

電子部品材料の微量化学分析法の研究

北 爪 英 一

報告番号	2	第	3352	号
------	---	---	------	---

序

最近の半導体工業を中心とした電子工業の著しい発展に伴い、量産性や経済効率向上などの観点から、電子部品やそれに関連する素材は急速に微細化の途をたどっている。また、各種金属膜を分子、原子レベルで制御し、交互に積層超薄膜化したような、従来存在しなかったような素材を用いて新しい高機能素子を生みだそうとする研究が盛んになりつつある。素子の微細化、また材料が超薄膜化してゆくこのような状況において、評価技術の中核として分析技術がますます重要となってきた。

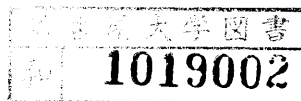
しかし、分析試料の絶対量は、従来の化学分析法が対象としていたgオーダーから0.1~10mgのマイクロ量へと変化している。また厚さ数10~数100nmの薄膜試料を取り扱うことも多い。したがって材料中の主成分分析にせよ、また微量成分分析においても従来の化学分析手法をそのまま適用することはできず、試料の特殊な前処理法や、分析装置への導入法などを新たに開発する必要がある。

著者はこのような状況のもとに、約12年前から電子部品材料を中心とした微量試料に対して、主成分の精密測定や微量成分の定量に関する研究を行ってきた。本論文はその成果をまとめたものである。

本研究は日立製作所中央研究所および名古屋大学工学部において行われた。この間終始懇切なる御指導と御援助を賜った名古屋大学教授水池敦博士、同助教授河口広司博士に厚く御礼申し上げる。また、本研究の遂行にあたっては日立製作所中央研究所第4部長小切間正彦博士、前部長原田征喜博士、同岡野寛博士、同三和一郎博士、元主管研究員柴田則夫博士の御指導、御鞭撻をいただくとともに、実験に際しては中央研究所分析センター長永田文男博士、元分析センター長林光男氏、同飯田進也博士、日立研究所主任研究員宇佐美勝久氏、名古屋大学工学部三輪智夫博士、同平出正孝博士、元名古屋大学工学部（現在富士フィルム足柄工場）坂本武志博士、日立茂原工場江沢正義主任技師、中央研究所橋本哲一博士、久我和夫博士、三谷英介主任研究員、村山精一博士、辻井完次博士、小嶋寿夫技師、石場努技師、中沢正敏技師、八木邦博博士、石岡祥男主任研究員、元中央研究所津山齊氏、原口潤三氏、伊藤倫康氏はじめ多くの方々の御援助と御協力をいただいた。ここに厚く御礼申し上げる。

1987年9月

著 者



略号表

CVD	Chemical Vapor Deposition (気相化学蒸着法)
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (電子分光法)
FEP	Fluorinated Ethylenepropylene (半透明テフロン)
ICP	Inductively Coupled Plasma (誘導結合高周波プラズマ)
IMA	Ion Microanalyzer (イオンマイクロアナライザー)
MAsB	Molybdoarsenic Blue (ヒ・モリブデンブルー)
MIP	Microwave Induced Plasma (マイクロ波誘導プラズマ)
MSbAsB	Molybdoantimonylarsenic Blue (ヒ・モリブドアンチモンブルー)
MR	Mixed Reagent (錯形成用混合試薬)
PSG	Phosphosilicate Glass (リンガラス)
TFE	Polytetrafluoroethylene (白色テフロン)
XMA	X-ray Microanalyzer (X線マイクロアナライザー)

目 次

序 論	1
1 本研究の意義	1
2 従来の研究	1
3 本研究の概要	2
文 献	3
第1章 リン-アンチモン-モリブデン系三元ヘテロポリ錯体を用いる吸光光度法による半導体用リン	
ガラス膜中のリンの定量	5
1. 1 緒 言	5
1. 2 試 薬	5
1. 3 装 置	5
1. 4 定量操作および精度に影響を与える諸要因の検討	6
1. 5 12 リンモリブデン酸の最適な生成条件	7
1. 6 還元剤	7
1. 7 三元系ヘテロポリブルーの生成	7
1. 8 温度による影響および経時変化	8
1. 9 共存元素の影響	8
1.10 再現性および正確度	8
1.11 空試験値, 検量線および検出限界	9
1.12 秤量精度	9
1.13 リンガラス膜の吸湿性	9
1.14 リンガラス膜の不均一性	10
1.15 リンガラス膜の構造	10
1.16 確立したリン定量法の半導体プロセス評価への応用	10
1.17 第1章の要約	11
文 献	11
第2章 ヒ素-アンチモン-モリブデン系三元ヘテロポリ錯体を用いる吸光光度法による半導体用二酸化ケイ素薄膜中のヒ素の定量	13
2. 1 緒 言	13
2. 2 試 薬	13
2. 3 装 置	14
2. 4 定量操作	14
2. 5 錯体生成条件	14
2. 6 吸収スペクトル	15
2. 7 経時変化および温度の影響	15
2. 8 共存元素の影響	15
2. 9 三元ヘテロポリ錯体の組成比	16
2.10 検量線	16
2.11 回収率および分析法の精度	16
2.12 ヒ素イオン打込み試料への応用	17
2.13 第2章の要約	17
文 献	17

第3章 アンチモンおよびモリブデンの黒鉛炉原子吸光法による半導体用リンガラス膜中のリンの間接定量	19
3.1 緒言	19
3.2 試薬	19
3.3 装置	19
3.4 定量操作	20
3.4.1 測定溶液の調整	20
3.4.2 原子吸光法	20
3.5 原子吸光法測定条件	20
3.5.1 黒鉛管のピロリティックグラファイト処理	20
3.5.2 灰化条件	20
3.5.3 原子化条件	21
3.6 錯体の生成と抽出	21
3.6.1 混合試薬量	21
3.6.2 還元剤	21
3.6.3 錯体の安定性	21
3.6.4 錯体の抽出条件	22
3.7 検量線および検出限界	22
3.8 共存元素の影響	22
3.9 実際試料への応用	23
3.9.1 リンガラス膜中のリンの定量	23
3.9.2 ケイ素中のリンの定量	23
3.10 第3章の要約	23
文献	24
第4章 半導体用窒化ケイ素薄膜の組成分析	25
4.1 緒言	25
4.2 試薬	25
4.3 装置	25
4.4 定量操作	26
4.4.1 ケイ素定量操作	26
4.4.2 窒素定量操作	26
4.5 ケイ素定量法	26
4.5.1 酸濃度およびモリブデン酸塩濃度	26
4.5.2 波長の選択	27
4.5.3 経時変化および温度の影響	27
4.5.4 空試験値およびケイ素の検量線	27
4.5.5 共存元素の影響およびるつぼ材質	28
4.5.6 定量精度	29
4.6 窒素定量法	29
4.6.1 アンモニア電極測定条件	29
4.6.2 窒素の検量線	29
4.6.3 溶融時間および吸収液	29
4.7 定量結果	30
4.7.1 標準多結晶窒化ケイ素の分析	30
4.7.2 窒化ケイ素薄膜試料の分析	30
4.8 第4章の要約	31
文献	31

第5章 酸化物陰極の金属—酸化物界面中のニッケル，タングステン，ジルコニウムの定量	33
5.1 緒 言	33
5.2 試 薬	33
5.3 装 置	33
5.4 試 料	33
5.5 定量操作	34
5.5.1 電解による試料処理	34
5.5.2 各元素の定量法	34
5.6 合成試料の分析	35
5.7 試料の溶解	35
5.8 界面における中間生成物の分析	36
5.8.1 酢酸および電解液溶解分の分析	36
5.8.2 電解により単離した中間生成物の分析	36
5.9 第5章の要約	38
文 献	38
第6章 微小定点濃縮—X線マイクロアナライザーによる極微量リンの定量	39
6.1 緒 言	39
6.2 装 置	39
6.3 試 薬	39
6.4 濃縮用基板	40
6.5 試料作成法および測定条件	40
6.6 基板上での濃縮	41
6.6.1 テトラフルオロエチレン (TFE) 上での濃縮	41
6.6.2 フルオロエチレンプロピレン (FEP) 上での濃縮	41
6.6.3 半導体用シリコンウエハー上での濃縮	42
6.7 半導体用シリコンウエハー上での濃縮操作	43
6.8 内標準元素	43
6.9 精度および検出限界	44
6.10 検量線	45
6.11 半導体用リンガラス膜試料への応用	46
6.12 第6章の要約	47
文 献	47
第7章 イオンマイクロアナライザーによるリンガラス膜中のリンの定量	49
7.1 緒 言	49
7.2 装置および測定条件	49
7.3 試 薬	49
7.4 実験方法	49
7.5 試料室ふん囲気	50
7.6 一次イオン加速電圧および一次イオン電流	50
7.7 シリコンウエハー中のリンの定量	51
7.8 リンガラス膜中のリンの定量	51
7.9 第7章の要約	51
文 献	52

第 8 章	マイクロ波発光分光分析法を用いるタンタル微量試料中の極微量銅の定量	53
8.1	緒 言	53
8.2	試 薬	53
8.3	装 置	53
8.4	定量操作	54
8.5	マイクロ波発光分光分析法による銅の定量	54
8.6	陽イオン交換法によるタンタル中の銅の分離濃縮	55
8.7	銅の回収率	56
8.8	微量タンタル試料中の銅の定量結果	56
8.9	第 8 章の要約	57
	文 献	57
第 9 章	フィラメント蒸発—ICP 発光分光分析法を用いる微量試料の高感度分析法	59
9.1	緒 言	59
9.2	試 薬	59
9.3	装 置	59
9.4	測定条件	60
9.5	測定操作	61
9.6	試料蒸発部	61
9.7	フィラメントと放電時の温度	62
9.8	信号波形および信号強度の積分	63
9.9	測光位置	64
9.10	キャリアーガス流量	64
9.11	共存元素の影響	65
9.12	検量線および検出限界	66
9.13	第 9 章の要約	69
	文 献	69
第 10 章	フィラメント蒸発—ICP 発光分光分析法を用いる半導体用アモルファスシリコン中のホウ素の定量	71
10.1	緒 言	71
10.2	試 薬	71
10.3	装 置	71
10.4	定量操作	72
10.5	加熱濃縮時におけるホウ素の揮散	72
10.6	カリウム塩添加によるホウ素の回収率向上	73
10.7	リン酸の添加によるホウ素回収率の向上	73
10.8	ケイ素共存時のホウ素回収率	74
10.9	検量線	75
10.10	アモルファスシリコン中のホウ素の定量結果	75
10.11	第 10 章の要約	76
	文 献	76
第 11 章	フィラメント蒸発—ICP 発光分光分析法による半導体用シリコンウエハー中のリンの深さ方向濃度プロファイルの測定	77
11.1	緒 言	77
11.2	試 薬	77
11.3	装 置	77

11.4	定量操作	78
11.4.1	シリコンウェハーの前処理	78
11.4.2	リンの定量操作	78
11.5	加熱濃縮時におけるリンの回収率	79
11.6	リンの発光強度に及ぼすフッ化カリウムの増感効果	80
11.7	ケイ素共存時のリンの発光強度	80
11.8	内標準法の検討	81
11.9	検量線	81
11.10	全分析操作におけるリンの回収率の分析精度	81
11.11	半導体用シリコンウェハー中のリンの深さ方向濃度分布測定への応用	82
11.12	リン酸エッチング処理後の残存リン酸分析への応用	82
11.13	第11章の要約	83
	文 献	83
12章	結 論	85

序 論

1 本研究の意義

最近、半導体を中心とした電子工業の発展はめざましいものがある。それに伴い、量産性や経済効率の観点から素子やそれに関係する電子部品は急速に微細化の途をたどっている。一例を半導体メモリーにとると、図1に示すようにその集積度は1970年に1kビットのメモリーが発表されて以来、最近まではほぼ年率2倍の増大を達成してきた。よって一素子あたりの大きさもそれに伴って年々小さくなってきている。さらに大容量化を達成するための研究として、三次元素子や分子素子が有望視され、そのためにシリコン系材料、あるいは有機材料などの研究がなされている。また、各種の金属膜を分子、原子レベルで制御し、交互に積層超薄膜化したような、従来存在しなかったような素材を用いて新しい高機能素子を生み出そうとする研究が盛んになっている。素子の微小化、また材料が超薄膜化していくこのような状況において、評価技術の中核として分析技術がますます必要不可欠となってきている。すなわち、電子部品は材料のわずかな組成変化や極微量の不純物の存在で、特性が大きく変化するので、それらを正確に分析することは新材料や高機能素子を開発する上で非常に重要な技術となっている。

しかし、素子や部品の微細化に伴って、分析対象となる試料の絶対量は、従来の化学分析法が対象としていたgオーダーから0.1~10mgのマイクロ量へと変化している。また、数10~数100nmの薄膜材料を取り扱うことも多い。したがって材料中の主成分分析にせよ、また微量成分分析においても従来の化学分析手法をそ

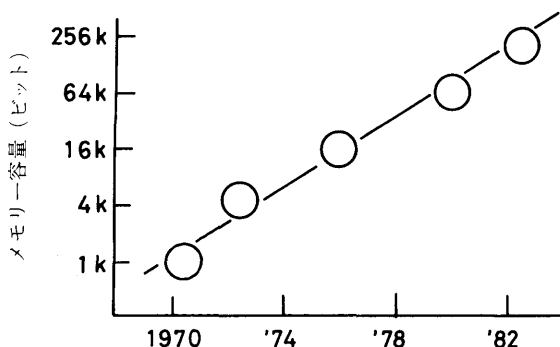


図1 MOSダイナミック形メモリーの集積度の年次推移

のまま適用することは不可能であり、試料の特殊な前処理法や、分析装置への導入法などを新たに開発する必要がある。

電子部品材料に多くみられるような微量の試料に対する化学分析法を確立し、目的元素の絶対量を正確に把握することができれば、材料特性の評価に非常に有効である。また正確な標準値を決定することにより、近年微細な素子の分析法として用いられつつある物理的計測手法の測定値の信頼性を大幅に向上させることが可能となり、その意義はきわめて大きい。

2 従来の研究

微量試料の分析に関しては、Korenmanが、ウルトラマイクロ分析に関する著書¹⁾でmgレベル以下の試料を扱う分析例を紹介している。また、mg量の鉄鋼中の微量の介在物²⁾や鉄さび微粒子³⁾の分析が行われている。川久保らはミクروسケールで抽出や拡散、密度差などを利用する分離濃縮法を開発した。また、そのための器具、装置などについても考案、研究し、微量バナジウムや銅の定量に応用している⁴⁾。

電子部品材料の分析に関しては、試料が比較的多量に使用可能なときは、前処理として濃縮法を併用した化学分析法や、放射化分析法などの高感度な機器分析法が使用されてきた。一例を高純度ケイ素の分析にとると、バルク分析の場合はよく放射化分析法で不純物が定量されている⁵⁾⁻⁷⁾。また種々の濃縮法と組み合わせた発光分光分析法によっても分析されている⁸⁾⁻¹⁰⁾。

しかし、最近特に問題となっている薄膜などの微量試料や微細な素子そのものの分析に関しては、試料重量がmgオーダーあるいはそれ以下のマイクロ量であるため、通常の前処理が困難な場合が多い。そこで最近電子線、イオン線、またX線などをプローブとする物理的な計測手法がしだいに用いられるようになってきた。イオンマイクロアナライザー (IMA) によりケイ素中のn型ドーパントの深さ方向濃度分布が測定されている¹¹⁾。しかし、これらの物理的な計測手法では、定量性の面から考えると、相対的な濃度変化の計測が主であり、正確な標準試料が得にくいので絶対値の定量については未だ問題を残している。また、精

度に関しても現状では十分といえない。これらの分析法の正確さや精度を向上させる上からも、化学分析法で正確な定量値を提供することが重要と考えられる。

微少な電子部品材料に対して化学分析法で絶対値を正確に把握することを試みた例はそれほど多くない。シリコン半導体中のドーパントの分析を例にとると、ポーラログラフイー¹²⁾や吸光光度法¹³⁾、また原子蛍光分析法^{14),15)}、原子吸光分析法¹⁶⁾を用いた例などがあるが未だ十分検討されているとはいえない。

3 本研究の概要

本研究では、吸光光度法、原子吸光法、また X 線マイクロアナライザー (XMA), IMA などを用いて主成分の精密な定量法を検討するとともに、マイクロ波プラズマ (MIP), 誘導結合高周波プラズマ (ICP) 発光分光分析法を用いる微量成分分析法に関する検討を併せて行った。まず従来より広く研究されており、精度、正確さに優れている吸光光度法の応用を検討した。試料は始めに半導体素子の表面保護膜やリンの拡散源として広く用いられているリンガラス膜¹⁷⁾ (Phosphosilicate Glass, 以下 PSG 膜と略す) を選び、膜中のリン濃度を正確に定量することを目的として研究を進めた。PSG 膜は化学蒸着法により半導体基板や素子上に蒸着された厚さ数 100 nm の薄膜であり、その重量は直径 2 インチのシリコンウェハーに蒸着されたもので 1~2 mg である。試料が少ない場合は特に汚染をさけるため、化学的な前処理操作はできるだけ簡便にする必要がある。しかし従来のモリブデンブルーを用いる吸光光度法¹⁸⁾では、共存するケイ素の影響のため、溶媒抽出などの分離操作が必要不可欠となっていた。そこで Going らがその生成機構などについて詳細に調べているリン-アンチモン-モリブデン系三元ヘテロポリ錯体¹⁹⁾について着目し、PSG 膜中のリンの分析への応用を検討した。その結果この錯体はケイ素がリンの 1000 倍量存在してもリンの定量に影響を与えないことを見いだした。そして抽出操作なしで PSG 膜中のリンを簡便に、かつ 2% 以下の高精度で定量できる分析法を開発した。

次に、ヒ素についてもリンと同様の三元錯体を生成すると予想し、生成条件や錯体の組成等を詳細に検討した結果、リンの場合と同様に安定なヒ素-アンチモン-モリブデン系の三元ヘテロポリ錯体を生成するこ

とを見いだした。そこで半導体用二酸化ケイ素薄膜試料中に拡散されたヒ素の定量に応用した。その結果、シリコン基板に As⁺ イオンをイオン打込みし、その後酸化膜を生成する半導体プロセスにおいて、従来測定することが難しかった酸化膜中に取り込まれるヒ素の量を正確に把握することが可能になった。

続いてより微量のリンの分析のために種々の分析法を開発し、PSG 膜試料の分析に応用した。まず上記のリン-アンチモン-モリブデン系三元ヘテロポリ錯体を有機溶媒を用いて抽出し、アンチモンまたはモリブデンをフレームレス原子吸光法で定量することにより、リンを高感度で定量できる間接定量法を開発した。

また、PSG 膜と共によく用いられている半導体表面保護膜として窒化ケイ素薄膜²⁰⁾があるが、その組成を正確に定量することは、PSG 膜の場合と同様に重要な課題であった。そこで化学分析法による定量法を開発を試みた。ケイ素は吸光光度法、窒素についてはアルカリ溶融した後アンモニアに変換し、イオン電極法による定量を検討した。その結果、2~3% の精度で各元素を定量することが可能となった。

次に酸化物陰極の基体金属と金属酸化物の間に生成した 1 mg 以下の極微量中間生成物中のニッケル、タングステン、ジルコニウムの定量を検討した。基体金属との分離については、試料全体を電極とし、基体金属のみを電解により除去する手法を考案した。ニッケルについては原子吸光法、タングステン、ジルコニウムについては吸光光度法を用いて定量した。その結果、中間生成物の主成分は基体金属の主成分であるニッケルであり、他に 10%~20% のジルコニウムの酸化物が存在することがわかった。

また、より微小な領域について正確な組成を求めるためにはさらに高感度な分析手法の開発が必要となるが、マイクロプローブテクニクの応用として、絶対検出限界の非常に低い XMA を検出器として利用する新しい手法について検討した。この方法は、PSG 膜を溶解した溶液を直径 10~100 μm のシリコンウェハー上の微小な溝中に、自作した特殊なテフロンプローブを用いて誘導し、蒸発乾固する。その後、溝中の残さを XMA で分析することにより、絶対量 1 ng のリンの定量を可能とした。

次いで、さらに感度の高い IMA を用い、PSG 膜中のリンを定量することを試みた。前記した吸光光度法

によりリンを定量した試料を標準試料として用い、好結果が得られた。次に定量したリン濃度と PSG 膜の吸湿性との関係を調べた。更に膜の吸湿性を減少させるための熱処理条件と、その際のリン濃度の減少についても考察を加えた。

次に大気圧下でのアルゴンプラズマを光源とした発光分光分析法の応用について論じた。一般に微量成分の化学分析法としてはフレームレス原子吸光法²¹⁾が広く用いられている。しかしシリコン半導体のドーパント（ドーパ剤）としてよく用いられる元素であるリン、ホウ素などについては主共鳴線が真空紫外域に存在することなどから高感度な定量は難しい。一方、発光分光分析法はリン、ホウ素などを高感度で分析できる分析手法の一つであり、加えて多元素同時分析が可能である。そこで本研究では微量成分分析法として発光分光分析法、特に溶液試料を導入する発光分光分析法を用いることにした。

始めにマイクロウェーブによるアルゴンプラズマ (MIP) を光源とし、フィラメントの抵抗加熱を利用して μl オーダーの微量試料をプラズマに導入する手法²²⁾を使用した。微量の試料の分解及び目的成分のマトリックスからの分離を微小スケールで行うことにより、高純度タンタル粉末 10 mg 中のサブ ppm レベルの微量銅を良好な精度で定量することができた。

次にシリコン半導体材料の微量ドーパントの定量を目的として、誘導結合高周波プラズマ (ICP) 発光分光分析法²³⁾を用いた分析手法について種々検討した。ICP 発光分光分析法は通常数 ml の試料を必要とするが、電子部品の分析には試料が多くとれない場合が多いので、できるだけ少ない試料で分析できたほうが好都合である。そこで MIP の場合と同様にフィラメントの抵抗加熱を用いて μl オーダーの微量試料を導入する手法を検討した結果、リン、ホウ素、ゲルマニウムなどの定量が極めて高感度で行えることがわかった。なかでもリン、ホウ素は絶対量として、数~100 pg レベルの定量感度があった。そこでこのフィラメントによる試料導入-ICP 発光分光分析法を用いて、最近太陽電池や撮像管材料として非常に注目されているアモルファスシリコン中に微量ドーピングされたホウ素を定量することを試みた。その結果、従来の ICP 発光分光分析法では不可能であった数 mg 量の薄膜（厚さ約 2 μm ）中の ppm レベルのホウ素の定量が可能と

なった。

次に本手法を用いて、半導体用シリコンウエハー中にイオン打込みによりドーピングされたリンの、基板表面からの深さ方向濃度分布を正確に求める検討を行った。前処理として、試料表面に陽極酸化法により、30~50 nm の二酸化ケイ素薄膜を生成させる。次にこの薄膜のみをエッチングし、微量量まで溶液を濃縮して試料とした。このプロセスを繰り返し行い、試料中のリンを定量することにより、深さ方向分解能 30~50 nm でシリコンウエハー中の 1×10^{18} atoms/cm³ までのリンの拡散プロファイルが得られた。

文 献

- 1) 稲葉弥之助, 藤井堅三訳: “ウルトラマイクロ分析入門”, (1966), (産業図書); {I.M. Korenman: “Vvedenie v Kolichestvennyi Ul'tramikroanaliz”, (1963) (Gosudarstvennoe Nauchno-tekhnicheskoe Izdatel'stvo Khimicheskoi Literatury, Moscow)}.
- 2) 田口 勇: “最新の鉄鋼状態分析”, 鎌田 仁編, p. 33 (1979), アグネ.
- 3) 川久保 進, 山口裕司, 水池 敦: 分析化学, **30**, 21 (1981).
- 4) 川久保 進: “微量分析におけるミクロスケールの分離濃縮法の研究”, 名古屋大学工学部学位論文(1984).
- 5) S. Niese: J. Radioanal. Chem., **38**, 37 (1977).
- 6) N.I. Marunina, A.I. Chernova, B.F. Bogatkov: Zh. Anal. Khim., **31**, 1146 (1976).
- 7) H. Jaskolska, L. Rowinska: J. Radioanal. Chem., **26**, 31 (1975).
- 8) J.M. Morris, F.X. Pink: ASTM Spec. Tech. Pub., No. 221, 39 (1957).
- 9) P.H. Keck, A.L. Macdonald, J.W. Mellichamp: Anal. Chem., **28**, 995 (1956).
- 10) G.H. Morrison, R.L. Rupp: Anal. Chem., **29**, 892 (1957).
- 11) C.W. Magee: J. Electrochem. Soc., **126**, 660 (1979).
- 12) P. Lanza, P.L. Buldini: Anal. Chim. Acta, **104**, 139 (1979).
- 13) P.L. Buldini, D. Ferri, P. Lanza: Anal. Chim. Acta, **106**, 137 (1979).
- 14) K. Tsujii, E. Kitazume: Anal. Chim. Acta, **125**, 101 (1981).
- 15) K. Tsujii, E. Kitazume, K. Yagi: Anal. Chim. Acta, **128**, 229 (1981).
- 16) K. Kuga, S. Ooyu, E. Kitazume, K. Tsujii: Bunseki Kagaku, **33**, E29 (1984).
- 17) E. Yon, W.H. Ko, A.B. Kuper: IEEE Trans. Electron. Devices, **ED-13**, 276 (1966).
- 18) J.T. Woods, M.G. Mellon: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 760 (1941).
- 19) J.E. Going, S.J. Eisenreich: Anal. Chim. Acta, **70**, 95

- (1974).
- 20) M.P. Lepselter : Bell Lab Record, **44**, 299 (1966).
- 21) B.V. L'vov : Spectrochim. Acta, **24B**, 53 (1969).
- 22) H. Kawaguchi, B.L. Vallee : Anal. Chem., **47**, 1029 (1975).
- 23) V.A. Fassel : Anal. Chem., **46**, 1110A (1974).

第1章 リン-アンチモン-モリブデン系三元 ヘテロポリ錯体を用いる吸光光度法による 半導体用リンガラス膜中のリンの定量

1.1 緒言

シリコン半導体製造の分野においては、シリコンプレーナ技術と通称される技術により大量のトランジスタ、IC、LSIなどが製造されている。これはn型またはp型のケイ素を基板とし(シリコンウエハー)、その上から異種の不純物(ドーパント)を順次拡散して大量のトランジスタなどを作る技術である。n型、p型基板を形成させる代表的な不純物として、それぞれリンおよびホウ素が挙げられる。そして、その微量存在量が半導体特性に大きな影響を与えている。特にリンはシリコン半導体製造プロセスにおいて、電極間の絶縁膜、表面保護膜、またリンの拡散源などとして広く使用されるリンガラス(Phosphosilicate Glass, 以下PSGと略す)膜の主成分として重要な元素である。したがって、リンガラス膜中のリンの存在量を正確に把握することは、シリコン半導体製造プロセスにおいて極めて重要な課題となっている。

PSG膜はシリコンウエハー上に気相化学蒸着法(CVD法)により蒸着されたわずかに数百nm程度の薄膜であり、その重量は、ウエハーの大きさにもよるが、直径約5cm(2インチ)のウエハーで2~3mgである。このような微小試料の分析では、これまでのマクロ量試料の分析と異なり、試料の取り扱いや前処理などに特別の注意が必要となる。また試料量が少ないので実

験の繰り返し数が限られることもあり、これまで研究された手法より更に高精度な分析法を確立する必要がある。これまでPSG膜中のリンの分析は品質管理的に蛍光X線分析法により分析された例¹⁾はあるが、正確な標準試料を用意できないなどの問題があり、必ずしも十分な結果が得られていなかった。蛍光X線分析法や、他の物理分析法のために正確な標準試料を提供する上でも、精度の優れた化学分析法を用いた定量法を開発する必要がある。

リンの化学分析法に関しては、微量元素の定量法として広く用いられている原子吸光法の場合、主共鳴線が真空紫外領域に存在するため、十分な感度が得られない等の問題がある。現状ではリンの分析は吸光光度法が最も良く研究、実用化されている。なかでもリンとモリブデンが結合した黄色錯体(ヘテロポリ錯体)とそれを還元した青色錯体(リンモリブデンブルー錯体)を利用する方法は良く知られている。特にリンモリブデンブルー錯体を用いる方法は、高感度であり、 μg オーダーのリンの検出、定量が十分可能であることから、PSG膜中のリンの定量に応用できると考えられる。表1.1に主なリンモリブデンブルー法を示す。しかしこれらの方法では研究者によって推奨されている発色条件はかなり異なり、そのいずれの方法が最も優れているかは定かではない。それは発色に際しての重要な因子と考えられるヘテロポリ錯体およびヘ

表1.1 リンモリブデンブルー吸光光度法によるリンの定量例

発色試薬 (還元剤)	抽出溶媒	酸濃度 (N)	検出限界 (μg)	備考	文献
塩化スズ(II)	n-ブチルアルコール+クロロホルム	0.5~1.2 (硝酸)	10	安定性にやや欠ける。共存物の影響が少ない。	番号2
塩化スズ(II)	n-ブチルアルコール	0.85 (硫酸)	1	n-ブチルアルコールの水との相互溶解度の問題。	番号3
硫酸ヒドラジン	アセトフェノンまたはi-アミルアルコール	0.85~1.1 (硫酸)	0.1	還元時に加熱を要する。	番号4, 6
塩化スズ(II)	i-ブチルアルコール	1.0 (過塩素酸)	10	i-ブチルアルコールと水との相互溶解。	番号5

テロポリブルー錯体の生成、還元などについての詳細な反応機構などが十分に研究されていなかったことによるものと考えられる。

高精度定量のためには、上述の錯体の生成およびその反応機構などについて調査検討を加え、最良の分析法を確立する必要がある。また、通常のリン分析用 PSG 膜中におけるケイ素がリンと同様にテロポリ錯体を生成するところから、正の妨害を与えるので、溶媒抽出などの特別な分離操作が必要である。そのため分析操作が複雑となり、誤差がはやりやすくなる。また、還元剤として硫酸ヒドラジンをを用いる方法⁴⁾では加熱が必要であり、反応速度が温度に依存するところから、実験条件を厳密にコントロールしなければならない。分析誤差がはやりやすくなる。信頼性の高い分析法を確立するためには、以上のような問題点の少ない方法について検討する必要がある。

最近、Going らはリン-アンチモン-モリブデンの三元系テロポリ錯体 ($\text{PSb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$) に関して詳細な研究を行っており、錯体が常温で生成すること、また酸濃度とモリブデン酸塩濃度に関連した安定な発色領域を明らかにした⁷⁾。そこで、本研究ではテロポリブルーの生成に関し検討を加え、三元錯体の生成に基づく信頼性の高い PSG 膜中のリンの分析法の確立を目的とした。また、リンの定量に影響を与える諸要因について考察を加えた。

1.2 試 薬

(1) リン標準溶液 (1 mg/ml): 特級リン酸二水素カリウム (関東化学製) 4.395 g を精秤し、脱イオン水に溶解し、1 l に希釈した。標準溶液は使用時に適当な濃度に希釈して用いた。

(2) 各種元素の標準溶液: ケイ素, ヒ素, ゲルマニウムについては関東化学製原子吸光分析用標準試薬 (1 mg/ml) を希釈して用いた。

(3) 錯体生成用混合試薬: 特級 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MERCK 社製) 2.12 g を脱イオン水 150 ml に溶解し、濃 H_2SO_4 (MERCK 社製, Suprapur) 20.8 ml を加える。つぎに特級酒石酸アンチモンカリウム (関東化学製特級試薬を再結晶したもの) 0.334 g を加え、溶解後 250 ml に希釈した。

(4) アスコルビン酸 1% 溶液: MERCK 社製 Zur

analyse アスコルビン酸 0.25 g を脱イオン水で 25 ml に希釈して用いた。(本試薬は使用日ごとに作成する必要がある。)

(5) フェノールフタレイン 1% アルコール溶液

1.3 装 置

(1) 日立 333 型分光光度計, 10 mm 石英セル

(2) メトラー社製 M5 型マイクロ天秤

(3) 日立 XMA-5 型および HXM-2X 型 X 線マイクロアナライザー

1.4 定量操作および精度に影響を与える諸要因の検討

図 1.1 に本分析法の定量操作を示す。シリコンウェハーを秤量し、PSG 膜を 5% フッ化水素酸で溶解し、再度シリコンウェハーを秤量してその重量差を PSG 膜の重量とする。溶液は過塩素酸 1 ml を加えて白金るつばで白煙処理し、過剰のケイ素を四フッ化ケイ素としてほとんど蒸発させるとともにリンを完全なオルトリン酸の形にする。水酸化ナトリウムで中和の後、混合試薬 0.5 ml を加え、リン-アンチモン-モリブデンの三元テロポリ錯体を生成させる。錯体は 1% アスコルビン酸 0.2 ml を加えて還元してテロポリブルー錯体とし、5 ml に定容し、10 分後に 710 nm の吸光度を測定する。

温度変化による影響についてはウォーターバスで温度をコントロールして発色させた。共存元素の影響についてはそれぞれケイ素, ヒ素, ゲルマニウムの一定

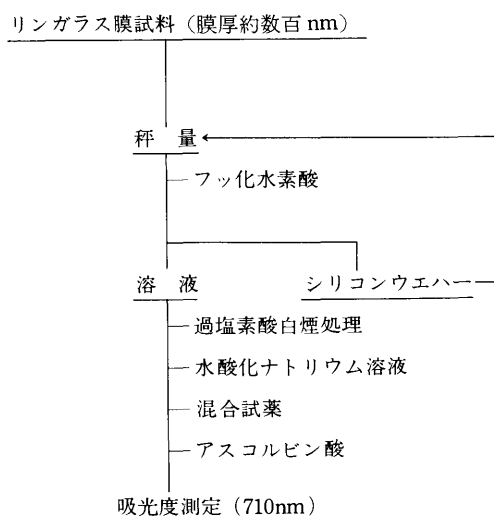


図 1.1 定量操作

量を加えてリンの分析の場合と同様な操作を行い、その発色状態を調べた。正確度に関しては、リン化ガリウムを精秤後王水で溶解し、その一定量を採取して本分析法により、リンを定量した。PSG膜の吸湿性については、水を入れたデシケーター中に一昼夜保存してその前後の重量変化をマイクロ天秤で測定した。 P_2O_5 として10 mol%のPSG膜については、含有する水分量を質量分析計で900℃まで加熱することによって測定した。膜の表面状態については、X線マイクロアナライザー、および走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。また0.5%水酸化ナトリウム溶液でエッチングした試料についても観察した。

1.5 12リンモリブデン酸の最適な生成条件

ヘテロポリブルーの生成は一般に12リンモリブデン酸($PMo_{12}O_{40}$)の還元に基づくとされている。ここではこれまで研究された実験条件の中で、酸および試薬濃度についての検討および追試を行った結果を述べる。

12リンモリブデン酸の生成とそれに続く還元を含めた全過程における最適な生成条件を検討した文献を総合してみると、酸濃度については0.11~1.0 N、モリブデン酸塩濃度については、15~100 mg Mo/100 mlの範囲で錯体が比較再現性良く生成するようである。しかし、最近Going⁷⁾らはヘテロポリブルー錯体の発色安定域に関して溶液中の水素イオンとモリブデン酸との濃度比がその重要な因子であると考え、最適な生成領域は、モリブデン酸塩の濃度には無関係にある一定の $[H^+]/[Mo_4^{2-}]$ のところにあるとし、その値を実験的に 70 ± 10 とした。この値について追試を行ったところほぼ一致した。

1.6 還元剤

ヘテロポリブルー錯体を生成させるための還元剤は前述の表1.1にも示したようにこれまで種々使用されている。ここではその主なものについて考察した。

(1) 塩化スズ(II)

塩化スズ(II)をヘテロポリブルー錯体を生成させるための還元剤として用いる方法は、反応の鋭敏なことから多くの使用例が見受けられ^{2),3),6),9),10)}、微量のリンの分析に適しているといえる。しかし、精度や安定性に問題が残り、一応の再現性は期待できるものの、実

際の分析過程が複雑になるにつれてやや不安の残る還元剤といえる。

(2) 硫酸ヒドラジン

この還元剤も古くから使用されており、宮本⁶⁾らは良好な再現性を得ている。しかし、還元に加熱を必要とすることから操作がやや煩雑になる傾向がある。

(3) 1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸

いわゆる1.2.4-酸を用いると常温で還元が進行することから広く用いられており、Sins¹⁰⁾らは硫酸ヒドラジン、塩化スズ(II)、ヒドロキノンなどに比べても還元力は劣らず、5分間で還元が終り、呈色も安定であるとして推奨している。

(4) アスコルビン酸

最近ではアスコルビン酸がヘテロポリ酸の最も良い還元剤であるといわれている^{7),11)}。しかし、この還元剤は硫酸ヒドラジン同様還元速度が遅いため加熱を必要とし、温度の因子により、ともすると精密定量が難しくなるきらいがあると考えられる。一方、リン-モリブデンの系にアンチモンを導入すると還元速度が増し、常温で発色することが知られている。この系の詳細については次節で述べる。

1.7 三元系ヘテロポリブルーの生成

1962年にMurphy¹²⁾らはモリブデンブルー法によるリンの定量の場合に、還元速度を増すためにアンチモン(III)の導入を提案し、以来U. S. Environmental Protection Agencyの排水中のリンの標準分析法として広く用いられるに至っている。その後Going⁷⁾らはアンチモンが存在するときとしないときでのヘテロポリブルー錯体について検討し、その生成曲線は本質的に一定の $[H^+]/[Mo_4^{2-}]$ のところまで同一とした。その結果、アンチモンはおそらく還元速度が増すようにヘテロポリ酸の構造を変えるか、アスコルビン酸からモリブデン化合物への電子の移動を促進する作用をなすと考えられている。またヘテロポリブルーの構造を、スペクトル解析と元素分析により $PSb_2Mo_{10}O_{40}$ と推定している^{7),11)}。

以上の検討結果により、PSG膜中のリンの分析には常温で発色する安定な錯体と考えられる、Goingらの推奨するリン-アンチモン-モリブデン系の三元ヘテロポリ錯体を用いることとし、以後の実験を進めることにした。

1.8 温度による影響および経時変化

三元錯体は常温で生成するが、周囲温度の変化に応じてその生成量が変わると、定量誤差の一因となる。図1.2はリン1.2 μg を含む溶液を発色させ、その吸光度の変化を時間と共に測定したものであるが、15 $^{\circ}\text{C}$ ~25 $^{\circ}\text{C}$ の間で、ほとんど吸光度は変化しない。また生成した錯体は非常に安定で1時間経過しても吸光度に変化はみられなかった。

1.9 共存元素の影響

従来、広く使用されてきた塩化スズ(II)を還元剤としてリンモリブデンブルー錯体とし、定量する方法は、図1.3に示すようにリンと同様にヘテロポリ錯体を生成する元素、すなわちケイ素、ヒ素、ゲルマニウムなどの影響を受ける¹³⁾。三元錯体をアスコルビン酸で還

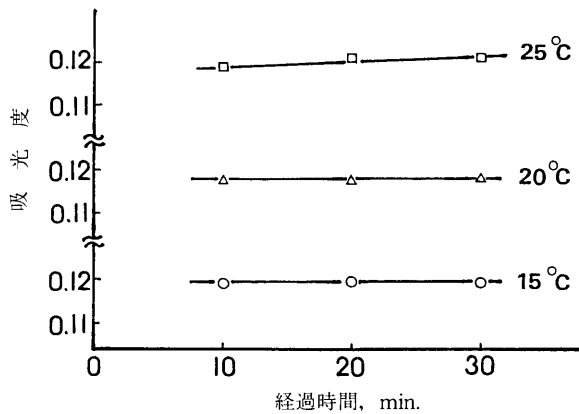


図1.2 温度による影響

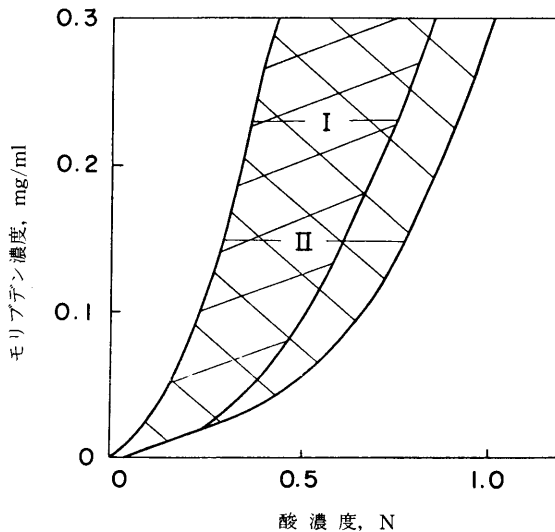


図1.3 塩化スズ(II)還元剤による発色領域¹⁴⁾
I, ケイ素およびゲルマニウム
II, リンおよびヒ素(V)

元する本法において同様な実験を行った結果、ケイ素、ゲルマニウムは全く発色しないことを見いだした。図1.4に示すようにヒ素(V)だけがリンと同様に発色し、妨害となる。また、図1.5に示すようにヒ素(III)はリンの10倍量まで、ケイ素は1000倍量以上共存してもリンの定量に影響を与えないことがわかった。

1.10 再現性および正確度

PSG膜を溶解して得られた試料溶液を希釈後、その5mlを分取し、本分析法で繰り返し定量した場合の繰り返し精度を求めた。表1.2にその結果を示す。リンと

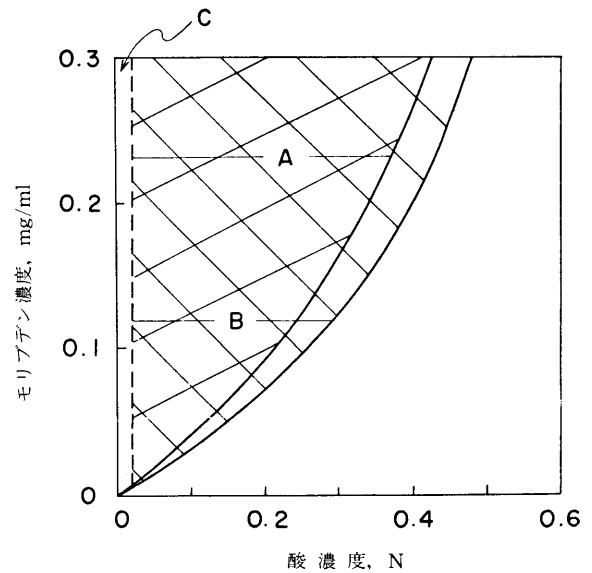


図1.4 本法(三元錯体-アスコルビン酸還元)による発色領域
A. ヒ素(V)
B. リン
C. 沈殿生成領域

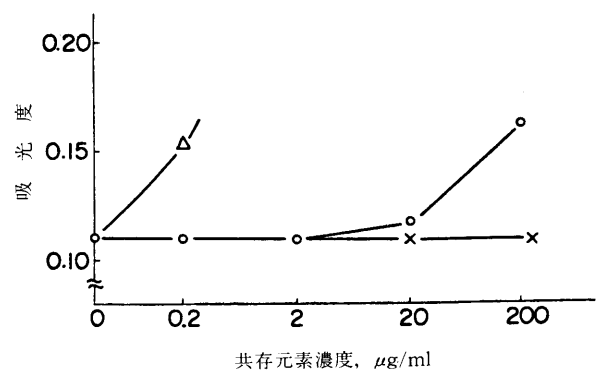


図1.5 共存元素の影響
リン0.2 ppmに添加
○, ヒ素(III)
△, ヒ素(V)
×, ケイ素

表 1.2 繰り返し精度

試料	1	2	3	4	5	標準偏差	変動係数 (%)
定量値 (μg)	1.37	1.40	1.36	1.35	1.41	0.026	1.9

して約 $1.4 \mu\text{g}$ の定量において、変動係数は 1.9% であった。また本法の検量線にはリンの標準溶液としてリン酸二水素カリウム (KH_2PO_4) を用いているが、その正確さを確かめるため、組成の一定なリン化ガリウム (GaP) 標準試料を用いてその一定量を精秤し、計算によるリンの含有率を真値として本法による分析値と比較した結果、 $\pm 2\%$ 以内で一致した。

1.11 空試験値, 検量線および検出限界

空試験値が高いと定量感度および定量精度が低下するので、できるだけ小さい方が望ましい。本研究では、試薬はすべて特級品以上を用い、また比較的純度の劣っていると思われる酒石酸アンチモンカルリウムについては再結晶して使用した。その結果、全操作にわたる空試験値を吸光度として 0.001 程度と十分に低下させることができた。

検量線は図 1.6 に示すように、最終発色液量を 5 ml とした場合、リンとして $0.5 \mu\text{g}$ から $4 \mu\text{g}$ の範囲にわたって良好な直線関係が得られた。なお、定量下限を吸光度 0.005 に相当するリンの量と仮定すると、リンとして $0.05 \mu\text{g}$ (溶液濃度 0.01 ppm) であった。

