネブライザー
- ・シールド板（白金製）付き石英トーチ

[プラズマ条件]

- ・高周波出力：Cool Plasma 600W

Hot Plasma 1500W (Znのみ)

- ・プラズマガス (Ar) : 15L/min
- ・補助ガス (Ar) : 0.9L/min

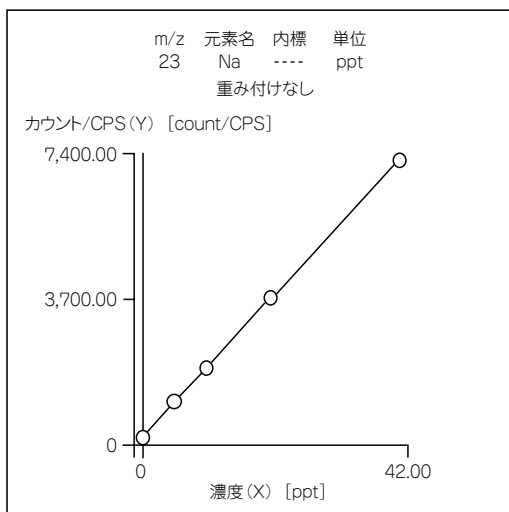
[測定条件]

- ・測定ポイント数 : 3points/mass
- ・積分時間 : 9sec
- ・繰り返し回数 : 3times

定量は超純水にICP用混合標準溶液 (SPEX製 XSTC-22) を0, 5, 10, 20, 40ppt添加し標準添加法で行った。検量線の一例を図2に示し、分析結果を表2に示す (実際は18元素測定したが、後述の実分析中の元素のみ記載)。ほとんどの元素は2ppt以下の濃度であり、超微量金属分析に十分適する高純度な超純水であることが確認された。

3.3 環境雰囲気中の金属分析

口径約70mmφのポリエチレン容器に超純水200gを入れ、クリーンベンチ及びブース内に閉栓状態で1週間放置して、自然落下した金属を捕集、分析した。風速はクリーンベンチ内: 0.20~0.25m/sec, クリーンブース内: 0.05~0.10m/secであった。なお、捕集に用いたポリエチレン容器



式: $Y = aX + b + bk_g$
 $r = 0.9999$ 濃度 = $1.205E+0$ ppt
 $Y = 1.740E+2 * X + 2.098E+2 + bk_g$
 $bk_g = 0.000E+0$

図2 超純水の検量線 (Na)

表2 超純水中の金属分析

単位: ppt

	濃度	検出下限 (3σ)
Na	1.2	0.2
Mg	0.77	0.6
Al	1.4	0.06
K	1.7	0.4
Ca	16	1
Cr	<0.08	0.08
Fe	2.3	0.5
Ni	0.11	0.1
Cu	<0.1	0.1
Zn	3.3	0.6
Pb	<1	1

は予め酸洗浄により金属を溶出させ、ブランク値を確認している。分析条件は3.2節と同一で、定量は絶対検量線法 (0~1ppb) で行った。

結果を表3に示す。1週間の捕集期間中は常通り作業を行っていたが、クリーンベンチ内はいずれの元素も非検出 (<1ng) であり、クリーンブース内も Na, K, Caが検出されたものの検出下限レベルであった。捕集期間の長さを考えると、クリーンベンチ及びブースの清浄度は非常に高いと言える。

以上、超純水ならびに環境雰囲気ともにクリーンであり、高感度・高精度な超微量金属分析を行うに十分な分析環境であることが確認された。

表3 環境雰囲気中の金属分析

単位: ng

	ベンチ	ブース
Na	<1	2
Mg	<1	<1
Al	<1	<1
K	<1	2
Ca	<1	3
Cr	<1	<1
Fe	<1	<1
Ni	<1	<1
Cu	<1	<1
Zn	<1	<1
Pb	<1	<1

4. 実 分 析

4.1 タンクの溶出金属の分析

薬液貯蔵用に使用されているPFA製タンク（回転成形品）の溶出金属の分析を行った。容量9Lのタンク内に実際の使用薬液である塩酸（①36%及び②3.6%濃度の2種類）を充填し、室温で24時間静置した後溶出液を採取・分析し、再び塩酸を充填する、という操作を繰り返し3回行い、溶出金属量の変化を調べた。塩酸は関東化学製電子工業用36%を用い、超純水で希釈して3.6%とした。分析条件は以下の通りである。

〔導入系〕

- ・マイクロフローネブライザー
- ・シールド板（白金製）付き石英トーチ

〔プラズマ条件〕

3.2節と同一

〔測定条件〕

- ・測定ポイント数：3points/mass
- ・積分時間：3sec
- ・繰り返し回数：3times

定量は絶対検量線法で行った。（分析条件、定量法共に以後の分析に共通）。なお、測定の際は、36%塩酸溶出液を10倍に希釈して、すべて3.6%塩酸組成とした。

4.1.1 分析精度

1回目の溶出における溶出液濃度の再現性を表4に示す。Fe, Ni, Cu, Znは36%塩酸溶出液の10倍希釈測定液の値である。それ以外の元素は同液では検出されなかったため、3.6%塩酸溶出液

の値を記載してある。

溶出液濃度は数～30ppt程度と極めて低いレベルであるが、溶出液を採取する器具の違いや希釈操作の有無にかかわらず、全ての元素でn=3のばらつきは10%以下であり、良好な再現性が得られた。特にNaやCaなど人的汚染元素についても定量下限付近で安定した値が得られており、高精度な分析であることが確認された。

4.1.2 溶出金属量の変化

3回の溶出によるタンクの溶出金属の分析結果を表5に示す。36%塩酸の定量下限が1桁高いのは希釈して測定したためである。2種類の塩酸濃度共に1回目の溶出でFe, Ni, Cu, Znが検出された。タンク成形時の金属汚染と推定される。これら4元素について、溶出金属量の変化を図3に示す。

塩酸濃度と溶出金属量には相関がみられず、Cuのようにむしろ低濃度で溶出量が多い元素もあり、タンク自体に個体差のあることが示唆される。但し、いずれの濃度においても、繰り返し溶出することにより全ての元素で溶出量は漸減し、3回目には定量下限レベルまで減少した。繰り返し溶出することが洗浄の役割を兼ねていると推察される。

4.2 チューブの溶出金属の分析

半導体製造装置などの配管に広く用いられているPFA製チューブの溶出金属の分析を行った。

4.2.1 溶出液の検討

チューブの溶出金属の分析を行うにあたって、まず溶出液の検討を行った。チューブの原料であ

表4 溶出液濃度の再現性

	n=1	n=2	n=3	AVG	σ	CV	定量下限
Na	5.6	5.6	5.8	5.6	0.1	2.4%	5
Mg	12.4	12.6	14.3	13.1	1.1	8.0%	5
Al	9.2	10.5	9.7	9.8	0.6	6.5%	5
Ca	16.9	17.9	17.2	17.3	0.5	3.1%	10
Fe	30.4	27.4	31.5	29.8	2.1	7.0%	10
Ni	11.8	13.9	14.4	13.4	1.4	10.0%	5
Cu	25.9	22.0	26.5	24.8	2.5	9.9%	5
Zn	22.5	20.7	24.5	22.6	1.9	8.3%	5
Pb	4.1	4.1	3.8	4.0	0.2	4.0%	5

単位：ppt

表5 タンクの溶出金属の分析

	①36% HCl			②3.6% HCl		
	1日目	2日目	3日目	1日目	2日目	3日目
Na	<50	<50	<50	6	<5	<5
Mg	<50	<50	<50	13	<5	<5
Al	<50	<50	<50	10	<5	<5
Ca	<100	<100	<100	17	<10	<10
Fe	300	<100	<100	280	16	<10
Ni	130	<50	<50	68	5	<5
Cu	240	100	<50	2,100	78	25
Zn	220	<50	<50	840	27	6
Pb	<50	<50	<50	<5	<5	<5

単位：ppt

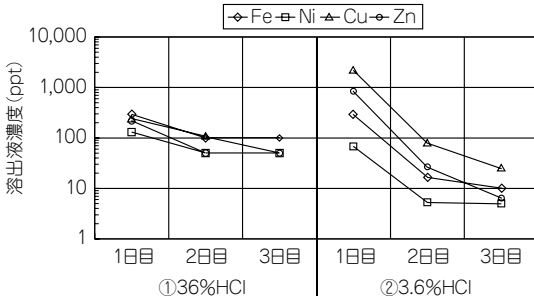


図3 溶出金属量の変化

るベレット 50g を酸洗浄した PFA ボトルに入れ、各種濃度の塩酸及び硝酸（関東化学製電子工業用）50g を加えて室温で 24 時間浸漬し、溶出金属量を比較した。結果を図 4 に示す。

酸の種類については、Na, K, Ca, Al は塩酸と硝酸で有意差がみられないが、Fe, Cr, Ni, Cu は塩酸の方が硝酸より溶出量が多かった。酸濃度については、Fe のみ 11% 塩酸の溶出量が顕著であるが、それ以外の元素は、塩酸、硝酸とも濃度による溶出量の明確な差異はみられなかった。これらの結果ならびに酸濃度のより低い方が高感度な測定が可能であることを考慮して、3.6% 塩酸を溶出液として選定した。