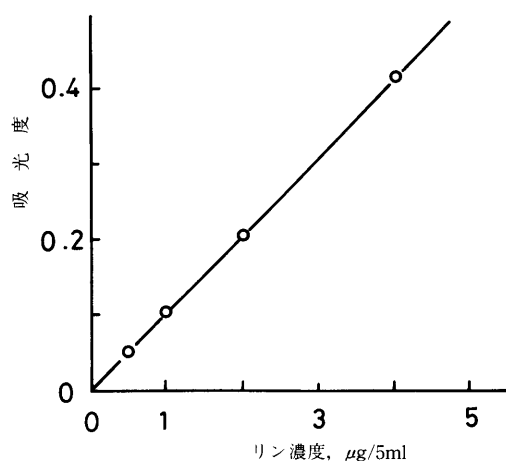


図 1.6 検量線

1.12 秤量精度

シリコンウエハー上の PSG 膜は厚さが 500 nm 程度であり、その絶対量は 2 インチ ϕ のウエハーで 1.5 ~ 2 mg である。秤量は PSG 膜の溶解前後の差をとるところから、PSG 膜の絶対量が少ないと、その秤量誤差が大きな問題となる。本研究で使用したマイクロ天秤の精度は 1 g (1 枚の 2 インチシリコンウエハーとはほぼ同重量) の秤量につきばらつきは $10 \mu\text{g}$ 以内であった。そこで、PSG 膜の分析の場合は少なくとも 1 mg 以上は膜として存在する必要がある。

1.13 リンガラス膜の吸湿性

PSG 膜のように吸湿性があるとされているもの¹⁴⁾は、空気中の水分との相互作用による重量変化が秤量誤差となってリン分析値に大きな影響を与えることが予測される。そこで P_2O_5 濃度として約 10 モル% の PSG 膜 (通常半導体の分野で使用されているものは、10 モル% 以下である。) について質量分析計で含有する水分量を測定した。なお、方法は柳沢らの測定法¹⁵⁾に準じた。その結果、膜生成直後に P_2O_5 デシケーターに保存しておいたものと室内に一週間程度放置したものの間で有意差はなく、また水分の絶対量も重量として $1 \mu\text{g}/\text{mg}$ PSG 以下であった。これは、リンの定量の際に使用する天秤の精度および分析法の精度と比較して十分小さな値であり、PSG 膜中のリンを定量するという立場からは問題にならない量と考えられる。しかし、18 モル% 以上の PSG 膜については吸湿性が著しいこと、さらにこの境界値が PSG の状態図¹⁶⁾の共晶点である約 18 モル% に一致することを見いだしたが、その原因については明確でなく検討中である。また熱処理によって架橋を促進し、ガラスの化学構造を細密化することによって吸湿性を減少させることができるが、その条件などについて検討した。表 1.3 にその結果を示す。19 モル% の PSG 膜については、 600°C で窒素中で 10 分間加熱することにより、リン濃度をほとんど減少させることなく、吸湿性を減少させることが

表 1.3 熱処理温度と P_2O_5 濃度との関係 (モル%, 窒素中 10 分間加熱)

膜生成直後 (加熱せず)	600℃	900℃	1100℃
15.6	15.5	14.9	8.4
19.0	18.9	18.9	9.2
21.9	21.9	20.0	9.2
30.4	30.1	22.2	9.4

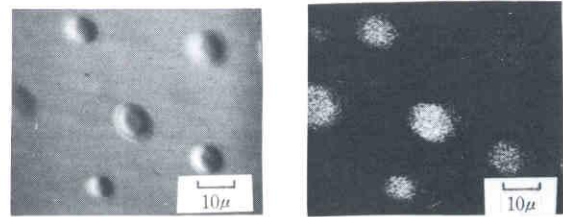
できた。なお 21.9 モル%, 30.4 モル% の試料については 600℃ の加熱では不十分で, 900℃ まで加熱することが必要であり, その際若干のリン濃度の減少が見られた。しかし通常用いられる PSG 膜は 19 モル% 以下であることから, その場合は 600℃ の加熱で十分であると思われる。また, 各濃度の PSG 膜で 1100℃ の熱処理において約 9 モル% に P_2O_5 濃度が減少しているが, これはある特定の安定な相に移行したことを示している。

次に, 吸湿した 20 モル% の PSG 膜について X 線マイクロアナライザー (XMA) でリンの X 線像を調べてみると, 図 1.7 に示すようにリンが点在していること, また電子顕微鏡による観察でその部分がふくれ上がっていることがわかった。これはリンがある特定の化学変化を受け, 何らかの駆動力により移動したことを示している。その原因は吸湿した部分とそうでない部分のケミカルポテンシャルの差であろうと思われる。

また PSG 膜を X 線回折, 電子線回折により測定したところ, いずれも結晶性は確認されなかった。

1.14 リンガラス膜の不均一性

10 モル% の PSG 膜について 0.5% 水酸化ナトリウム溶液で 60℃ で 10 分間エッチングし, その表面状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ, まれに図 1.8 に示すような柱状に溶解されずに残っている部分があった。またケイ素の $K\alpha$ 線による線分析を XMA で行ったところ, その部分で $K\alpha$ 線強度が減少していた。これは下地がシリコンウエハーであることから柱状の部分はおそらく二酸化ケイ素の粒子で, 生成時にすでに大きな粒子として存在しているものと思われる。しかし, 全体の PSG 膜に比較してその量はわずかであるので, PSG 膜中の全体のリン濃度の分析においては問題ないものと思われる。



(a) SEM (二次電子) 像 (b) 同一場所におけるリンの X 線像

図 1.7 吸湿したリンガラス膜の表面状態とリン濃度の分布 (厚さ: 約 500 nm, P_2O_5 濃度: 約 20 モル%, 生成直後より室温で飽和水蒸気中に一晩放置)

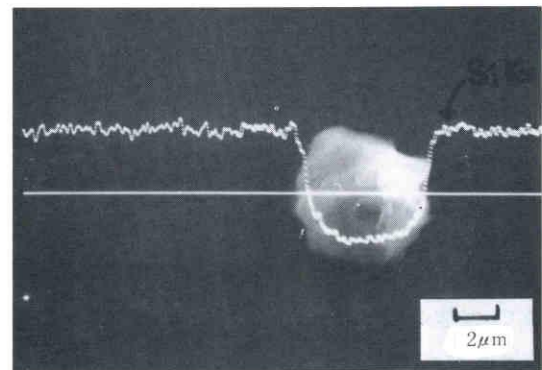


図 1.8 エッチングした試料の SEM 像と $Si K\alpha$ 線強度 (厚さ: 約 500 nm, P_2O_5 濃度: 約 10 モル%, 0.5% 水酸化ナトリウム溶液で 60℃ で 10 分間エッチング)

1.15 PSG 膜の構造

低温 CVD-PSG 膜の構造については, 膜中に五酸化二リン (P_2O_5) が塊状に分布しているという報告¹⁷⁾がある。しかし, 18 モル% 付近から吸湿が急激に起こること, またさきに述べたような XMA, 電子線回折, X 線回折の結果および一般にエッチング速度がリン濃度が高くなるに従って増すということなどから考えると, PSG 膜の構造として, 高温で熱酸化により生成した構造¹⁸⁾に近いもの, すなわち不完全な網目構造にリン酸基のついた一種の固体塩基のような構造を考えると実験結果をよく説明しているようである。さらに詳しく調べるには, リンの存在状態について ESCA などで測定してみる必要がある。しかし, 本研究ではリンの正確な定量を目的としているので, PSG 膜の構造についての検討は今後の課題とした。

1.16 確立したリン定量法の半導体プロセス評価への応用

CVD 炉において PSG 膜を製作する場合, 300~400℃ に加熱した基板上に窒素などの不活性ガスをキャリアーとして, ホスフィンとモノシラン, 酸素を

導入し、基板表面上に PSG を生成させる。半導体製造プロセスでは、異なったリン濃度の PSG 膜を生成させる場合、ホスフィン濃度を目安として制御している場合が多い。そこで、特定のホスフィン濃度に対する実際のリン濃度を正確に調べるために、本分析法を用いて異なった濃度で製作された膜のリン濃度を定量した。また異なった種類の CVD 炉で製作された PSG 膜についても分析した。

図 1.9 に CVD 炉におけるホスフィンガスの濃度と、生成した PSG 膜中の P_2O_5 濃度を本法により定量した値との関係を示す。A-CVD 炉においてはホスフィン濃度に対応して、定量値と良好な直線関係が得られており、値もばらつきは少ない。それに対して B-CVD 炉ではそのような直線関係はみられず、同一ホスフィン濃度に対してのばらつきも大きい。またそのばらつきが分析精度をはるかに越えているところから、その原因は炉自体にあると考えられる。その後 B-CVD 炉を詳細に調査した結果、反応ガスの流量バルブに問題のあることがわかった。

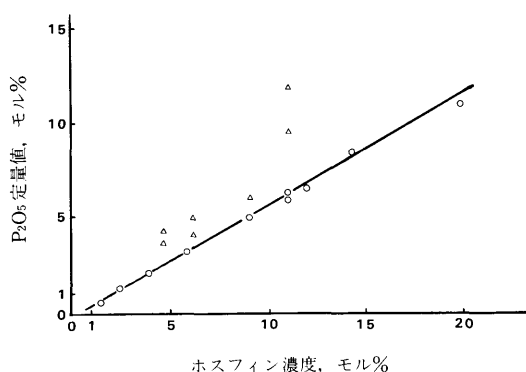


図 1.9 ホスフィン濃度と CVD-PSG 膜中の P_2O_5 濃度との関係
○, A-CVD 炉
△, B-CVD 炉

1.17 第一章の要約

シリコン半導体の表面保護膜として、また不純物と

してのリンの拡散源として広く用いられているリンガラス膜中のリンの精密定量法を確立した。アンチモンを含むリン-アンチモン-モリブデン系の三元ヘテロポリ錯体を利用する吸光光度法が、共存するケイ素の影響を受けないことを見だし、リンガラス膜中のリンの分析に非常に有効であることがわかった。

そこで、この三元ヘテロポリ錯体を利用する定量法を確立し、変動係数 1.9% で実際試料に応用することができた。また、吸湿性など、材料自体の定量値に影響を与える性質についても考察を加えた結果、熱処理を加えることにより安定化させることができた。確立した定量法はリンを正確に、精度良く定量でき、半導体の製造プロセスの評価に寄与した。

文 献

- 1) F.X. Pink, V. Lyn: *Electrochem. Technology*, **6**, 258 (1968).
- 2) 横須賀 繁: *分析化学*, **5**, 395 (1956).
- 3) 並木 博: *分析化学*, **10**, 945 (1961).
- 4) 宮本正俊: *分析化学*, **11**, 511 (1962).
- 5) M.L. Davey: *Metallurgia*, **65**, 151 (1962).
- 6) 宮本正俊: *分析化学*, **12**, 32 (1963).
- 7) J.E. Going, S.J. Eisenrich: *Anal. Chim. Acta*, **70**, 95 (1974).
- 8) 柳生正武: *分析化学*, **10**, 235 (1961).
- 9) 石井大道, 武内次夫: *分析化学*, **10**, 1391 (1961).
- 10) R.P.A. Sins: *Analyst*, **86**, 584 (1961).
- 11) S.J. Eisenrich, J.E. Going: *Anal. Chim. Acta*, **71**, 393 (1974).
- 12) J. Murphy, J.P. Riley: *Anal. Chim. Acta*, **27**, 31 (1962).
- 13) H. Levine, I.J. Powe: *Anal. Chem.*, **27**, 258 (1955).
- 14) N. Nagashima, H. Suzuki, K. Tanaka, S. Nishida: *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 434 (1974).
- 15) 柳沢 寛, 橋本哲一, 芦川幹雄: *応物*, **43**, 330 (1974).
- 16) T.Y. Tien, F.A. Hummel: *J. Am. Cer. Soc.*, **45**, 422 (1962).
- 17) 徳山 巍, 宮崎隆雄, 西松 茂: *半導体研究*, **5**, 15 (1969).
- 18) P. Balk, J.M. Eldridge: *Proc. IEEE*, **57**, 1558 (1969).

第2章 ヒ素-アンチモン-モリブデン系三元 ヘテロポリ錯体を用いる吸光光度法による 半導体用二酸化ケイ素薄膜中のヒ素の定量

2.1 緒言

電子部品材料において微量不純物の役割は非常に重要であり、その含有率を正確に把握する必要がある。シリコン半導体中に意識的に混入させる不純物（ドーパント）として、よく用いられているヒ素については、電気的に活性なものについては、四探針抵抗測定法^{1)~4)}やホール効果測定法^{4)~6)}などで計測が可能である。しかし、シリコン結晶の中にイオン打込みによりヒ素を打込んだ直後の試料などでは、結晶格子の中にヒ素が十分にはいりこんでおらず、電気的に不活性なものが存在する。すなわち電気的な測定では正確なヒ素量を計測することはできない。このような場合、従来放射化分析法^{4),7)~9)}などで分析されてきたが、一般的な分析でないことやコスト的な問題があり、化学分析法による定量法の確立が、強く望まれていた。

ヒ素の高精度かつ高感度な化学分析法としては、ヘテロポリ錯体の生成に基づくモリブデンブルー吸光光度法によるものが最も良く研究、実用化されている。これはモリブデン酸塩とヒ素(V)との反応により生成するヘテロポリ酸を適当な還元剤で還元し、生成するモリブデンブルーの吸光度を測定してヒ素を定量する方法である。還元剤としては塩化スズ(II)^{10),11)}、ヒドロキノン¹²⁾、硫酸ヒドラジン¹³⁾などが用いられているが、そのうち生成したモリブデンブルーの呈色が安定であることから、硫酸ヒドラジンが最も一般的に用いられている。しかし、完全に発色させるためには時間をかけるか、あるいは加熱する必要がある。ヒドラジンの代わりにアスコルビン酸¹⁴⁾もよく用いられているが完全に発色させるためには硫酸ヒドラジンと同様に加熱を必要とする。先に第1章では、リンガラス膜中のリンの分析にヘテロポリ錯体の生成を利用する高精度吸光光度法を開発した結果について述べた。これはリン-アンチモン-モリブデンを含む三元ヘテロポリ錯体が常温で生成することから加熱時の温度変化に

基づく誤差がないこと、また通常のモリブデンブルー法では妨害となる共存するケイ素の影響が少ない、などの特徴があった。ヒ素の場合についても、リンと同様にアンチモンを含む三元系ヘテロポリ錯体を生成することが予想されるが、詳細な研究はまだなされていない。そこで、本研究では、その生成条件、組成および共存元素の影響などを詳細に調べた。その結果、リンの場合と同様に錯体が常温で生成すること、また共存するケイ素を含む試料の分析に適していることを見だし、二酸化ケイ素薄膜試料中の μg オーダーのヒ素の定量法を確立することができた。

2.2 試薬

(1) ヒ素(III)標準溶液(1 mg/ml): 亜ヒ酸(小宗化学製, 特級)0.132 gを1 M水酸化ナトリウム溶液10 mlに溶解し、1.5 M硫酸で中和した後、水で100 mlに希釈した。

(2) ヒ素(V)標準溶液(1 mg/ml): 亜ヒ酸(小宗化学製, 特級)0.132 gを1 M水酸化ナトリウム溶液10 mlに溶解し、1.5 M硫酸10 mlを加えて酸性とした後、煮沸し、1%過マンガン酸カリウム溶液をわずかに紅色を呈するまで滴下し、さらにしばらく煮沸した後冷却し、水で100 mlに希釈した。

(3) リン標準溶液(1 mg/ml): リン酸二水素カリウム(関東化学製, 特級)0.440 gを水に溶解し、100 mlとした。

(4) その他の元素の標準溶液: ケイ素, ゲルマニウムについては関東化学製原子吸光分析用標準試薬(1 mg/ml)を用いた。

(5) 錯体生成用混合試薬(Mixed Reagent, 以下M・Rと略す): モリブデン酸ナトリウム(MERCK製, GR)2.12 gを水150 mlに溶解し、硫酸(MERCK製, Suprapur)22.9 mlを加える。次に酒石酸アンチモニルカリウム(関東化学製試薬を再結晶法により精製したもの)0.334 gを水25 mlに溶解して加えた後、水

で 250 ml に希釈した。

(6) アスコルビン酸 1% 溶液: アスコルビン酸 (MERCK 製, GR) 0.25 g を水で 25 ml に希釈した。(本試薬は使用のつど調整する必要がある)

(7) 0.1% 過マンガン酸カリウム溶液

(8) 二酸化ケイ素粉末: 小松電子金属製 Optical Grade SiO₂

(9) 水その他: 水はすべてミリポア社製スーパー Q により精製したイオン交換水を用いた。またその他の試薬はすべて特級品を用いた。

2.3 装置

(1) 日立 333 型分光光度計, 10 mm 石英セル

(2) ギルソン・マイクロピペット P-200 (20~200 μ l)

2.4 定量操作

図 2.1 に本研究で確立した定量操作を示す。シリコンウェハー (厚さ約 0.3 mm) 上に生成した二酸化ケイ素薄膜 (厚さ数百 nm, 面積数 cm²) を 2.8 M フッ化水素酸 3 ml で常温で 100 ml テフロン蒸発皿中で溶解する。次に過塩素酸 50 μ l, 0.1% 過マンガン酸カリウム溶液 3~4 滴を加え, ホットプレート上で蒸発乾固する。水 1 ml を加えて残さを溶解し, M.R 0.4 ml, 続いて 1% アスコルビン酸溶液 0.2 ml を加え水で 5 ml に希釈する。15 分後に 730 nm における吸光度を水を対照として測定し, あらかじめ作製した検量線よりヒ素含有率を求める。

2.5 錯体生成条件

前章で論じたリン-アンチモン-モリブデン系の三元錯体の生成条件については Going らが詳細な研究

二酸化ケイ素薄膜試料 (シリコンウェハー上, 400~600nm)

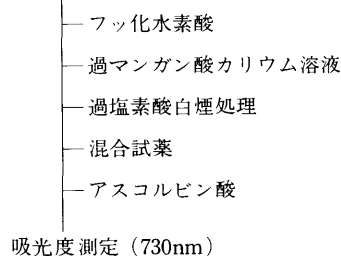


図 2.1 定量操作

を行っている¹⁵⁾。それによると錯体はある特定の酸濃度対モリブデン酸塩濃度, すなわち $[H^+]/[MoO_4^{2-}] = 70 \pm 10$ において安定生成領域 (プラトー) が存在している。ヒ素 (V) はリンと同様なヘテロポリ錯体を生成することが予想されたのでヒ素-アンチモン-モリブデン系の三元ヘテロポリ錯体の生成条件を調べた。結果を図 2.2 に示す。 $[H^+]/[MoO_4^{2-}]$ の値を変化させるには, 硫酸とモリブデン酸ナトリウム溶液をマイクロピペットを用いて種々の割合で加えて調整した。次にヒ素 (V) の標準溶液の一定量を加えた後, アスコルビン酸を加え, 15 分後に, 生成した三元ヘテロポリ錯体 (Molybdoantimonylarsenic Blue, 以下 MSbAsB と略記) の 730 nm での吸光度を測定した。図 2.2 の結果はリン-アンチモン-モリブデン系三元ヘテロポリ錯体の場合¹⁵⁾ と似た傾向を示しているが, リンを含む錯体の安定生成領域 (プラトー) が $[H^+]/[MoO_4^{2-}] = 70 \pm 10$ であったのに対して, 本実験では 90 ± 10 となっている。またモリブデン酸塩濃度については, リンの場合は 0.0008~0.01 M の範囲でプラトーが存在していたが, 本実験の場合 0.001~0.003 M と若干範囲が狭くなっている。しかし, 実際の分析にあたっては全く問題なく, 十分実用的なプラトーを持っていると考えられる。

二酸化ケイ素中のヒ素を分析する際には, マトリックスであるケイ素はヒ素と同様なヘテロポリ錯体を生成し, 妨害となることが考えられる。そのようなヘテロポリ錯体を生成しやすい元素との錯形成反応を抑制するためには, ヒ素の生成のプラトー内で, できるだ

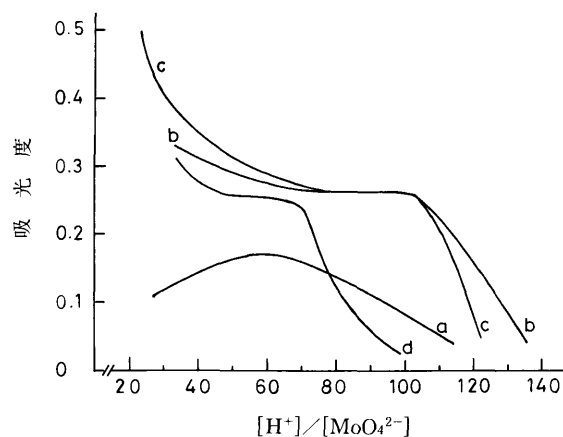


図 2.2 錯体の生成曲線
ヒ素濃度: 16 μ M, アンチモン濃度: 160 μ M, モリブデン濃度: (a) 8.41×10^{-4} M; (b) 1.40×10^{-3} M; (c) 2.80×10^{-3} M; (d) 8.41×10^{-3} M

け酸濃度を高くしてヒ素以外の元素との反応を遅らせることが必要である。そこで実験条件を $[H^+]/[MoO_4^{2-}] = 94$, モリブデン酸塩濃度 $2.80 \times 10^{-3} M$ と定め、以後の実験は連続変化法による実験を除いてすべてこの条件で行った。

2.6 吸収スペクトル

図 2.3 に MSbAsB およびアンチモンを含まない錯体 (Molybdoarsenic Blue, 以下 MAsB と略記) の吸収スペクトルを示す。なお、ヒ素濃度は $16 \mu M$ (1.2 ppm) とした。MAsB についてはアスコルビン酸添加後 3 時間の吸収スペクトルであり、まだ室温では完全に発色が完了していないので、830 nm における吸収ピークは漸次増加しつつある。MSbAsB は次節に述べるように、完全に発色が完了した時点、すなわちアスコルビン酸添加後 15 分に測定している。MAsB の吸収ピークは 1 個であるのに対し、MSbAsB は 730 nm および 860 nm 付近に二つのピークが観察された。この両ピークでは共にランベルト-ベール則が成立したので、ヒ素の定量が可能であり、モル吸光係数はそれぞれ 1.6×10^4 , 2.0×10^4 であった。本実験の場合、使用した分光光度計の光電子増倍管の感度特性の関係から、精度の良い 730 nm を用いることにした。

2.7 経時変化および温度の影響

図 2.4 はアスコルビン酸を加えて発色後、730 nm における錯体の吸光度の経時変化を示す。MSbAsB は常温で完全に発色し、約 11 分後より一定の吸光度を示し、以後 1 時間経過しても変化は見られなかった。そこで以後の測定はアスコルビン酸を添加してから 15

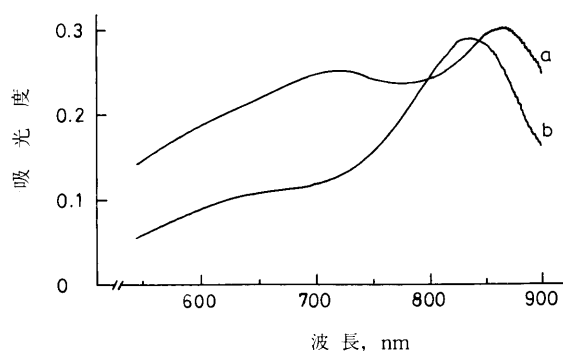


図 2.3 吸収スペクトル
ヒ素濃度: $16 \mu M$; モリブデン濃度: $2.80 \times 10^{-3} M$; $[H^+]/[MoO_4^{2-}] = 94$, (a) MSbAsB, アンチモン濃度: $160 \mu M$; (b) MAsB

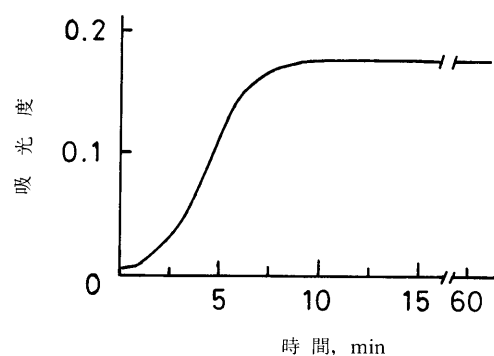


図 2.4 経時変化
ヒ素濃度: $0.8 \mu g/ml$

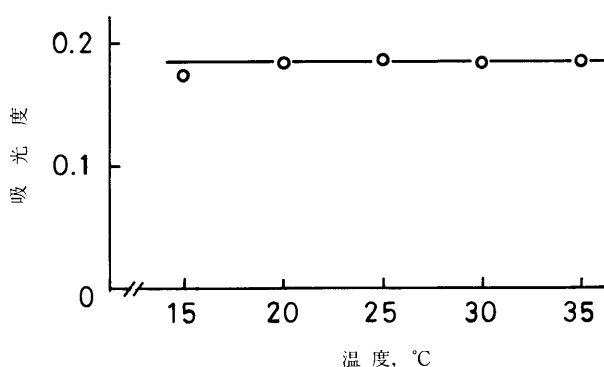


図 2.5 温度による影響
ヒ素濃度: $0.8 \mu g/ml$

分後に行うことにした。また、発色時の周囲温度を変えて 15 分後の吸光度を測定した。結果を図 2.5 に示す。20~35°C の間で吸光度はほとんど変化しないので、通常の実験室中で発色、測定すればよいことがわかった。

2.8 共存元素の影響

二酸化ケイ素中のヒ素を定量する場合には共存元素はマトリックスとしてのケイ素のみを考えれば良いが、他にヘテロポリ錯体を生成しやすい元素であるリン、ゲルマニウム、またヒ素 (III) についても併せて共存の影響を調べた。結果を図 2.6 に示す。リンはヒ素 (V) と同様に発色し、妨害となるが、ゲルマニウム、ヒ素 (III) は同量まで、ケイ素は 100 倍量存在してもヒ素の定量に影響を与えないことがわかった。本実験では試料をフッ化水素酸で溶解した後、過塩素酸と共に加熱乾固する前処理を行っているので、大部分のケイ素は 4 フッ化ケイ素として揮散すると予想された。実際に、二酸化ケイ素粉末 5 mg を定量操作に従って溶解し、乾固後に残存するケイ酸をケイモリブデンイエ

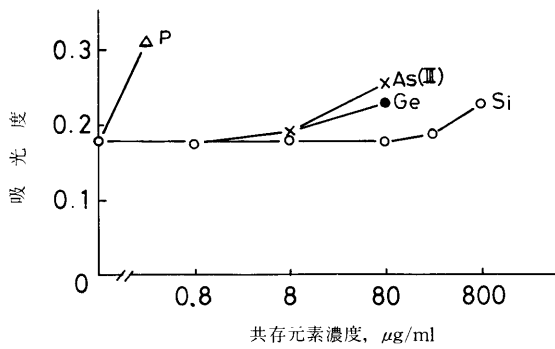


図 2.6 共存元素の影響
ヒ素 (V) 濃度: $0.8 \mu\text{g/ml}$

ロー吸光度法で定量したところ $1 \mu\text{g}$ 以下であった。よって本実験のヒ素の定量においては全く問題とならないことがわかった。

2.9 三元錯体の組成比

MSbAsB の組成比を調べるため、連続変化法および元素分析による検討を行った。図 2.7 に連続変化法による結果を示す。 $[\text{As}] + [\text{Mo}] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ としながら、 $[\text{As}]$ と $[\text{Mo}]$ を連続的に変化させて加えた後、酸濃度を $[\text{H}^+]/[\text{MoO}_4^{2-}] = 94$ となるように調整した。アスコルビン酸添加後 15 分間、 80°C で加熱した後水冷し、 730 nm における吸光度を測定した。この結果より MSbAsB はヒ素 1 原子に対してモリブデン原子が 8 個結合していることが推定できる。

また生成した MSbAsB を酢酸ブチルで抽出し、乾固後王水で分解し、溶液中のヒ素、アンチモン、モリブデンをそれぞれ定量した。ヒ素については本法を用い、アンチモン、モリブデンについては原子吸光法により定量した。その結果、ヒ素、アンチモン、モリブデンのモル数の比は約 $1:2:8$ であった。

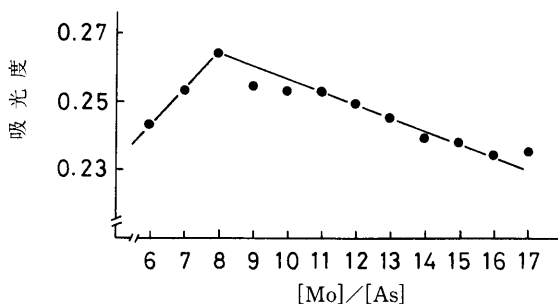


図 2.7 連続変化法によるモリブデン対ヒ素のモル比の決定
 $[\text{As}] + [\text{Mo}] = 5.00 \times 10^{-4} \text{ M}$;
 $[\text{Sb}] = 2 [\text{As}]$;
 $[\text{H}^+]/[\text{MoO}_4^{2-}] = 94$

一方、一般の吸光光度法でよく用いられている二元系錯体 (MASB) の組成は $\text{AsMo}_{10}\text{O}_{14}\text{H}_3$ と考えられている¹⁶⁾。

以上の結果から、MSbAsB の組成は MASB の 10 個のモリブデンのうち、2 個がアンチモンに置き換わったもの、すなわち $\text{AsSb}_2\text{Mo}_8\text{O}_{14}\text{H}_3$ と推定できる。

2.10 検量線

図 2.8 に本法による検量線の一例を示す。検量線は原点を通り $12 \mu\text{g As}/5 \text{ ml}$ まで良好な直線となった。定量下限を吸光度 0.01 を与える濃度とすると、 $0.2 \mu\text{g}/5 \text{ ml}$ (40 ppb) であった。また空試験値が高い場合は定量下限や精度に重大な影響を与えるが、本実験の場合、全操作にわたる場合でも吸光度は $0.002 \sim 0.003$ と非常に低く、 μg レベルの定量では特に問題はなかった。

2.11 回収率および分析法の精度

二酸化ケイ素粉末 5 mg または 50 mg をとり、ヒ素 $2 \mu\text{g}$ を添加後 2.4 の分析操作に従って定量した結果を表 2.1 に示す。試料中にヒ素がヒ素 (III) として含まれる場合、過塩素酸共存下でも加熱によってヒ素が揮散する可能性がある。そこで本実験では加熱の前に酸化剤として過マンガン酸カリウムを加え、ヒ素 (V) としたところ、添加したヒ素の価数にかかわらず良好な回収率が得られた。7 回の全操作にわたる繰り返し実験の再現性は変動係数として 2.5% であった。

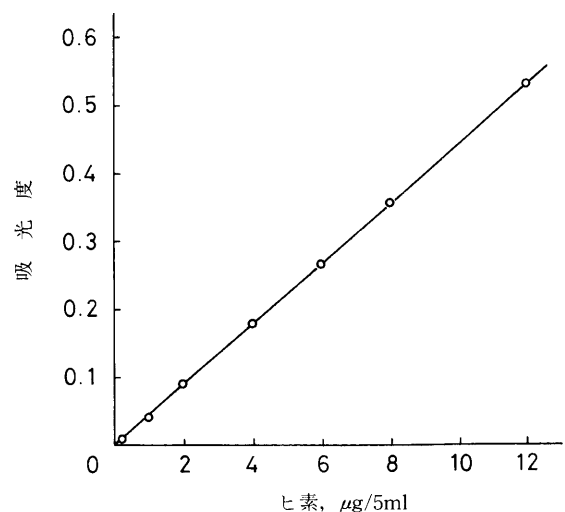


図 2.8 検量線

表 2.1 ヒ素の回収率

二酸化ケイ素粉末 (mg)	ヒ素添加量 (μg)	定量値 (μg)	回収率 (%)
5	2.0(V)*	2.00	100
5	2.0(V)	1.93	96.5
5	2.0(III)	2.00	100
5	2.0(III)	2.02	101
50	2.0(V)	1.93	96.5
50	2.0(V)	2.07	103.5
50	2.0(V)	1.98	98.8
	平均値	1.99	
	標準偏差	0.05	
	変動係数(%)	2.5	

* 価数

2.12 ヒ素イオン打込み試料への応用

本法を、半導体用二酸化ケイ素薄膜試料中に拡散されたヒ素の定量に応用した。試料はケイ素(100)基板に As^+ を 50 kV でイオン打込みしたものを用いた¹⁷⁾ (打込量は 1×10^{16} ions/cm² および 3×10^{16} ions/cm²)。これらの試料をまず水蒸気ふん囲気で 750°C で 90 分間熱酸化し、表面に数百 nm オーダーの二酸化ケイ素膜を生成させた。その後、打込まれたヒ素をほぼ完全に電気的に活性化してケイ素基板中のヒ素の電気的な

測定が可能となるよう、窒素ふん囲気で 1150°C, 60 分間の熱処理を行った。

基板上の二酸化ケイ素膜(面積数 cm²)中のヒ素を 2.4 の操作に従って定量した結果を表 2.2 に示す。また、ケイ素基板中に残存するヒ素量を Hall 効果測定法により、電気的に活性なキャリアー数として測定した値を併せて示す。本法による二酸化ケイ素膜中のヒ素の定量値とケイ素基板中のヒ素の測定値との和は、ほぼ As^+ イオン打込量となっており、酸化膜を生成する際に酸化膜中に取り込まれるヒ素の量を把握することが可能となった。

一般にヒ素は酸化膜形成の際、Si/SiO₂ 界面での偏析係数が 10 以上で、高温酸化の際にはほとんどヒ素が二酸化ケイ素膜中に取り込まれないことが知られている。ところがこの試料のように、高濃度のヒ素打込み層を 750°C 程度の比較的低温で水蒸気ふん囲気で酸化すると、増速酸化が起こり、かつケイ素中に打込まれたヒ素が形成された二酸化ケイ素膜中に大量に取り込まれるのではないかということが、Yagi らによって推定された¹⁷⁾。表 2.2 の結果はこれを実験的に裏付けており、二酸化ケイ素膜中に As^+ 打込み量のほぼ 1/3 ~ 1/2 のヒ素原子が存在することが明らかとなった。

表 2.2 二酸化ケイ素膜中のヒ素の定量結果および基板中のヒ素の計測値

試料	イオン打込み量 (As^+ ions/cm ²)	膜厚 (nm)	定量値 (SiO ₂ 中) (atoms/cm ²)	計測値 (Si 中)* (ions/cm ²)
A	1×10^{16}	390	5.1×10^{15}	3.2×10^{15}
B	3×10^{16}	570	1.2×10^{16}	1.2×10^{16}

* Hall 効果測定法によるケイ素基板中のヒ素の測定値

2.13 第 2 章の要約

ヒ素-アンチモン-モリブデンを含む三元系ヘテロポリ錯体の生成を利用したヒ素の吸光光度法を確立した。錯体は $[\text{H}^+]/[\text{MoO}_4^{2-}] = 90 \pm 10$, モリブデン酸塩濃度 0.001~0.003 M の範囲で常温で安定に生成することがわかった。連続変化法と元素分析による検討結果から、ヒ素、アンチモン、モリブデンのモル比は 1:2:8 と推定された。分析精度は 2 μg の測定で 2.5%, 定量下限は最終液量 5 ml とした場合 0.2 μg であった。リンは微量の存在がヒ素(V)の定量に影響を与えるが、ヒ素(III), ゲルマニウムは同量まで、ケイ素は 100

倍量共存しても定量に影響を与えなかった。本法を半導体用二酸化ケイ素薄膜中の μg レベルのヒ素の定量に適用した。その結果数百 nm の薄膜中に取り込まれたヒ素の絶対量を把握することが可能となり、イオン打込みによる半導体製造プロセスを定量的にとらえることができるようになった。

文 献

- 1) F.M. Smits: Bell Syst. Tech. J., **37**, 711 (1958).
- 2) E. Tannenbaum: Solid-State Electron., **2**, 279 (1961).
- 3) P.J. Severin: Philips Res. Rep., **26**, 279 (1971).
- 4) F. Mousty, P. Ostojka and L. Passari: J. Appl. Phys.,

- 45, 4576 (1974).
- 5) L.V. van den Pauw : Philips Res. Rep., **13**, 1 (1958).
 - 6) N.G.E. Johansson and J.W. Mayer : Solid-State Electron., **13**, 317 (1970).
 - 7) Restelli, F. Girardi, F. Mousey and A. Ostidich : Nucl. Instrum. Method, **112**, 581 (1973).
 - 8) F. Burkhardt, A. Mertens and C. Wagner : Phys. Status Solidi, **A22**, K 45 (1974).
 - 9) K.D. Beyer : J. Electrochem. Soc., **630**, 124 (1977).
 - 10) D. Rogers, A.E. Heron : Analyst, **71**, 414 (1946).
 - 11) M. Daniels : *ibid.*, **82**, 133 (1956).
 - 12) B. Visintin : Ann. Chim. Applicata, **33**, 111 (1943).
 - 13) R. Vilton, W. Duffield : Analyst, **67**, 279 (1942).
 - 14) JIS K 1306 (1966).
 - 15) J.E. Going, S.J. Eisenrich : Anal. Chim. Acta, **70**, 95 (1974).
 - 16) 石原義博 : “無機応用比色分析”, 平野他編, **1**, 141 (1973), (共立出版).
 - 17) K. Yagi : Abstr. 158 th Meeting Electrochem. Soc., Hollywood, Florida, 815 (1980).

第3章 アンチモンおよびモリブデンの黒鉛炉 原子吸光法による半導体用リンガラス 膜中のリンの関接定量

3.1 緒言

リンは半導体工業において不純物の拡散源や表面保護膜であるリンガラス膜の主成分として広く用いられている。先に第1章では、リン-アンチモン-モリブデン系の三元ヘテロポリ錯体を用いる吸光光度法により、リンガラス膜中のリンの分析法を確立し、良好な主成分分析法であることを示した。しかし、リンの存在量が μg 量の分析に関しては、吸光光度法で十分対応できるものの、半導体材料は次第に微細化しており、主成分分析といえども μg 以下を扱うことが多くなっている。そこでさらに高感度な分析法を開発する必要がある。

原子吸光法は一般に高感度であるが、リンの主な原子共鳴線は真空紫外域にあるため、通常の方法によって高感度の原子吸光測定を行うことは困難である。L'vov¹⁾は黒鉛炉原子吸光法において、分光器を含む光学系をアルゴンで置換して測定を行い、0.003 ngの検出限界を得ている。また213.6 nmなど非共鳴線を用いた測定例^{2),3)}では2~3 ngの検出限界となっている。

一方、リンを化合物に換えてリン以外の元素を定量して高感度を得る間接定量法として、リンをリンモリブデン酸とした後モリブデンを測定する方法が、Kirkbright^{4)~7)}によってフレーム原子吸光法を用いて試みられている。しかし、黒鉛炉原子吸光法への適用は少なく、Rozenblum⁸⁾が水中のリンの定量に応用している程度である。

第1章で用いた三元ヘテロポリ錯体は共存するケイ素の影響を受けにくい特徴があり、シリコンウエハーなど、ケイ素系の材料中のリンの分析に適していた。そこで、この三元錯体中のアンチモンまたはモリブデンを黒鉛炉原子吸光法により定量する関接定量法を試みた。錯体は酢酸ブチルなどの有機溶媒に抽出することが可能であるので、抽出液量の減少による濃縮効果も

期待できる。測定材料の調整や測定条件を確立し、実際試料へ適用した結果について述べる。

3.2 試薬

(1) リン標準溶液 (1 mg/ml): リン酸二水素カリウム(関東化学製, 特級) 109.9 mg を 250 ml の脱イオン水に溶解し調整した。

(2) その他の元素の標準溶液: 関東化学製原子吸光標準溶液を使用のつど適当な濃度に希釈して用いた。

(3) 錯体生成用混合試薬: モリブデン酸ナトリウム(MERCK社製, 特級) 2.12 g を脱イオン水 150 ml に溶解し、濃硫酸(MERCK社製, Suprapur) 20.8 ml を加える。つぎに特級酒石酸アンチモニルカリウム(関東化学製特級試薬を再結晶したもの) 0.334 g を加え、溶解後 250 ml に希釈した。

(4) アスコルビン酸 1% 溶液: MERCK社製分析級アスコルビン酸 0.25 g を脱イオン水で 25 ml に希釈して用いた。(本試薬は使用日ごとに調整する必要がある。)

(5) 抽出溶媒: n-ブチルアルコール(関東化学), アミルアルコール(関東化学), 酢酸イソブチル(東京化成), アセトフェノン(関東化学), メチルイソブチルケトン(国産化学) 各特級を使用した。

(6) 洗浄液: 酢酸イソブチルを飽和させた 0.1~1.0 N の硫酸を含む溶液。

(7) ガスその他: 黒鉛炉への送気ガスは東京液化酸素社の窒素ガス(99.999%)を、黒鉛管のパイロリティックグラファイト化には高千穂化学のメタン 10% を含むアルゴンガスを使用した。またその他の試薬は全て特級品を使用した。

3.3 装置

(1) 原子吸光分析装置: 日立 308 形二波長原子吸光光度計とパーキンエルマー HGA2000 グラファイト

アトマイザーを組合わせて使用した。

(2) 黒鉛管：日本カーボン EG-36H を加工、パイロリティックグラファイト化して用いた⁹⁾。

(3) 吸光光度計：日立 333 型分光光度計 (10 mm 石英セル)。

(4) その他：黒鉛炉への試料注入には、エッペンドルフ社製マイクロピペット (10~20 μ l) を用いた。

3.4 定量操作

3.4.1 測定溶液の調整

リンを含む試料溶液を一定量とり、以下のように各試薬を添加する。混合試薬 0.5 ml, アスコルビン酸 0.5 ml を加え、液量を 5 ml とする。10 分間経過後、酢酸イソブチル 5 ml を加え、2 分間振とうする。約 5 分間静置後、下層の水を取り除き、洗浄液 10 ml を加え 1 分間振とうする。洗浄を 2 回繰り返した後、有機相を測定溶液とした。なお、リン含有量が 0.01 μ g 以下と推定される試料については、混合試薬、アスコルビン酸および酢酸イソブチル添加量をそれぞれ 0.1 ml, 0.1 ml, 2 ml とした。また水相の液量は 2 ml とした。

3.4.2 原子吸光法

黒鉛炉内に試料溶液をマイクロピペットで 10 μ l 注入し、乾燥、灰化した後原子化し、吸光度を測定する。測定の諸条件を表 3.1 に示した。吸光度測定は A チャンネルで行い、チャート紙上のピーク高さから吸光度を求める。有機溶媒などによるバックグラウンド吸収は、重水素ランプを光源として B チャンネルを用いて試料と同波長で同時測定し補正した。

3.5 原子吸光法測定条件

リンの直接測定の場合の最適条件を求めた結果を表 3.1 に示したが、感度は (S/N=2) として 1×10^{-7} g 程度であった。これは吸光光度法による検出限界 (5×10^{-8} g, 第 1 章参照) と比較しても若干劣っている値で

あった。そこで黒鉛管の前処理も含めてモリブデン、アンチモンの最適測定条件を求めた。

3.5.1 黒鉛管のパイロリティックグラファイト処理

黒鉛管のパイロリティックグラファイトコーティングによる効果を調べた。10% のメタンを含むアルゴンふん囲気中、2200 $^{\circ}$ C で 0~2 分間加熱してコーティングした黒鉛管でアンチモンおよびモリブデン 1 ng を測定した結果を図 3.1 に示す。アンチモンは増感効果が認められなかったが、モリブデンは大幅に感度が増大した。また、未処理管ではモリブデンのように 2700 $^{\circ}$ C 程度と原子化温度の高い場合、黒鉛管の消耗が激しく寿命が問題となるが、パイロリティックグラファイト処理管では改善され約 3 倍に寿命が向上した。そこで本実験ではコーティング処理管を使用することにした。

3.5.2 灰化条件

原子化時における非分析成分の妨害を除くための灰化条件は、分析目的元素の損失との兼ねいで定めることが必要となる。アンチモンおよびモリブデン両元素の灰化温度と吸光度との関係を調べたところ、アンチモンは 500 $^{\circ}$ C 以上で損失が起ること、モリブデンでは 1200 $^{\circ}$ C においても変化がないことがわかった。そこで灰化温度はアンチモン 450 $^{\circ}$ C、モリブデン 1200 $^{\circ}$ C とした。

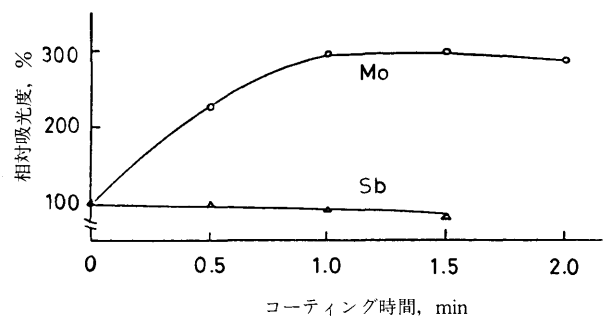


図 3.1 グラファイトコーティング処理の効果
モリブデンおよびアンチモン量：1 ng

表 3.1 原子吸光法測定条件

元 素	波 長 (nm)	ホローカソードランプ電流 (mA)	乾 燥		灰 化		原 子 化	
			温度 ($^{\circ}$ C)	時間 (s)	温度 ($^{\circ}$ C)	時間 (s)	温度 ($^{\circ}$ C)	時間 (s)
リ ン	213.6	20	120	30	1500	30	2800	10
アンチモン	217.6	15	120	30	450	45	2100	5
モリブデン	313.3	20	120	30	1200	45	2700	15