4.2.2 チューブ内面の溶出金属の分析

チューブの溶出金属の分析方法としては、チューブ全面を溶出液に浸漬させるのが一般的である。しかし、この方法ではチューブの内面と外面

の汚染が区別できない。また実際の使用時には内面の汚染が問題となる場合が多いことから、ここでは、チューブ内面について溶出金属の分析を行った。分析方法は次の通りである（チューブ径により方法が多少異なる。細いチューブについて記す）。

内径 4.3mm × 外径 6.3mm のチューブをセラミックカッターで適当な長さに切断し、渦巻き状に折り曲げる。内部に予め酸洗浄したポリエチレン製洗ビンで 3.6% 塩酸を気泡が入らないよう徐々に入れ、両端をポリエチレンラップで封する。チューブ径が細く汚染が入りやすいため細心の注意が必要である。室温で 24 時間浸漬した後、チューブ内の溶出液を ICP-MS 専用バイアルに直接採取して測定する。溶出液量は 10g、チューブの浸漬長さは約 70cm、表面積は約 100cm² である（チューブ径が異なる場合は表面積を揃えて測定する）。同一チューブから 3 本切り出して同様に分

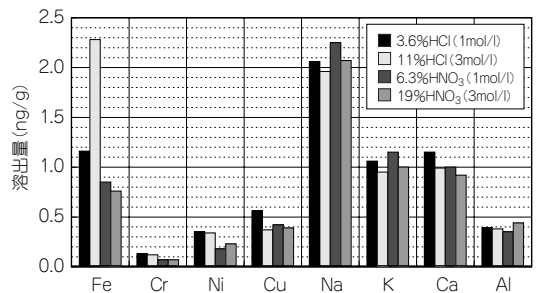


図4 溶出液の検討

表6 チューブ内面の溶出金属の分析
～単位表面積あたりの溶出量～

単位：ng/cm²

	n=1	n=2	n=3
Na	<0.002	<0.002	<0.002
Mg	<0.001	<0.001	<0.001
Al	<0.001	<0.001	<0.001
K	<0.001	<0.001	<0.001
Ca	<0.001	<0.001	<0.001
Cr	<0.002	<0.002	0.003
Fe	<0.001	<0.001	<0.001
Ni	<0.001	<0.001	<0.001
Cu	<0.001	<0.001	<0.001
Zn	<0.002	<0.002	<0.002
Pb	<0.001	<0.001	<0.001

析した結果を表6に示す。

単位表面積あたりの溶出量は、< 0.001～0.003ng/cm²と定量下限付近の極めて低いレベルであるが、3回測定値は安定しており、サンプリングから測定までのハンドリングによる汚染もみられず高精度な分析であることが確認された。参考までに、同チューブについて内面と全面の溶出量の比較を行ったところ（表7）、内面の総溶出量が0.002ng/cm²であるのに対し、全面は0.81ng/cm²検出され、内面と全面の溶出量に歴然と差がみられた。このことから内面のみ分析は重要であり、目的により、内面と全面の分析を

表7 チューブ内面と全面の溶出量の比較
～単位表面積あたりの溶出量～

単位：ng/cm²

	内面	全面
Na	<0.002	0.12
Mg	<0.001	0.12
Al	<0.001	0.091
K	<0.001	0.037
Ca	<0.001	0.19
Cr	0.002	<0.01
Fe	<0.001	0.13
Ni	<0.001	0.05
Cu	<0.001	0.069
Zn	<0.002	0.02
Pb	<0.001	0.008
総溶出量	0.002	0.81

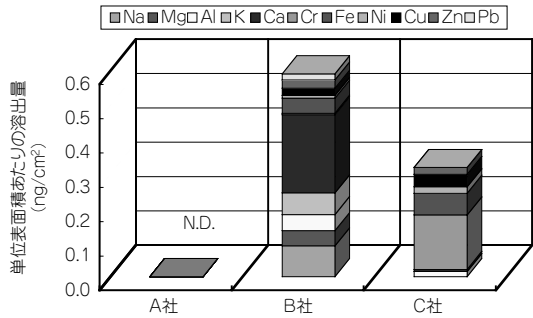


図5 チューブ内面のメーカー比較

使い分けることが必要である。

4.2.3 メーカー比較

3社のチューブ（内径6.5～7.5mm）について内面の溶出金属の比較分析を行った。結果を図5に示す。3社の溶出量には桁違いの差がみられ、B社及びC社はA社（弊社）の数百倍の溶出量であった。実際に使用する際には注意が必要である。

5. おわりに

ICP-MSによる超微量金属分析について半導体関連製品を主体に実例を交えて紹介した。今後ますますこれらの分析ニーズが高まると予測される。応用範囲を拡大すると共に濃縮など超微量金属分析技術のさらなる向上を図り、ユーザー各位にご満足のいただける分析結果を提供していく所存である。

筆者紹介



笠間 厚子

鶴見研究所 AT解析室
室長



金子 美奈子

鶴見研究所 AT解析室