窒素流量：1.0 l/min

3.5.3 原子化条件

アンチモン、モリブデンの吸光度に対する原子化温度の影響を図3.2に示す。アンチモンでは約2200℃で吸光度は飽和するが、モリブデンは2800℃程度の高温時においても温度に対して変化している。またモリブデンでは2600℃程度の原子化温度では測定成分が完全に揮散されず、メモリー効果が認められた。そこで2800℃程度で原子化時間を15秒と比較的長くするなどの配慮が必要であった。

次に各種有機溶媒の、光散乱によるバックグラウンドの増加現象について調べた。灰化操作により、揮散物の認められなくなった場合でも、試料の種類や波長によっては光吸収を示すことがある。本実験では三元ヘテロポリ錯体の抽出溶媒として、ブチルアルコール、アミルアルコール、酢酸イソブチル、アセトフェノン、メチルイソブチルケトンを候補として、それぞれの溶媒を灰化後、2200℃に昇温し、200~340 nmの波長における光吸収の度合いを測定した。この場合の光源は重水素放電ランプ(20 mAで点灯)とし、黒鉛炉は通常の原子吸光測定と同じ条件で操作した。その結果、波長200 nm域では各溶媒とも大きな光吸収を示し、とくにアセトフェノン(吸収が大きいため酢酸イソブチルで10倍に希釈)は顕著な吸収を示した。これらの光吸収は乾燥、灰化過程で一度気化した有機溶媒が、黒鉛管の端冷部で凝縮し、原子化過程で温度の上昇とともに再揮散するために生ずる光散乱現象であるが、アンチモンの測定波長217.6 nmにおいては無視できないこととなる。酢酸イソブチルの場合、リンとして0.2 ngの測定において約30%の光散乱によると思われる見かけの吸光度が認められた。モリブデン(313.3 nm)の測定では光吸収はかなり減少するが、本測定においてはいずれもバックグラウンドの補正が必要で

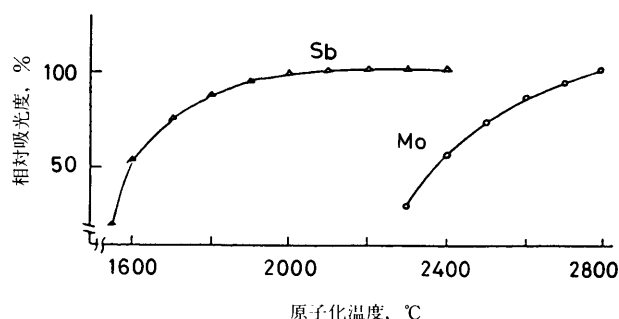


図3.2 原子化温度の影響
モリブデンおよびアンチモン量: 1 ng

あった。

3.6 錯体の生成と抽出

リン-アンチモン-モリブデン系の三元ヘテロポリ錯体は、モリブデン酸塩濃度0.0008~0.01 Mの範囲において、 $[H^+]/[MoO_4^{2-}]$ が60~80の間で安定に発色することが知られている¹⁰⁾。混合試薬は $[H^+]/[MoO_4^{2-}]$ が70になるように調整したが、三元錯体の安定度は添加するモリブデン酸塩のトータル量や還元剤の量によっても影響を受ける。そこで最適な生成および抽出条件について検討を行った。

3.6.1 混合試薬量

混合試薬の添加量によるリンの測定値への影響を調べた。錯体は酢酸イソブチルに抽出し、リン0.01 μgおよび0.1 μgに対して、添加量を変化させたときの相対吸光度を図3.3に示した。試薬量の最適範囲は、リン0.01 μgの場合(液量2 ml)は、0.2 ml程度、リン0.1 μgのとき(液量5 ml)は0.5 ml程度であった。

3.6.2 還元剤

三元錯体生成のためのアスコルビン酸溶液添加量を検討したところ、リン0.01 μgの場合0.2 ml以上、またリン0.1 μgの場合0.5 ml以上加えると一定の吸光度を示した。本実験は抽出操作などを含む間接定量法であり、操作がやや煩雑になるきらいがあるので、試薬添加量はできるだけ少なくした方が望ましい。そこでアスコルビン酸添加量はリン0.01 μgレベルおよびリン0.1 μgレベルの定量の場合、それぞれ0.2 mlおよび0.5 mlとした。

3.6.3 錯体の安定性

三元錯体は還元剤を添加後10分以内で安定に生成し、少なくとも24時間は安定であった。しかし、錯体を有機溶媒に抽出するとやや不安定となり、15時間後より徐々に吸光度が減少する傾向がみられた(図3.4)。測定は抽出後はできるだけ早く行う必要がある。

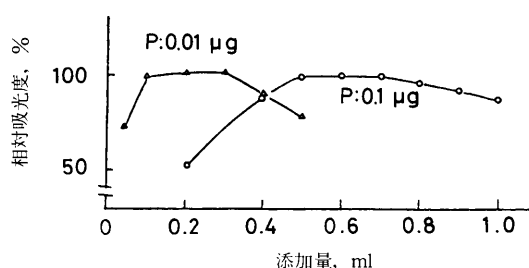


図3.3 混合試薬添加量の影響

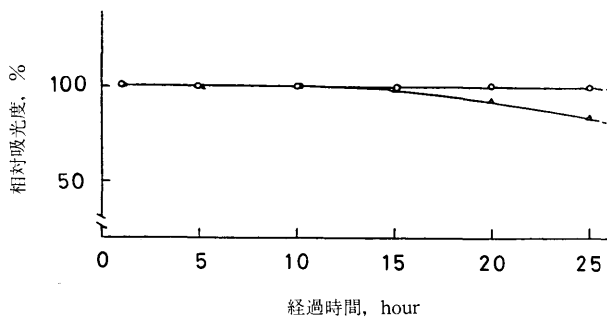


図 3.4 錯体抽出後の吸光度の変化
リンの量: $0.01 \mu\text{g}$
○, 水相中
△, 有機相中

3.6.4 錯体の抽出条件

(1) 抽出溶媒

吸光度法の場合においては、抽出溶媒はアセトフェノン、ブタノール、酢酸イソブチルなどが適するといわれている¹¹⁾。アセトフェノンは 3.5.3 に記したように原子化時に補正が困難なほど強い散乱光を生じた。ブタノールは水との相互溶解度が大きいので、空白値が高かった。そこで、ここでは測定時の散乱光吸収が比較的少なく、水との相互溶解度の低い酢酸イソブチルを使用することにした。

(2) 酸性度

リン $0.5 \mu\text{g}$ をとり、硫酸添加量を 7.0 ml, 14 ml, 20.8 ml, 31.0 ml, 41.5 ml, 52.0 ml と変化させた混合試薬を使用して 3.4 の操作により錯体を生成、抽出し原子吸光（アンチモンを測定）への影響を調べた。硫酸添加量 20.8 ml, 31.0 ml, 41.5 ml の三者では同じ吸光度が得られ、抽出に適当な酸性度は硫酸濃度 0.3~0.6 N の範囲にあることがわかった。

(3) 振とう時間

三元ヘテロポリ錯体の酢酸イソブチルへの抽出における振とう時間の影響を調べたところ、30 秒以上振とうすれば一定の吸光度を得られることがわかった。本実験では余裕をみて 2 分間振とうすることとした。

(4) 洗浄の影響

本間接定量法では錯体以外のモリブデン、アンチモンが有機相に存在すると誤差の原因となる。両元素は酢酸ブチルに抽出されないが、未反応の両元素の汚染が認められたので有機相を洗浄した。洗浄液として、酢酸イソブチルを飽和させた 0.1 N および 0.3 N の硫酸 10 ml を用い、リン $0.01 \mu\text{g}$ 含有の試料と試薬空白試料について洗浄回数と吸光度（モリブデン測定）の

関係を求めた。結果を図 3.5 に示す。0.3 N の硫酸の場合、リン含有試料および空白試料とも、洗浄回数 3 回以後においては、比較的緩やかに吸光度が変化するのに対して、0.1 N の硫酸を用いた場合は洗浄回数とともに吸光度は急激に低下した。これは汚染成分の除去と併行して錯体が水相に逆抽出されるためと考えられる。従って、洗浄は酢酸イソブチルを飽和させた 0.3 N 硫酸 5 ml により、1 分間振とうする操作を 2 回行うこととした。

3.7 検量線および検出限界

検量線はモリブデンおよびアンチモンの測定についてそれぞれリンとして $0.01 \sim 0.15 \mu\text{g}$ ($0.02 \sim 0.3 \text{ ng}/10 \mu\text{l}$) および $0.1 \sim 2.0 \mu\text{g}$ ($0.2 \sim 4 \text{ ng}/10 \mu\text{l}$) の範囲において良好な直線関係が得られた。同一有機相の 10 回繰り返し測定における変動係数はリン $0.02 \mu\text{g}$ (モリブデン測定) において 4.8%, $0.5 \mu\text{g}$ (アンチモン測定) において 2.0% であった。また、本法の検出限界 ($S/N=2$) は $0.0018 \mu\text{g}/5 \text{ ml}$ ($0.0036 \text{ ng}/10 \mu\text{l}$) であった。これは吸光度法による検出限界 $0.05 \mu\text{g}/5 \text{ ml}$ に比べて約 30 倍向上したといえる。

3.8 共存元素の影響

リンに対して各元素を 1000 倍添加した溶液について共存元素の影響を調べた。リン $0.01 \mu\text{g}$ に対して各元素を $10 \mu\text{g}$ 加えた溶液 (A) とリン $0.1 \mu\text{g}$ に対し各元素を $100 \mu\text{g}$ 加えた溶液 (B) を用い、3.4 の操作により (A), (B) 2 系列の溶液を調整し、モリブデン (A), およびアンチモン (B) の原子吸光度を測定し、それぞ

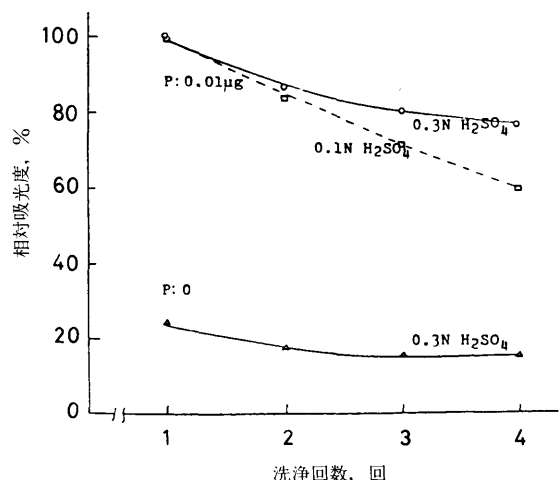


図 3.5 洗浄回数の影響

表 3.2 モリブデン測定 (A) およびアンチモン測定 (B) における共存元素の影響

元 素	化合物形	相対吸光度 (%)	
		(A)	(B)
ヒ 素	K ₃ AsO ₃	210	173
ビスマス	Bi(NO ₃) ₃	100	100
カルシウム	CaCl ₂	115	106
コバルト	CoCl ₂	95	98
クロム	K ₂ Cr ₂ O ₇	25	35
銅	CuCl ₂	130	117
鉄	FeCl ₃	105	104
ゲルマニウム	K ₂ GeO ₃	230	172
マンガ	MnCl ₂	110	105
ニッケル	NiCl ₂	100	98
鉛	Pb(NO ₃) ₂	105	100
セレン	H ₂ SeO ₃	100	100
ケイ素	K ₄ SiO ₄	100	100
テルル	H ₆ TeO ₆	105	104
亜鉛	ZnCl ₂	110	105

れリン 0.01 μg および 0.1 μg の場合の吸光度と比較した。結果を表 3.2 に示した。両系列とも干渉を受ける傾向はほぼ一致しており、クロム (VI) のように酸化性成分の共存では負の干渉、リンと同様のヘテロポリ酸を生成するヒ素、ゲルマニウムの共存では正の干渉が観察された。なお、ケイ素は 2000 倍共存しても干渉は認められなかった。

3.9 実際試料への応用

3.9.1 リンガラス膜中のリンの定量

白金皿内でシリコンウエハー上の PSG 膜 1~5 mg をフッ化水素酸 2 ml で溶解し、過塩素酸 1 ml を加え白煙の発生するまで加熱し、ケイ素をフッ化物として揮散させる。冷却後、メスフラスコ (25 ml) に洗い移し、フェノールフタレイン溶液 (1 W/V% エタノール溶液) 1 滴を加え、0.1 N 水酸化ナトリウム溶液を溶液が桃色を呈するまで添加した後標線まで希釈する。この溶液の一定量 (リンとして 0.1~2.0 μg) を分取し 3.4 に従い測定溶液を調整する。次にアンチモンを測定元素としてリンを定量する。結果を表 3.3 に示す。また、同一試料について、先に開発した吸光度法 (第

表 3.4 ケイ素中のリンの定量

試料重量 (g)	添加量 (μg)	定量値 (Mo 測定, μg)	変動係数 (4 測定, %)
0.20	0	0.019	7.6
0.20	0.020	0.038	6.1
0.20	0.050	0.071	4.0

1 章参照)を用いて定量した結果も併せて示す。両者はよく一致している。

3.9.2 ケイ素中のリンの定量

ケイ素粉末 0.2 g を 3 個の白金るつぽにそれぞれ計り取り、リン 0, 0.02 μg および 0.05 μg を添加する。硝酸 5 ml を加えてから、フッ化水素酸 3 ml を 1 ml ずつ 3 回に分けて徐々に加え、ケイ素の分解後、過塩素酸 1 ml を添加する。この後の操作は前節に準じて行い、得られた測定溶液のモリブデンの原子吸光を測定してリンを定量する。結果を表 3.4 に示す。定量値の変動係数 (4 回繰り返し) は 4~7.6% であり本実験におけるリンの回収率は 94~104% であった。

3.10 第 3 章の要約

リンをリン-アンチモン-モリブデン系三元ヘテロポリ錯体とし、これを溶媒抽出した後、錯体として抽出されたうちのモリブデンあるいはアンチモンを黒鉛炉原子吸光法により定量してリンを間接的に定量する方法を確立した。約 0.3 N の硫酸酸性、約 4 mM のモリブデン酸ナトリウムおよび約 0.8 mM の酒石酸アンチモンルカリウムを含む溶液により、リンを三元錯体としてから、1% アスコルビン酸溶液で還元し、酢酸ブチルに抽出した。錯体中のモリブデン (波長: 313.3 nm, 灰化: 1400°C - 45 s, 原子化: 2700°C - 15 s) およびアンチモン (217.6 nm, 450°C - 45 s, 2100°C - 8 s) を測定することにより、リンの検量線はそれぞれ 0.01~0.15 μg および 0.1~2.0 μg の範囲で良好な直線性を示した。同一有機相の繰り返し測定 (n=10) における変動係数はリン 0.02 μg (モリブデン測定) において 4.8%, リン 0.5 μg (アンチモン測定) において 2.0% であった。この方法をケイ素およびリンガラス膜中の

表 3.3 リンガラス膜中のリンの定量

試 料	試料重量 (mg)	本法定量値 (Sb 測定, mg)	変動係数 (6 測定, %)	吸光度法定量値 (mg)
1	2.40	0.094 ₆	2.5	0.093 ₁
2	2.22	0.013 ₃	5.6	0.015 ₈

リンの定量分析に応用し、満足する結果を得た。

文 献

- 1) B.V. L'vov, A.D. Khartsyzov : Zh. Prikl. Spekt., **11**, 413 (1969).
- 2) B.V. L'vov, L.A. Pelieva : Zh. Anal. Khim., **33**, 1572 (1978).
- 3) R.D. Ediger, A.R. Knott, G.E. Peterson, R.D. Beety : At. Absorption Newslett., **17**, 28 (1978).
- 4) G.F. Kirkbright, A.M. Smith, T.S. West : Analyst (London), **92**, 411 (1967).
- 5) T.R. Hurford, D.F. Boltz : Anal. Chem., **40**, 379 (1968).
- 6) T. Kumamaru, Y. Otani, Y. Yamamoto : Bull. Chem. Soc. Jpn., **40**, 429 (1967).
- 7) T.V. Ramakrishna, J.W. Robinson, P.W. West : Anal. Chim. Acta, **45**, 43 (1968).
- 8) V. Rozenblum : Anal. Lett., **8**, 549 (1975).
- 9) 久我和夫, 辻井完次 : 分析化学, **27**, 441 (1978).
- 10) J.E. Going, S.J. Eisenrich : Anal. Chim. Acta, **70**, 95 (1974).
- 11) S.J. Eisenrich, J.E. Going : *ibid.*, **71**, 393 (1974).

第4章 半導体用窒化ケイ素薄膜の組成分析

4.1 緒言

窒化ケイ素 (Si_3N_4) は、高温強度が大きく、熱的なショックに対する耐性が高いため、過酷な条件下で使用可能な耐熱構造材料としてその用途が期待されている。また、半導体用材料として、気相蒸着 (CVD, Chemical Vapor Deposition) 法により生成された薄膜は MNOS (Metal-Nitride-Oxide-Semiconductor) 型のメモリー素子のゲート絶縁膜、酸化マスクなどに広く使われている。このような半導体材料の場合、素子の特性の正確な評価、および品質管理などの面からも、主成分元素であるケイ素、窒素の正確な定量法を確立する必要がある。

窒化ケイ素中のケイ素および窒素の定量法については重量法や滴定などを用いてすでにいくつかの報告^{1)~5)}があるが、そのほとんどが試料としてマクロ量の粉末ないし単結晶を用いている。たとえば CVD 膜中のケイ素および窒素を分析した例²⁾では、試料として 100 mg 以上を採取し、ケイ素、窒素をおのおの別試料により定量している。半導体材料としての特性を論じるためには、少なくとも一枚のウエハー上の薄膜中のケイ素、窒素の濃度を同時に知ることが必要となるが、これまでそのような報告はない。そこで本研究では試料重量として 5 mg 程度を対象とした窒化ケイ素中の窒素、ケイ素の連続定量法を確立すべく検討を進めた。その結果、ケイ素はケイモリブデン錯体の生成に基づく吸光度法、窒素はアンモニアに変換したのち、イオン電極法によって定量する手法を確立した。

4.2 試薬

- (1) モリブデン酸アンモニウム 10% 水溶液: モリブデン酸アンモニウム (MERCK 製, Pro Analyti) 10 g を精秤し脱イオン水 100 ml に溶解する。なお、脱イオン水はすべてミリポア社 Super-Q システムにより精製したものをを用いた。
- (2) アンモニア捕集液: ホウ酸 (関東化学製, 特級) 10 g を脱イオン水 1000 ml に溶解し、1% 水溶液とした。
- (3) 融剤: 溶融には水酸化ナトリウム (MERCK 製, Pro Analyti) を用いた。
- (4) フェノールフタレイン 1% アルコール溶液
- (5) 標準二酸化ケイ素粉末: 小松電子金属製 Optical Grade SiO_2 を用いた。
- (6) 窒素標準液: オリオン社製アンモニア電極用窒素標準液 (窒素として 1000 ± 0.5 ppm) を適当な濃度に希釈して用いた。
- (7) 多結晶窒化ケイ素粉末: 無機材質研究所より提供を受けた。なお、この粉末の元素分析値と分析法は 4.7 で後述する¹⁾ (表 4.2 参照)。

4.3 装置

- (1) 日立 333 型分光光度計, 10 mm 石英セル
- (2) メトラー社製 M5 型マイクロ天秤
- (3) 試料分解蒸留装置: 図 4.1 に示す。
- (4) オリオン社製 801 型イオンアナライザーおよび 95-10 型アンモニア電極

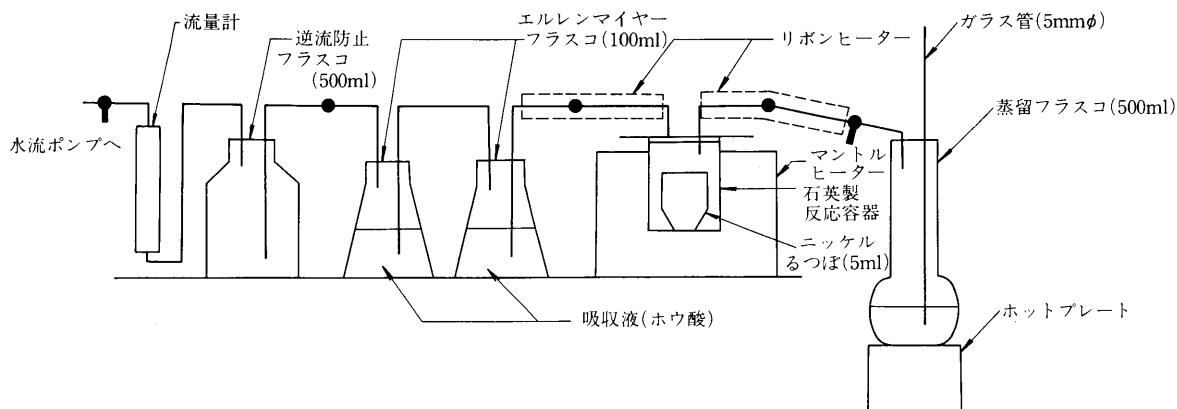


図 4.1 試料分解蒸留装置

4.4 定量操作

4.4.1 ケイ素定量操作

図 4.2 にケイ素の定量操作を示す。数 mg の試料を秤量後、5 ml ニッケルるつぼ内に採取し、精秤後水酸化ナトリウム約 400 mg (MERCK 製水酸化ナトリウム粒, 2 粒)を加える。若干すきまをあけてるつぼにふたをし、加熱(400℃, 1 hr), 溶解し試料を分解する。ケイ素の定量については分解後、内容を温水で溶解し、ろ紙(No. 5C)でニッケルの酸化物をろ過する。ろ液と洗液とを合わせて水で 50 ml のメスフラスコに移し、定容とする。これより適当量(通常は 10 ml)を 25 ml メスフラスコ中に分取し、フェノールフタレイン溶液を一滴加えた後、3 N 硫酸を滴下して中和し、3 N 硫酸 1 ml, モリブデン酸アンモニウム溶液 1 ml を加え、水で標線まで薄める。室温で 10 分間放置後、試薬ブランクを対照として 450 nm の波長で吸光度を測定し、同様に全操作を通して得られた検量線よりケイ素量を求める。なお、実試料の場合は、4.7.2 に述べるようにアルミニウムホイル上の薄膜試料を用い、アルミニウムを水酸化ナトリウムで溶解し、薄膜を分離、乾燥して試料に供した。

4.4.2 窒素定量操作

試料分解はケイ素定量操作と同時に行う。すなわち図 4.1 において水蒸気発生用フラスコに水を入れ、あらかじめ約 95℃ に加熱しておき、水蒸気は三方コックにより系外に逃がしておく。水滴付着防止用のリボンヒーターおよび試料分解用マントルヒーターに通電し(それぞれスライダックを介して 40 V, 80 V に設定)、マントルヒーターの温度が 300℃ になった時、水蒸気を系内に導入する。同時に水流ポンプを引き、流量計

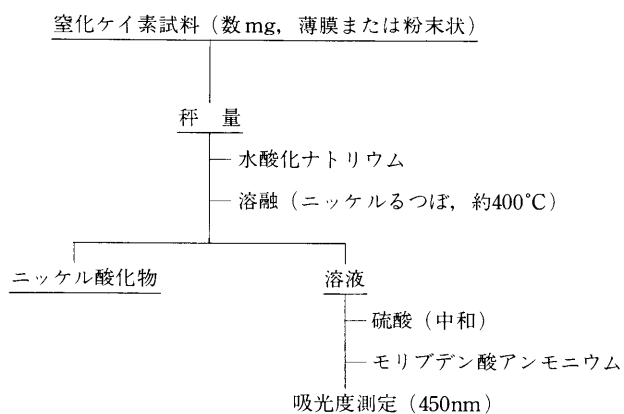


図 4.2 ケイ素定量操作

側の三方コックにより流量を 35~40 ml/min に調整する。なお、最初のアンモニア捕集容器には 40 ml, 2 番目には 30 ml の捕集液 (1% ホウ酸水溶液)を入れておく。試料分解開始後、マントルヒーターの電圧を約 60 V とし、約 400℃ で 1 hr 熔融、蒸留する。蒸留後、三方コックを開放し、ヒーターの加熱を止め、ボールジョイントを外し、導管と捕集液の接触部分を水で洗浄する。捕集液を合わせて 100 ml のメスフラスコに移し、水で定容とする。捕集液は 20℃ の恒温槽に少なくとも 30 分静置後、30% 水酸化ナトリウム溶液 3 ml を加えずばやくかくはんし、ただちに 50 ml ビーカーに移す。シリコーンゴムの栓をつけた電極をビーカー中に軽く差し込み、溶液を若干あふれさせ、栓と溶液の間に気泡が生じないようにする。スターラーでかくはんしつつ 10 分後の電極電位を測定し、あらかじめ作成した検量線によってアンモニアを定量する。なお、精度を高めるために、試料と交互に同程度の濃度の標準試料を測定し、検量線を補正する。

4.5 ケイ素定量法

窒化ケイ素中のケイ素の定量は、これまでほとんど重量法で行われており^{1),5)}、それ以外の方法で定量された例は見当たらない。重量法は信頼性の高い方法である。しかし薄膜試料のような試料重量として数 mg しか期待できない場合には、通常重量法は適用できない。他の方法で感度、精度共に優れている方法としては、ケイ素をケイ酸の水溶液の形でモリブデン酸塩と反応させ、生ずるケイモリブデン酸錯体の吸光度を測定するケイモリブデンイエロー法、またより感度の高い分析法としてこれに還元剤を加え、生じたケイモリブデンブルー錯体の吸光度を測定するケイモリブデンブルー法などの吸光度法が挙げられる。これらはすでによく研究^{6),7)}されているが、ヘテロポリ錯体の生成にはモリブデン酸塩と酸濃度の関係が重要であるとされており⁸⁾、実際の応用にあたってはそれらの検討が必要となる。そこで本実験の場合は感度的にはモリブデンイエロー法で十分であると判断し、モリブデン酸塩濃度、また錯体の経時変化や共存元素の影響など、定量精度に影響を与える諸要因を調べた。

4.5.1 酸濃度およびモリブデン酸塩濃度

ヘテロポリ錯体の生成は、溶液の酸濃度、温度、さらにモリブデン試薬の量によっても影響を受けること

が知られている⁹⁾。またそれらの条件が変わると紫外部における極大吸収の波長も若干変化する。ケイ素の定量では酸濃度 0.1 N 前後、モリブデン酸塩濃度 2×10^{-2} M 付近が従来よく用いられており^{6),7),10)}、錯体生成が安定であると考えられるので、本実験では酸濃度 0.12 N、モリブデン酸塩濃度 2.3×10^{-2} M の条件を用いることにした。

4.5.2 波長の選択

ケイモリブデンイエロー法においては、波長は定量の目的に応じて選択する必要がある。これまで各研究者によって用いられた波長は 330 nm 付近の紫外部から 450 nm 付近の可視部まで相当異なった範囲にわたっている。図 4.3 に今回測定した波長と吸光度との関係を示すが、極大吸収波長が紫外部に存在することから、短波長になるに従って感度は増大し、感度の高いモリブデンブルー法に劣らないほどの感度を示すことがわかる。しかし、岩崎らによると、感度の増加とともにブランクも増大し、それが酸性度や共存する塩類の種類、また温度によって相等大きく変化するので、紫外部の波長を使用する場合には試料と同様の共存塩類を含むもので対照液を作らねばならないといわれている¹⁰⁾。本実験では 2~3 mg のケイ素を精度良く定量することを目的としていることから、感度的にはそれほど高くなくとも十分であり、また対照液調整時の簡

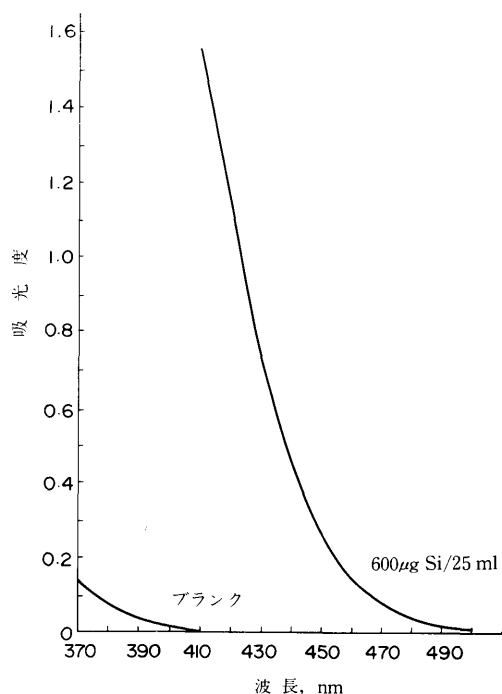


図 4.3 ケイモリブデンイエローの吸収スペクトルの一例
ケイ素濃度：600 μ g/25 ml

便性なども考慮して 450 nm の波長を用いることにした。

4.5.3 経時変化および温度の影響

図 4.4 に 600 μ g Si/25 ml の濃度で発色させた吸光度の経時変化を示す。モリブデン試薬を加えて 10 分後より呈色は最大となり、以後ほとんど退色はみられないが、1 時間後にはわずかに退色した。そこで以後の測定は、試薬を添加してから 10 分後に行うことにした。図 4.5 は図 4.4 と同様に 600 μ g Si/25 ml の濃度の溶液を温度を変化させて発色させ、その 10 分後の吸光度を測定したものであるが、15°C~25°C の間でほとんど変化しない。よって通常の室温で発色、測定すれば問題ないものと思われる。

4.5.4 空試験値およびケイ素の検量線

本実験では試薬ブランクを対照としているので硫酸およびモリブデン試薬からの空試験値への影響は無視できる。また、400 nm 以上の波長での測定では蒸留水を対照としてもほとんど吸光度は 0 である⁶⁾。使用する脱イオン水については、通常のイオン交換樹脂を通したのものについては樹脂が劣化すると急に空試験値が高くなることがあったので、すべてミリポア・スーパー Q システムにより精製した比抵抗 $1.6 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の純水を用いた。

次に問題となるのは融剤の水酸化ナトリウム、またニッケルをつぼからのケイ素のブランクである。使用した MERCK 製水酸化ナトリウムには最大で二酸化ケイ素として 0.001% 含まれている。400 mg の水酸化ナトリウムを使用した場合、ケイ素として最大 400 \times

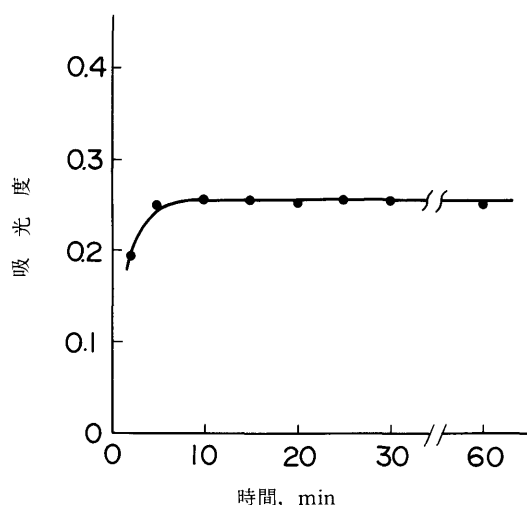


図 4.4 発色後の吸光度の経時変化
ケイ素濃度：600 μ g/25 ml

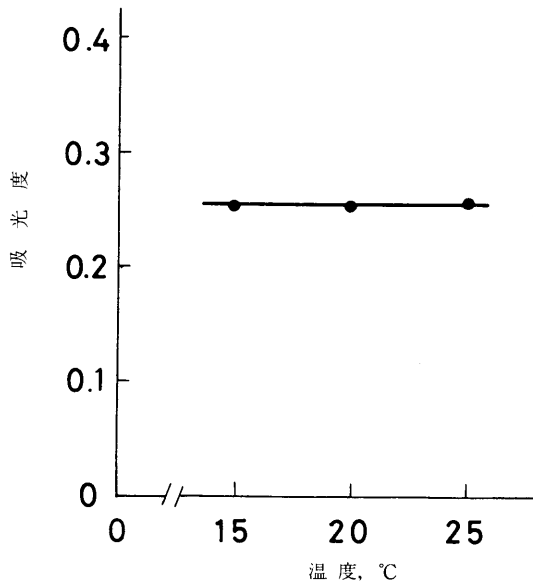


図 4.5 温度の影響
ケイ素濃度: 600 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$

0.00001 \times 28/60 \approx 0.0019 mg 含まれることになる。これは本実験の操作に従って5分の1を分取した場合、吸光度として約0.002に相等する。これは分光光度計の精度のバラつきの範囲内と考えられる。しかしニッケルをつぼに関しては通常市販品を使用したのでかなりの量のケイ素が不純物として含まれ、試料の溶融の際に混入してくると思われる。そこで水酸化ナトリウムのブランクも含めて検量線には、分析法の溶融から始まる全操作を含めたものを使用することにした。図4.6にその一例を示す。なお標準となるケイ素は高純度二酸化ケイ素を1000 $^{\circ}\text{C}$ で1時間、加熱、脱水したものを炭酸ナトリウムにより溶融し、ケイ素一定量の溶液としてそこから分取して用いた。検量線は良好な直線関係を示し、溶融時間30分ではブランクは吸光度として0.010(ケイ素約25 μg に相当)、溶融時間1時間では吸光度0.015(ケイ素約40 μg に相当)となる。

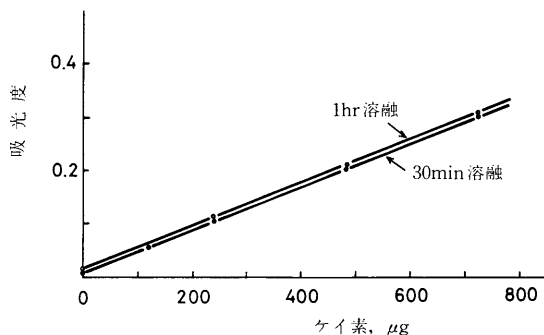


図 4.6 ケイ素の検量線の一例

このブランクはほとんどニッケルをつぼ中の不純物によるものと思われる。

また、本実験では溶融後生成したニッケルの酸化物をろ別しているが、沈殿物中にケイ素がとりこまれている可能性が考えられる。そこで、乾燥後、X線マイクロアナライザー(XMA)を用いて特性X線スペクトルを測定したところ、わずかにケイ素の $K\alpha$ 線のピークが検出されたが、量的にはXMAの感度から概算して0.02 Wt%程度であったので、誤差の範囲と考え、特別の補正は行わなかった。

4.5.5 共存元素の影響およびつぼ材質

本実験において共存する可能性のある元素として、ニッケルをつぼより溶出するニッケル、鉄等が考えられる。また、本実験では共存元素とはならないが、ジルコニウムをつぼにより、窒化ケイ素を溶融し、チッ素を定量している例¹⁾があったのでジルコニウムの共存効果についても調べた。ケイ素600 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ に対するニッケルおよび鉄の共存による吸光度の変化を図4.7に示す。それぞれ2mgの共存に対してもほとんど吸光度の変化はみられなかったが、ジルコニウムについては0.5mgの共存でもモリブデン試薬の添加により白濁し吸光度の測定は困難であった。これはジルコニウムモリブデン酸塩などのヘテロポリ錯体が生成したためと思われる。よって窒素のみの定量にはジルコニウムをつぼを用いても問題ないと思われるが、窒素とケイ素の連続定量のためにはニッケルをつぼが適当と考えられる。

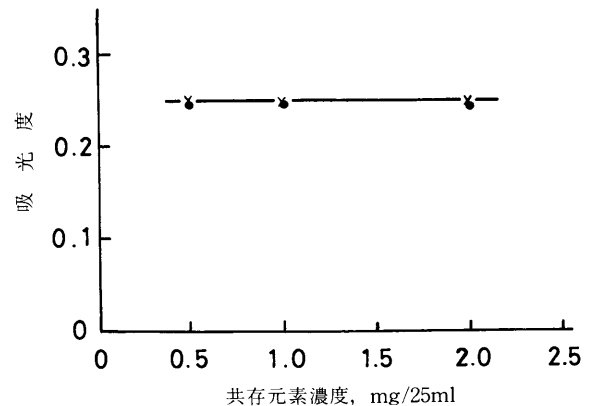


図 4.7 共存元素の影響
ケイ素 600 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ に共存
●: ニッケル
×: 鉄

表 4.1 標準二酸化ケイ素中のケイ素の定量

試料重量 (mg)	ケイ素定量値 (Wt%)
5.627	46.7
5.596	47.1
5.269	47.4
5.925	46.4
5.131	46.1
平均値: 46.7,	
標準偏差: 0.52	
変動係数: 1.1(%)	

4.5.6 定量精度

標準二酸化ケイ素粉末数 mg を精秤し、上述の分析条件で定量した結果を表 4.1 に示す。なお、この場合の溶融の際の加熱は電気炉によって行った。理論値は 46.7% であるが、定量結果の平均値は良く一致している。変動係数も 1.1% と良好であった。

4.6 窒素定量法

窒化ケイ素中の窒素の定量には、試料をアルカリ溶融し、発生したアンモニアを酸溶液に捕集し、滴定により定量する方法がよく用いられている^{1),4),5)}。また、試料を不活性ガスふん囲気でグラファイト炉中で 2000℃ 以上の高温で溶融し、発生した窒素をガスクロマトグラフィーにより定量している報告もある¹⁾。本実験では分析時間や感度、精度等を考慮してアンモニアの微量域において精度が高いといわれているアンモニア電極法による定量を試みた。アンモニア電極は選択的に NH₃ ガスのみを透過する透過膜の内側に pH 測定用ガラス電極と参照電極および内部溶液（濃塩化アンモニウム溶液）を内蔵している。そして溶液中のアンモニウムイオンをアルカリで pH12 以上とした後に発生するアンモニアガスによる内部溶液の pH の変化を検出し、アンモニア濃度を定量することができる。測定が簡便なことから、排水中のアンモニア濃度の分析などに広く用いられている。しかし電極の電位が温度に依存することから、精密な測定には温度の制御が必要となる。本実験では測定はすべて 20℃ の恒温槽内で行った。

4.6.1 アンモニア電極測定条件

アンモニア電極による測定はアンモニアガスの発生に基づいているところから、溶液試料の表面が露出している場合には表面からの蒸発により徐々に内部溶液

の平衡が変化する。また内部溶液が平衡に達するまでにもある程度の時間がかかる。そこで、窒素濃度 40 ppm の標準試料について試料溶液をシリコンゴム栓によりフタをし、密閉にした状態とフタをしない開放の状態について電位の経時変化を調べた。結果を図 4.8 に示す。なお、試料溶液は 30% 水酸化ナトリウム溶液 3 ml を加え、pH を約 12.8 とした後、ただちにスターラーをセットしてかくはんしつつ測定した。密閉系では測定開始後 10 分で安定となり、以後わずかに電位の絶対値が減少する（濃度の低い方に移動する）のに対し、開放系では安定な領域は少なく、わずかな減少していく。そこで測定には、密閉系で測定開始後 10 分の測定点を用いることとした。また、電極の膜周辺部および先端の接合部は内部溶液の流出を防ぐために、パラフィンをつめて固定する、Shibata らの方法¹²⁾ を用いた。

4.6.2 窒素の検量線

図 4.9 に検量線の一例を示す。一連の実験では良好な直線関係が得られており、測定点のばらつきは最大 ±0.2 mV 程度であった。これはこの範囲の測定点において ±3% の誤差に相等する。また検量線は、測定条件の変化および経時的に平行移動する場合があるので、精度よく測定するためには常に検量線の補正が必要となる。このため、測定試料と交互に試料と同程度の濃度の標準試料を測定し、検量線を補正した。

また全操作を通じての空試験値は窒素として約 10 μg であった。これは試料重量を 5 mg とした場合 0.2 Wt% に相当する。

4.6.3 溶融時間および吸収液

溶融-蒸留時間を 20~90 分まで変化させ、標準窒化ケイ素粉末（無機材質研究所より提供を受けた）中の

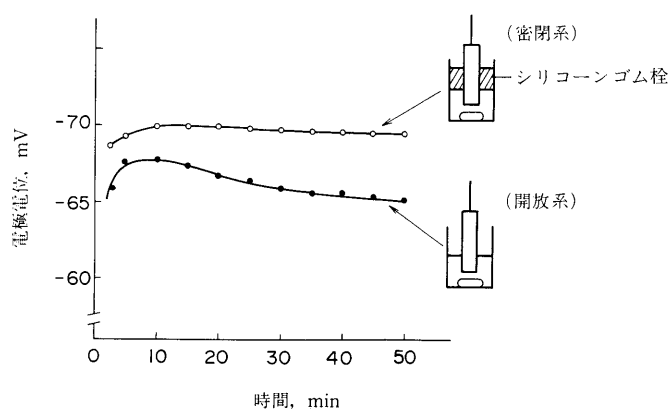


図 4.8 電位の経時変化

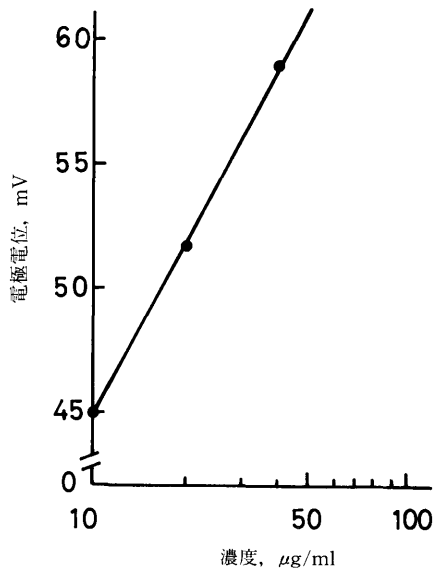


図 4.9 窒素の検量線の一例

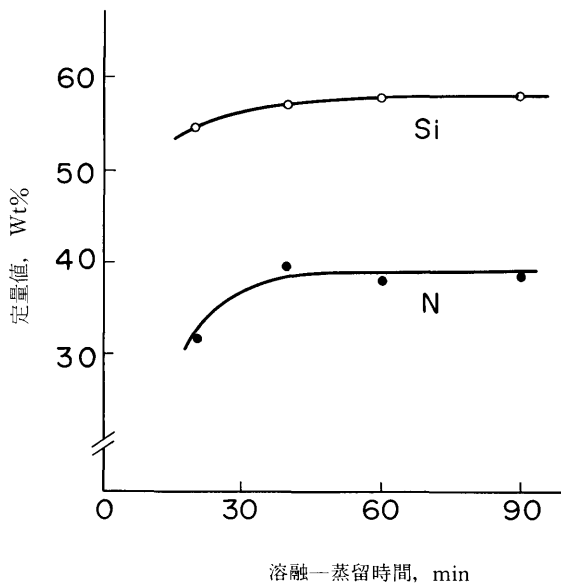


図 4.10 溶解-蒸留時間の影響
○: ケイ素定量値
●: 窒素定量値

窒素を定量した結果を図 4.10 に示す。その結果、40 分以上溶解すれば分析結果はほぼ一定値を示すので、溶解時間は 60 分とすることにした。なお、同時に定量したケイ素についてもほぼ同様の傾向を示している。

吸収液は二本のフラスコを使用し、合わせて窒素量を測定しているが、標準窒化ケイ素を溶解、吸収させたものについて別々に定量した結果、最初の 40 ml 吸収液中でほとんど定量的に吸収され、二番目の 30 ml 吸収液中には窒素量として 0.001 Wt% 程度しか検出されなかった。よって吸収液は 2 本で十分と考えられる。

4.7 定量結果

4.7.1 標準多結晶窒化ケイ素の分析

無機材質研究所より提供を受けた多結晶粉末窒化ケイ素について分析した結果を表 4.2 に示す。採取した試料重量は 5~8 mg である。なお、無機材質研究所による分析値を表 4.3 に示す¹⁾。分析値は前述したように試料として 100~500 mg を用いて分析しているため、かなり信頼のおける値と考えられる。本報による定量結果はケイ素、窒素とも良く一致しており、変動係数もそれぞれ 1.9%、1.6% と良好な値であった。

4.7.2 窒化ケイ素薄膜試料の分析

実際の半導体素子においてはシリコンウエハー上に薄膜を生成させるので、直接的な試料の採取は困難である。そこで本実験では、アルミニウムホイルをシリ

表 4.3 標準窒化ケイ素分析値¹⁾

元 素	定量値 (Wt%)	分 析 法
ケイ素	58.7	重量法
窒 素	38.8	滴定法
酸 素	0.38	放射化分析法
アルミナ (Al_2O_3)	0.30	吸光光度法
鉄	0.07	蛍光 X 線分析法

表 4.2 本法による標準窒化ケイ素の組成分析値

試料重量 (mg)	ケイ素定量値 (Wt%)	窒素定量値 (Wt%)
5.05	59.2	38.4
5.48	58.2	38.2
6.63	57.2	39.2
4.02	60.0	37.5
4.58	57.9	38.4
	平均値: 58.5	38.3
	標準偏差: 1.1	0.6
	変動係数: 1.9(%)	1.6(%)

表 4.4 実試料の分析結果

モノシラン流量 (ml/min)*	ケイ素定量値 (Wt%)	窒素定量値 (Wt%)	Al ₂ O ₃ 定量値 (Wt%)
125**	59.8 (61.0)	27.8 (28.4)	2.0
	54.7 (60.8)	26.2 (29.1)	9.9
50	58.1	36.6	<2.0
	58.8	39.6	<2.0
平均値	58.5	38.2	
75	59.6	33.2	<2.0
	59.6	35.8	<2.0
平均値	59.6	34.5	
125	59.2	30.3	<2.0
	60.4	29.3	<2.0
平均値	59.8	29.8	
150	62.5	27.0	<2.0
	65.7	28.0	<2.0
平均値	64.1	27.5	

* 他の条件は窒素流量：600 ml/min；アンモニア流量：300 ml/min；膜厚：約 1 μm

** 膜厚 2 μm, ()内は Al₂O₃ として補正後の値, アルミニウムホイルの溶解時間は 1 hr, その他は 2 hr。

コンウエハーと同様の大きさに切り抜き(70 mmφ)ここに、窒化ケイ素膜を 1~2 μm の厚さに生成させた。その後、試料に 5% 水酸化ナトリウム溶液 20 ml を加えて沸とう浴上で 1~2 時間加熱し、アルミニウムホイルを溶解、ろ別、洗浄し、110℃ で 1 時間乾燥、脱水したものを秤量して用いた。

表 4.4 に分析結果を示す。なお、共存の可能性があるアルミニウムについては原子吸光分析法により定量した。厚さ 2 μm の試料については溶解時間が 1 時間であったが、かなりのアルミニウムが共存していた。これは試料作製時においてアルミニウムの化合物、例えば Al₂O₃, AlN 等が生成している可能性があり、また完全にアルミニウムが溶解していない場合も考えられるが、ここでは便宜的に Al₂O₃ と仮定して () 内に重量補正を行った値を示した。他の試料については溶解時間を 2 時間としたが、アルミニウムは原子吸光分析の検出限界以下(約 2 Wt%)であった。またアルミニウムの溶解、ろ別後のフィルターおよび試料について X 線回折により調べたところ、アルミニウムに関連したピークは検出されなかった。

4.8 第 4 章の要約

数 mg の試料を対象とした窒化ケイ素中のケイ素と窒素の連続分析法を確立した。ケイ素はケイモリブデ

ンイエロー吸光光度法、窒素はアリカリ熔融により発生したアンモニアを捕集し、イオン電極法により定量した。標準多結晶窒化ケイ素粉末を定量した場合の分析精度はケイ素について変動係数 1.9%、窒素について 1.6% であった。また定量値は他のマクロ量を用いる分析値と良く一致した。本法をアルミニウムホイル上に 1~2 μm 気相蒸着した半導体用薄膜試料の組成分析に適用した。

文 献

- 1) 一ノ瀬昭雄, 永長久彦: 窒業協会誌, **83**, 465 (1975).
- 2) T.L. Chu, C.H. Lee, G.A. Gruber: J. Electrochem. Soc., **114**, (7), 717 (1967).
- 3) 成田貴一: 日本化学雑誌, **79**, 1564 (1958).
- 4) R.G. Passer, A. Hart, R.J. Julietti: Analyst, **87**, 501 (1962).
- 5) A. Parker, C. Healy: Analyst, **95**, 204 (1970).
- 6) 岩崎岩次: 分析化学, **9**, 184 (1960).
- 7) 梅崎芳美: 日本化学会誌, **82**, 1105 (1961).
- 8) J. Going, S. Eisenreich: Anal. Chim. Acta, **70**, 95 (1974).
- 9) 樽谷俊和: 日本化学会誌, **77**, 743 (1956).
- 10) 岩崎岩次, 樽谷俊和: 日本化学会誌, **74**, 857 (1953).
- 11) A. Mead: Rep. United Kingdom Atomic Energy Authority, AERE-R6537, 16 (1970).
- 12) N. Shibata: Anal. Chim. Acta, **83**, 371 (1976).

第5章 酸化物陰極の金属—酸化物界面中の ニッケル，タングステン，ジルコニウムの定量

5.1 緒 言

酸化物陰極は、ニッケルを主体とする基体金属の上にバリウム、ストロンチウム、カルシウムの三元系酸化物を被覆したものであるが、熱陰極の中でも最も効率が高いためカラー受像管を始めとする各種の電子管によく用いられている。基体金属は一般にニッケル金属中に微量の還元力の強い金属元素、マグネシウム、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素などと還元力の弱い元素、タングステン、モリブデン、クロム、マンガンの適当量を含有している^{1),2)}。陰極基体金属と酸化物との界面の化学反応によって生成される物質を酸化物陰極の中間生成物と総称しているが、その微量な存在が受像管などの信頼性や寿命等に大きな影響を与えると考えられている³⁾。その化学組成や成因などについては以前からかなりよく研究されているが^{1),4),5)}、基体金属との分離が困難であったために、これらの研究はいずれも基体金属と共にX線回折法、電子顕微鏡観察などにより進められてきた。より詳細に中間生成物について研究するためには、基体金属との分離が必要不可欠と考えられる。しかし、中間生成物は絶対重量が mg/cm^2 オーダーあるいはそれ以下であり、分離が難しいためそのような研究はこれまでなされていない。分離後の中間生成物の組成を正確に決定することができれば、電子管の特性を向上させる上で重要な情報となる。

そこでニッケル—タングステン—ジルコニウム基体金属系の酸化物陰極の中間生成物のみを単離することを試みた。熱処理によって基板上に中間層と同様な化合物を生成させた試験試料を用いて、基体金属のみを効果的に電解分離する方法を考案した。これは電極を少しずつ移動させることによって電解を促進させることができるので“電極移動法, Moving Electrode Technique”と名づけた。そして単離した試料中のニッケル、タングステンおよびジルコニウムを吸光光度法、原子吸光法などの化学分析法を用いて定量することができた。

5.2 試 薬

(1) 電解液：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水塩(同仁薬化学製, 特級)100 mg, 過酸化水素水(三菱ガス化学製, 特級)1 ml, フッ化アンモニウム溶液(ダイキン工業製, 40%, 半導体用)1 ml を脱イオン水に溶解し, 100 ml とした。

(2) 酸化物剥離液：酢酸(関東化学製, 特級)を脱イオン水で1:1に希釈して用い, それぞれタングステン, ニッケルの分析用試料とした。

(3) 中間生成物溶解用試薬：中間生成物の溶解には過塩素酸(関東化学製, 特級)0.1 ml, 過酸化水素水(三菱ガス化学製, 特級)0.05 ml を用いた。

(4) チオンアン酸ナトリウム溶液：関東化学製, 特級品12.5 g を脱イオン水で50 ml に希釈して用いた。(本試薬は使用のつど調整する必要がある)

(5) 塩化スズ(II)塩酸溶液：塩化スズ(II)(MERCK製, Pro Analyti)12.5 g を濃塩酸に溶解し, 50 ml とした。

(6) 標準溶液：各元素の標準溶液は関東化学製原子吸光用標準試薬(1~20 mg/ml)を脱イオン水で希釈して用いた。

(7) その他：その他の試薬はすべて特級品相当を用いた。

5.3 装 置

- (1) 日立 333 型分光光度計, 10 mm 石英セル
- (2) メトラー社製 M5 型マイクロ天秤および UM7 型ウルトラマイクロ天秤
- (3) 日立 HXM-2X 型 X 線マイクロアナライザー
- (4) トレーサーラボ社製 LTA-504 型プラズマ低温灰化装置
- (5) パーキンエルマー社製 403 型原子吸光分析装置

5.4 試 料

基体金属は粉末冶金プロセスで製造され, その組成はニッケル, タングステン, ジルコニウムがそれぞれ

72%, 27.5%, 0.5% となっている。その上にスラリー状のニッケル粉をスプレーし、焼付けた後、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウムおよび炭酸バリウムが吹付けられる。その後 6.7×10^{-3} Pa の圧力下で以下の3種の条件で加熱処理を行った。

試料 A: 950°C, 2 時間

試料 B: 1100°C, 2 時間

試料 C: 1100°C, 1 時間

5.5 定量操作

定量操作全体の概略を図 5.1 に示し、以下詳述する。

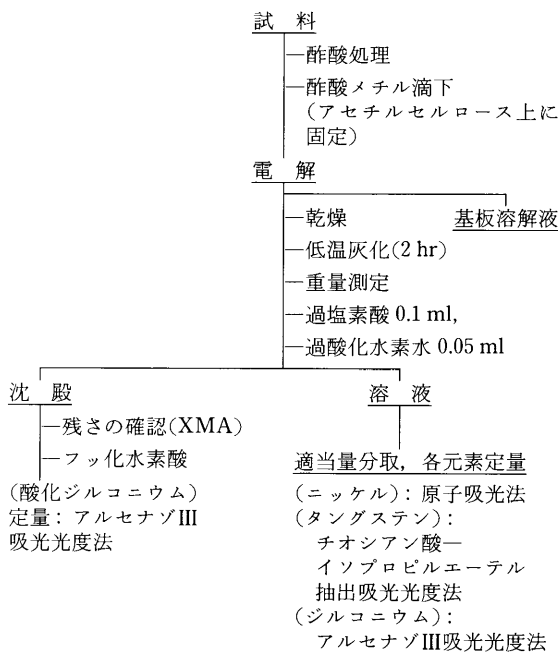


図 5.1 定量操作

5.5.1 電解による試料処理

試料 {10 mm × (20~30) mm × 30 μm} を 8.7 M 酢酸中で 30 分放置し、酸化物を取り除いた後水洗、乾燥する。次に 2~3 滴の酢酸メチルを表面に滴下し、ただちにアセチルセルロースフィルムをかぶせて中間生成物を固定する。金めっきされたわにロクリップで試料の一端をつかみ、陽極として図 5.2 に示した電解槽に先端がわずかに接触するようにつける。電解電流を 5~6 mA/cm² とし、常にこの電流値を維持するよう、0.5~1 mm ずつ電解槽を上昇させる。このようにわずかず上昇させることにより、基体金属を溶け残すことなく、完全に取り去ることが可能となった。(一定位置に固定すると一様に電解が進まないため、基体金属が

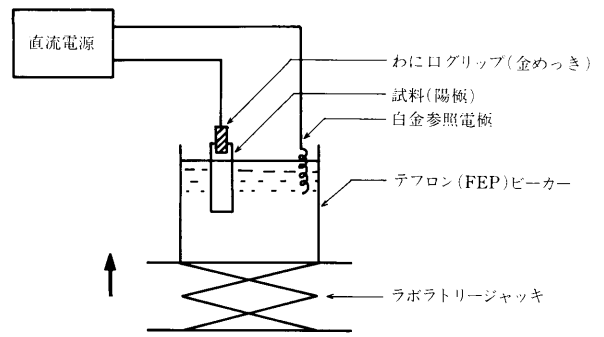


図 5.2 電解装置

溶け残る。) 溶解には室温で 4~5 時間を要する。

5.5.2 各元素の定量法

電解の後、アセチルセルロースフィルムをその大きさに応じて内径 7~20 mm の石英皿にのせ、プラズマ低温灰化装置で完全に灰化させる(灰化条件: 266 Pa, 酸素流量 200 ml/min, 高周波出力 500 W, 2 時間)。その後残さを精秤し、9.2 M 過塩素酸 0.1 ml および 9.8 M 過酸化水素水 0.05 ml を加えて溶解し水で 10 ml とする。試料の溶解の状態については銀メンブレンフィルター(ポアサイズ 0.45 μm)上に沈殿を捕集し、XMA を用いて調べた。この際、捕集される沈殿は非常に少

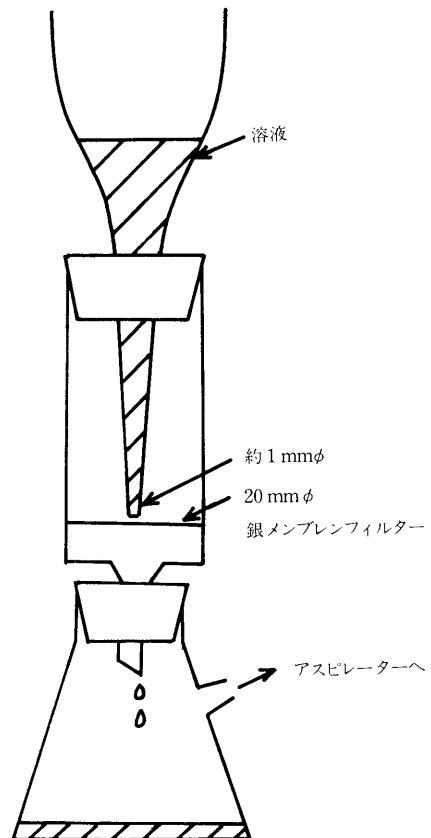


図 5.3 吸引ろ過装置

量であることが予測されたので、図 5.3 に示すような吸引ろ過装置を製作し、1 mmφ 程度に沈殿を凝縮して、試料の損失をできるだけ避け、XMA で確実に分析できるようにした。

溶液は適量を分取した後、ニッケル、タングステン、ジルコニウムを以下に述べる手法で定量した。また銀メンブレンフィルター上の沈殿物は 50% フッ化水素酸 1 ml で溶解した後ジルコニウムを定量した。

(a) ニッケルの定量：ニッケルはフレーム原子吸光法を用いて定量した(空気流量：12.8 l/min, アセチレン流量：11.6 l/min, ホローカソードランプ：ウェスチングハウス製 WL-36047, 分析線：232.0 nm)。

(b) タングステン：タングステンはチオシアン酸ナトリウムを生成に基づく吸光光度法を用いた。4 M 塩酸 30 ml と 25% 塩化スズ (II) 塩酸溶液 3 ml を試料に加え 15 分間 60°C で加温する。冷却後、25% チオシアン酸ナトリウム 4 ml を加え、5 ml のイソプロピルエーテルで抽出する。(3 分間振とう, 5 分間静置) 次に有機相をろ紙を通して 1 cm セルに移し入れ、試薬ブランクを対照として 405 nm の吸光度を測定する。

(c) ジルコニウム：ジルコニウムはアルセナゾ III をキレート試薬として用いる吸光光度法により定量した。10% 尿素溶液 0.5 ml と 14 M 硝酸 5 ml を試料に添加し、6 分静置する。次に 0.1% アルセナゾ III 溶液 1 ml を加える。室温まで冷却後、水で 10 ml に希釈し、試薬ブランクを対照として 665 nm の吸光度を測定する。

またタングステン酸塩の電解液に対する溶解性を調べるため、試料を電解液中に 4 時間ひたしてタングステンおよびニッケルを、また酢酸 (1+1) 溶液で酸化物を溶解した後の溶液についてもタングステンとニッケルをそれぞれ分析した。

5.6 合成試料の分析

中間生成物中には X 線回折法により BaZrO₃, Ba₃WO₆, Ni などが存在していると考えられている⁴⁾。そこでそれらの共存物がタングステンの分析にどのよう

な影響を与えるかを調べるため、BaZrO₃, Ba₃WO₆, ニッケル粉を過塩素酸と過酸化水素で溶解した合成試料を調整し、合成試料中のタングステンをチオシアン酸イソプロピルエーテル抽出吸光光度法で定量した。結果を表 5.1 に示す。タングステン定量値は±5% の範囲で計算値に一致しており、タングステンの分析精度と考え合わせて共存元素の影響は問題にしなくともよいと思われる。

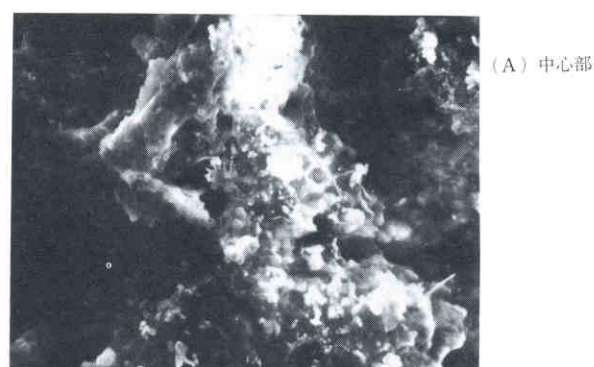
5.7 試料の溶解

中間生成物中のジルコン酸塩、タングステン酸塩およびニッケルの過塩素酸と過酸化水素に対する溶解性を調べるため、図 5.1 に示した操作に従ってろ過装置(図 5.3)でろ過し、銀メンブレンフィルター上に捕集した沈殿物を XMA で分析した。

二次電子 (SEM) 像を図 5.4 に示す。上の写真 (A) はフィルター中央部の厚くたい積している所、写真 (B) は周辺部でメンブレンフィルターの孔が見える。白く光って見えているのが二酸化ジルコニウムと思われる。XMA によるそのエネルギースペクトルを図 5.5 に示す。スペクトルには強い Zr-L_α 線が見られ、その他 Cl-K_α, Ag-L_α, W-L_α 線等が検出されている。Zr-L_α 線の肩には、わずかに W-M 線が重畳していると思われる。バリウム、カルシウムなどは検出されおらず、ジルコン酸塩、タングステン酸塩は完全に溶解していることが確認された。またニッケルも検出されなかった。XMA では酸素を検出することはできないが、ジルコニウムおよびわずかに検出されているタングステンは酸化物の形で存在していると思われる。Cl-K_α 線はコンタミネーションによるもの、また Ag-L_α 線は銀メンブレンフィルターによるものである。なお、フィルター上の二酸化ジルコニウムは後述するように吸光光度法を用いて定量したが、その際、タングステンは吸光光度法の感度 (0.08 μg/cm²) 以下であった。

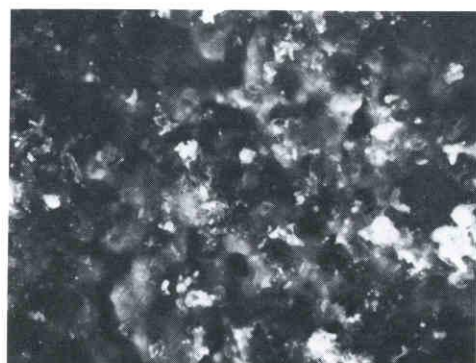
表 5.1 合成試料中のタングステンの定量結果

定量値(μg/ml)	平均値(μg/ml)	計算値(μg/ml)
19.0, 18.2, 16.4, 18.4, 18.2, 18.8	18.2	17.3
変動係数：5.1 (%)		



(A) 中心部

10 μm



(B) 周辺部

10 μm

図 5.4 銀メンブレンフィルター上に捕集した沈殿物

5.8 界面における中間生成物の分析

5.8.1 酢酸および電解液溶解分の分析

酢酸 (1+1) および電解液中にそれぞれ 30 min, 4 hr サンプルを放置し、溶液中のタングステン、ニッケルを分析した。結果を表 5.2 に示す。なお、電解液中に放置する際、基板からのニッケル、タングステンの溶出を防ぐために基板の裏側にパラフィンを塗布した。酢酸溶解分中にはかなり多量のタングステンとニッケルが検出された。これはタングステン酸塩とニッケル

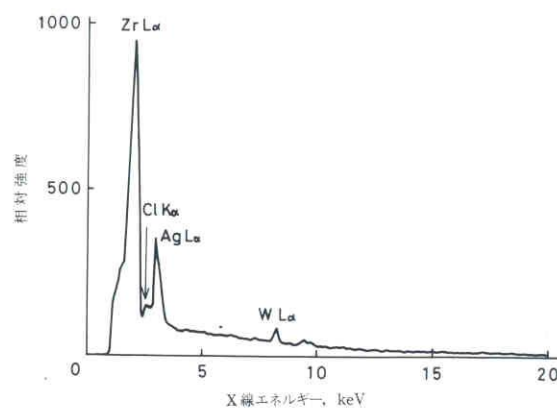


図 5.5 銀メンブレンフィルター上に捕集した沈殿物の XMA による特性 X 線スペクトル

粉が溶解したものと考えられる。試料 A について電解液溶出前と溶出後の重量差を計ってみると 2076 μg であった。これはニッケルの定量値である 715 μg とタングステンの定量値の 550 μg の和より大きくなっているが、タングステン酸塩として考えてみると、BaWO₆ の場合 BaWO₆/W ≒ 2.3, Ba₂SrWO₆ の場合 Ba₂SrWO₆/W ≒ 3.5 であるところから、ほぼ妥当な定量値であるといえる。他の試料についても同様な結果が得られた。なお、溶出液中にはジルコニウムは検出されなかった。

5.8.2 電解により単離した中間生成物の分析

電極移動法により基板より単離した中間生成物中のニッケル、タングステン、ジルコニウムおよび二酸化ジルコニウムを定量した。

1~2 cm² の試料についての分析結果を表 5.3 に、その結果に基づく化合物の推定値、秤量値に対する推定値の誤差などを表 5.4 に示した。なお、タングステン酸塩については Ba₂SrWO₆、ジルコン酸塩については Ba₂SrZrO₃ と仮定してそれぞれの重量を推定した。表 5.3, 表 5.4 に示した定量値では二酸化ジルコニウムは定量していないので I (ニッケル定量値) + II (Ba₂SrWO₆ 定量値) + III (Ba₂SrZrO₃ 定量値) の値は初期重量より少なくなるはずである。よって誤差の項は負に

表 5.2 酢酸及び電解液溶解分の定量結果

溶解液	試料 A		試料 B		試料 C	
	タングステン	ニッケル	タングステン	ニッケル	タングステン	ニッケル
酢酸	8.0 (1.3)	46 (7.6)	11.5 (1.92)	299 (49.8)	13.5 (2.25)	115 (19.2)
電解液	550 (91.7)	715 (119)	1,420 (237)	1,660 (277)	1,225 (204)	435 (72.5)

単位は μg, ()内は μg/cm²

表 5.3 中間生成物の定量結果

試料	試料面積 (cm ²)	試料重量 (μg)	ニッケル (Wt%)	タングステン (Wt%)	ジルコニウム (Wt%)
A	1	417	98.3	—	0.5
A	1	215	116	0.7	0.4
A	1	325	104	<0.5	0.7
B	1	216	66.2	<0.6	0.8
B	1	206	65.5	<0.6	0.7
C	2	395	84.6	1.4	<0.1
C	2	563	72.8	2.9	<0.1

表 5.4 化合物の推定

試料	試料重量 (μg)	Ni : I (μg)	Ba ₂ SrWO ₆ : II (μg)	Ba ₂ SrZrO ₃ : III (μg)	I + II + III (μg)	誤差* (%)
A	417	410	—	11.5	42.5	- 1.1
A	215	250	5.2	4.9	260.1	-21
A	325	337	—	12.3	349.3	+ 7.4
B	216	143	—	8.9	151.9	-30
B	206	135	—	7.8	142.8	-31
C	395	334	19.6	—	353.6	-10
C	563	410	57.2	—	467.6	-17

* (I + II + III - 試料重量) × 100 / 試料重量

でてしかるべきであるが、正に出たものもあった。これは試料前処理時に損失があった場合、アセチルセルロースの灰分重量を一律に引いているところから、その補正による誤差が原因となっていると思われる。そこで、より信頼性の高い分析を行うため、面積の大きい試料(約6 cm²)を用いて二酸化ジルコニウムの定量も含めて同様な実験を行った。結果を表5.5, 表5.6に示す。表5.6によると試料A, Bについては、タングス

テン酸塩が少なくジルコン酸塩が多くなっている。試料Cについては逆にタングステン酸塩が多くジルコン酸塩が少ない。これは表5.4と同様な傾向を示している。この場合±10%程度の誤差は、各分析法の誤差から考えて許容差と考えられるが、B, Cに関しては、-30%と大きく、通常考えられる誤差範囲を逸脱している。この理由として次の事項が考えられる。

(1) 試料灰化の際、ニッケルが酸化されて酸化ニッケ

表 5.5 中間生成物の定量結果(試料面積大)

試料	試料面積 (cm ²)	試料重量 (μg)	ニッケル (Wt%)	タングステン (Wt%)	ジルコニウム (Wt%)	二酸化 ジルコニウム (Wt%)
A	6	5,284	78	0.92	1.0	2.5
B	6	3,857	60.2	0.53	1.4	1.9
C	6	3,387	47.8	2.8	0.02	4.2

表 5.6 化合物の推定

試料	試料重量 (μg)	Ni : I (μg)	Ba ₂ SrWO ₆ : II (μg)	Ba ₂ SrZrO ₃ : III (μg)	ZrO ₂ : IV (μg)	I + II + III + IV (μg)	誤差* (%)
A	881	687	28.4	48.5	22.3	786.2	-10.8
B	643	387	11.9	49.5	11.9	460.3	-28.4
C	565	270	56.1	0.62	23.7	350.4	-38.0

(試料1 cm²あたりの重量に変換)

* 誤差は(I + II + III + IV - 試料重量) × 100 / 試料重量

ルとなり、その分だけ重量が増加することにより、結果として負の誤差に關与する。

(2) 試料中のカルシウム、ストロンチウム、バリウムを定量していないことによる誤差。

(3) 中間生成物中のジルコン酸塩、タングステン酸塩が推定したものより、より大きな分子量の化合物として存在していることが考えられる。その場合、II+IIIの推定重量がより大きくなる。

以上のような理由が考えられるが、これを確かめるためにはカルシウム、ストロンチウム、バリウムなどを含めた分析、また ESCA などにより化合物を同定する必要があると思われる。

いずれにしても本実験による定量結果により、中間生成物中の主成分はニッケルであり、他にタングステンが10%以下(Cを除く)、二酸化ジルコニウムが10~20%含まれることが明らかになった。なお、化合物としては Ba_3WO_6 および $BaZrO_3$ が含まれていることが会田らによってX線回折法を用いて確かめられた^{6),7)}。

5.9. 第5章の要約

酸化物陰極中に生成する mg 以下の中間生成物を分離するために、試料を陽極とし、試料自身を移動させ、

効果的に電解分離を行う方法(電極移動法, Moving Electrode Technique)を開発した。そして試料より単離した微量の中間生成物中のニッケル、タングステン、ジルコニウムおよび二酸化ジルコニウムを定量し、その組成を調べた。定量法は、ニッケルについてはフレイム原子吸光法、タングステン、ジルコニウム、二酸化ジルコニウムについては吸光光度法を用いた。試料の溶解性についてはジルコン酸塩が完全に溶解していることをX線マイクロアナライザーを用いて確認した。タングステンについては単離した試料中に含まれる以外の、電解液中に溶出する分も併せて測定した。その結果、中間生成物の主成分はニッケルであり、タングステンとジルコニウムは10%以下、二酸化ジルコニウムは10~20%であることがわかった。

文 献

- 1) E.S. Rittner : Philips Research Repts., 8, 184 (1953).
- 2) H. Bender : Le Vide, 63, 112 (1956).
- 3) 佐藤憲市 : 電気学会誌, 92-c, 63 (1972).
- 4) H.P. Rooksby : Nature, 159, 609 (1947).
- 5) A. Eisenstein : J. Appl. Phys., 20, 776 (1949).
- 6) 会田敏之, 田口貞憲, 由比藤勇, 山本恵彦, 三角 明 : 日本金属学会誌, 45, 1003 (1981).
- 7) 会田敏之, 田口貞憲, 本多幸雄, 山本恵彦, 福島 宏 : 日本金属学会誌, 45, 1013 (1981).

第6章 微小定点濃縮—X線マイクロアナライザー による極微量リンの定量

6.1 緒言

近年、電子材料中に含まれる極微量不純物の影響が問題になっており、元素重量として ng ($1 \times 10^{-9} \text{g}$) 以下を定量できる分析法の開発が望まれている。高感度分析法としては、フレームレス原子吸光分析法、原子蛍光分析法や ICP 発光分光分析法などが考えられるが、 ng オーダーの高感度分析は現状では困難である。放射化分析法は信頼性の高い方法であるが、費用、設備の点で一般的でない。

X線マイクロアナライザー（以下 XMA と略す）は微小領域の元素分析や組成分析に広く用いられているが、成分の検出限界は、エネルギー分散型 X 線分析の場合たかだか 0.1% 程度であり、微量成分分析という観点からは特に高感度分析装置とはいえない。しかし、微小領域での絶対検出限界という見方をすれば非常に検出限界の低い装置といえることができる。XMA の測定時において、分析対象となる試料の有効体積、すなわち電子線の拡散領域は、試料の種類や、加速電圧によっても異なるが、一般に $10 \sim 100 \mu\text{m}^3$ 程度と考えられている¹⁾。仮に $10 \mu\text{m}^3$ とした場合、比重 10 の試料に対しては、有効質量は $1 \times 10^{-10} \text{g}$ になる。したがって、その中に含まれる微量元素の検出限界を 0.1% とするならば、検出限界の絶対値は $1 \times 10^{-13} \text{g}$ となる。これは、XMA による X 線分析では絶対量として、常に $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-13} \text{g}$ 程度の極微量の元素を測定していることを示している。そこで、前もって試料をできるだけ狭い領域に濃縮することができれば、 ng 以下の極微量元素を比較的手軽に分析できる可能性がある。

従来、溶液試料を板の上で $1 \sim 2 \text{mm}\phi$ 程度の大きさに蒸発乾固し、イオンマイクロアナライザーで分析する方法^{2),3)} や、電着により $100 \mu\text{m}\phi$ オーダーの微小領域に目的元素を濃縮し、イオンマイクロアナライザー^{4),5)} や、XMA^{6),7)} で分析する方法がある。また nl 以下の微量の生体試料を凍結乾燥して XMA で測定した例⁸⁾ がある。電着による方法は $100 \sim 200 \mu\text{m}\phi$ の微小領域に濃縮が可能な方法であるが、適用が可能

な元素は電氣的に活性な元素のみであり、リン、ホウ素などを直接的に電着させることは難しい。電着以外の機械的な操作で微小な領域に濃縮させることができれば、XMA で分析可能なすべての元素に適用することができる。

このような観点から、溶液試料を簡便な操作により $100 \mu\text{m}\phi$ 以下の微小定点に濃縮し、XMA で定量分析を行う新しい分析法の開発を試みた。

6.2 装置

- (1) リサーチインスツルメンツ社製 TV500-1 型および D10P/S10-1 型マイクロマンピュレーター、オリンパス SZ 型ズーム式双眼実体顕微鏡付属
- (2) ギルソン・マイクロピペット P-20 型
- (3) 日立 HXM-2X 型 X 線マイクロアナライザー、Northern 半導体検出器およびデータ処理系付属
- (4) 日立 UV-108D 型超音波加湿器
- (5) 日立 KHM-1000 型クリーンベンチ

6.3 試薬

- (1) リン標準溶液：
 - ① リン酸二水素カリウム（関東化学製、特級）を 110°C で 3 時間加熱し、恒量後、 4.395g を精秤しイオン交換水に溶解して 1l とした。（ 1mg P/ml ）
 - ② リン酸（関東化学製、EL 級）を $500 \mu\text{l}$ とり、イオン交換水で 250ml に希釈した。（約 1mg P/ml ）
- (2) ヒ素標準溶液：
 - ① 三酸化二ヒ素（小泉化学製、特級） 0.132g を 1M 水酸化ナトリウムに溶解し、 1.5M 硫酸 10ml を加えて酸性とした後、煮沸し、1% 過マンガン酸カリウムをわずかに紅色を呈するまで滴下し、さらにしばらく煮沸した後冷却し、イオン交換水で 100ml に希釈した。（ 1mg As(V)/ml ）
 - ② 五酸化二ヒ素（金属科学研究所製、99.999%） 77mg をとり、イオン交換水で 50ml に希釈する。（ 1mg As(V)/ml 、水溶液中では H_3AsO_4 溶液となる）
- (3) 0.0001% 過マンガン酸カリウム水溶液

- (4) 三塩化イットリウム水溶液 (Yとして1 ppm)
 (5) 水その他: 水はすべてミリポア社製スーパーQにより精製したイオン交換水を用いた。その他の試薬はすべて特級品を用いた。

6.4 濃縮用基板

(1) テトラフルオロエチレン (Polytetrafluoroethylene, 白色不透明テフロン, 以下 TFE と略す) 板, 厚さ 2 mm のものを適当な大きさに切って用いた。

(2) フルオロエチレンプロピレン (Fluorinated Ethylenepropylene, 半透明テフロン, 以下 FEP と略す) 板, 厚さ 1 mm のものを適当な大きさに切って用いた。

(3) シリコン単結晶ウエハー {P型, (100), 76 mm ϕ , 比抵抗約 70 $\Omega\cdot\text{cm}$ } 表面に図 6.1 に示すマスクパターンを用いてシリコン半導体製造工程でよく用いられる写真食刻法⁹⁾(フォトエッチング)を用いて円形の穴をエッチングしたもの。なお, 穴形は 10~100 μm , 深さは 5 μm のものを作成した。

6.5 試料作成法および測定条件

各標準溶液を適当な濃度に希釈した後, マイクロピペットでその一定量を基板上にのせる。TFE および FEP 上では, 1~10 μl の試料をとって 60 $^{\circ}\text{C}$ で加熱し

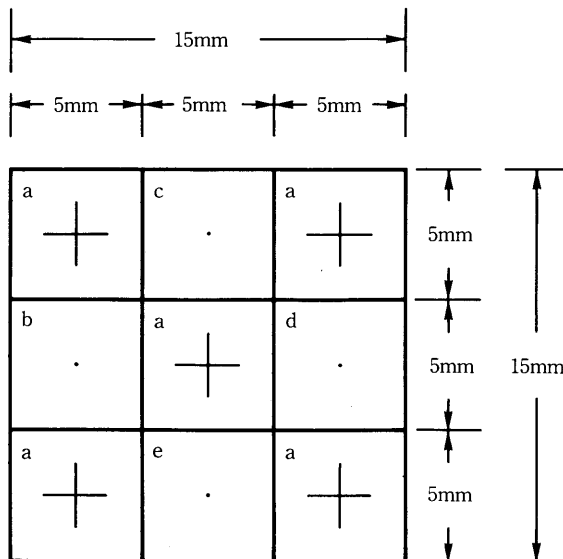


図 6.1 フォトエッチング用マスクパターン
 a: すべて同じパターン, 線幅 100 μm (目印用)
 b: 中央に 10 $\mu\text{m}\phi$ パターン
 c: 中央に 20 $\mu\text{m}\phi$ パターン
 d: 中央に 50 $\mu\text{m}\phi$ パターン
 e: 中央に 100 $\mu\text{m}\phi$ パターン

た。シリコンウエハー上では 1~4 μl をとり, 自作した FEP プロブ (図 6.2 に示す) をセットしたマニピュレーターを用いて図 6.3 に示すように液滴を操作し, 蒸発濃縮を行った。図 6.3 に示す操作はクリーンベンチ内で倍率 21~120 倍のズーム式双眼実体顕微鏡下で行った。

なお, FEP プロブ (図 6.2) は, 6.5 mm ϕ FEP ロッドから加工した。加工手順は通常の都市ガス用バーナーで先端を 1~2 mm ϕ まで伸ばした後, ミクロバーナー (バーナー先端径約 20 μm) を用いて 10~100 $\mu\text{m}\phi$ とした。次に, 先端径 10 μm , 0.5 mm ϕ \times 15 mm のタングステン針の根元に 0.15 mm ϕ タングステンワイヤーを数回巻きつけ, ワイヤーに微小電流を流してタングステン針の先端を加熱し, FEP プロブに近づけることによって, 先端を図 6.2 に示すように球形に加工することができた。球径 10~50 μm のものを数本用意した。ミクロバーナーを用いる加工からはすべて実体顕微鏡下で行った。

XMA の測定条件は, 加速電圧 25 kV, 試料吸収電流 5×10^{-11} A, 測定時間 200 s とした。

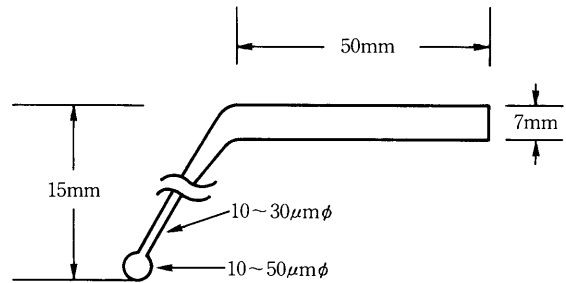


図 6.2 テフロンプロブ
 材質: FEP

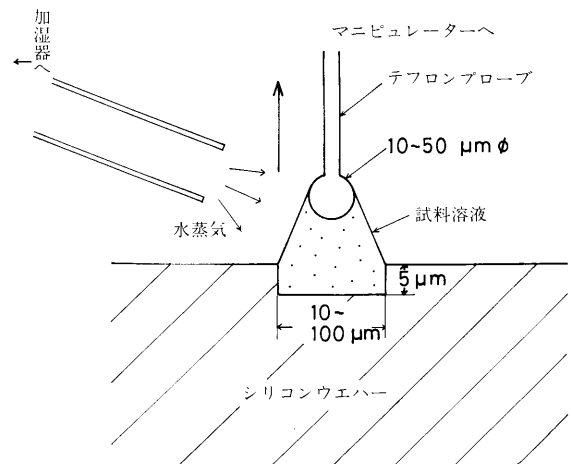


図 6.3 蒸発濃縮時におけるテフロンプロブの操作法

6.6 基板上での濃縮

6.6.1 テトラフルオロエチレン (TFE) 上での濃縮

濃縮用基板としては、水に対する接触角が 108° と大きいことから、最初にテトラフルオロエチレン (TFE, 不透明のテフロン) を用いた。リン、ヒ素 (V) の標準溶液 (6.3(1)-①および(2)-①) より、それぞれ $1\mu\text{g}/\text{ml}$ を含む溶液を調整し、 $10\mu\text{l}$ をとって 100°C のホットプレートにのせた TFE 上で乾燥させた。(リン、ヒ素 (V) としてそれぞれ 10ng 含有) 表面状態および XMA による特性 X 線スペクトルを図 6.4 に示す。試料はチャージアップを防ぐため、カーボンを約 20nm 蒸着した。TFE 表面は、ミクロ的には $10\mu\text{m}\phi$ 程度の細かい粒子がところどころにちらばっているような形状をしている。残さはその上で $200\sim 300\mu\text{m}$ 程度の径で広がっていることがわかった。リンの K_α 線がイオウの K_α 線の肩にわずかに検出された。イオウ、カリウムおよびナトリウムのスペクトルが非常に強く検出されているが、イオウはヒ素 (V) 標準溶液を調整する際の硫酸、またカリウムはリン標準溶液のリン酸二水素カリウムおよびヒ素 (V) 標準溶液中に含まれる過マンガン酸カリウムに基づくものと思われる。また、ナトリウムはヒ素 (V) 標準溶液中の水酸化ナトリウムによるものと考えられる。イオウ、カリウムおよびナトリウムの量は、計算上はそれぞれ約 $50, 15, 20\text{ng}$ であった。また、As(V) 標準溶液中に含まれる過マンガン酸カリウム中のマンガンによるピークがわずかに検出されたが、これはマンガンとして約 3ng であった。

6.6.2 フルオロエチレンプロピレン (FEP) 上での濃縮

TFE 上では表面の微細な粒子の問題もあり、残さの

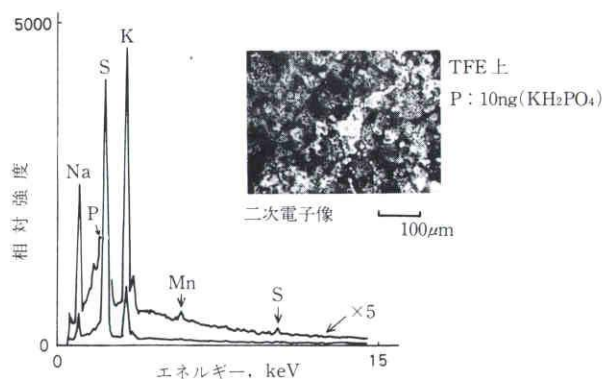


図 6.4 TFE 上の試料の特性 X 線スペクトル

大きさを小さくすることが困難だったので、次に TFE よりも表面が滑らかであるフルオロエチレンプロピレン (FEP, 半透明テフロン) を用いて TFE の場合と同様な実験を行った。試料は 0.001% 過マンガン酸カリウム溶液 $10\mu\text{l}$ を用いて、カリウム、マンガンに着目した。結果を図 6.5 に示す。ナトリウムおよび塩素の強いピークが観測されたが、これは表面の微細なチリによるものと思われる。その位置で、カリウム、マンガンが検出された。この結果により、 0.2ng 程度のマンガン、カリウムの検出ができることが明らかとなったが、目的元素がチリと共に集まることもあり、その位置が一定しないので何らかの対策が必要となった。そこで、FEP 表面に、先端径 $10\mu\text{m}$ のタングステン針を用いて、約 $50\mu\text{m}\phi$ の穴をあけ、その穴上で試料を乾燥させた。図 6.6 にその結果を示す。図 6.5 と同様に、チリと共に集まっているので、その特性 X 線スペクトルも似た傾向を示している。この場合、再現性良く FEP 上に $50\mu\text{m}\phi$ 程度の穴をあけるのが困難なこと、また、試料を完全に穴中に入れられないこと、などが問題であった。そこで、一定場所に試料を濃縮させるため、

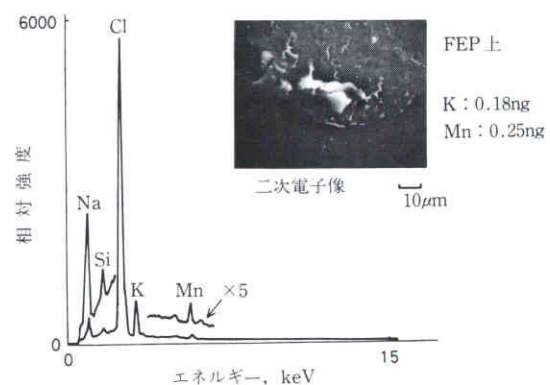


図 6.5 FEP 上の試料の特性 X 線スペクトル

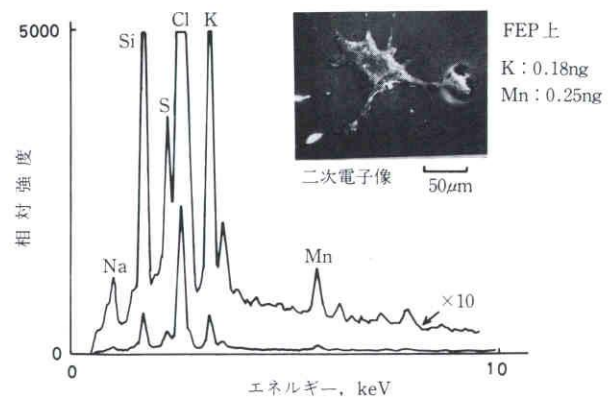


図 6.6 FEP 穴上の試料の特性 X 線スペクトル

FEP 板上に金、タングステンおよびスチール製の針（先端径約 $10\ \mu\text{m}$ ）を埋め込み、先端を $100\ \mu\text{m}$ 程度露出させ、その針を中心として試料を蒸発させてみた。しかし、針の根元付近のみに残さが集まってしまう、XMA で検出できなかった。いずれにしても、テフロン板上では、最終的に汚染が避けられなかった。この原因としては、テフロン中の不純物など、テフロン自体の材質に基づくもの、また環境からの汚染、などが考えられる。特に環境からの汚染に関しては、テフロン表面が比較的静電気を帯びやすいこともあり、汚染の可能性が高いと考えられる。

6.6.3 半導体用シリコンウエハー上での濃縮

テフロン基板上での実験結果より、濃縮基板の条件として、1) 表面が清浄かつ滑らかであること、2) 濃縮後の残さの位置が確認しやすいこと、3) ゴミ、チリの付着を防ぐこと、の三点が重要であることがわかった。そこで、この条件を満足する材料について検討したところ、半導体用シリコンウエハーの鏡面上にフォトリソグラフィにより一定の穴をあけたものが適しているのではないかと考えられた。そこで図 6.1 に示したマスクパターンを用いて、シリコンウエハー上に径 $10\sim 100\ \mu\text{m}$ 、深さ約 $5\ \mu\text{m}$ の穴をエッチングした基板を用いることにした。試料はリンの標準溶液を用いた。次節で詳細に述べる濃縮操作を用いてリン酸二水素カリウム標準溶液をシリコンウエハー上に濃縮した様子を図 6.7 に示す。リンの絶対量は $1\ \text{ng}$ ($1\ \text{ppm}$ 溶液より $1\ \mu\text{l}$ を分取) である。穴径 $100\ \mu\text{m}$ および $50\ \mu\text{m}$ の試料からはほとんどリンが検出できなかった。これは図 6.7 にも示されているように、試料が円周に沿って集まってしまうので、X線の取り出し角の関係から検出されないものと思われる。加えて試料が広面積に広がってしまうため表面の相対的なリンの濃度が著しく減ってしまうと考えられる。一方穴径 $10\ \mu\text{m}$ と $20\ \mu\text{m}$ の試料からはリンがかなり検出された。穴径 $10\ \mu\text{m}$ の試料について特性 X 線スペクトルを測定した結果を図 6.8 に示す。カリウムのピークは、リン酸二水素カリウムに基づくものである。この結果より、 $1\ \text{ng}$ 程度のリンは十分検出可能であることがわかった。

次にリン酸二水素カリウムの場合と同様にして、リン酸溶液を濃縮した様子を図 6.9 に、 $10\ \mu\text{m}\phi$ 試料の特性 X 線スペクトルを図 6.10 に示す。ケイ素、リンについては、カリウムを除いて図 6.8 のスペクトルと良

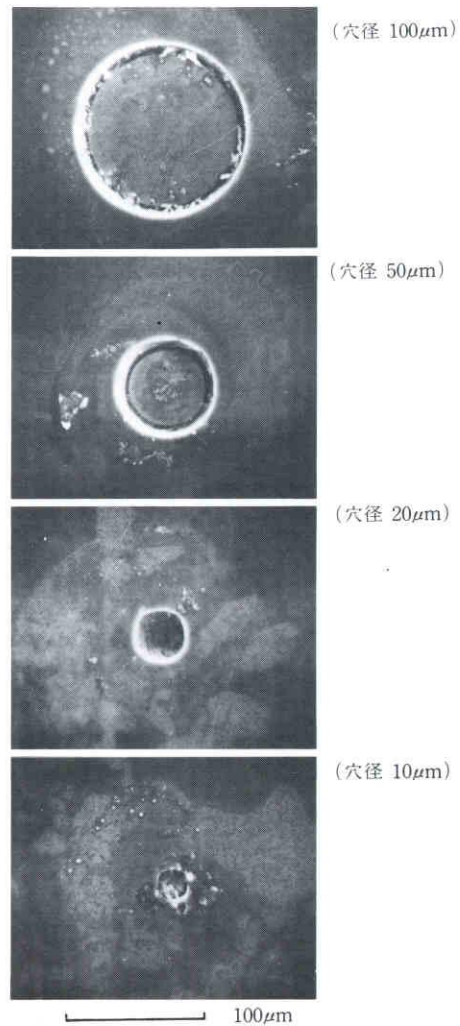


図 6.7 シリコンウエハー上でのリン酸二水素カリウムの濃縮結果
試料: KH_2PO_4 , リンとして $1\ \text{ng}$

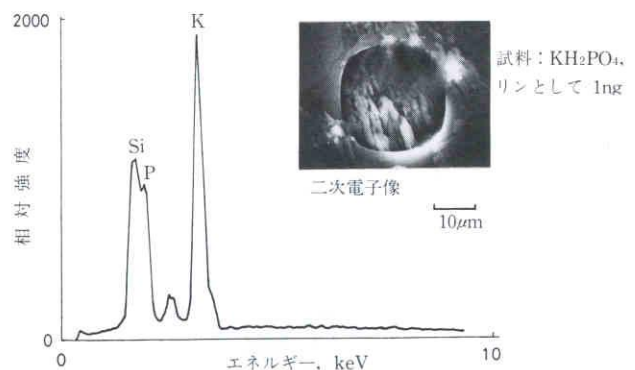


図 6.8 シリコンウエハー上 ($10\ \mu\text{m}\phi$ パターン) の試料の特性 X 線スペクトル

く似ている。また、 P/Si のピークの相対強度比は図 6.8 で 0.847 、図 6.10 で 0.832 と比較的一致した値となった。

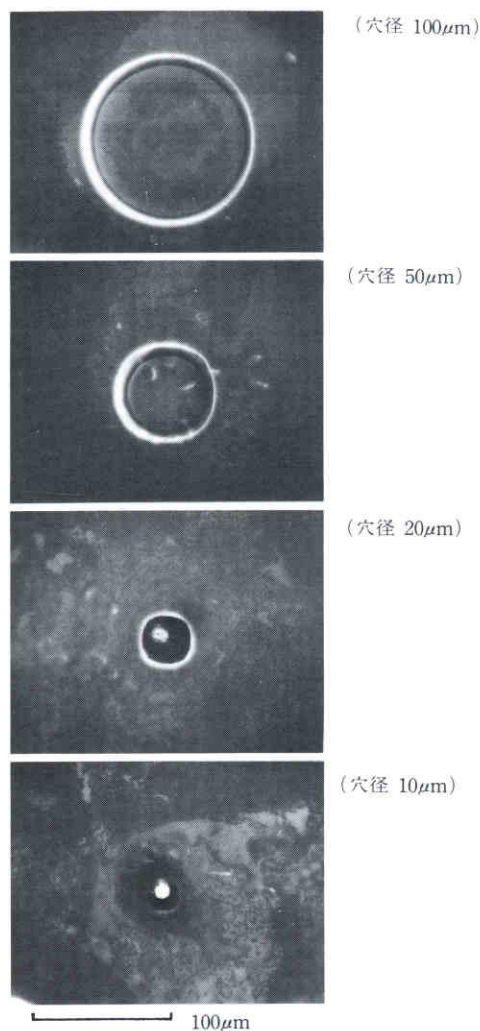


図 6.9 シリコンウエハー上でのリン酸の濃縮結果
試料: H_3PO_4 , リンとして 1 ng

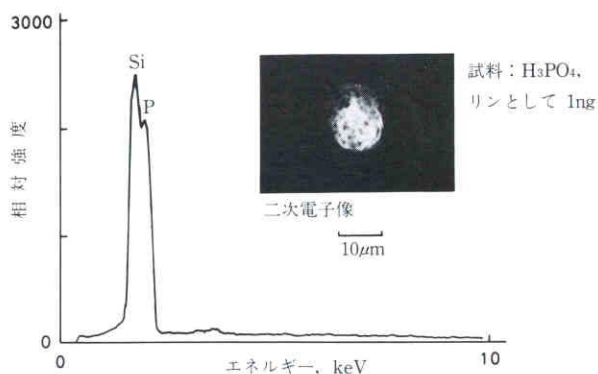


図 6.10 シリコンウエハー上 ($10\ \mu\text{m}\phi$ パターン) の試料の特性 X 線スペクトル

6.7 半導体用シリコンウエハー上での濃縮操作

TFE, FEP などのテフロン上での濃縮では、特に操作は行わず、加熱または自然乾燥させていた。しかし、

シリコンウエハー上で自然乾燥させてみると、水に対する接触角がテフロンの場合ほど大きくないこともあり、乾燥後の残さがかなり広範囲に広がってしまった。微小な穴中に試料を濃縮させるためには、濃縮過程で何らかの操作が必要となった。そこで、微小液滴をその表面張力を利用して、細いプローブで移動させることを考えた。種々の材料を試したところ、はっ水性の良さ、また金属プローブに比較してコンタミネーションの心配が少ないことから、テフロン (FEP) プローブが最適であった(図 6.2 参照)。液滴の大きさに合わせて先端径 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ のものを使いわけたが、 $30\ \mu\text{m}\phi$ および $50\ \mu\text{m}\phi$ のものが取り扱いの点で好都合であった。ズーム式実体顕微鏡下で観察しながら、先端にテフロンプローブを取り付けたマニピュレーターで、液滴の中心部に常に穴がはいっているように操作した。しかし、溶液量が自然乾燥により少なくなると、急激に液滴の径が小さくなり、エッチング穴にうまく濃縮させることが困難であった。そこで、ふん囲気を市販の超音波加湿器を用いて加湿し、蒸発速度をコントロールした(図 6.3)。最終的にシリコンウエハー上のエッチング穴径と試料液滴の径がほぼ等しくなった時にテフロンプローブを上方に引き上げた。このような一連の操作を行うことにより、図 6.7 および図 6.9 に示すように効果的に試料を濃縮することができた。なお、本操作は環境からの汚染を防ぐため、すべてクリーンベンチ内で行った。

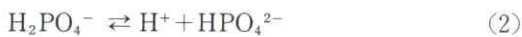
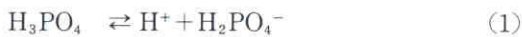
6.8 内標準元素

XMA では精度の高い定量分析を行うためには通常標準試料を用いている。本法の場合、適当な標準試料が存在しないので、標準試料を作成する必要がある。目的元素としてリンを分析する場合、リンの量を変化させて試料を調整しても、エッチング穴に集まるリンの量が単に変化するだけで、定量性はほとんど期待できない。定量性を持たせるために目的元素以外の特定の元素を選び、両者の強度比の変化に着目する、いわゆる内標準法による定量を試みた。そこで二、三の内標準元素の添加について検討した。

初めに、外部からの汚染の心配が少ないことから、希土類元素のイットリウムを選んだ。三塩化イットリウム溶液より $2\ \mu\text{l}$ を分取 (Y として $2\ \text{ng}$) し、リン酸より調整したリン溶液 $2\ \mu\text{l}$ (P として $2\ \text{ng}$) に加えた。こ

の溶液をシリコンウエハー上の $20\ \mu\text{m}\phi$ の穴上で濃縮した結果およびその特性X線スペクトルを図 6.11 に示す。穴中の試料の特性X線スペクトルからは、塩素は検出されたもののイットリウムは全く検出されなかった。この原因を調べるため、イオンマイクロアナライザー (IMA) を用いて同一試料の表面状態を分析した。その結果、リンは穴中によく集っていたがイットリウムは穴中にほとんど集っておらず、mm オーダーの広範囲に薄く分布していることがわかった。これはおそらく溶液中で正イオンに解離したイットリウムイオンがシリコンウエハー上において、イオン交換的な選択的吸着によって広範囲に吸着したと思われる。一方、陰イオンに解離したリン酸イオンと塩素イオンは吸着せずに、液滴の減少に供なって穴中に集ってくるものと思われる。これは、シリコンウエハー表面に存在しているシラノール基¹⁰⁾ が関与していると思われ、非常に興味のある現象であるが、本分析法とは直接関係がないため、詳細な考察は今後の課題とした。

以上の結果から、シリコンウエハー上で濃縮を行う場合、内標準元素として、水溶液中で陰イオンに解離する元素を選ぶ必要のあることがわかった。目的元素であるリンは、リン酸の場合水溶液中で次のように三段階に解離する。



リン酸の場合と同様に解離するものにヒ酸 H_3AsO_4 がある。

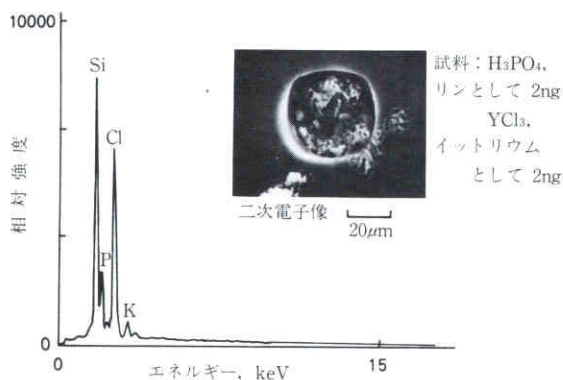
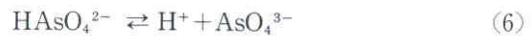


図 6.11 シリコンウエハー上 ($20\ \mu\text{m}\phi$) の試料の特性X線スペクトル



上式で (1), (2), (3) と (4), (5), (6) はそれぞれ類似しており、ヒ酸の場合もリン酸と同様に三段階に解離が進み、陰イオンとして存在する。そこでヒ素を内標準元素として使用することを試みた。図 6.12 はリン酸溶液とヒ酸溶液からリン、ヒ素としてそれぞれ 1 ng を濃縮した結果である。濃縮時に若干有機物が混入したためと思われる膨潤したような形状を示しているが、ヒ素の K_α 線が良く検出されており、ヒ素を内標準元素として使えることが明らかになった。

次にヒ素量を 1 ng、リンを 3 ng として同様に濃縮した結果を図 6.13 に示す。リンのヒ素に対する特性X線強度比は図 6.12 と図 6.13 で明らかに差が出ており、図 6.13 の方が大きいので、一定量の内標準元素(ヒ素)に対して分析目的元素量を変化させれば、検量線として使える可能性のあることがわかった。

6.9 精度および検出限界

精度については、同一試料について何点か測定し、リンのK線とヒ素の K_α 線との比(以下 $[\text{PK}]/[\text{AsK}_\alpha]$ と

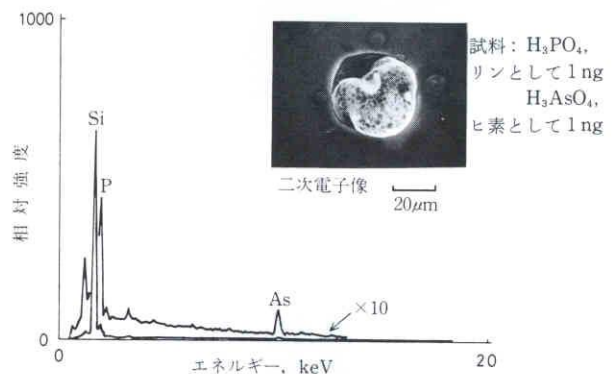


図 6.12 シリコンウエハー上 ($20\ \mu\text{m}\phi$ パターン) の試料の特性X線スペクトル

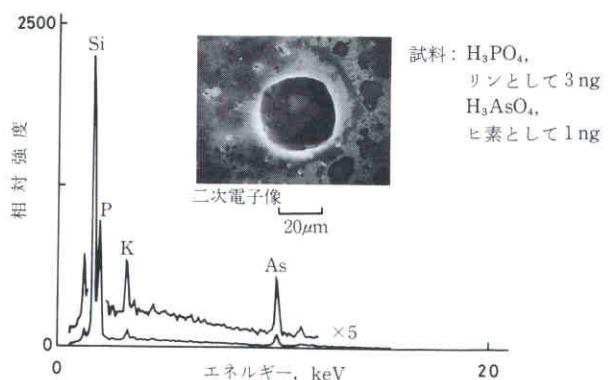


図 6.13 シリコンウエハー上 ($20\ \mu\text{m}\phi$ パターン) の試料の特性X線スペクトル

記す)のばらつきを調べた。リン 3 ng とヒ素 1 ng を含む試料の測定点を図 6.14-No.1 に示す。また No.2 は、実際試料の一例としてシリコン半導体のパッシベーション膜や拡散源として広く用いられているリンガラス (PSG) 膜を選び、フッ化水素酸溶液で溶解後、そのごく一部を分取してシリコンウエハー上で No.1 の場合と同様な操作で乾固させた試料である。(リンとして約 1 ng を含む) No.1 の写真において、ポイント 1, 2, 3 は写真でみて比較的均一に見える場所、4, 5, 6 は特異な点、すなわち 4 は隆起して見え、5, 6 は穴の端となっている。No.2 の写真については、おそらく試料がフルオロケイ酸塩として析出していると考えられ、結晶化したような形状をしているので、ランダムに測定点を選んだ。それぞれの測定点での $[PK]/[AsK_{\alpha}]$ をまとめた結果を表 6.1 に示す。No.1 において、ポイント 1, 2, 3 についての変動係数は 6.5% と良好であった。それに対してポイント 4, 5 はかなりばらついた値を示した。そこで以後の実験では No.1 のようにリンの量が規知の標準試料については、1, 2, 3 のような比較的均一に見える場所を少なくとも 3 点選んで測定することにした。No.2 の場合、各測定点における値はかなりばらつき、5 点の変動係数は 18% 程度であった。この原因は主として表面形状の凹凸によるも

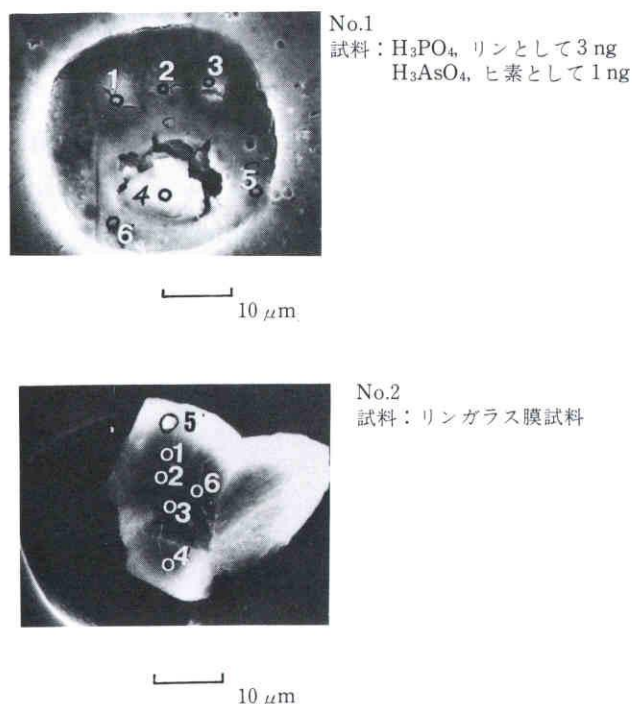


図 6.14 標準試料 (No.1) とリンガラス膜試料 (No.2) の二次電子像

表 6.1 リンとヒ素の特性 X 線強度比 ($[PK]/[AsK_{\alpha}]$)

ポイント	1	2	3	4	5	6
No.1 (P: 3 ng)	10.8	10.3	11.7	4.7	7.4	11.7
	平均: 10.9, σ : 0.7, C.V.: 6.5%					
No.2 (リンガラス, P: 1 ng)	7.0	4.8	7.0	5.3	5.1	—
	平均: 5.8, σ : 1.1, C.V.: 18%					

のと思われる。

次に検出限界および定量下限について述べる。X 線の計数値の統計的精度を表わす尺度である標準偏差は $\sigma = \sqrt{N}$ と与えられる。(N はある測定時間における平均計数) ここで検出限界をバックグラウンドの計数の平方根の 2 倍 (2σ) に相等する濃度、と定義するとリンの場合絶対量で 0.02 ng であった。検出限界は「検出できる最低の濃度」であるので、この濃度で定量分析をしようとするれば当然大きな誤差を生じる。信頼できる定量値を与える最低の濃度、すなわち定量の下限は一般に微量分析の場合には、 σ の 10 倍の信号強度を示す濃度とすることが多い¹¹⁾。すなわち検出限界の 5 倍となるので、本実験の場合は 0.1 ng となる。

6.10 検量線

ヒ素を一定 (1 ng) として、リンの量を 0.3~3 ng まで変化させて試料を作成し、リンとヒ素の重量比と $[PK]/[AsK_{\alpha}]$ との関係を調べた。結果を図 6.15 に示す。リンとして 0.3~1.4 ng までは非常に良好な直線関係を示したが、それ以上は若干強度が飽和する傾向があった。これはリンの量が増すに従って試料が厚くなることにより、リンの特性 X 線が吸収されたためと思われる。そこで、詳細を確認するため、同一試料についてイオンマイクロアナライザー (IMA) で、 $^{31}P^+$ イオンに対する $^{75}As^+$ イオンの強度比を測定した。結果を図 6.16 に示す。(O₂⁺ イオンビームスポット径 0.7 mm ϕ) IMA による測定の場合、各点のバラつきは大きいですが、重量比に対する強度比の直線関係はほぼ全域で維持されている。この結果より、XMA の検量線の傾向は組成の変化よりむしろ X 線に特有な励起、吸収効果等によるものと思われる。いずれにしても、現状ではリンの定量に対する検量線として用いる場合には、リンの量として 1.5 ng 程度までに適用した方が精度的に有利といえる。

次に測定値と理論的な強度比との関係について、単純な系で考察した。まず、試料がX線の非常に薄い

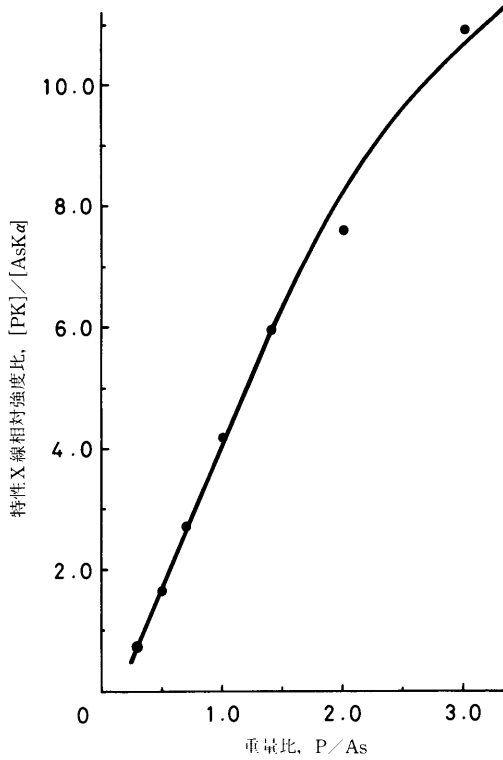


図 6.15 検量線

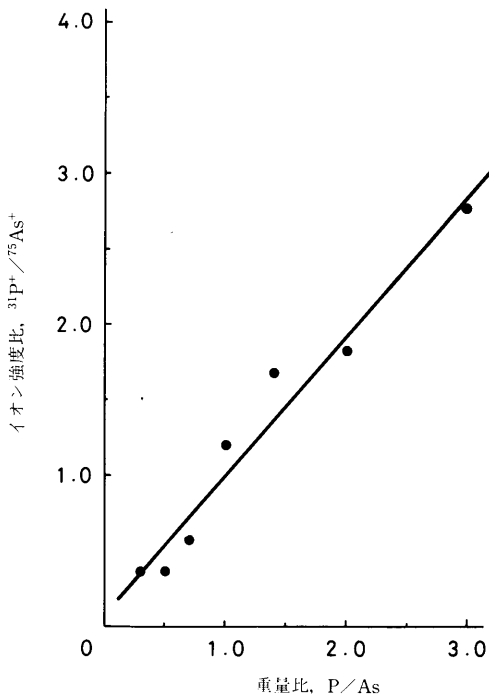


図 6.16 イオンマイクロアナライザーによる標準試料の評価

性 KX 線の発生する確率) の積で近似できる。また半導体検出器を利用する場合 Be 窓 (0.3 mil) による吸収が特性 X 線の波長により異なるため、その吸収補正(補正係数 μ_k) が必要となる。リンとヒ素の特性 X 線強度比 A は次式で表わされる。

$$A = \frac{Q_{kP} \cdot \omega_{kP} \cdot \mu_{kP}}{Q_{kAs} \cdot \omega_{kAs} \cdot \mu_{kAs}} \times \frac{[P]}{[As]} \dots\dots\dots (6.1)$$

$$\text{また, } Q_k = \frac{2\pi e^2}{E \cdot E_k} \text{bln} \frac{4E}{B}, B = 1.65E_k, b = 0.35 \dots\dots\dots (6.2)$$

と近似できる。

ここで E は電子のエネルギー、 E_k は K 殻イオン化エネルギー、[P], [As] はそれぞれリン、ヒ素のモル濃度を表わす。式 (6.1) および (6.2) に $E_{kP} = 2.142$ (kV), $E_{kAs} = 11.86$ (kV), $E = 25$ (kV), $\mu_{kP} = 0.9$, $\mu_{kAs} = 1.0$ を代入し、A を求め、横軸に実測値である $[PK]/[AsK\alpha]$ をとって整理した結果を図 6.17 に示す。図において各点で結んだ直線の傾きは 45° より小さくなっている。これは式 (6.1) に示した最も単純な近似では不十分であることを示している。より詳細な検討のためには、発生 X 線強度の厳密な評価、その X 線が試料中で受ける吸収効果、また試料内で発生した二次 X 線の影響、さらに基板や試料の形状や厚さなども考慮する必要がある。しかし本実験では、標準試料を作成して定量分析を行う方法の確立を主な目的としたので、これ以上の検討は今後の課題とした。

6.11 半導体用リンガラス膜試料への応用

本分析法の応用として、シリコンウエハー上に気相蒸着されたリンガラス (PSG) 膜中のリンを分析した。2 インチウエハー上に 456 nm 蒸着された試料を 5%

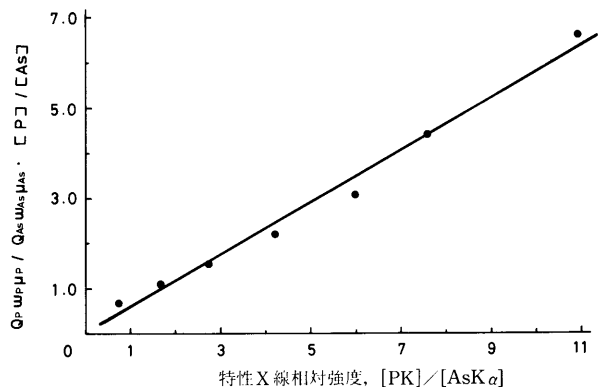


図 6.17 実測値と単純な補正式で計算した値との比較

フッ化水素酸 1 ml で溶解し、水で 50 ml に希釈したものをから 1 μ l を分取し、ヒ素として 1 ng を加えてエッチング穴 20 μ m ϕ のシリコンウエハー上で蒸発乾固した。[PK]/[AsK α]の値から図 6.15 を用いてリンとヒ素の重量比を求め、リンを定量した。結果を表 6.2 に示す。5 点の定量値の平均は 1.3 $_8$ ng であった。また、この試料を第 1 章で述べた吸光光度法および誘導結合高周波プラズマ (ICP) 発光分光分析法によって分析した結果はそれぞれ 1.2 $_3$, 1.2 $_5$ ng であった。これらの値に対して本分析法の結果はよく一致している。なお、吸光光度法および ICP 発光分光分析法の場合は絶対量として ng オーダーの分析は不可能であるので、それぞれ試料液量を 5 ml, 1~2 ml 程度使用している。すなわち、定量値として得られた μ g オーダーの値より、1 μ l あたりのリンの量に換算している。本分析法はこのように極微量の試料で定量できるところに大きな特徴があるといえる。

表 6.2 リンガラス膜試料中のリンの定量結果

ポイント	1	2	3	4	5
定量値 (ng)	1.2 $_0$	1.6 $_5$	1.1 $_5$	1.6 $_5$	1.2 $_5$
平均値: 1.3 $_8$, σ : 0.2, C.V.: 18%					

参考) 吸光光度法による定量値 : 1.2 $_3$ ng
ICP 発光分光分析法による定量値: 1.2 $_5$ ng

6.12 第 6 章の要約

溶液試料を前処理により 100 μ m 以下の微小定点に濃縮し、X線マイクロアナライザーで分析する新しい分析法を開発した。濃縮用基板を種々検討した結果、半導体用シリコンウエハー表面が適していることがわ

かった。表面に深さ 5 μ m, 径 10~100 μ m の穴をフォトエッチングにより作成し、その穴上で試料液滴を顕微鏡下でマニピュレーターを用いて先端に 10~50 μ m ϕ の球がついたラフロンプローブで操作することにより、約 10 μ m ϕ まで濃縮が可能となった。検出限界はリンの場合 0.02 ng, 変動係数は標準試料で 6.5% であった。フッ化水素酸で溶解処理した半導体用リンガラス膜中のリンを分析した結果、吸光光度法、ICP 発光分光分析法による定量値とよく一致した。実際試料定量の場合の変動係数は 18% であった。

文 献

- 1) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄: “X線マイクロアナライザー”, P. 19 (1972), (日刊工業新聞社).
- 2) 川島 泉, 本間中八郎, 田中尚武: 日本分析化学会第 28 年会講演要旨集, P. 579 (1979).
- 3) 川久保 進, 山口裕司, 水池 敦: 分析化学, **30**, 21 (1981).
- 4) H. Malissa, I.L. Marr: Mikrochim. Acta (Wien), **1971**, 241.
- 5) 三輪智夫, 山村佳久, 水池 敦: 分析化学, **27**, 228 (1978).
- 6) H. Meier, W. Albrecht: Mikrochim. Acta (Wien), **1970**, 61.
- 7) R. Bock, E. Zimmer, G. Weichbrodt: Z. Anal. Chem., **293**, 377 (1978).
- 8) N. Roinel, L. Meny, J. Henoc: NBS Special Report, **533**, 101 (1980).
- 9) 庄野克房: “シリコンプレーナ技術による半導体工学”, P. 139 (1973), (日刊工業新聞社).
- 10) H. Yanazawa, H. Utsugi, N. Hashimoto, M. Ashikawa: Proc. sixth International Vacuum Congress, Kyoto, 753 (1974).
- 11) C. Bulter, R. Kniseley, V. Fassel: Anal. Chem., **47**, 825 (1975).

第7章 イオンマイクロアナライザーによる リンガラス膜中のリンの定量

7.1 緒言

シリコン半導体素子において、リンはn型半導体を形成する不純物として、またリンガラス膜(PSG膜と略呼)の主成分として広く使用されている。また各素子中のリンの濃度は、その特性、たとえばトランジスタのしきい値電圧や、配線の抵抗値を左右したり、あるいは配線の腐食による断線の問題に関与するなど、その性能、信頼性に大きな影響を与えている。このため、各素子の微小部分、可能ならば μm オーダーの微細な場所でのリン濃度の定量的な把握や、リンの深さ方向の濃度分布などが、正確かつ精度良く分布測定される必要がある。

イオンマイクロアナライザー(以下IMAと略す)は最近材料研究をはじめ、多くの分野で広く用いられるようになった固体分析装置であり、イオンビームを試料に照射し、発生した二次イオンの質量分析を行うところから、 μm オーダーの微小部分の分析に適している。しかし、定量性に関しては、リンガラス膜などの半導体試料の場合には適当な標準試料がないこともあり、精度の高い分析法は困難であった。ところでリンガラス膜試料の場合には、先に第1章で述べたリン-アンチモン-モリブデン系の三元錯体を利用する吸光光度法を用いて試料の一部を定量したものを標準試料とすることで、より精度の高い定量分析を行える可能性がある。しかし、IMAの場合、主成分元素であるケイ素中の微量のリンの分析においては以下に述べる大きな問題点がある。すなわちリンはヒ素、アンチモンとともに他の一般元素と比較して2~3桁感度が低い。そのため P^+ ($m/e=31$)のスペクトル強度は、それに重畳するケイ素の水素付加イオンである SiH^+ ($m/e=31$)イオンの影響が無視できなくなり、低濃度域では感度、精度に重大な影響を与えている。

これらの問題の解決法として、Morabito¹⁾らは PO^- ($m/e=47$)を利用することにより、 10^{18} atoms/cm³まで測定可能であると報告している。また、Croset²⁾は P^- による負二次イオンによる分析法を提案している

が、まだ詳細な報告はなされていない。

本章では、 P^+ イオンによるリン濃度の定量的な場合に、上記の問題点である SiH^+ イオンの強度を極小化する条件を把握するべく実験を行った。そしてリンの定量精度および検出感度の向上を試みた。

7.2 装置および測定条件

IMAは日立IMA-2型。一次イオン： O_2^+ 、または Ar^+ 。一次イオン加速電圧：7~15 kV、一次イオン電流：1~10 μA 、一次イオンビーム径：約1 μm 、二次イオン加速電圧：3 kV。試料室真空度 $4 \times 10^{-5} \sim 2.3 \times 10^{-4}$ Pa。

7.3 試料

(1) シリコンウェハーは無ドーブのもの、 3.7×10^{17} atoms/cm³ (8.26 ppm)、 1.7×10^{17} atoms/cm³ (2.68 ppm)、 5.0×10^{18} atoms/cm³ (110 ppm)、 3.2×10^{19} atoms/cm³ (704 ppm)の5種を用いた。なおここで挙げた数字は吸光光度法による定量値である。またPSG膜試料は吸光光度法による定量値(mol%)が、それぞれ0.5, 1.5, 2.4, 3.2, 7.0の5種類を用いた。

7.4 実験方法

一般に MH^+ で表わされる水素付加イオンの強度は、主にIMAの試料室に残存する水や炭化水素のような残留含有水素ガス分子が試料表面に吸着される割合に依存すると考えられる。したがって、ケイ素の場合、 SiH^+ スペクトルを詳細に検討する必要がある。そのため、(1) 一次イオンのエネルギー、(2) 一次イオン電流、(3) 試料室真空度を7.2に示した範囲で変化させ、それぞれの条件下における $m/e=28, 29, 30$ のピーク強度を無ドーブ試料について測定し、 SiH^+ 生成量の最小になる条件を求めた。

SiH^+ 生成量の評価としては、 $m/e=29$ の信号量と $m/e=30$ の信号量の比すなわち $m/e=29/m/e=30$ をRとおき、その増減を比較した。すなわち²⁹Siと³⁰Siの天然同位体存在比²⁹Si/³⁰Si=1.52と比較し、通常

1.52 より大きい R が 1.52 に近づく程, SiH^+ の生成量が少ないと仮定した。

リンの定量分析においては, R の最小条件において $^{30}\text{SiH}^+$ をバックグラウンドとして, P^+ の値を求めた。なお PSG 膜は絶縁物であるので, 帯電防止のための電子スプレーを使用した³⁾。

7.5 試料室ふん囲気

図 7.1 は IMA 試料室のコールドトラップに液体窒素を入れた時間を 0 として, その後の $R(m/e=29/m/e=30)$ の変化を調べたものである。トラップを使用しない場合の真空度は 4×10^{-5} Pa であり, $R=1.79$ であった。液体窒素注入後 25 分における真空度は 2.7×10^{-5} Pa, $R=1.62$ となった。実験条件は一次イオン O_2^+ , 加速電圧 13 kV, 一次イオン電流は $2 \mu\text{A}$ であった。同時に H^+ イオンの変化も観察したが, あきらかに H^+ の強度も急激に減少した。これはコールドトラップによる残留水素ガスの吸着によるものと考えられる。冷却開始後 8 分より H^+ イオン強度の急激な減少が観測されたが, この原因については明確でなく検討中である。

図 7.2 は図 7.1 の逆の過程, すなわちコールドトラップより液体窒素を除去した後の変化を調べたものである。 R は初めは漸増するが, 十数分後より急激に立上がり, 約 30 分後に最大となる。 R の最大値での真空度は 2.3×10^{-4} Pa (最大値) であった。これは, トラップに吸着されたガス分子が脱着したことにより真空度の低下をもたらしたものと思われる。また R の増大は, この脱着ガスによって試料表面が汚染され, 吸着分子が増加したためと考えられる。

以上, 図 7.1 および図 7.2 に示した実験結果より, 試料室の真空度を低下させると R が増大するので,

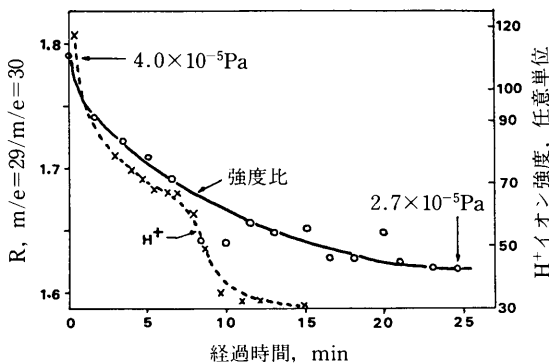


図 7.1 液体窒素トラップ使用時のピーク変化

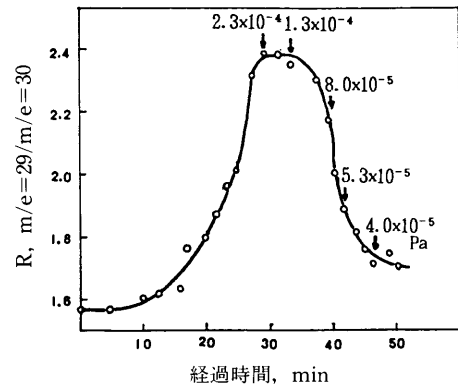


図 7.2 液体窒素トラップ使用停止後のピーク変化

SiH^+ の生成は試料室のふん囲気に大きく依存することがわかる。したがって, 水素付加イオンの生成は明らかに試料室内の残留ガス (質量分析計のバックグラウンドなどから類推すると, 大部分は H_2O とみられる) のシリコンウェハー表面への吸着に起因するものと思われる。

7.6 一次イオン加速電圧および一次イオン電流

図 7.3 および図 7.4 はそれぞれ一次イオン加速電圧および一次イオン電流 (試料電流) を変化させた場合の SiH^+ の生成量がどのように変化するか調べた結果である。使用した試料は図 7.1, 図 7.2 の場合と同じくリンのドーブされていない高純度シリコンウェハーである。なお, 図 7.3 では試料電流は $10 \mu\text{A}$, 図 7.4 では一次イオン加速電圧は 13 kV に固定して実験を行った。両図より, 一次イオン加速電圧あるいは試料電流を増大すると, スペクトル強度比 R は初めは急速に減少していくことがわかる。すなわち, SiH^+ の生成量は小さくなる。また両図とも, 液体窒素トラップを使用した場合と使用しない場合の比較を示したが, R の値はトラップを使用しない場合は共に約 1.5% 低い値となり, 残留ガスによる吸着の影響が認められた。

いずれにしても, 試料表面のガス吸着については, 二次イオンが生成される場合は一次イオン加速電圧と試料電流に大きく依存している。しかし, 図 7.3 については加速電圧 10 kV 以上, 図 7.4 については試料電流 $8 \mu\text{A}$ 以上で R の値はゆるやかな減少傾向を示している。

以上の結果より, SiH^+ の生成を極小化するためには, H_2O などの少ないきれいな高真空の状態にした上

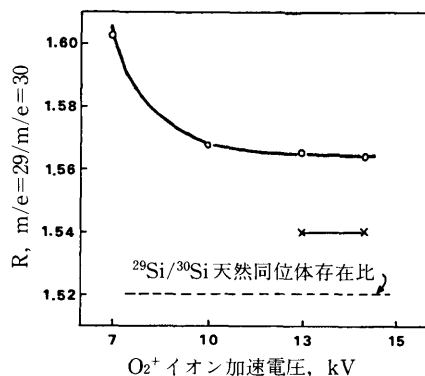


図 7.3 一次イオン加速電圧の影響
○：液体窒素トラップ使用
×：液体窒素トラップ使用せず

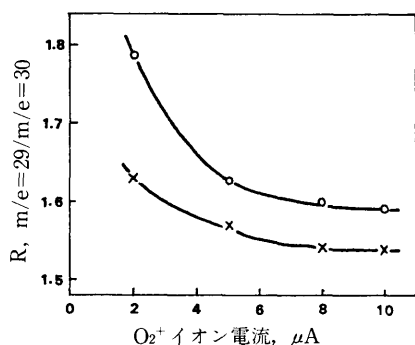


図 7.4 一次イオン電流の影響
○：液体窒素トラップ使用
×：液体窒素トラップ使用せず

で、一次イオンのエネルギーをできるだけ高くし、試料電流を大きくして測定することが必要であることがわかった。本実験装置では、一次イオン加速電圧 15 kV, O_2^+ 試料電流は約 $10 \mu A$ が最大であるが、この条件下で、 SiH^+ ($m/e=31$) と Si^+ ($m/e=28$) のスペクトル強度比は 3×10^{-5} であった。

7.7 シリコンウエハー中のリンの定量

前節までの結果より得られた最適条件において、あらかじめ吸光光度法により定量値が得られている試料を測定することにより、定量分析に関する基礎検討を行った。

$R=1.54$ とした場合、他の測定条件は真空度 2.7×10^{-5} Pa, 一次イオン加速電圧 15 kV, 試料電流 $10 \mu A$ であった。

各濃度の試料について $^{31}P^+$ と $^{28}Si^+$ との比を求め、化学分析値と比較した結果を図 7.5 に示す。○および×については日を変えての測定を示した。この場合、両対数グラフは 45° の傾きとならなかった。また測定

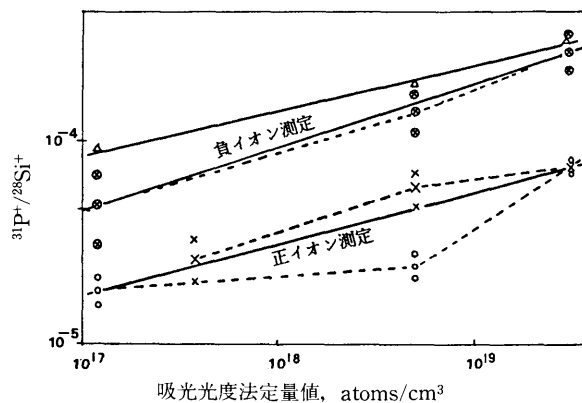


図 7.5 シリコンウエハー中のリン定量における化学分析値との比較

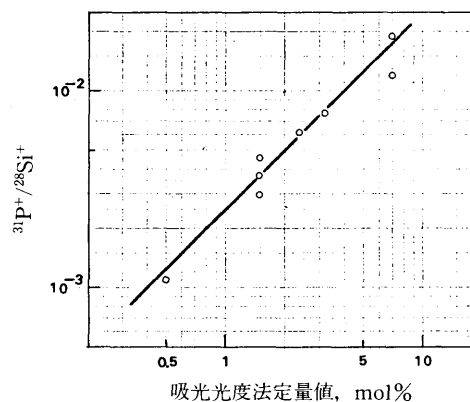


図 7.6 リンガラス膜中のリン定量における化学分析値との比較

誤差もかなり大きかった。イオン量に関しては、負イオンの測定よりも正イオンの方が大きかった。リンの実用的な検出限界は約 10^{17} atoms/cm³ であった。

7.8 リンガラス膜中のリンの定量

濃度の異なるリンガラス膜試料を測定し、図 7.5 と同様に吸光光度法による定量値と比較した結果を図 7.6 に示す。一次イオンは O_2^+ , 一次イオン加速電圧 15 kV, 試料電流 $1.5 \mu A$ とした。測定手順は前項に準じたが、 $m/e=31$ (SiH^+) によるバックグラウンド補正は、 P^+ の強度が十分に大きかったので行わなかった。この場合、直線の傾きは約 45° となり、IMA の強度と良好な対応関係があることがわかった。

7.9 第 7 章の要約

イオンマイクロアナライザーを用いるシリコン、およびシリコン化合物中のリンの定量分析を目的として、種々の操作条件を検討した。 $^{30}SiH^+$ の生成が ^{31}P

の定量に重大な影響を与えることから、 $^{30}\text{SiH}^+$ の生成が極小となる条件を求めた。 $^{30}\text{SiH}^+$ は残留含有水素ガスを減少させ、また一次イオン加速電圧および一次イオン電流を増大させる程減少することがわかった。最適条件において、定量には ^{31}P に対する ^{28}Si のイオン強度比を用いた。シリコン単結晶ウェハー試料の場合、リンは $10^{17}\sim 10^{19}$ atoms/cm³ の間で吸光光度法による定量値に対して両対数目盛で 45° の傾きをもった直線とならなかった。一方、リンガラス膜試料の場合は、

傾き 45° の直線が得られ、良好な対応関係があることを示した。実用的なリンの検出限界は約 10^{17} atoms/cm³ であった。

文 献

- 1) J.M. Morabito, J.C. Tsai: Surf. Sci., **33**, 422 (1972).
- 2) M. Croset: Radioanal Chem., **12**, 69 (1972).
- 3) 広瀬 博, 中村一光, 紫田 淳, 田村一二三: 質量分析, **23**, 159 (1975).

第8章 マイクロ波発光分光分析法を用いる タンタル微量試料中の極微量銅の定量

8.1 緒 言

mg 量の試料を用いるマイクロ分析は、現在までに多くの研究が行われており、様々な分野で応用されている。しかし、そのほとんどが定量目的元素含有率として $10^{-2}\%$ (100 ppm)以上を対象としており、それ以下の微量成分の定量例はほとんど見当たらない。最近、半導体や高純度金属中に含まれる極微量不純物の影響が問題になっており、その結果微量試料中の極微量成分の定量に関する要求は今後ともますます増加する傾向にあると考えられる。

マイクロ波無電極放電を用いる発光分光分析法は極微量元素を定量できる方法の一つであり、特に大容量コンデンサーを用いるフィラメント加熱・試料導入法¹⁾によれば、検出感度がより向上することが知られている。この方法では1回の分析に使用する試料液量は $2\mu\text{l}$ と極めて少ない。そこで、試料の分解およびマトリックスの分離を微小スケールで行うことができれば、mg 量の高純度物質中の極微量不純物の定量に応用できるものと思われる。そこで本研究では、大容量コンデンサーを用いるフィラメント加熱・試料導入法を応用し、高純度タンタル粉末約10 mg 中の1 ppm以下の極微量銅を定量することを目的として検討を行った。その結果使用液量を微小化した陽イオン交換法によってマトリックスを除去して約0.2 ppmの銅をほぼ満足すべき精度で定量することができた。

8.2 試 薬

(1) 標準銅溶液：銅(99.99%) 0.100 gを7 M硝酸2 mlで加熱溶解し、乾固後塩酸1 mlに溶解し水で100 mlに希釈した(1 mg Cu/ml)。この原液を適宜希釈して用いた。

(2) 放射性銅溶液：Cu-64 {日本原子力研究所製、酢酸銅(II)希酢酸溶液}を0.1 M塩酸で約100倍に希釈し、適当量を分取して用いた。銅含有量は放射能減衰後原子吸光法を用いて定量した。

(3) フッ化水素酸：橋本化成製半導体用をテフロ

ン蒸留器を用い非沸騰蒸留²⁾した。

(4) 塩酸：和光純薬製精密分析用をテフロン蒸留器を用いて非沸騰蒸留した。

(5) 硝酸：林純薬製 purest grade を用いた。

(6) 0.005 M 塩化カリウム-0.05 M 塩酸溶液：和光純薬製特級塩化カリウム 0.0932 g を 0.05 M 塩酸で溶解して 250 ml とした。

(7) 水：イオン交換水をミリポア社製 Milli-Q 超純水製造システム {活性炭カートリッジ (CDAC 01204)×1,混床式イオン交換カートリッジ (CDBM 01204)×2} により精製した。

(8) イオン交換カラム：強酸性陽イオン交換樹脂 Bio-Rad AG 50W-X12 (100~200 メッシュ) を良くコンディショニングし、内径 2 mm のポリエチレン管に詰め、樹脂カラムの高さを約 35 mm とした(樹脂体積約 70~100 μl)。実験のつど新しい樹脂を詰め替えた。流速は約 40 $\mu\text{l}/\text{min}$ とした。

8.3 装 置

(1) マイクロ波放電発光分光分析装置：既法の装置¹⁾を用いたが、分光器は Nikon P-250 (25 cm ツェルニーターナー改良型、グレーティング 1200 本/mm、入口スリット幅 20 μm 、出口スリット幅 25 μm) を用いた。石英放電管(外径 4.2 mm、内径 1.6 mm)は水平方向(スリットに直角)に配置し、キャビティーの中心から 10 mm の部分(放電管の出口側)を石英レンズでスリットに結像させた。

(2) 試料前処理用密閉容器：図 8.1 に示した容器を試作して使用した。内部は窒素(99.9%)を約 1 l/min

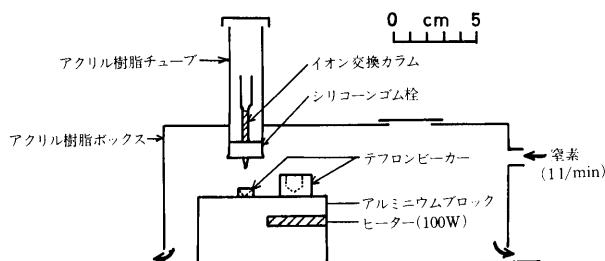


図 8.1 試料前処理用密閉容器

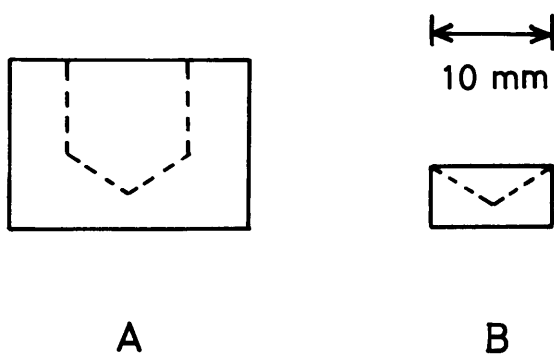


図 8.2 テフロンビーカー
A: 500 μ l, 試料分解用
B: 200 μ l, 蒸発用

流し, 蒸発用ヒーターはアルミニウムブロック (99.99%) にはんだこて用ヒーター (100 W) を差し込んで使用した。

(3) 試料分解用テフロンビーカー及び蒸発乾固用テフロンビーカー: 10 mm ϕ および 20 mm ϕ テフロン丸棒から 10 mm ϕ ドリルを用いて試作した。その形状を図 8.2 に示す。

8.4 定量操作

定量操作の概略を図 8.3 に示す。試料約 10 mg を 500 μ l テフロンビーカーに量り取り, 14 M フッ化水素酸 50 μ l を加え, 更に 7 M 硝酸 20 μ l を徐々に加えて穏やかにアルミニウムブロック上で加熱分解する。水で約 500 μ l にうすめ, イオン交換カラムに流し入れる。試料溶液と同じ液性の洗液 (1.4 M フッ化水素酸-

0.28 M 硝酸) 300 μ l, 続いて水 400 μ l でカラムを洗う。ここまでの流出液は捨てる。次に 6 M 塩酸 200 μ l を流し, 流出液を 200 μ l テフロンビーカーに受ける。これをアルミニウムブロック上で加熱し, 蒸発乾固する (操作はすべて図 8.1 に示す密閉容器中で行う)。乾固後, ビーカーを共栓秤量びん (30 mm ϕ \times 40 mm) に移し, 0.005 M 塩化カリウム-0.05 M 塩酸溶液 10 μ l を加え, 超音波洗浄槽 (45 kHz, 30 W) に浸して 1 分間かくはん, 溶解する。5 分以内にマイクロピペットを用いて 2 μ l を採取し, タングステンフィラメントの先端部に乗せる。アルゴンガス気流中 (99.99%, 400 ml/min) でフィラメントに約 2.5 A の電流を流して溶媒を蒸発させた後, 10.0 V に充電したコンデンサー (0.22 F, 16 V) を放電させてパルス的に大電流を流し, 蒸発した試料をマイクロ波無電極放電 (2450 MHz, 70 W) へ導入する。324.75 nm における発光強度を測定し, あらかじめ標準銅溶液を用いて作成した検量線から銅含有率を求める。測定は 4 回繰り返して行い, その平均値を 5 倍してタンタル中の銅の定量値とする。空試験値の測定も同様に行った。

8.5 マイクロ波発光分光分析法による銅の定量

大容量コンデンサーを用いるフィラメント加熱・試料導入法による両対数検量線を図 8.4 に示す。銅 0.02 ~ 2 ng/2 μ l の範囲で傾き 45° の直線となった。0.4 ng/

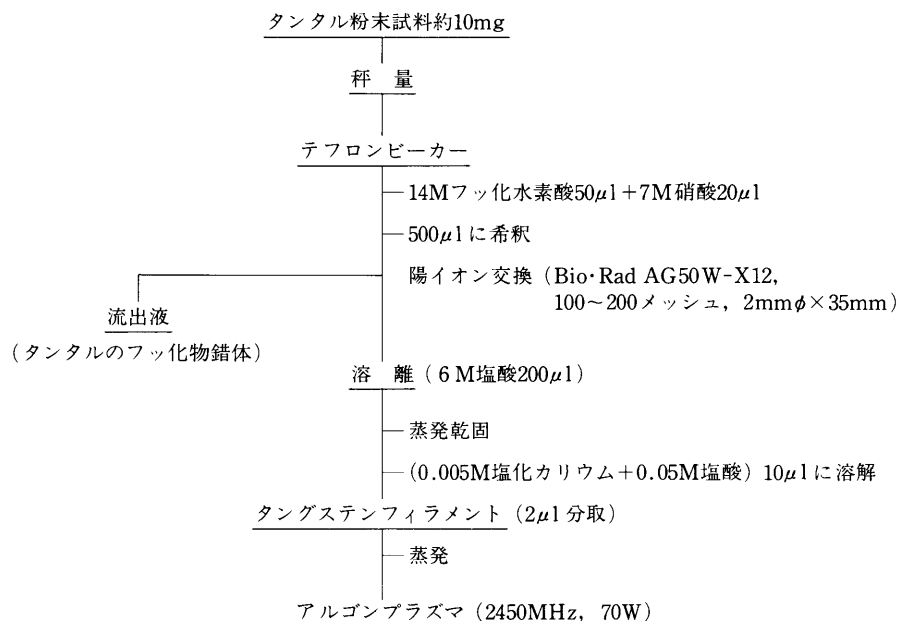


図 8.3 定量操作

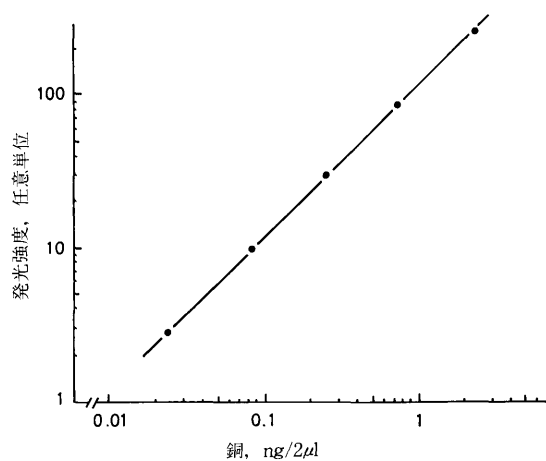
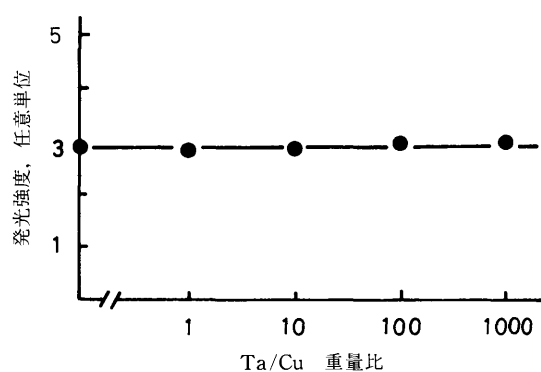


図 8.4 検量線

図 8.5 タンタル共存の影響
銅濃度: 0.4 ng/2 μ l

2 μ l 付近での精度は 10% 程度であった。また、本実験の場合のマトリックス元素であるタンタルの共存の影響を調べた。結果を図 8.5 に示す。銅 0.4 ng/2 μ l の定量において、タンタル 0.4 μ g/2 μ l の共存はなんら妨害を与えなかった。

8.6 陽イオン交換法によるタンタル中の銅の分離濃縮

大容量コンデンサーを用いるフィラメント加熱・試料導入法によるマイクロ波無電極放電発光分光分析法では、共存元素の影響を減らし、かつ感度を上げるために、0.05 M 塩酸酸性試料溶液中に塩化カリウムを 0.005 M 程度共存させる必要がある。この場合、銅の定量においてアルミニウム、カルシウム、鉄、鉛などの共存元素は 1000 倍量以下であれば定量に影響を与えない¹⁾。本実験の場合マトリックスのタンタル共存のままでは定量に妨害を与えることが考えられ、また試料溶液の液性の点からも問題があるので、銅を分離す

る必要がある。タンタルから微量金属不純物を分離するためにはタンタルのフッ化物錯体（陰イオン）の生成を利用したイオン交換法が広く行われている^{3),4)}。そこで本研究では試料をフッ化水素酸-硝酸で分解後、陽イオン交換カラムを通し、タンタルを流出除去した後塩酸で銅を溶離し、溶離液を蒸発乾固して塩化カリウムを含む塩酸溶液に溶解することにし、分離濃縮時の諸条件を調べた。

銅 400 μ g を含む標準銅溶液を採り、14 M フッ化水素酸 50 μ l, 7 M 硝酸 20 μ l を加え、水で約 500 μ l とした溶液を 2.2 に従ってイオン交換カラムに流し入れ、洗液、水を流した後 6 M 塩酸で溶離した。1 滴（約 10 μ l）ずつフラクションを採り、0.005 M 塩化カリウム溶液 2 ml を加えた後、マイクロ波発光分光分析法により銅を定量した。その結果、銅は 6 M 塩酸 200 μ l でほぼ完全に溶離できることがわかった。次に極微量の放射性銅を用いて同様な実験を行った。溶離図を図 8.6 に示す。この実験ではタンタル 10 mg, 銅 16 ng を含む 1.4 M フッ化水素酸-0.28 M 硝酸溶液 500 μ l を使用し、8.4 に従って操作を行った。流出液は 1 滴ずつのフラクションに分け、水で 1 ml に希釈して井戸型ヨウ化ナトリウム（タリウム）シンチレーション検出器を用いて放射能を測定した。

次にタンタル 10 mg を採り、8.4 の操作に従って溶解、イオン交換を行った後、銅の含まれるフラクション中のタンタルをマラカイトグリーン吸光度法⁵⁾で定量した。その結果タンタルは検出下限 (0.1 μ g) 以下

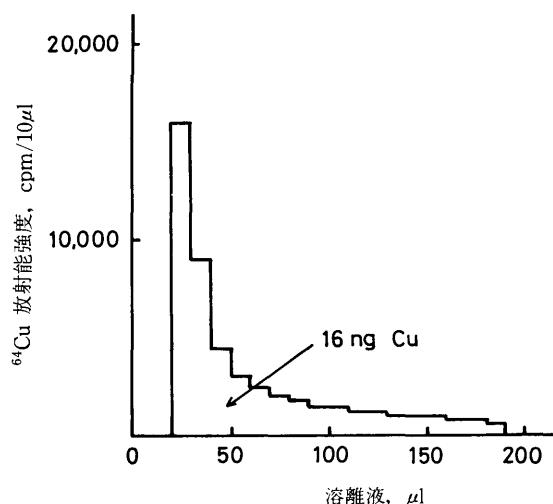


図 8.6 銅の溶離図
溶離液: 6 M 塩酸
試料溶液: 銅 16 ng, タンタル 10 mg を含む 1.4 M フッ化水素酸-0.28 M 硝酸溶液 500 μ l

であった。タンタル 0.4 $\mu\text{g}/2 \mu\text{l}$ 以下の共存はマイクロ波発光分光分析法による銅 0.4 ng/2 μl の定量に影響を与えないことを確かめたので、イオン交換法によって十分にタンタルを除去できることがわかった。

8.7 銅の回収率

回収率の測定には当初はマイクロ波発光分光分析法を用いた。全操作、イオン交換時についてはそれぞれ銅 1.9 ng, 1.9 μg を含む 1.4 M フッ化水素酸-0.28 M 硝酸 500 μl , 蒸発乾固時については銅 1.9 ng を含む 6 M 塩酸 200 μl を用いた。次に放射性銅 6.7 ng を含む合成試料を同様に調整し、溶解液または塩化カリウム溶液中の放射能を測定してイオン交換時と蒸発乾固時、全操作時の回収率をそれぞれ独立に求めた。結果を併せて表 8.1 に示す。

蒸発乾固時の容器についてはテフロンシートや種々の形状のテフロンビーカーについて検討した。その結果、蒸発が進むにつれて液滴が確実に一点に集まること、また取り扱いの容易なことから図 8.2 に示したテフロンビーカーを用いることとした。しかし長期間使用して表面の荒れたビーカーには銅がかなり強く吸着するために乾固時の回収率が 90% 以下に減少することがトレーサー実験によりわかった。ビーカーは表面の荒れていないはっ水性の良いものを常に使用する必要がある。また乾固後、残さを塩化カリウム溶液微小液量 (10 μl) に溶解するため、分取して測定を行う間に溶液が蒸発し、誤差となることが考えられた。そこで 0.005 M 塩化カリウム溶液 10 μl を 200 μl テフロンビーカーに入れ、通常の実験室中 (23°C, 湿度 67%) に放置し (実際の定量時には分取するとき以外は常にビーカーは共栓秤量びんに入れておく) 超音波による 1 分間のかくはん時間も含めその重量変化をマイクロ天秤で観察した。結果を図 8.7 に示す。重量はほぼ直線的

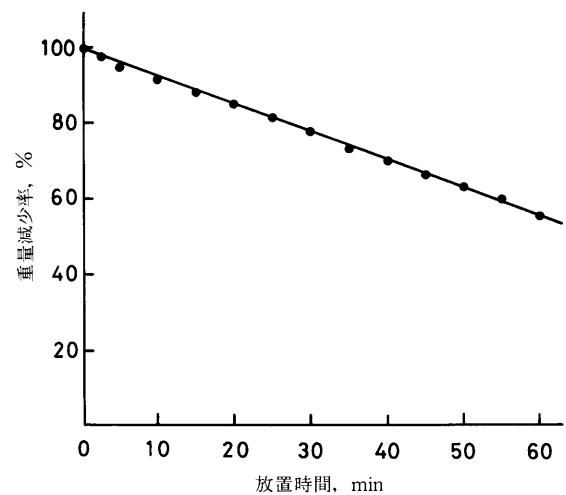


図 8.7 放置時間と重量減少率
試料: 0.05 N 塩酸

に減少し、5分で約5%、10分で10% 変化した。よって測定は溶解後少なくとも5分以内に行う必要がある。できるだけ速く測定することは実験系外からの汚染を防ぐという意味からも重要と考えられる。

8.8 微量タンタル試料中の銅の定量結果

粉末タンタルを本法で分析した結果を表 8.2 に示す。この試料は陰イオン交換分離-く形波ポーラログラフ法⁶⁾およびアノーディック・ストリッピングボルタンメトリー⁷⁾によって分析されており、その結果(定量値それぞれ 0.21 および 0.22 ppm)と本法の結果はかなり良く一致している。本法の定量下限は 0.05 ppm, 精度は 0.2 ppm レベルで約 15%, 分析所要時間は 2~3 時間であった。

全操作の空試験値はそれぞれ異なった日 (ただし * 印は同一日) に行った 4 回の測定で 0.4₀, 0.6₉, 0.5₁*,

表 8.1 銅の回収率

銅添加量 (ng)	全操作時 (%)	イオン交換時 (%)	蒸発時 (%)	備考
1.9	94	—	99	} マイクロ波発光分光分析法
1,900	—	99	—	
6.7	98*	98*	98	} 放射能測定
6.7	99*	100*	96	
6.7	99*	100*	99	

* タンタル 10 mg 共存

表 8.2 高純度タンタル金属中の銅の定量

試料重量 (mg)	銅添加量 (ng)	銅定量値 (ng)	タンタル中の銅定量値 (ppm)
10.3	—	1.4	0.14
10.9	—	2.1	0.19
10.4	—	2.1	0.20
9.6	2.0	3.7	0.18
10.0*	2.0	3.9	0.19
10.0*	2.0	3.7	0.17
平均値			0.18

試料の溶解直後に銅を添加。

* 1.25 g のタンタルを溶解し 50 ml にしたのから 400 μl を分取。

0.6₂* ng であって再現性はかなり良好であった。また用いた塩酸、硝酸およびフッ化水素酸中の銅をマイクロ波発光分光分析法を用いて調べた。その結果硝酸中に 0.1 ng 以下、塩酸中に 0.2 ng、フッ化水素酸中に 0.3 ng 程度の銅の存在を認めた。本実験では塩酸およびフッ化水素酸の精製を普通の実験室中で行い、それぞれの銅の空試験値を半分程度に減らすことができた。マイクロ波発光分光分析法は定量下限が銅 0.02 ng/2 μl (S/N=2) であり、空試験値が問題とならない場合には本法でタンタル 10 mg を用いて分析した場合 0.1 ng (タンタル中 0.01 ppm の銅) の定量が可能である。本実験の場合、全操作の空試験値により定量下限が制限された。クリーンベンチとかクリーンルーム内の清浄なふん囲気で酸の精製および分析操作を行い全操作の空試験値を低下させれば、更に定量下限を下げる事が可能と思われる。

8.9 第 8 章の要約

高純度タンタル粉末試料 10 mg のフッ化水素酸-硝酸溶液 (500 μl, 1.4 M フッ化水素酸-0.28 M 硝酸) を強酸性陽イオン交換樹脂カラム (100~200 メッ

シュ, 2 mmφ×35 mm) に通し, 銅を吸着させてタンタルから分離した。6 M 塩酸 200 μl で銅を溶離し, これを蒸発乾固し, 0.005 M 塩化カリウム-0.05 M 塩酸 10 μl を加えて溶解し, 2 μl を分取してタングステンフィラメントの先端に乗せた。フィラメントに電流を流して溶媒を蒸発させた後, コンデンサー (0.22 F, 10 V) の放電によりパルス的に大電流を流し, 試料を蒸発させ, マイクロ波無電極放電 (2450 MHz, 70 W) に導入した。本法の定量下限は 0.05 ppm, 誤差は 0.2 ppm レベルで約 15%, 分析所要時間は 2~3 時間であった。

文 献

- 1) 坂本武志, 河口広司, 水池 敦: 分光研究, **25**, 35 (1976).
- 2) J.M. Mattinson: Anal. Chem., **44**, 1715 (1972).
- 3) E.A. Huff: Anal. Chem., **36**, 1921 (1964).
- 4) 深沢 力, 山根 兵: 分析化学, **24**, 120 (1975).
- 5) Y. Kakita, H. Goto: Anal. Chem., **34**, 618 (1962).
- 6) 水池 敦, 三輪智夫, 藤井幸夫: 分析化学, **21**, 1645 (1972).
- 7) A. Mizuike, T. Miwa, Y. Fujii: Mikrochim. Acta (Wien), **1974**, 595.

第9章 フィラメント蒸発-ICP 発光分光分析法 を用いる微量試料の高感度分析法

9.1 緒 言

近年、材料中に含まれる極微量不純物の影響が問題になっており、材料中の ppb レベルの分析が要求されている。また、微量試料に対する分析の要求が多くなっているところから、結局材料中の分析目的元素の絶対量として、ng (1×10^{-9} g) 以下を定量できる分析法の開発が望まれている。

誘導結合高周波プラズマ発光分光分析法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, 以下 ICP 発光分光分析法と略す) は溶液中に極微量含まれる種々の元素を同時に分析できる、いわゆる多元素同時定量法として最近非常に注目されており、多くの元素に対して水溶液中で ppb レベルの分析が可能である。しかし、固体試料を分析する場合には、前処理により試料体積が増加するために、検出限界は 1~2 桁以上も悪くなるのが普通である。また、試料液量は 1 回の分析で少なくとも数 ml は必要であることから、液量が ml 以下の少量の場合、あるいは目的の元素重量が ng 以下であるときには、ICP 発光分光分析法はそのままでは対応できない。ICP 発光分光分析法を微量試料に適用し、加えて感度の向上を計るためには、試料導入系の改良が必要であると考えられる。一般に ICP 発光分光分析装置の試料導入はネブライザー型が用いられており、導入効率は数%以下といわれている¹⁾。そこで、導入効率の向上と μl オーダーの微量試料の分析を目的に試料導入法の検討を進めた。そして大容量のコンデンサーの放電を利用してフィラメントを加熱し、試料を蒸発させて ICP に導入する方法を試みた。大容量コンデンサーの放電を利用して微量試料を蒸発させる方法は、Kawaguchi²⁾らが最初に低電力マイクロ波無電極放電への導入に使用して以来数例の報告^{3)~5)}があり、微量試料の分析に関して優れた成果を得ているが、ICP へ応用した例はまだない。

なお、他に ICP に微量試料を導入する方法としては、1) 抵抗加熱により生成した試料蒸気を導入する、

2) マイクロピペットなどを用いて普通のネブライザーに導入するもの、などが報告されている。1) の方法では Fassel⁶⁾らのタンタルボート、また Kirkbright^{7),8)}らのグラファイトロッドを用いた大電流による加熱導入法がある。2) の方法では Knisely⁹⁾らにより通常のネブライザーの先にマイクロピペットを接続した例などがある。

9.2 試 薬

(1) 標準溶液：ホウ素の標準溶液以外はすべて原子吸光分析用標準試薬 (関東化学製) を使用した。ホウ素についてはテトラフルオロホウ酸カリウム (森田化学製, 特級) 300 mg を採り、イオン交換水で溶解後、250 ml に希釈した (0.10 mg B/ml)。これらは使用直前に適宜イオン交換水で希釈して用いた。

(2) 水その他：イオン交換水はミリポア社製スーパー-Q システムにより精製したものをを用いた。その他の試薬はすべて特級品相当を用いた。

9.3 装 置

(1) ICP 発光分光分析装置：Jarrell-Ash 社製 975 型 Plasma Atomcomp を用いた。分光器は 0.75 m パッシェンルンゲ型で受光部は設定した 40 元素に対応する光電子増倍管を備えている。測光制御、測光データの演算処理および測定結果の出力処理はミニコンピュータシステム (DEC 社製 PDP-8E, コアメモリ：8 K) によって行われた。信号強度プロファイルの測定には 1 m ツェルニーター型分光器 (日本ジャーレルアッシュ製, M-1 型, 回折格子溝数 1200 本/mm) を用いた。なお装置全体の概略図を図 9.1 に示す。

(2) 試料蒸発部：試作した試料蒸発部と ICP トーチ部との接続の様子を図 9.2 に、試料蒸発チェンバーの正確な形状を図 9.3 に、またフィラメント部および全体の写真を図 9.4 に示す。蒸発チェンバーの材質は石英で、内容積はできるだけ少なくした (約 4.5 ml)。フィラメントは 0.3 mm ϕ の白金または 0.25 mm ϕ の

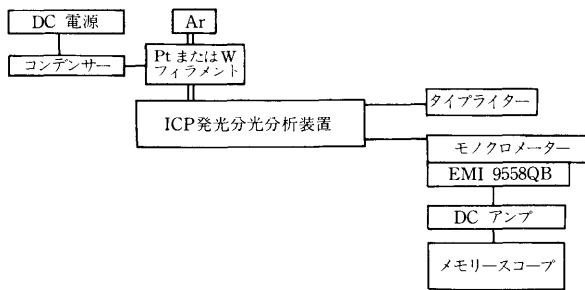


図 9.1 装置概略図

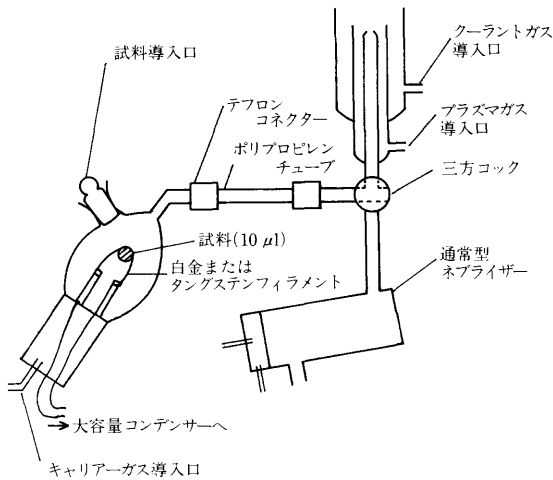


図 9.2 試作した試料蒸発部と ICP トーチとの接続の様子

タングステン線を U 字型にし、高さ 10 mm、先端部は曲率半径約 1 mm とした。アルゴンをキャリアーガスとして、蒸発した試料を本体のプラズマに導入するため、試料出口からテフロンジョイントを介して外径 1/4 インチ、肉厚約 1 mm のポリプロピレンチューブを接続した {図 9.4 (a)}。チューブの長さは 20 cm である。なお、本体の接続部分はプラズマトーチの石英製三重管のうち、一番内側の管を改良し、先端より 22 cm の部分を三方コックとし、試料蒸発部と接続できるようにした (ネブライザーとコックの切換えによって共用が可能)。本体と接続した様子、およびコンデンサー、タイマーを含む試料蒸発制御部を図 9.4 (b) に示す。

(3) 試料蒸発制御部：試料蒸発のためのフィラメント加熱用コンデンサーは 0.22 F、16 V (日本ケミカルコンデンサ社製) のものを使用した。コンデンサーの充電および試料溶液の溶媒を蒸発させる際のフィラメント加熱用電源に定電圧定電流電源 (メトロニクス社製、525B 型) を用いた。溶媒の蒸発時間はタイマー (日立製、MM72 型、0~12 分) で電流持続時間を制御した。充電電圧の観測にはデジタルボルトメーター

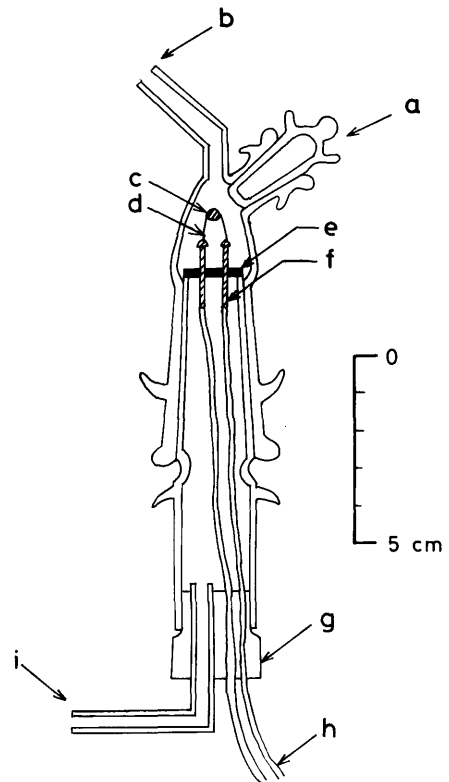


図 9.3 試料蒸発チェンバー

(a) 溶液試料導入口; (b) 蒸発試料出口, ポリプロピレンチューブ (20 cm) を介してトーチへ接続; (c) 試料; (d) 白金またはタングステンフィラメント; (e) アクリル樹脂; (f) 黄銅製ネジ; (g) シリコンゴム; (h) 大容量コンデンサーへ; (i) アルゴンガス導入口

(横河-ヒューレットパッカード社製, 5326 B) を用いた。またフィラメント温度は光高温計 (千野製作所, 760 M) により測定した。フィラメント加熱用配線図を図 9.5 に示す。

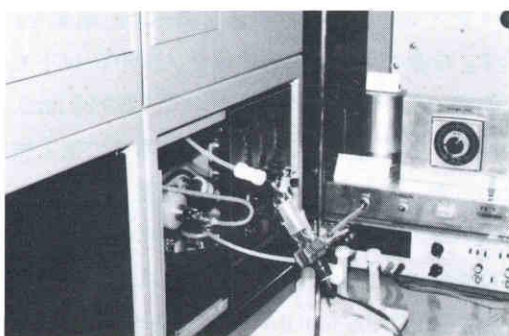
(4) 波形計測部：波形の観測は、当初は本体からのアナログ出力を日立 056 形レコーダーで記録したが、信号の立上がり早い場合は、本体のアナログ出力を使用せず (本体出力は一度デジタル化した信号を再び D-A 変換してアナログ信号として取り出している), モノクロメーター付属の光電子増倍管 (EMI, 9558B 型) の出力をエレクトロメーター (タケダ理研製, TR-8651 型) で増幅し、メモリスコープ (日立, V-038 型) のブラウン管上に記録させた。フィラメントの端子間電圧をメモリスコープの外部トリガー入力端子に接続し、トリガーパルスとして使用した。

9.4 測定条件

表 9.1 に標準的な測定条件を示す。なお表中のキャ



(a) フィラメント部



(b) 蒸発制御部と本体への接続の様子

図 9.4 試料蒸発部および ICP 発光分光分析装置との接続

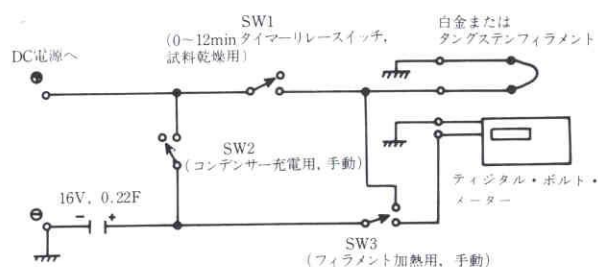


図 9.5 フィラメント加熱用配線図

リアーガス流量および測光位置については、それぞれ 0.2~1.6 l/min, 10~20 mm の範囲で条件を変化させ、最適位置の検討を行った。

9.5 測定操作

プラズマを点火後、試料導入口より試料溶液 10 μ l をマイクロピペットを用いてフィラメントの先端部に乗せる。次にキャリアーガス (Ar, 99.99%) 気流中で溶媒 (水) のみが蒸発する温度 (約 100 $^{\circ}$ C) となるように、電流と時間を設定する。実際には 3.0~4.0 A の電流を 2 分間タイマーを用いて与えた。(溶媒は 1 分 45 秒~1 分 50 秒で完全に蒸発する) その後 9.75 V (白金フィラメント) または 8.0 V (タングステンフィラメント) に充電したコンデンサーをフィラメントを通して

表 9.1 測定条件

ターラントガス流量	181 Ar/min
キャリアーガス流量	1.01 Ar/min
プラズマガス流量	1.01 Ar/min
高周波出力	1.1 kW
反射波出力	5 W
測光位置	16 mm (ロードコイル上)
コンデンサー充電電圧	9.75 V (Pt), 8.00 V (W)
溶媒乾燥電流	3.0-4.0 A
試料体積	10 μ l
信号積分時間	3 s

放電させ、試料を蒸発させる。放電のタイミングは、本体の積分器が作動を始めたことを知らせる Exposure ランプが点灯したあと直ちにスイッチを入れる。発光強度は ICP 発光分光分析装置本体のコンピューター (DEC-PDP8E 型) でコントロールされた積分器を使用して測定する。積分時間は通常の使用法であるネブライザーを使用する場合は 10 秒を標準としているが、本法では 3 秒とした。発光強度波形を同時に観測する場合は、あらかじめ目的元素の波長に設定したモノクロメーターの出力をメモリスコープ上に記録する。

モノクロメーターの波長合わせに関しては、トーチの三方コック (図 9.2 参照) をネブライザー側にし、通常の溶液分析手順に従って特定元素の標準溶液を噴霧し、その発光スペクトルを標準として波長合わせを行った。

9.6 試料蒸発部

試料蒸発部は、実験の当初は取り扱いの容易さのため径 35 mm ϕ 、長さ 150 mm の石英管を用い、管と直角方向にフィラメントを差し込み、ネブライザーのスプレーチェンバーにシリコンゴムチューブで石英管を接続していた。この方式によるホウ素 1 ppm の信号例を図 9.6-a に示す。信号は本体のポリクロメーターからのアナログ出力 (波長: 249.7 nm) を直接レコーダーに記録した。この場合、試料蒸発部の体積は約 500 ml となり、試料蒸気が希釈されるため、信号の立ち上がりは比較的ゆるやかで、ピーク幅は約 1 分であった。試料をあまり希釈させずに効率良くプラズマに導いた方が感度的に有利であり、またピークの立ち上がりを早くすることにより、S/B 比 (信号強度とバックグラウンド強度との比) も向上すると思われたので次に試料

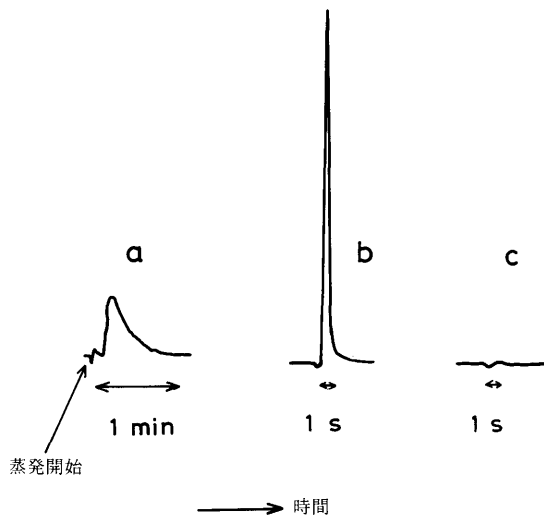


図 9.6 ホウ素の発光強度波形
 (a) $1 \mu\text{g/ml}$, 500 ml チェンバー内で蒸発
 (b) $0.1 \mu\text{g/ml}$, 4.5 ml チェンバー内で蒸発
 (c) 4.5 ml チェンバー使用時のブランク

蒸発部の体積をできるだけ少なくすることを試みた。試料蒸気の流路は体積の大きいネブライザー部とは別系統とし、ネブライザー部の上部に三方コックをもったプラズマトーチを設計、製作し、ネブライザー用とフィラメントによる微量試料分析用とに切換可能とした。最終的に図 9.3 および図 9.4-a に示す蒸発部(体積約 4.5 ml)を製作した。ホウ素 0.1 ppm の信号強度を測定したところ(図 9.6-b)、著しい感度(ピーク高さ)の増加が確認された。図 9.6-c は同一条件でのブランク(試料をフィラメントにのせないでフィラメントを放電させたときの信号)を示している。なお、この場合は白金フィラメントを使用した。また信号の立上がりは非常に早くなり、ピーク幅は 1 秒前後であった。レコーダーの追従性を考慮してフルスケールの $1/2$ の範囲を常に使用したが、より正確な信号波形を調べるためメモリスコープを用いてモノクロメーターからの出力を測定した。波形に関する観察結果は 9.8 で述べる。

蒸発チェンバーの壁面に高温の試料蒸気が接触した場合、壁面への試料の凝縮によるロスが考えられるが、蒸発チェンバーが小さくなればなるほど蒸発用フィラメントと壁面が接近するのでそのロスは大きくなる可能性がある。しかしながら図 9.6 はチェンバーが小さくなったことによる感度の低下要因を大きく上回る、感度を向上させる諸要因があることを示している。すなわちデッドボリュームの減少、ピークのブロードニ

ングの減少、試料蒸気の拡散の減少、またキャリアーガスによる試料蒸気の希釈が少ないこと、などが大きく感度向上に寄与していることを示している。

9.7 フィラメントと放電時の温度

試料をフィラメントより蒸発させる際のフィラメントの温度は試料の蒸発挙動に影響を与え、スペクトル強度を変化させる。そこで白金およびタングステンフィラメントを使用した場合のコンデンサー充電電圧とフィラメント温度との関係を調べた。結果を図 9.7 に示す。白金フィラメントの場合、 1400°C 以下では極めて安定であり、白金の発光ピーク (269.95 nm) は白金が溶断(充電電圧 10.5 V 以上)するまで全く検出されなかった。また、ホウ素の発光強度と充電電圧の関係を調べたところ、充電電圧の増加に従ってある程度までは強度は増加したが 9.5 V 以上はほぼ一定となった。充電電圧は $9.5 \sim 10.0 \text{ V}$ の間が適当で、通常は 9.75 V を使用した。その際のフィラメント温度は $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ であった。また 200 回放電しても何ら変化はなく、白金フィラメントはそれ以上の使用に耐えることがわかった。

一方、タングステンフィラメントに関しては、 1500°C 以上に温度を上げることが可能であったが、 1300°C よりタングステンが蒸発し始め、測定元素によっては大きな妨害を与えることがわかった。そこで以後の実験では主として白金フィラメントを用いることとし、タ

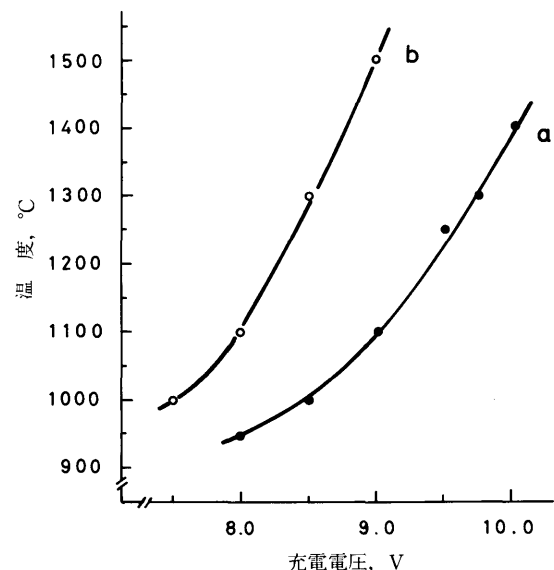


図 9.7 コンデンサー充電電圧とフィラメント温度の関係
 (a) $0.30 \text{ mm}\phi$ 白金フィラメント
 (b) $0.25 \text{ mm}\phi$ タングステンフィラメント

ングステンフィラメントは白金フィラメントでは十分な感度および検量線の直線性が得られない元素の測定に用いることとした。

9.8 信号波形および信号強度の積分

信号強度の測定は、ICP 発光分光分析装置本体のポリクロメーター内に 40 チャンネルの多元素同時積分システムが組みこまれているため、それをそのまま使用することができれば、感度、精度の面で有利である。しかし、本法の場合通常のネブライザー法と違い、信号がパルス状であるところから、ピークの先端における数えおとし(強度の飽和)が問題となる。そこで、そのような数えおとしを防ぐために、ピーク波形から積分可能な最大強度を考察した。

ネブライザー法の場合は、一定強度の信号を一定時間積分していることから、サンプリング可能な最大強度は AD コンバーターの容量およびサンプリング時間によって制限される。本装置の仕様を表 9.2 に示す。表 9.2 より信号強度に応じて最大 50 回/s のサンプリングを行うことがわかる。すなわちサンプリング間隔は 20 ms となる。各チャンネルの光電子増倍管からの出力電流は、電圧に変換された後それぞれの積分器に付属されているコンデンサーに充電される。コンデンサーの充電量が一定値を越えた時(詳細は不明であるがおそらく容量の 4~5 割と思われる)、信号はデジタル化され、ミニコンピュータ (PDP-8) に送り込まれる。コンデンサーが容量一杯に充電された時、デジタル化したカウントは 4096 となる。よってネブライザー法のような連続信号の測定の場合、1 秒当たりの最大積分強度は 4096×50 となり約 200000 カウント/s (4000 カウント/20 ms) となる。

図 9.8 にホウ素 1 ppm の発光強度をメモリースコープで観測した結果を示す。b) は a) の時間軸を 4 倍に延長して測定した結果である。ピークは試料蒸発用の大容量コンデンサーの放電後 250 ms より出現し、

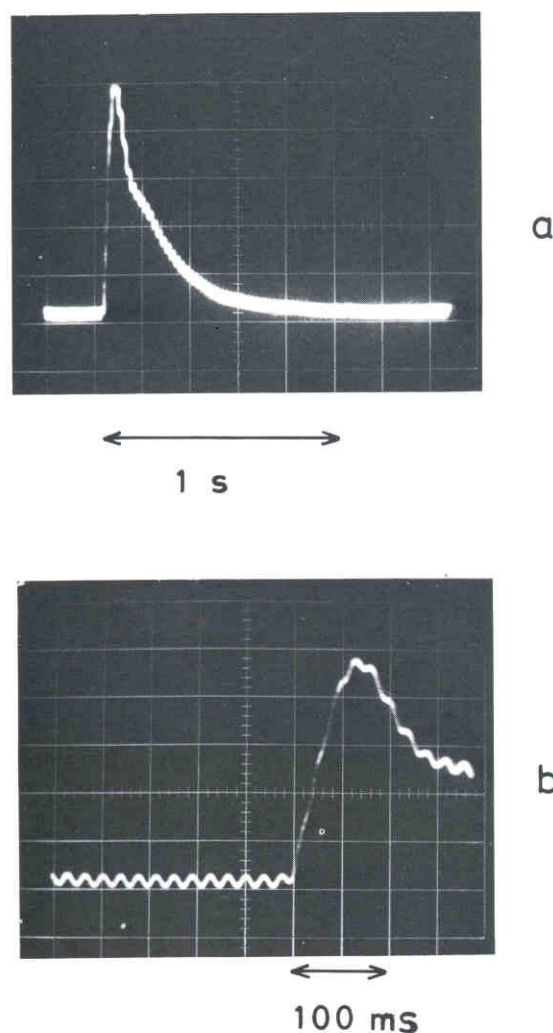


図 9.8 ホウ素の発光強度のオシログラム
a) ホウ素: $1 \mu\text{g/ml}$
波長: 249.7 nm
サンプルガス: 1.0 l/min
b) スキャン速度以外は a) と同一

ピーク幅は約 800 ms であった。またピーク出現からピークのトップまでの立上がり時間は約 70 ms であった。このようなパルス状の信号の場合に、前記した積分システムによる取り込み可能な最大強度を推定すると次のようになる。まず、スペクトルには、試料室および試料流路の容積により試料蒸気が希釈されたことに基づくと思われるテーリングが観測されているが、ここではこれを直線で近似する。すなわちピークの減少直後の傾きでスペクトルを直線で延長して、三角形として近似することにする。このようにした場合、図 9.9 に示す三角形 ABC を近似することになる。頂点 A より BC に垂線をおろしたとき、 $BD = 70 \text{ ms}$ (強度計算の便宜上、時間軸で表わす)、 $DC = 130 \text{ ms}$ となる。信号取り込みの際の数え落としのない最大のカウント

表 9.2 積分システムの仕様

AD コンバーター	12 ビット
レンジ	0~10 V, 0~4096 カウント
コンバージョン/チャンネル	信号強度により可変 (最大 50 回/s)
コンバージョンタイム	50 μs
最大積分強度	200000 カウント/s

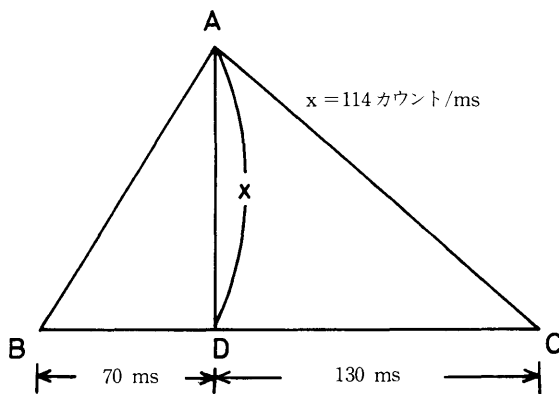


図 9.9 三角形によるピーク形状の近以

数を考えると以下のようなになる。三角形 ABD(信号の立上りの部分)の積分強度が 4000 カウント(一度にサンプリングできる最大強度)と仮定する。すると、AD で表わされる信号強度 X (カウント/ms) は、 $70 \cdot X \cdot 1/2 = 4000$ であるから、 $X = 114$ (カウント/ms) となる。この場合、仮にサンプリング時が D の位置、すなわち信号立上がり後 70 ms のピークのトップの位置で、かつ 20 ms 前のサンプリング時である立上がり後 50 ms の位置(積分強度約 2000 カウント)で信号を取り込まなかったとしても、オーバーフローすることなしに確実に信号を取り込むことができる。また D の位置を越えて信号立上がり後 90 ms 未滿にサンプリング時があるときは、その直前のサンプリング時において、カウント数は 2000 を越えているので 5 割以上のコンデンサーの充電となり、必ずそこまでの信号は取り込まれ、オーバーフローすることはない。三角形 ABC の面積全体は約 11000 カウントであるので、それ以下の信号は確実に取り込めると結論できる。(実際にはピーク面積を少なめに見積っているため、若干の余裕がある)

次に積分時間については、1~255 s まであらかじめ任意に設定できるが、できるだけ少ない方が S/B 比の向上という面から有利である。しかし、試料蒸発用のコンデンサーの放電スイッチを入れてから、信号が完全に出終わるまで少なくとも 1 s はみる必要があり、またスイッチの操作も手動で行っているところから、積分時間は前後 1 s の余裕をみて、全体で 3 s とした。積分は ICP 発光分光分析装置のスタートボタンを押した後、数秒して Exposure ランプが点灯した時点から開始されるので、ランプの点灯直後に放電のスイッチを入れることとした。現時点では、バックグラウン

ドが比較的安定しているため、この方式でも十分と思われるが、装置本体の積分開始と同時にコンデンサーを放電する機構を追加することにより、より S/B 比を向上させることができると考えられる。なお、バックグラウンドについては、本法の場合は、測定時にネブライザー法と異なり、水がプラズマに導入されないことがないので、OH バンドスペクトルによるバックグラウンドレベルが低く、それに伴ないバックグラウンドの変動も少なかった。これは特にバックグラウンドの変動が問題となるような極低濃度の定量において有利であるといえる。

9.9 測光位置

プラズマ炎は高さ方向に対して温度や電子密度の分布を有しているため、発光強度は高さ方向で異なる。ここではホウ素 0.1 ppm を用いて最適測光位置を求めた。コイル上 10~20 mm の範囲において、強度とバックグラウンドの比(S/B)が最大となる位置を調べた結果を図 9.10 に示す。コイル上 15~16 mm 付近で S/B 比が最大となったので、以後コイル上 16 mm を使用することにした。なお、ネブライザー法による最適測光位置についても調べてみたところ、ほぼ同様な結果が得られ、最大の S/B 比はコイル上 16~17 mm 付近に存在していた。

9.10 キャリヤーガス流量

キャリヤーガス流量の変化は、バックグラウンドレベルや試料蒸気の搬送、壁面との摩擦や希釈の度合いなどに影響を与えることが予想されたので、流量を変化させた時の信号強度とバックグラウンドとの関係を調べた。結果を図 9.11 に示す。発光強度(バックグラ

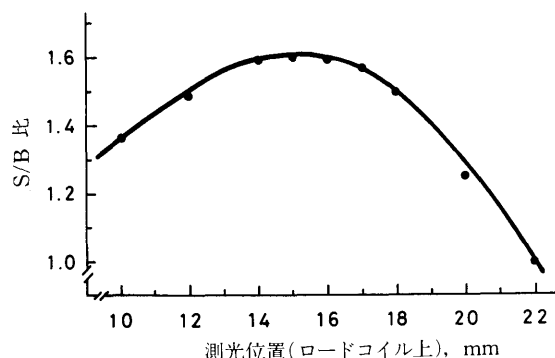


図 9.10 測光位置と S/B 比との関係
ホウ素: 0.1 $\mu\text{g/ml}$
サンプルガス流量: 0.8 l/min

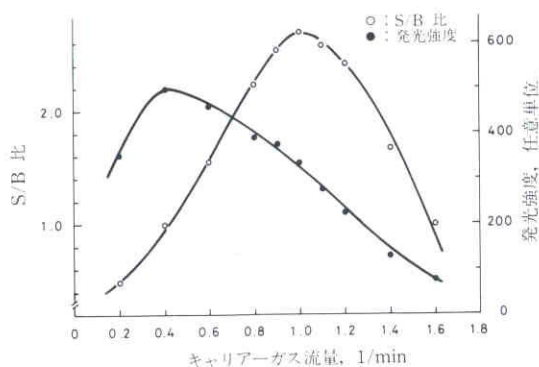


図 9.11 キャリアーガス流量の影響
ホウ素: $0.1 \mu\text{g/ml}$

ウンドは差引いたもの)は 0.4 l/min で最大を示した。しかし、バックグラウンドレベルは流速が小さくなるに従って大きくなった。結局 S/B 比でみた場合、 1.0 l/min が最大であったので、サンプルガス流量は以後 1.0 l/min とした。

また、メモリスコープを用いて各流速における信号波形を観測したところ、 $0.75 \sim 0.85 \text{ l/min}$ の範囲で二重ピークの出現することがわかった。その様子を図 9.12 に示す。流速 0.75 l/min (a) では、ピーク立上がり後約 80 ms に小さいピークが出現し、その 60 ms 後にメインのピークが観測されている。流速 0.80 l/min (b) では 0.75 l/min での前半のピークが徐々に大となり、後半のピーク強度に近づいてくる。流速 0.85 l/min (c) では、その強度が逆転し、前半のピークがメインとなった。なお、 0.75 l/min 以下および 0.85 l/min 以上ではピークは一つしか観測されなかった。この原因の一つとしては、フィラメント加熱直後の試料蒸発時にホウ素が二種あるいはそれ以上の化合物の形で蒸発していることが考えられる。その蒸発速度の違いにより、プラズマへの到達時間に差ができ、その差が特定の流速において何らかの理由により顕著になるためではないかと推定される。また流速が大きい場合は二番目のピークを示す物質が十分に生成する前に、フィラメントからすべてのホウ素が蒸発するのではないと思われる。

発光強度をピーク高さで測定する場合は、このような現象は大きな問題となるが、本実験では信号強度を積分しているところから、二重ピークとなっても本質的な問題はないと思われる。また図 9.8 にみられるように、本実験で主として用いた 1.0 l/min の流速ではピークは一つのみ(前半のもの)であった。

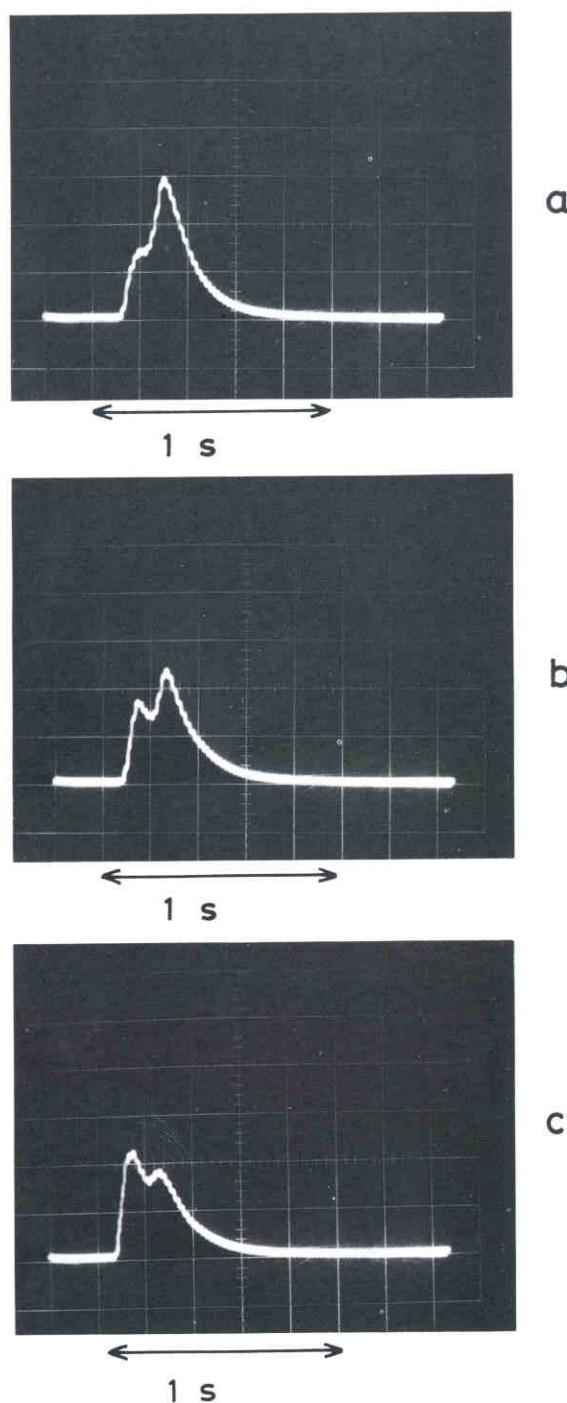


図 9.12 キャリアーガス流量を変化させた際のホウ素発光強度オシログラム
ホウ素: $1 \mu\text{g/ml}$
波長: 249.68 nm
(a) 0.75 l/min
(b) 0.80 l/min
(c) 0.85 l/min

9.11 共存元素の影響

$1 \mu\text{g/ml}$ のホウ素、ゲルマニウムおよびリンに及ぼすアルカリ金属元素の影響を調べた。結果をそれぞれ

図 9.13 (ホウ素), 図 9.14 (ゲルマニウム), 図 9.15 (リン) に示す。いずれもアルカリ金属 (塩化物) の共存で強度は減衰し, 0.5 mg/ml のナトリウムまたはカリウムが共存するとき, ゲルマニウムの発光強度は 10~20%, リンおよびホウ素の発光強度は数十%減少した。リチウムの共存は, リンおよびゲルマニウムの強度を大きく減衰させたが, ホウ素に関しては一度強度が減衰したあと増加し, 1000 倍量の共存で約 70% となった。

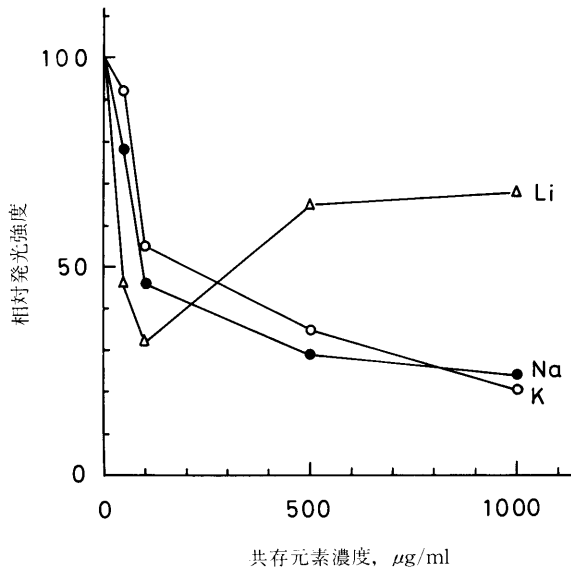


図 9.13 ホウ素発光強度に及ぼすアルカリ金属元素共存の影響
ホウ素: 1 μg/ml (10 ng)
波長: 249.68 nm

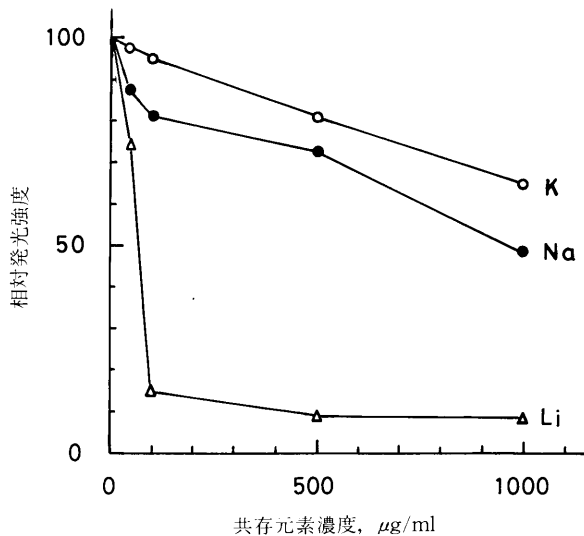


図 9.14 ゲルマニウム発光強度に及ぼすアルカリ金属元素共存の影響
ゲルマニウム: 1 ng/ml (10 ng)
波長: 199.82 nm

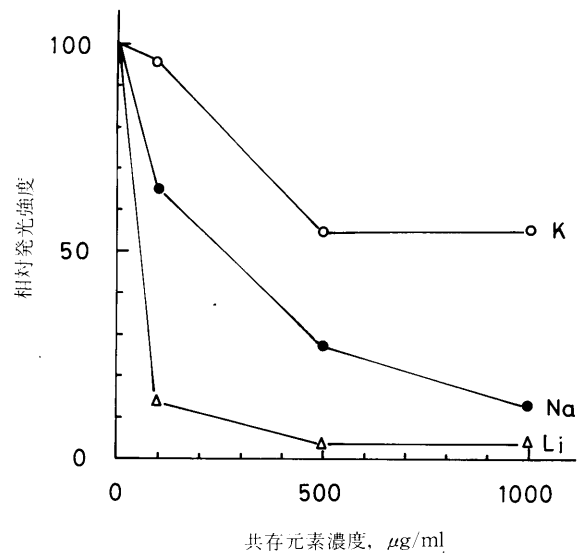


図 9.15 リン発光強度に及ぼすアルカリ金属元素共存の影響
リン: 1 μg/ml (10 ng)
波長: 214.91 nm

メモリスコープにより, 各元素の共存によるホウ素の発光強度プロファイルの変化を調べた。結果を図 9.16 に示す。ナトリウムおよびカリウム共存時では, ピークトップの位置はホウ素単独の場合と比べて変化していないが, リチウムの場合はピークトップ位置が遅れる傾向があった。

9.12 検量線および検出限界

図 9.17 にホウ素の両対数検量線を示す。0.001 μg/ml より 1 μg/ml の範囲で傾き 45° の直線が得られた。1 μg/ml 以上の濃度については, 9.8 で述べた積分強度の飽和の関係のためと思われるが, 検量線が上に凸となる傾向があった。しかし, モノクロメーターからのアナログデータを用いた場合, ホウ素 10 μg/ml まで直線となったことから, 0.001 μg/ml より 4 桁の直線性があることがわかった。検出限界については, 「バックグラウンドの変動 (σ) の 2 倍の強度に相当する濃度」と定義すると, 溶液濃度として 0.0004 μg/ml (0.4 ng/ml) であった。これは本装置でのネブライザー法による感度 (2 ng/ml) に比べて 5 倍向上した。また, 検出限界を 1 回の測定における絶対量として考えた時, ネブライザー法では通常の使用法で数 ml, 極端に使用を少なくした場合でも, 一定の連続信号を取り出したい時には 1 ml 以上の試料は必要とするので, 2 ng の検出限界となる。それに対して本法では使用液量が

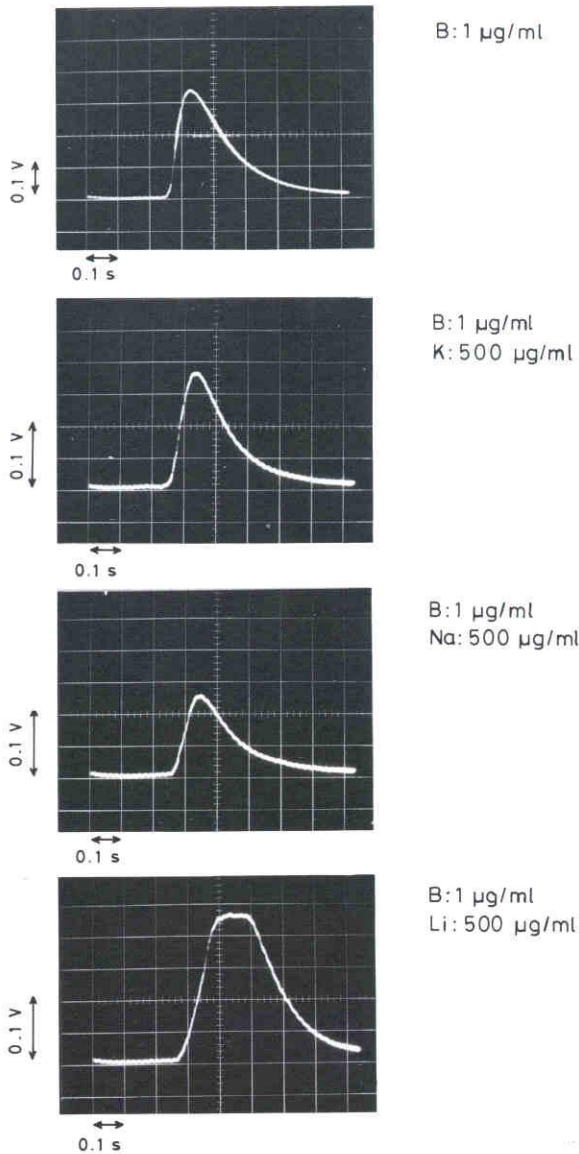


図9.16 アルカリ金属元素共存によるホウ素の発光強度プロファイルの変化

10 μ l と非常に少ないため、絶対検出限界は $0.4 \times 0.01 = 0.004$ (ng) であった。これはネブライザー法に比較して $1/500$ となり、本法が極めて高感度であることがわかる。

ホウ素以外の元素についてもポリクロメーター内に光電子増倍管が設置されている主なものについて、白金フィラメントを用いて検討を行った。結果をまとめて表 9.3 に示す。また本装置によるネブライザー法による定量下限と比較した。なお、#1~#4 の4グループに分類した。これは多元素の標準試料を1つの溶液として同時に調整することは、沈殿の生成など、溶液の安定性の点で好ましくないため、便宜上4つのグループに分けたものである。以下各グループ別に述べる。

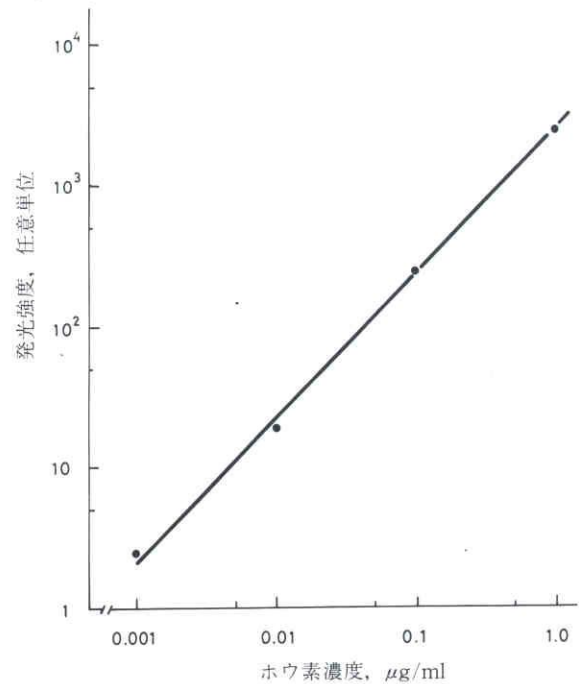


図9.17 ホウ素の両対数検量線の一例

#1) このグループではネブライザー法に比較してほとんどの元素でかなり感度が向上している。鉛、亜鉛については検量線は良好な直線となったが、コバルト、銅については直線関係が得られなかった。これは主として試料蒸発時の温度不足によるものと思われる。またこのグループについて1 ppm 溶液の繰り返し精度(5回)を測定した結果はカドミウムが一番良く0.9%、他はマンガンが4%、コバルト、銅、鉛が約5%、亜鉛は13%であった。

#2) このグループについても溶液濃度の定量下限はケイ素を除いて数倍程度向上している。ケイ素については、低濃度になるに従って急激に強度が低下し、検量線は直線とならなかった。1 ppm 溶液の6回測定の繰り返し精度はホウ素、リンが2-4%、ヒ素、ゲルマニウムが約10%、クロムは30%であった。

#3) ここではタリウムを除いて溶液濃度の定量下限はネブライザー法に比較して悪く、スズ、バリウムがほぼ同程度であった。またアルミニウム、鉄、ニッケル、ジルコニウムについては1 ppm 溶液でほとんど信号が観測されなかった。アルミニウム、ジルコニウムの場合は試料の乾燥時に酸化物が生成したとすると、いずれも融点が2000°C以上であり、白金フィラメントの加熱時(約1400°C)に試料が蒸発しないことが考えられる。鉄やニッケルの場合はそのような可能性

表 9.3 本法による各元素の定量下限

元 素	波 長 (nm)	検量線の 直線性*	定 量 下 限				
			(本 法)		(ネブライザー法)		
			$\mu\text{g/ml}$	pg**	$\mu\text{g/ml}$	pg**	
# 1	Cd	228.80	△	0.0001	1	0.002	2,000
	Co	228.62	×	0.0007	7	0.002	2,000
	Cu	324.75	×	0.0005	5	0.0008	800
	Mn	257.61	△	0.0001	1	0.0002	200
	Pb	220.35	○	0.002	20	0.01	10,000
	Zn	206.20	○	0.003	30	0.002	2,000
# 2	As	193.70	△	0.007	70	0.012	12,000
	B	249.68	○	0.0004	4	0.002	2,000
	Cr	266.60	△	0.001	10	0.003	3,000
	Ge	199.82	○	0.006	60	0.03	30,000
	P	214.91***	○	0.01	100	0.04	40,000
	Si	288.16	×	0.01	100	0.004	4,000
# 3	Al	308.22	×	—	—	0.01	10,000
	Ba	493.41	×	0.001	10	0.001	1,000
	Be	234.86	×	0.0005	5	0.0002	200
	Fe	259.94	×	—	—	0.006	6,000
	Ni	231.60	×	—	—	0.005	5,000
	Sb	217.58	×	0.03	300	0.02	2,000
	Sn	189.99	△	0.015	150	0.01	10,000
	Ti	334.94	×	0.001	100	0.0008	800
	Tl	377.57	○	0.004	40	0.03	30,000
	Zr	339.20	×	—	—	0.002	2,000
# 4	Au	242.80	△	0.003	30	0.002	2,000
	Ca	317.93	×	0.002	20	0.006	6,000
	Ce	418.66	×	0.08	800	0.02	20,000
	Er	390.63	×	—	—	0.05	50,000
	Ga	294.36	△	0.004	40	0.009	9,000
	In	451.13	○	0.004	40	0.02	20,000
	La	379.48	△	0.02	200	0.008	8,000
	U	385.96	△	0.01	100	0.02	20,000
	W	207.91	×	0.01	100	0.01	10,000

* ○ : 0.01~1 $\mu\text{g/ml}$ の範囲で直線となる。

△ : 少なくとも 1 桁の範囲は直線となる。

× : 良好な直線関係が得られない。

** 試料液量は本法では 10 μl , ネブライザー法では 1 ml とした。

*** 二次線。

に加えて白金と合金を作ることも考えられる。これらの元素については、タングステン、タンタル、あるいはレニウムなどの、より高融点金属やカーボンなどをフィラメントとして使用する必要がある。

#4) ここではガリウム、インジウム、ウランが溶液濃度として感度が良かった。他の元素の場合は#3)で述べたのと同様の問題が考えられる。バリウム、カルシウムについては、本装置では光電子増倍管の構成上から、最強線(それぞれ 455.40 nm および 393.37 nm)が使用できず、それより感度の落ちる 493.40 nm およ

び 317.93 nm を用いている。

次に表 9.3 にあげた元素のうちから比較的蒸発しやすい元素、ホウ素、ゲルマニウム、リン、鉛、スズ、亜鉛を選んだ。そして白金フィラメントでは検量線の直線性や感度が不十分な元素についてはタングステンフィラメントを用いて再測定した。また Fassel ら⁶⁾によるタンタルボートによる蒸発加熱法および Kirkbright ら⁷⁾によるカーボンロッドによる蒸発加熱法による定量下限と比較した。結果を表 9.4 に示す。ほとんどの元素に関して本法の絶対定量下限が低いことがわ

表 9.4 定量下限の比較

元 素	波 長 (nm)	フィラメント	定 量 下 限			
			(本 法)		(タンタルフィラメント法)	(グラファイトロッド法)
			$\mu\text{g/ml}$	pg	pg ⁶⁾	pg ⁷⁾
B	249.68	Pt	0.0004	4	10	
Ge	199.82	Pt	0.006	60		
P	214.91*	Pt	0.01	100	2,000	200
Pb	220.35	W	0.002	20	300	100
Sn	189.99	W	0.002	20	2,000	
Zn	206.20	Pt	0.003	30		20

* 二次線。

かる。Fassel らの方法は、100 μl の試料をタンタルポートに入れ、約 100 A の電流を流して試料を蒸発させる、大電流による蒸発加熱法であるが、これは装置が比較的大がかりなため、試料蒸発室の体積が約 80 ml と大きい。それに対して本法では、フィラメントを用いているために蒸発室の体積を約 4.5 ml と小さくでき、そのため Fassel らの方法に比べて試料蒸発時の希釈が少ないので感度が向上していると思われる。Kirkbright らによるカーボンロッドの大電流による加熱法もやはり試料蒸発室の体積が大きい。

また、本法では大容量コンデンサーの放電を利用した瞬間的な加熱法のため、加熱温度の立上がりが大電流法に比べて早いことも感度向上に寄与していると考えられる³⁾。また、表 9.4 に示した元素は検量線の直線性も他元素に比べて良く、直線領域はリン、鉛、スズ、亜鉛については 0.01 $\mu\text{g/ml}$ から 3 桁、ゲルマニウムについては 0.01 $\mu\text{g/ml}$ から 2 桁にわたっていた。

精度に関しては、1 $\mu\text{g/ml}$ 溶液でホウ素、鉛、リン、スズについては 2~4%、ゲルマニウム、亜鉛については 5~10% であった。本法はネブライザー法の 1 ppm 溶液の定量精度 1~2% に比べて概して劣っている。これは、試料の導入方法の違いに基づくものと思われる。すなわちネブライザー法は定常状態の霧をプラズマに導入しているが、本法では蒸発乾固した固体試料を瞬間的に蒸発させて導入している。そのため、本法では元素により蒸発過程に差があらわれ、それが誤差要因の一つになっていると考えられる。例えば、非常に蒸発しやすい元素であるカドミウム(沸点 767°C)の場合はネブライザー法とほぼ同等の精度が得られている。より精度を向上させるためには、いかにして安定な試料蒸気を完全に生成させるかが極めて重要であるとい

える。またこれは感度向上にも密接に関連している。従って実際試料中の特定の元素を分析する場合には、フィラメント材質および元素を蒸発しやすくするための添加物質などについても十分考慮する必要があると考えられる。

9.13 第 9 章の要約

大容量コンデンサーの放電を利用して白金フィラメントまたはタングステンフィラメントを加熱し、10 μl 程度の微量試料をプラズマ中に導入する方式の誘導結合高周波プラズマ(ICP)発光分光分析法について基礎的な検討を行った。試料蒸発室の体積を 4.5 ml と小さくすることによって著しく感度が増加した。信号は立上がり時間約 70 ms のパルス状であったが、ネブライザー用の積分システムで多元素の信号を同時に取り込むことが可能であった。検出限界はホウ素、カドミウム、鉛、亜鉛について 1~30 pg、またヒ素、ゲルマニウム、リン、タリウム、ガリウム、インジウムについては 50~100 pg であった。精度は 1 $\mu\text{g/ml}$ 溶液でホウ素、鉛、リン、スズについては 2~4%、ゲルマニウム、亜鉛については 5~10% であった。

文 献

- 1) 河口広司：分光研究, **27**, 387 (1978).
- 2) H. Kawaguchi, B.L. Vallee: Anal. Chem., **49**, 1029 (1975).
- 3) 坂本武志, 河口広司, 水池敦：分光研究, **25**, 35 (1976).
- 4) H. Kawaguchi, I. Atsuya, B.L. Vallee: Anal. Chem., **49**, 266 (1977).
- 5) M. Yanagisawa, H. Kawaguchi, B.L. Vallee: Anal. Biochem., **95**, 8 (1979).
- 6) D. Nixon, V. Fassel, R. Knisely: Anal. Chem., **46**, 213 (1974).

- 7) A. Gunn, D. Millard, G. Kirkbright : *Analyst*, **103**, 1066 (1978).
- 8) D. Millard, C. Shan, G. Kirkbright : *Analyst*, **105**, 502 (1980).
- 9) R. Knisely, V. Fassel, C. Bultler : *Clin. Chem.*, **19**, 807 (1973).

第10章 フィラメント蒸発—ICP 発光分光分析法 を用いる半導体用アモルファスシリコン中の ホウ素の定量

10.1 緒言

アモルファスシリコンは太陽電池や電子複写機用感光体、また半導体デバイスなどの新しい材料として近年非常に注目されている¹⁾。アモルファスシリコンには荷電子制御の目的でホウ素などのドーパントが添加されている。その添加量は材料の光起電力、光電特性、抵抗値等に影響を及ぼすのでドーパントの正確な濃度測定が必要とされている。しかし、アモルファスシリコンはグロー放電や反応性スパッタリング法などによる蒸着法で形成されるため、薄膜状態の試料しかできず、その重量は1枚のウェハあたりたかだか数 mg にすぎない。そのため、吸光光度法などの化学分析法によりドーパントの含有量を定量することは難しく、定量例としては太陽電池などの、ドーパントが比較的多く (>100 ppm) 含まれている試料中のホウ素の定量²⁾を除いては見当たらない。また IMA や XMA などの物理分析法を用いて分析された例もあるが、正確な標準試料を得にくいなどの問題がある^{3)~5)}。ICP 発光分光分析法はホウ素を非常に高感度で分析できる方法の一つであり、溶液中の ppm 以下の微量ホウ素の定量によく用いられている。しかし、試料を溶液化せねばならず、かつ少なくとも ml オーダーの試料を必要とするために、特に薄膜分析の場合のように試料の総量が少ないときはあまり低濃度域の試料の分析は期待できない。ホウ素を比較的高濃度にドーパした試料についての予備実験の結果では、10 ppm 程度までの定量が限界であった。

一方、第9章で述べたフィラメント蒸発—ICP 発光分光分析法によれば、前処理として蒸発濃縮を行えるので、大幅に絶対感度を上げることが可能となる。ホウ素の場合、検出限界は溶液濃度として 0.4 ppb であった。すなわち試料溶液を 10 μ l 使用した場合、そのときの絶対検出量は 4 pg となる。これは従来のネプライザーを用いる方法に比べて絶対量で 3 桁近く感度が

向上したことになる。また金属ボートを用いる加熱導入法⁶⁾に比べても導入系をコンパクトにできるため、キャリアーガスによる試料の希釈が少なく、2倍以上高感度である。しかし、一般にホウ素やその化合物は蒸発しやすいので、実際の試料の分析に際しては、加熱濃縮時のロスなどについて十分に検討する必要がある。

このような観点から、本研究ではフィラメント蒸発—ICP 発光分光分析法の応用の一つとしてアモルファスシリコン中のホウ素の定量を試みることにし、試料の前処理条件を中心として検討を加えた。また定量を行った同一試料について、IMA によるクロスチェックを試みた。

10.2 試薬

- (1) ホウ素標準溶液：原子吸光用標準試薬(関東化学製, 1 mg/ml, ホウ酸を希釈)を用いた。
- (2) フッ化カリウム溶液：MERCK 製 Suprapur よりカリウムとして 1 mg/ml 溶液を調整した。
- (3) リン標準溶液：リン酸(関東化学製, EL 級, 85%)を希釈してリンとして 1% 溶液とした。
- (4) エッチング液：フッ化水素酸(ダイキン工業製, 半導体用) 1 容に対して硝酸(関東化学製, 特級) 4 容を混合して用いた。
- (5) 水その他：本実験に使用した水はすべてミリポア社製 Super-Q システムにより精製したイオン交換水を用いた。またその他の試薬はすべて特級品あるいは半導体用を用いた。

10.3 装置

- (1) ICP 発光分光分析装置：Jarrell-Ash 社製 975 型 Plasma Atomcomp を用いた。分光器は 0.75 m パッシェンルンゲ型を用いた。
- (2) 試料蒸発導入装置：第9章(9.3)に記したものと同様な装置を用いた。

(3) イオンマイクロアナライザー：日立 IMA-2 型を用いた。

10.4 定量操作

アモルファスシリコン中のホウ素の定量操作を図 10.1 に示す。白金基板（直径 5 cm）上にグロー放電によるスパッター蒸着法により厚さ約 $2\mu\text{m}$ のアモルファスシリコンを生成させ、試料とした。秤量後 100 ml テフロンビーカー中でエッチング液 0.5 ml を加えアモルファスシリコンを溶解する。次に基板をビーカーよりテフロンピンセットを用いて取り出し、水 1 ml で洗う。洗液はエッチング液と混合する。エッチング液中にリン $1000\mu\text{g}$ （リン酸）を加える。基板は乾燥後秤量し、先の秤量値との差をアモルファスシリコンの重量とする。次にテフロンビーカーを 110°C のホットプレート上で加熱し、溶液を蒸発させる。残さを水で溶解するときはホウ素の予想含有率に応じて次のように希釈量を変える。1) ホウ素予想含有率が 10 ppm 以上のとき：水 2 ml を残さに加え、超音波槽中で 2 分間溶解する。ここから $10\mu\text{l}$ をマイクロピペットで分取し、フィラメントに乗せ、フィラメント蒸発-ICP 発光分光分析法にて分析する。この場合、リン共存量は 500 ppm となる。なお、フィラメント蒸発-ICP 発光分光分析法の諸条件は第 9 章と同様とした。2) ホウ素予想含有率が 10 ppm 未満のとき：ホウ素含有率が

かなり少ないと予想される試料については、リンの共存量が大きくなるので多少分析精度が低下するが、感度を上げるために残さを溶解する水の量は $200\mu\text{l}$ とする。この場合リン共存量は 5000 ppm となる。

10.5 加熱濃縮時におけるホウ素の揮散

アモルファスシリコン中にドーブされているホウ素は、フッ化水素酸-硝酸系のエッチング液で溶解した場合、溶液中にテトラフルオロホウ酸 (HBF_4) の形で存在していると思われる。この酸の分解温度は 130°C であるが、水溶液を加熱すると三フッ化ホウ素が揮発するといわれている⁷⁾。フィラメント蒸発-ICP 発光分光分析法では試料を白金フィラメントまたはタングステンフィラメント上で蒸発乾固しているの、そのときにホウ素が揮散してしまうことは十分考えられる。また、加熱による試料の蒸発濃縮を行う際にも揮散が問題となる。そこで加熱濃縮時の回収率を調べた。

白金のつぼにホウ素として $10\mu\text{g}$ （ホウ酸標準溶液より調整）を入れ、エッチング液（フッ化水素酸 1 容に対して硝酸 4 容を混合）0.5 ml を加えて加熱して乾固した後、水 5 ml を加え、2 分間超音波槽に入れて残さを溶解し、ICP 発光分光分析法（通常のネブライザー法）でホウ素を定量した（100% 回収された場合、ホウ素として 2 ppm となる）。その結果、ホウ素はほとんど検出されず、回収率は 2% 以下であった。

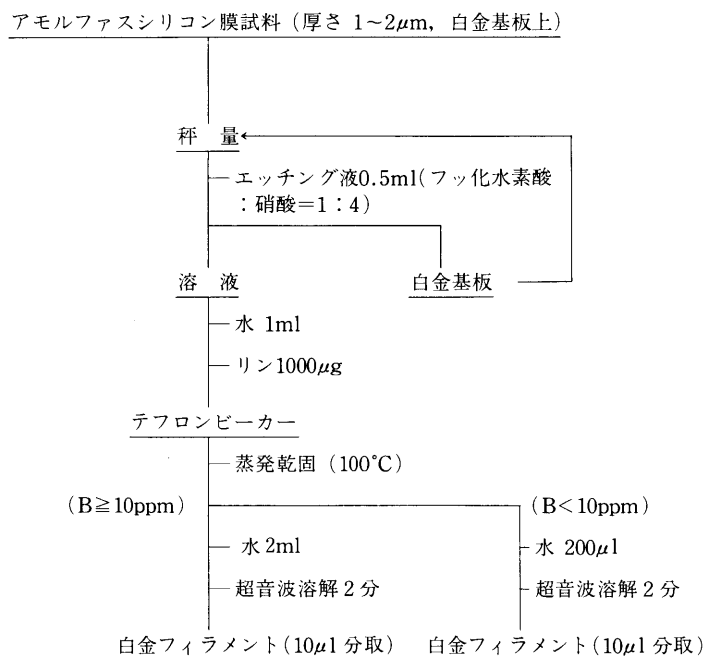


図 10.1 定量操作

10.6 カリウム塩添加によるホウ素の回収率向上

第9章に示したように、フィラメント蒸発-ICP 発光分光分析法ではホウ酸（分解温度 185℃）試料でもフィラメント上での試料蒸発の際にホウ素のロスがあるので、標準溶液としてはテトラフルオロホウ酸カリウム（ KBF_4 、分解温度 530℃）の水溶液を用いていた。そこでホウ素をテトラフルオロホウ酸カリウムに近い形にすることができれば回収率が向上すると考え、フッ化カリウムの添加を試みた。ホウ素 10 μg と共にフッ化カリウムをカリウムとして 100 μg 添加し、前述した操作に従って ICP 発光分光分析法により回収率を求めた。表 10.1 は乾固温度を 110~350℃ まで変化させた時の回収率を示している。200℃ 以上ではかなり回収率が低下した。また 200℃ 以下でもかなり回収率にばらつきがみられた。そこでホウ素に対してカリウムの量をふやして同様な実験を行った。表 10.2 は乾固温度を 110℃ に固定し、カリウムの量を変化させて回収率を調べた結果を示す。この結果より、ホウ素 10 μg 程度の定量においては、ホウ素は十分回収されることがわかった。

表 10.1 乾固温度を変化させたときのホウ素の回収率

ホウ素添加量 (μg)	カリウム添加量 (μg)	乾固温度 (℃)	ホウ素定量値 (μg)	回収率 (%)
10	10	110	9.4	94
10	10	150	10.4	104
10	10	200	8.8	88
10	10	250	8.4	84
10	10	300	8.4	84
10	10	350	7.2	72

表 10.2 カリウム量を増加させたときのホウ素の回収率

ホウ素添加量 (μg)	カリウム添加量 (μg)	ホウ素定量値 (μg)	回収率 (%)
10	250	10.3	103
10	250	9.9	99
10	500	9.7	97
10	500	10.5	105
10	1,000	10.9	109
10	1,000	10.9	109
10	1,000	10.4	104

乾固温度：110℃

表 10.3 ホウ素量 0.1 μg の回収率

ホウ素添加量 (μg)	カリウム添加量 (μg)	ホウ素定量値 (μg)	回収率 (%)
0.1	2.5	0.061	61
0.1	5	0.052	52
0.1	100	0.084	84
0.1	250	0.076	76
0.1	250	0.101	101

乾固温度：110℃

実際の試料の定量ではホウ素量は μg 以下となる場合が多いと考えられる。そこで 0.1 μg のホウ素を用いて回収率を調べた。結果を表 10.3 に示す。ホウ素に対して大量のカリウムが存在した場合、第9章(9.11)に示したように塩化カリウムの場合では大幅にホウ素発光強度が低下したが、フッ化カリウムでは強度は減少しなかった。またカリウムの添加量を増加させると回収率は大きくなる傾向にあったが、定量値のバラつきがかなり大きくなり、良好な回収率が得られなかった。従ってカリウム塩の添加はホウ素量が μg 以下の極微量の場合には適用できないことがわかった。

10.7 リン酸の添加によるホウ素回収率の向上

ホウ素は、リンと化合させることで、リン化ホウ素となり、安定な化合物となることが知られている⁸⁾。そこでホウ素 10 μg にリン酸をリンとして 20~500 μg 加え、フッ化水素酸-過塩素酸共存下で過塩素酸の白煙が出るまで加熱した時（百数十度）の回収率を調べた。結果を図 10.2 に示す。なお、操作図も図に併記した。リン 300 μg 共存時より回収率はほぼ 100% となることがわかった。

次にホウ素量を 0.1 μg と少なくし、検出をフィラメント蒸発-ICP 発光分光分析法で行った場合の結果

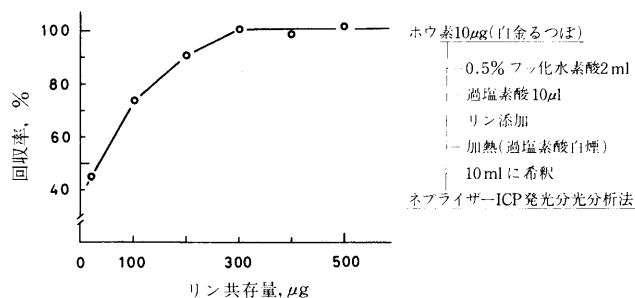


図 10.2 リン酸共存時の回収率

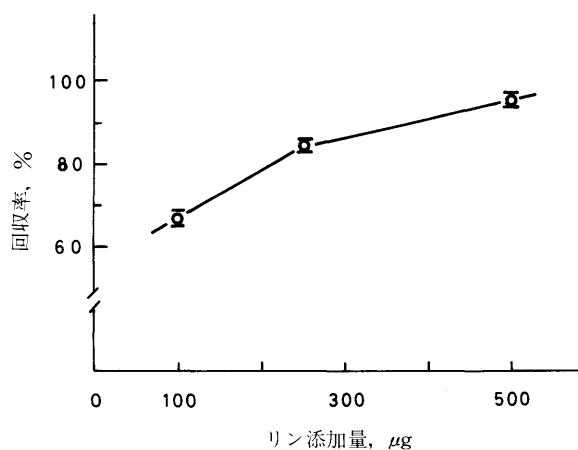


図 10.3 ファイラメント蒸発—ICP 発光分光分析法によるリン酸共存時の回収率
ホウ素量: 0.1 μg

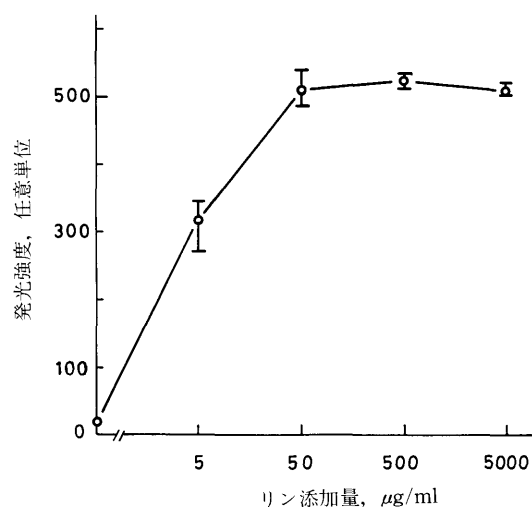


図 10.4 リン酸共存時の発光強度の変化
ホウ素: 0.1 μg/ml

を図 10.3 に示す。ホウ素量が少ない場合でも、リンを 500 μg 加えれば回収率はほぼ 95% 以上となることがわかった。

10.8 ケイ素共存時のホウ素回収率

アモルファスシリコンの実際試料を分析する場合には、試料前処理時にケイ素が共存することになる。そこでホウ素およびリンを含む溶液にケイ素を 10 μg 共存させ、前節の方法に従って回収率を調べた。結果を表 10.4 に示す。リンをさらに増やすことによって回収率は 95% 程度まで向上することがわかったが、そのとき大量のリンが溶液中に存在することになる。そこで溶液中に 5000 ppm までリンが共存した場合のホウ素の発光強度の変化を調べた。結果を図 10.4 に示す。発光強度はリン 50 ppm 共存よりほぼ一定となり、リン 5000 ppm 共存時でも発光強度に対する影響はみられなかった。一方アルカリ金属が数千 ppm 共存した場合には、第 9 章に記したように発光強度が大きく減少する。この原因としては、試料蒸発部よりプラズマまで

表 10.4 ケイ素共存時のホウ素の回収率

ホウ素添加量 (μg)	ケイ素添加量 (mg)	リン添加量 (μg)	ホウ素定量値 (μg)	回収率 (%)
0	10	500	0.010	—
0	10	500	0.009	—
0.1	10	500	0.087	87
0.1	10	500	0.088	88
0.2	10	500	0.176	88
0.2	10	500	0.182	91

試料を導入する経路での吸着によるロスがアルカリ金属の増加により促進される（アルカリ金属の吸着が大きくなるに従って目的元素の吸着も大きくなる）と推定される。しかし、リンの場合は多量に共存しても経路に吸着することが少ないためにホウ素の強度も減少しないものと思われる。これはリン単独の場合の検量線のダイナミックレンジがホウ素の場合と同様に広いことからもうなずける。以上の結果から、リン酸を共存させることはホウ素を定量する上で極めて有用であることがわかった。そこで以後の実験にはすべてリン酸を共存させることにした。

次にケイ素の一定量にホウ素を 0~0.2 μg 添加した合成試料を作成し、ホウ素の回収率を測定した。結果を表 10.5 に示す。ほぼ 95% 以上の回収率が得られた。（ ）内はネブライザーによる ICP 発光分光分析法に

表 10.5 合成試料による回収率

ホウ素添加量 (μg)	ケイ素添加量 (μg)	ホウ素定量値 (μg)	回収率 (%)
0	0	0.007	—
0	0	0.007	—
0	10	0.013(0.013)*	—
0	10	0.013(0.012)*	—
0.1	10	0.096(0.099)*	96(99)*
0.1	10	0.093(0.098)*	93(98)*
0.1	10	0.104(0.101)*	104(101)*
0.2	10	0.194(0.200)*	97(100)*
0.2	10	0.194(0.200)*	97(100)*
0.2	10	0.190(0.196)*	95(98)*

* () 内はネブライザーを用いる ICP 発光分光分析法による。

よるクロスチェックの結果である。なお、表中にも示したように、ホウ素を加えないときの定量値すなわち全操作にわたる空試験値は約 13 ng であった。繰り返し精度はホウ素量 0.1~0.2 μg の測定において約 4% であった。

10.9 検量線

図 10.5 にリン 500 ppm 共存時のホウ素の検量線の一例を示す。かなり良好な直線関係が得られている。また図 10.6 はリン 5000 ppm 共存時の検量線の一例である。図 10.5 に比べて若干各点のバラつきは大きくなっ

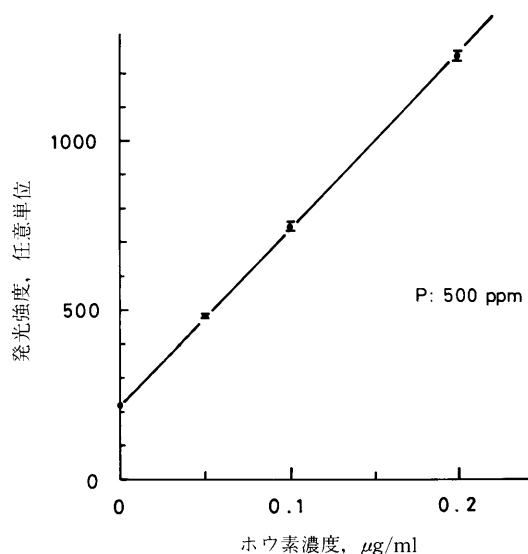


図 10.5 リン 500 $\mu\text{g/ml}$ 共存時のホウ素の検量線の一例

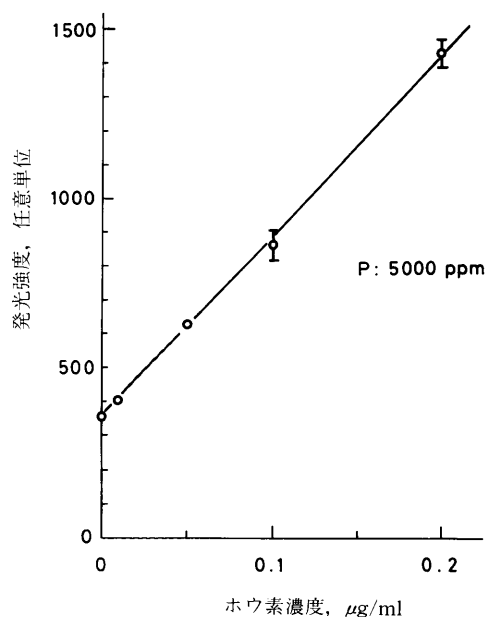


図 10.6 リン 5000 $\mu\text{g/ml}$ 共存時のホウ素の検量線の一例

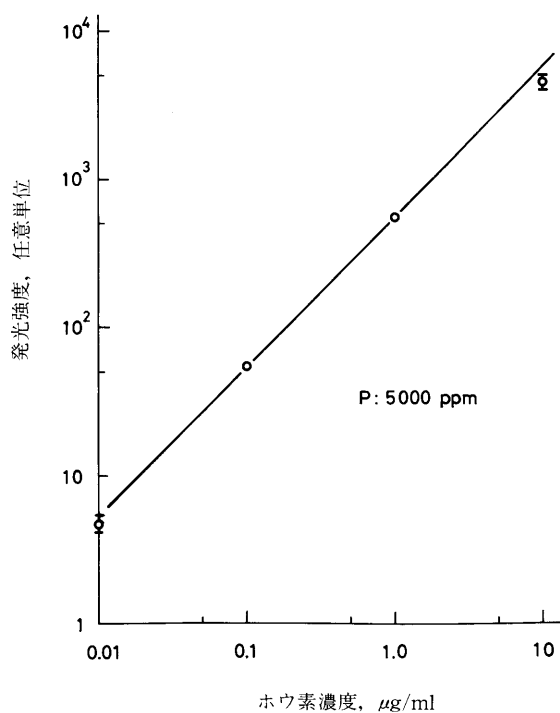


図 10.7 リン 5000 $\mu\text{g/ml}$ 共存時のホウ素の両対数検量線の一例

ているが、直線性は良好であった。リン 5000 ppm 共存時の両対数検量線を図 10.7 に示す。0.01~10 ppm の範囲で傾きはほぼ 45° となった。これはこの範囲でリーアスケールでの検量線が一次式で表わされることを示しており、少なくとも三桁のダイナミックレンジがあることがわかる。以上の結果から、ホウ素含有率の多い試料については最終的に希釈率を大きくしてリン 500 ppm 共存で分析を行い、ホウ素含有率の少ない試料については多少精度は落ちるが希釈率を小さくしてリン 5000 ppm の共存で分析を行うことにした。

10.10 アモルファスシリコン中のホウ素の定量結果

表 10.6 にアモルファスシリコン実際試料中のホウ素の定量結果を示す。試料はグロー放電によるスパッター蒸着法により作成した。本試料は 5 cm ϕ 白金板 (厚さ 0.1 mm) 上に約 2 μm 蒸着したものである。試料はアルゴンと水素量の和に対するジボランの混合比を 2~100 ppm まで変化させた 4 種類を用いた。なお、同一試料の一部をあらかじめ切り出しておき、IMA で $^{11}\text{B}^+ / ^{30}\text{Si}^+$ の強度比を測定した。結果を併せて示す。IMA の強度比の値はほぼオーダー的に化学分析による値と一致しており、正確な標準試料を用いれば、

表 10.6 アモルファスシリコン中のホウ素の定量結果

試料	$B_2H_6/(Ar+H_2)$ (ppm)	ホウ素定量値	
		本法 (ppm)	IMA (ppm)
A	100	130	400
B	10	17	10
C	5	8	5
D	2	1	3

IMA でかなり信頼性の高い定量値が得られることを示唆している。また、本定量結果により、 $B_2H_6/(Ar+H_2)$ 流量比と実際の組成にほぼ 1 対 1 の対応関係があることがわかった。

10.11 第 10 章の要約

フィラメント蒸発-ICP 発光分光分析法を用いたアモルファスシリコン中の ppm オーダーのホウ素の定量法を確立した。フッ化水素酸-硝酸で溶解した試料溶液に過剰のリン酸を添加することにより、蒸発乾固による前濃縮時におけるホウ素の揮散を防止するこ

とができた。グロー放電によるスパッター蒸着法により作成したアモルファスシリコン薄膜を分析した結果、 $B_2H_6/(Ar+H_2)$ 混合比とアモルファスシリコン膜中のホウ素濃度とはほぼ 1 対 1 の対応関係があることがわかった。また、イオンマイクロアナライザーを用いて $^{11}B^+ / ^{30}Si^+$ の強度比を測定したところ、化学分析値と良好な相関関係があった。

文 献

- 1) D.E. Carlson: Appl. Phys. Letters, **28**, 671 (1976).
- 2) 高橋靖男: 日本分析化学会第 30 回記念大会講演要旨集, p.101 (1981).
- 3) G.J. Scilla, G.P. Ceasar: Surf. Interface Anal., **4**, 253 (1982).
- 4) W. Wach, K. Wittmaack: Phys. Rev. B, **27**, 3528 (1983).
- 5) H. Aharoni, P.L. Swart: Vacuum, **33**, 221 (1983).
- 6) D.E. Nixon, V.A. Fassel, R.N. Kniseley: Anal. Chem., **46**, 210 (1974).
- 7) 化学大辞典編集委員会編: “化学大辞典, 6”, p.154 (1963), (共立出版).
- 8) L. Whekwska: Z. Anal. Chem., **163**, 45 (1958).

第 11 章 フィラメント蒸発—ICP 発光分光分析法による 半導体用シリコンウエハー中のリンの 深さ方向濃度プロファイルの測定

11.1 緒 言

シリコン半導体の特性は、高純度シリコン中にドーパされた極微量不純物の種類、量および分布状態によって大きく影響される。そこで特性を評価するためには微量不純物の濃度情報を得ることが不可欠となる。特に、表面からのドーパントの深さ方向の濃度プロファイルを正確に測定することは、半導体プロセス上、極めて重要な課題となっている。通常の半導体製造現場では、四探針抵抗法^{1)~4)}や、Hall 効果^{4)~6)}を利用した方法によってシリコン中にドーパされた不純物元素濃度分布を推定している。しかし、こうした方法はあくまでも電氣的に活性な不純物濃度を算出する方法であり、電氣的に不活性な不純物濃度は測定できない。材料の特性を正確に評価するためには、不純物のトータル量を知っておく必要がある。

シリコン半導体中にドーパされる元素として非常によく用いられるものに、リンが挙げられるが、従来の原子スペクトルを利用した分析法ではリンの主共鳴線が真空紫外領域に存在するなどの問題があり、ドーパントの定量分析等の極微量域には適用できなかった。

これまで、ドーパントのトータル量の濃度プロファイルの測定例としては、化学エッチング法と組み合わせた放射化分析例^{4),7)~9)}があるが、コスト、設備などの面で一般的でない。また、 10^{19} 個/cm³ までのリンが吸光光度法で定量されている¹⁰⁾が、実際の半導体素子のドーパ量は 10^{17} ~ 10^{18} 個/cm³ が多く、感度的にやや不足である。

一方、第 9 章で述べたフィラメント蒸発—ICP 発光分光分析法は微量試料の分析が可能であり、また蒸発濃縮を前処理として行うことにより、絶対定量下限を極めて低くできる。リンの場合、定量下限は 100 pg であったので、ng オーダーの分析が可能である。そこでシリコンウエハー表面を陽極酸化法を用いる薄膜エッチング技術を用いて順次スライスし、溶液化した

薄層中の極微量リンを定量すれば、半導体素子の実用濃度域までのドーパントの深さ方向濃度情報が得られる可能性がある。

以上の観点から本研究では、フィラメント蒸発—ICP 発光分光分析法の応用としてシリコンウエハー中のリンを選び、深さ方向の濃度プロファイルの測定を試みた。また、半導体製造プロセスの洗浄液中に残存する極微量リンについても定量を行い、従来のネブライザーによる ICP 発光分光分析法による定量値と比較した。

11.2 試 薬

(1) リン標準溶液：リン酸二水素カリウム(関東化学製、特級) 0.440 g を水に溶解し、100 ml とした (1 mg/ml)。

(2) フッ化カリウム溶液：MERCK 製 Suprapur よりカリウムとして 1 mg/ml 溶液を調製した。

(3) ケイ素標準溶液：関東化学製原子吸光分析用標準試薬 (1 mg/ml) を用いた。

(4) 二酸化ケイ素膜のエッチング液：フッ化水素酸(ダイキン工業製、半導体用、50%) を水で希釈して 0.2 M 溶液とした。

(5) 水その他：本実験に使用した水はすべてミリポア社製 Super-Q システムにより精製したイオン交換水を用いた。またその他の試薬はすべて特級品あるいは半導体用を用いた。

11.3 装 置

(1) ICP 発光分光分析装置：Jarrell-Ash 社製 975 型 Plasma Atomcomp を用いた。分光器は 0.75 m パッシェンルンゲ型を用いた。

(2) 試料蒸発導入装置：第 9 章(9.2)に記したものと同様な装置を用いた。

(3) 陽極酸化セル：反応セルの概略図を図 11.1 に示す。またシリコンウエハーを固定する電極の詳細を

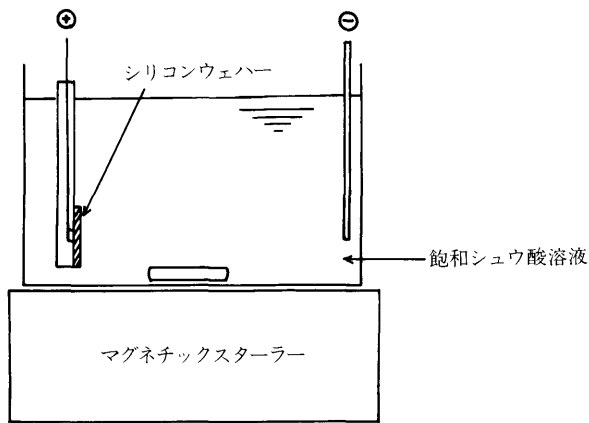


図 11.1 陽極酸化セル

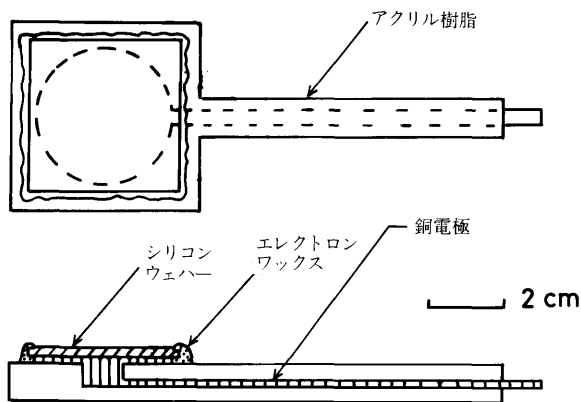


図 11.2 電極とシリコンウェハーの固定

図 11.2 に示す。

- (4) 試料濃縮用テフロンビーカー：20 mm ϕ テフロン丸棒より加工した。その形状を図 11.3 に示す。
- (5) 定電流電源：メカトロニクス社製 657B 型。
- (6) マグネチックスターラー：いすゞ製作所製 IS-100 型。
- (7) 四探針抵抗測定装置：国際電機製 VR-4 型半導体比抵抗測定器。

11.4 定量操作

図 11.4 にシリコンウェハーの前処理およびリンの定量操作の概略を示す。また、以下に詳述する。

11.4.1 シリコンウェハーの前処理

シリコンウェハーを電極に固定する前に、以下の操作を行った。

まずシリコンウェハーをホルダーに合わせて切断し(約 40 mm \times 40 mm)、周辺の 3~4 mm をマスキングテープによりマスクする。表面にトリクロロエチレンに溶かしたアピエゾンワックスを塗布する。ワックス

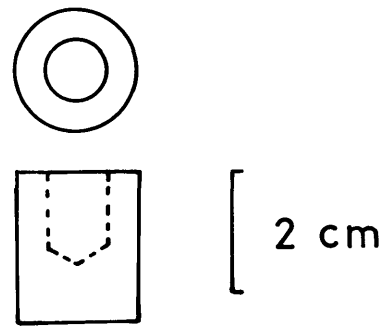


図 11.3 テフロンビーカー

を乾燥させた後、テープをはがし、シリコンウェハーをエッチング液(フッ化水素酸：硝酸：酢酸=1:13:6)中に10分間浸して周辺部を約 5 μ m エッチングする。ウェハー表面のアピエゾンワックスはトリクロロエチレン中で超音波洗浄して除く。

上記の操作の後、トリクロロエチレン中でさらに10分間、メタノール中で5分間超音波洗浄する。次に流水中で5分間洗浄した後、王水中に10分間浸し、再び流水中で5分間洗浄する。次に5%フッ化水素酸溶液中に1分間浸し、再び流水中で5分間洗浄した後スピナーで水滴を除く。

シリコンウェハーと電極(銅)との接触を良くするために、ウェハーの裏面に銀ペーストを全面塗布する。次にエレクトロンワックスで試料台に固定する(図 11.2)。この際、ウェハー周辺部のエッチングされた部分だけがエレクトロンワックスでおおわれるように注意する。

表面の抵抗値を四探針抵抗法により測定する。次に飽和シュウ酸溶液を入れた反応セルに電極をセットし 50 mA の電流で 10 分前後陽極酸化を行う。その後ウェハー表面を流水中で 2~3 分間洗浄し、続いて清浄空気でウェハー表面を乾燥させる。酸化膜(二酸化ケイ素膜)の均一性を色調で確かめ、また標準試料と比較して大体の膜厚を記録する。次に 0.2 M フッ化水素酸溶液 0.5 ml をウェハー表面に滴下し、2~3 分間放置して二酸化ケイ素膜を溶解する。溶解後、マイクロピペットを用いて 50 μ l を分取(ケイ素の分析用)し、次にテフロン製ミニビーカー(図 11.3)に残りを移して 250 μ l の水で 2 回洗浄する。洗浄液もミニビーカーに移す。

11.4.2 リンの定量操作

テフロンビーカー中の試料溶液にカリウム 1 μ g (フッ化カリウムよりカリウム 100 μ g/ml 溶液を調整

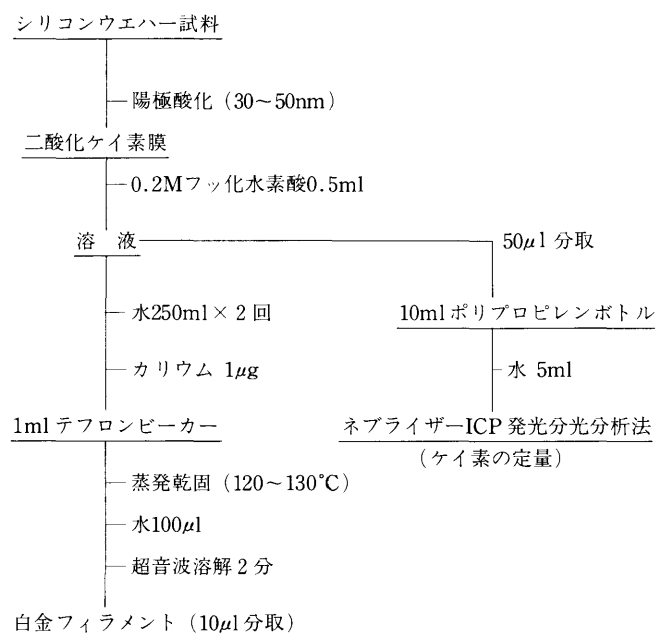


図 11.4 定量操作

し、 $10\ \mu\text{l}$ をマイクロピペットで分取する) を加える。次に赤外線乾燥器中で $120\sim 130^\circ\text{C}$ の温度で試料を蒸発乾固する。冷却後水 $100\ \mu\text{l}$ をマイクロピペットで加え、超音波槽中に 2 分間入れ、残さを溶解する。試料溶液より $10\ \mu\text{l}$ を分取し、白金フィラメントに乗せ、フィラメント蒸発-ICP 発光分光分析法でリンを定量する。なお、フィラメント蒸発-ICP 発光分光分析法の諸条件は第 9 章と同様とした。

エッチング液より $10\ \text{ml}$ ポリプロピレンボトルに $50\ \mu\text{l}$ をとり、水 $5\ \text{ml}$ を加えて希釈した後、ネブライザーによる ICP 発光分光分析法によりケイ素を定量した。この溶液のフッ化水素酸濃度は $0.002\ \text{M}$ であり、ケイ素の定量に何ら影響を及ぼさなかった。

11.5 加熱濃縮時におけるリンの回収率

五酸化二リン (P_2O_5) はフッ化水素酸に溶けて三種類のフルオロリン酸 ($\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, HPO_2F_2 および HPF_6) を生成することが知られている。これらはいずれも熱的に不安定な物質であり、また本法では最終的に白金フィラメント上で試料を濃縮しているため、リンと白金が合金を作る可能性もある。そのため加熱濃縮時の回収率が問題となる。そこで白金をつぼ中にリンとして $10\ \mu\text{g}$ (リン酸標準溶液より調整) を入れ、種々の温度で加熱して蒸発乾固した後、水 $5\ \text{ml}$ を加え、2 分間超音波槽に入れて残さを溶解し、ネブライ

ザーを用いる ICP 発光分光分析法でリンを定量してリンの回収率を調べた。(100% 回収でリンとして $2\ \text{ppm}$)。

図 11.5 に乾固温度を 25°C (室温) から 400°C まで変化した時の、リンの回収率を示す。室温より 200°C までは回収率はほぼ 100% となるが 200°C を越えると急激に落ちこみ、 300°C 以上では 10% 以下となった。この原因としては、(1) フルオロリン酸としてリンが揮散する、(2) リンと白金が合金を作る、などが考えられる。溶液試料の前濃縮として、試料を乾固する場合には温度を 200°C 以下にコントロールすることは容易であり、回収率は 100% 確保される。しかし最終的な分析の際には試料を白金フィラメント上で乾固するので、厳密な温度コントロールは難しく、フィラメントの一部では 200°C を越えることも考えられる。実際、次節で述べるようにフィラメント蒸発-ICP 発光分光分析法では、リン酸をリンの標準溶液とした場合にはリン酸二水素カリウム標準溶液に比べて発光強度が減衰し、リンのロスがあることがわかった。そこで濃縮時にリンを安定な化合物に変え、前記した (1), (2) の理由によると思われるリンのロスをおさえる必要がある。第 9 章において、リンの標準試料としてリン酸二水素カリウムを用いた場合には安定なリンの発光強度信号が得られることがわかっているので、ここではリンをカリウムを含む安定な化合物に変換することを

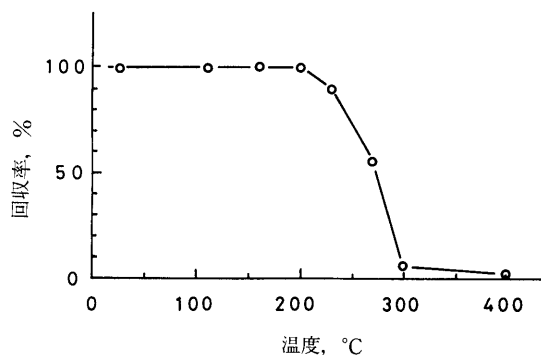


図 11.5 乾固温度を変えた時のリンの回収率

考えることにした。

図 11.6 は加熱濃縮時にフッ化カリウムまたは塩化カリウムを加えて回収率を測定した結果である。塩化カリウムではそれほど回収率は向上しなかったが、フッ化カリウムをリンに対して 3 倍量以上加えることにより、300°C の乾固温度でも回収率を 95% 以上とすることができた。なお、300°C を越えると回収率は徐々に低下し、400°C では 75%、500°C では 55% となったが、リン酸のみの場合と違い、急激に低下するということはなかった。そこで本実験ではフッ化カリウムを添加剤として用いることにした。

11.6 リンの発光強度に及ぼすフッ化カリウムの増感効果

フィラメント蒸発-ICP 発光分光分析法では、リン酸を標準試料とした場合のリンの発光強度はリン酸二

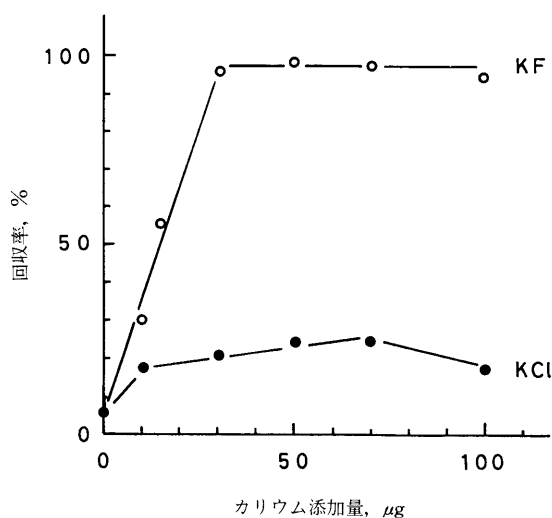


図 11.6 カリウム共存時の回収率
リン: 10 μg
乾固温度: 300°C
○: フッ化カリウム
●: 塩化カリウム

水素カリウム標準試料に比べて半分程度に低下し、分析値のばらつきも大きい。これは前述したように、試料濃縮時のリンの挙動が不安定なことによる。しかし、図 11.5 の結果より、フッ化カリウムの添加が回収率の向上に非常に効果のあることがわかり、フィラメント蒸発-ICP 発光分光分析法におけるリンの発光強度も増加すると考えられたので、添加量と発光強度との関係を調べた。結果を図 11.7 に示す。リン 1 μg/ml の発光強度はカリウムが存在しない場合は、ばらつきも多く (5 回繰り返し測定の変動係数 26%)、強度も小さい。しかし、フッ化カリウムをカリウムとして同量 (1 μg/ml) 以上加えると、強度は約 2 倍となり、ばらつきも非常に少なくなった (変動係数 2~3%)。なお、カリウムを 1 μg/ml 以上共存させた時の発光強度は、リン酸二水素カリウムを標準試料として用いた場合とほぼ同等のレベルであった。

11.7 ケイ素共存時のリンの発光強度

本実験の場合、実際の試料溶液中にはリンに比べてケイ素が大過剰に存在する。そこでケイ素共存時のリンの発光強度を調べた。図 11.8 にその結果を示す。ケイ素がリンの 1000 倍共存していてもリンの発光強度は影響を受けなかった。これは ICP の光源自体がマトリックス効果を受けにくいことや、試料がフィラメント上で乾固する時、フッ化水素酸が共存しているため、ケイ素が大部分四フッ化ケイ素 (SiF₄) として蒸発す

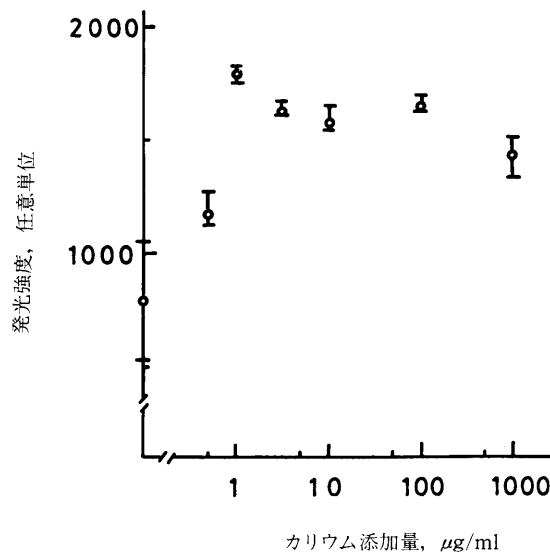


図 11.7 フィラメント蒸発-ICP 発光分光分析法によるカリウム共存時のリンの発光強度の変化
リン濃度: 1 μg/ml

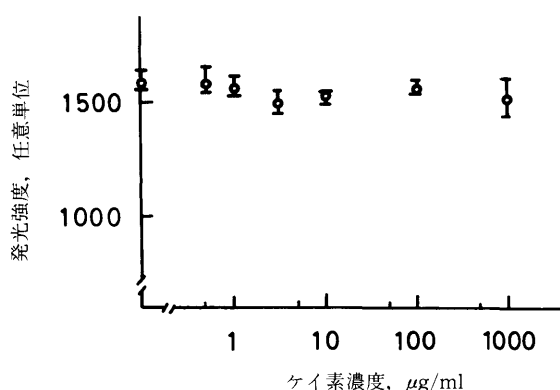


図 11.8 ケイ素共存時のリンの発光強度に及ぼす影響
リン濃度: $1 \mu\text{g/ml}$
カリウム濃度: $1 \mu\text{g/ml}$

るためと思われる。いずれにしても、ケイ素の共存はリンの定量に全く問題のないことがわかった。

11.8 内標準法の検討

発光分光分析法では、精度を向上させるために内標準法がしばしば用いられる。ICP 発光分光分析法においても、試料間の粘度の相違などによるネブライザーの吸上量の変化に基づく強度のばらつきを補正するために内標準法が用いられる場合がある。フィラメント蒸発-ICP 発光分光分析法ではネブライザーは用いないが、フィラメントより試料を瞬間的に蒸発させるため、蒸発量のわずかな変化が発光強度に影響を与え、精度を悪化させる原因となると考えられた。そこでリンの分析において内標準法を用いることを試みた。内標準元素としては、カリウム、ヒ素(V)およびホウ素(ホウフ化カリウム)を用いた。表 11.1 にそれらを用いて発光強度および内標準元素との発光強度比を測定した結果を示す。表から明らかなように、リンのみの測定の場合の発光強度のばらつきは変動係数として 2% 前後であり、カリウム、ホウ素を内標準としても、ばらつきはあまり変わらなかった。ヒ素を用いた場合にはむしろ 5% 前後と大きくなった。これはヒ素の発光強度自体があまり再現性が良くないためと思われる。

以上の結果から、リンはフィラメントより十分安定に蒸発していると判断し、本実験では特に内標準法は用いないことにした。

11.9 検量線

図 11.9 にカリウムを $1 \mu\text{g/ml}$ および $10 \mu\text{g/ml}$ 共

表 11.1 内標準元素を用いる相対発光強度の再現性

元 素	相対発光強度	変動係数 (%, n=10)
P	1,646	2.4
K	892	2.3
P/K	1.85*	3.0
P	1,897	1.3
As	1,874	5.5
P/As	1.02*	5.3
P	1,738	2.2
B	2,744	2.1
P/B	0.63*	2.3

溶液濃度: 各 $1 \mu\text{g/ml}$

* 発光強度比

存させた場合のリンの検量線の一例を示す。 $10 \mu\text{g/ml}$ 共存時の方が検量線の傾きが大きく、直線性も良好だったので、カリウムは常に $10 \mu\text{g/ml}$ 共存させることにした。なお、 $100 \mu\text{g/ml}$ 共存の場合の検量線もほぼ $10 \mu\text{g/ml}$ 共存時と同様の傾きであったが、各点のばらつきは若干大きくなった。

11.10 全分析操作におけるリンの回収率と分析精度

実際試料の分析を行う前に、合成試料を分析して回

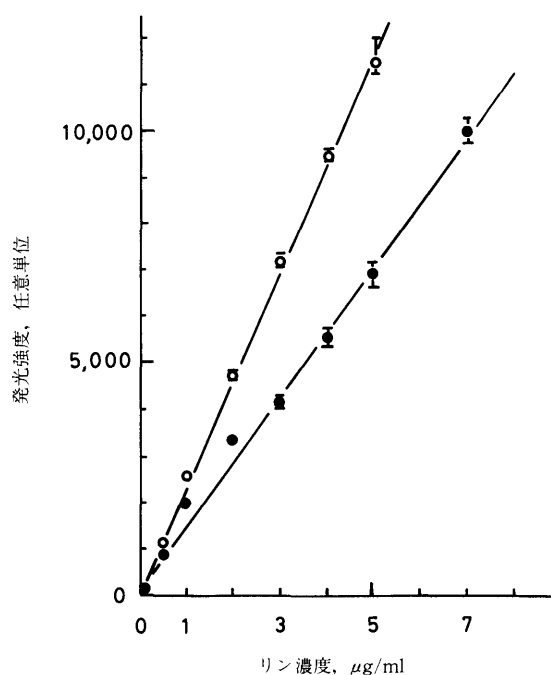


図 11.9 検量線の一例
○: カリウム $10 \mu\text{g/ml}$ 共存時
●: カリウム $1 \mu\text{g/ml}$ 共存時

収率と分析精度を調べた。合成試料は実際試料の組成とほぼ等しいように調整し、フッ化水素酸で溶解した二酸化ケイ素をマトリックスとして用いた。前述した分析操作に従ってリンを定量した結果を表 11.2 に示す。リン $0.1 \mu\text{g}$ および $0.5 \mu\text{g}$ の存在に対して回収率はほぼ 95% 以上となった。また分析精度は変動係数として 3.7% であった。なお、全操作にわたる空試験値は本法の検出限界 1 ng 以下であったが、突発的に ng 以上の空試験値を示すことがあった。これは、試料を取り扱う際のふん囲気からの汚染であると思われた。空試験値の上昇は、分析感度、分析精度に悪影響を及ぼすので、できるだけ下げることが望ましい。本実験においても、試料の取り扱いにはできるだけクリーンベンチ内で行うなどの注意を払ったが、試料を分析する際や移動時など、普通の実験室ではどうしても外気との接触は避けられない。分析法の感度が上がり、 ng レベルの定量分析を行う場合にはクリーンルームなどの、より清浄なふん囲気中で実験を行う必要がある。

11.11 半導体用シリコンウエハー中のリンの深さ方向濃度分布測定への応用

以上の結果をもとにして、シリコンウエハー中のリンの濃度分布を測定した。結果を図 11.10 に示す。図には四探針抵抗測定により算出した結果も併せて示した。両者の測定値は良く一致した。本分析法はリン濃度として 1×10^{18} 個/ cm^3 以上のリンを定量分析するために有効な手段であることがわかった。また、深さ方向の分解能は、エッチングのための酸化膜厚の間隔から、 $30 \sim 50 \text{ nm}$ であった。

表 11.2 リンの回収率

SiO ₂ 添加量 (μg)	リン添加量 (μg)	リン定量値 (μg)	回収率 (%)
100	0.1	0.092	92
100	0.1	0.096	96
100	0.5	0.52	104
100	0.5	0.48	96
200	0.1	0.095	95
200	0.1	0.095	95
200	0.5	0.47	94
200	0.5	0.49	98

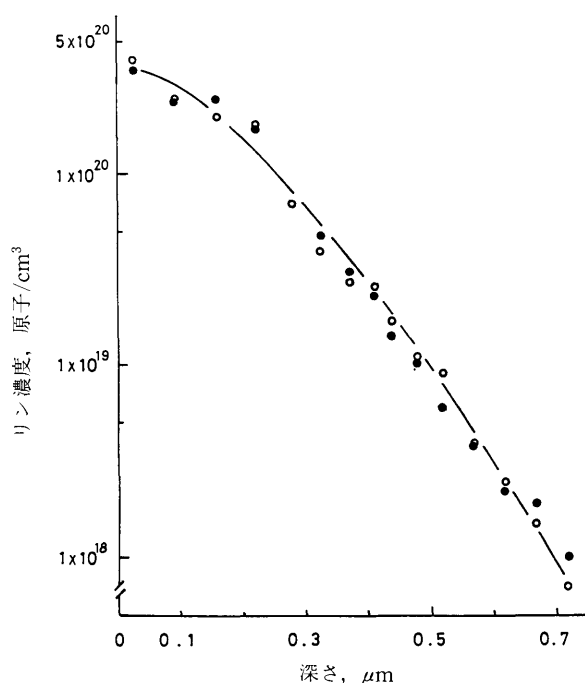


図 11.10 半導体シリコンウエハー中のリンの拡散プロフィールの測定結果
●: 本法
○: 四探針抵抗測定法

11.12 リン酸エッチング処理後の残存リン酸分析への応用

VLSI などの半導体製造プロセスでは、窒化ケイ素 (Si_3N_4) 膜をエッチングするため、加熱したリン酸が用いられている。リンは前述したようにドーパントとしても用いられているため、エッチング後の洗浄したウエハー表面にリンが残存していると問題となることがある。そこでエッチング後の洗浄水中に含まれる微量リンを定量する必要がある。

通常のネブライザーによる ICP 発光分光分析法では、試料溶液そのままでは検出感度が不足するため、40 倍程度の濃縮を行っている。しかし、大量に濃縮するために、濃縮容器やふん囲気からの汚染が問題となる。

一方、フィラメント蒸発-ICP 発光分光分析法はネブライザー法に比べて感度が高いので、濃縮せずにそのまま定量可能である。本分析法を利用した実際の定量例を表 11.3 に示す。4 種類のシリコンウエハー上に蒸着された窒化ケイ素薄膜を 170°C のリン酸で 45 分間エッチングし、完全に除去した後、流水中でウエハーを 15 分洗浄した。その後シリコンウエハーを水 1 l 中に 15 分間浸したものを試料とした。なお、この場合は

表 11.3 半導体製造プロセスにおける洗浄液中の残存リン酸の定量例

試料	定量値 ($\mu\text{g/ml}$)	40倍濃縮後のネブライザー法による定量値 ($\mu\text{g/ml}$)
A	0.008	0.015
B	0.005	0.008
C	0.009	0.008
D	0.010	0.011

試料溶液量として $20 \mu\text{l}$ を使用した。

両分析法は比較的良く一致しており、フィラメント蒸発-ICP 発光分光分析法はこのような分析にも有効に使用できることが明らかになった。

11.13 第 11 章の要約

フィラメント蒸発-ICP 発光分光分析法を用いて、シリコン半導体中の $10^{18} \sim 10^{20}$ 個/ cm^3 濃度域のリンの深さ方向濃度分布を測定する技術を確立した。陽極酸化法によりシリコンウエハー表面に $30 \sim 50 \text{ nm}$ の二酸化ケイ素薄膜を順次作成し、希フッ化水素酸でエッチングして試料溶液とした。次に濃縮して $100 \mu\text{l}$ とした試料より $10 \mu\text{l}$ を白金フィラメントに乗せてリ

ンを定量し、各層中のリン含有率を算出した。二酸化ケイ素膜厚はエッチング液中のケイ素をネブライザーによる ICP 発光分光分析法により定量して求めた。また、本法を VLSI 製造プロセスにおける、リン酸エッチング処理後の洗浄液中の残存リン酸の定量分析に応用し、良好な結果を得た。

文 献

- 1) F.M. Smits: Bell Syst. Tech. J., **37**, 711 (1958).
- 2) E. Tannenbaum: Solid-State Electron., **2**, 279 (1961).
- 3) P.J. Severin: Philips Res. Rep., **26**, 279 (1971).
- 4) F. Mousty, P. Ostojica, L. Passari: J. Appl. Phys., **45**, 4576 (1974).
- 5) L.V. van den Pauw, Philips Res. Rep., **13**, 1 (1958).
- 6) N.G.E. Johansson, J.W. Mayer: Solid-State Electron., **13**, 317 (1970).
- 7) R.F. Girardi, F. Mousty, A. Ostidich: Nucl. Instrum. Methods, **112**, 581 (1973).
- 8) F. Burkhardt, A. Mertens, C. Wagner: Phys. Status Solidi: **A22**, K45 (1974).
- 9) K.D. Beyer: J. Electrochem. Soc., **124**, 630 (1977).
- 10) P. Lanza, P.L. Buldini: Anal. Chim. Acta, **104**, 139 (1979).

第12章 結 論

本論文は、「電子部品材料の微量化学分析法の研究」と題し、半導体分野などで広く使用される薄膜材料や陰極材料などの微小な試料に対する化学分析法に関する研究成果を取りまとめたものである。

電子部品は材料のわずかな組成変化や極微量の不純物の含有率の変化で、特性が大きく支配される。このため、最近の電子工業の著しい発展に伴い、材料の精密な組成分析や微量不純物の定量分析への要求が非常に強くなってきている。しかし、電子部品は微細化、薄膜化の傾向が著しく、分析用試料重量として0.1~10 mg程度しか提供できない場合が多い。そこで従来の化学分析法によるgオーダーの試料を用いる分析法はそのまま適用できる例は少ない。マイクロ量の試料の分析に関しては、試料の前処理を含めて特別な考慮が払われねばならないが、従来そのような例は少なかった。実際の生産現場などでは、物理的な計測手法を用いて相対的な濃度変化で特性を評価している場合が多く、十分に信頼性のある濃度を用いた取扱いがほとんどなされていなかった。本研究はこのような状況のもとに行われた。

序論では、化学分析法による電子部品材料分析の重要性について述べ、従来の研究を概観した。また本研究の概要について述べた。

第1章および第2章は主成分の精密定量法に関する吸光光度法の応用である。第1章ではシリコン半導体の表面保護膜として、また不純物としてのリンの拡散源として広く用いられているリンガラス(PSG)膜を試料として選び、吸光光度法に利用できる錯体の、安定な生成条件や、煩雑な操作に伴う誤差要因を減らすべく検討した。その結果、アンチモンを含むリン-アンチモン-モリブデン系の三元ヘテロポリ錯体を利用する吸光光度法が、共存するケイ素の影響を受けないことを見だし、PSG膜中のリンの分析に非常に有効であることがわかった。そこで、三元系ヘテロポリ錯体を利用する分析法を確立し、変動係数1.9%で実際試料に応用することができた。また、吸湿性など、材料自体の定量値に影響を与える性質についても考察を加えた結果、熱処理を行うことにより安定化させることができた。確立した定量法はリンを正確に、精度良

く定量でき、半導体の製造プロセスの評価に寄与した。

第2章では、リンと同様に半導体分野で非常に重要な元素であるヒ素の精密定量法について論じた。ヒ素は第1章で述べたリンと同様に三元系ヘテロポリ錯体を生成するので、吸光光度法によるヒ素の定量に応用できると予想し、錯体の生成速度や吸収波長、共存元素の影響等について検討を加えた。その結果、リンの場合と同様にケイ素が存在していても良好な精度でヒ素を定量できることが明らかになった。そこで従来より、定量が難しく半導体製造プロセス上問題となっていた、半導体用二酸化ケイ素薄膜中のヒ素の定量に応用することができた。

第3章では、原子吸光分析法によるリンの間接定量について述べた。一般に、原子吸光法は金属に対して高感度であり、材料中の不純物分析によく用いられてきた。しかし、リンやヒ素などの半金属元素に対しては、主共鳴線が真空紫外領域に存在することもあって高感度分析は困難であった。一方、アンチモンやモリブデンに対しては高感度で分析可能であるので、第1章で論じたリン-アンチモン-モリブデン系三元錯体のうち、アンチモンやモリブデンを定量することによって、リンを定量する間接定量法を検討した。錯体を有機溶媒で抽出することにより、アンチモンやモリブデンを多量に含む錯形成試薬より分離し、かつ濃縮を行った。原子吸光法の測定のための最適な抽出溶媒を種々検討した結果、酢酸ブチルが優れていることがわかった。検量線はモリブデンの測定では、リンとして0.01~0.15 μg 、アンチモンでは0.1~2.0 μg の範囲で良好な直線となり、微量のリンが定量可能であることを示した。同一有機相の繰り返し測定における変動係数はリン0.02 μg (モリブデン測定の場合)において4.8%、および0.5 μg (アンチモン測定)において2.0%であった。この方法をPSG膜およびケイ素中のリンの定量に応用し、良好な結果を得た。

第4章では、PSG膜と並んで半導体用表面保護膜として極めて重要なものの一つである窒化ケイ素薄膜の組成分析について論じた。試料をアルカリ融解し、ケイ素はモリブデンイエロー吸光光度法で定量した。窒素についてはアルカリ融解の過程でアンモニアに変換

させて捕集し、イオン電極法で定量することを試みた。電極の周囲をパラフィンで固定させることにより、安定性が増し、良好な精度を得ることができた。多結晶窒化ケイ素粉末を用いて分析法の精度を調べた結果、各元素とも2%以内の変動係数で定量することが可能であった。

第5章では酸化陰極の基体金属と金属酸化物間に生成する $1\ \mu\text{g}$ 以下の極微量の中間生成物中のニッケル、タングステン、ジルコニウムの定量分析を検討した。陰極の試料面をアセチルセルロースに密着させ、試料面と反対方向の基体金属から電解エッチングを行い、試料を分離した。通常の電解法では均一なエッチングが不可能であったので、電極を移動させつつ電解を行う新しい方法を開発することにより、ほぼ完全な分離が可能となった。分離後の試料のうち、ニッケルについては原子吸光法、タングステン、ジルコニウムについては吸光光度法を用いて定量した。その結果、中間生成物の主成分は基体金属の主成分であるニッケルであり、他に10~20%のジルコニウムの酸化物が存在することが判明した。

第6章と第7章ではマイクロプローブ技術の応用として、X線マイクロアナライザー(XMA)およびイオンマイクロアナライザー(IMA)を用いて微小な領域での組成を求めるための方法について論じた。微小な領域では、存在する元素の絶対量が少ないため絶対検出限界の低い装置を用いる必要がある。第6章ではXMAを検出器として利用する新しい手法について検討した。試料(PSG膜)を溶解した溶液を直径10~100 μm のシリコンウエハー上の微小な溝中に、自作した特殊なテフロンプローブを用いて誘導し、蒸発乾固させた。その後、溝中の残さをXMAで分析することにより、絶対量1 ngのリンが定量可能となった。検出限界は0.02 ng、精度は標準試料で変動係数として6.5%であったが、実際の試料では18%であった。

次に第7章ではイオンマイクロアナライザーを用いてPSG膜中のリンの高感度、高精度な定量分析を行うための諸条件について検討した。イオンマイクロアナライザーで P^+ ($m/e=31$)の定量を行うには、バックグラウンドの主成分である SiH^+ ($m/e=31$)の強度を低くすることが必要不可欠である。そのために、 SiH^+ の生成量と試料表面のガス吸着量との関係を明

らかにした。その結果、 SiH^+ の生成を極小化する実験条件を確立することができた。そこでケイ素中の $10^{17}\sim 10^{20}\ \text{atoms/cm}^3$ 、PSG膜中の0.5~7 mol % (P_2O_5 として)のリンの定量が可能となった。

第8章より第11章までは大気圧下でのアルゴンプラズマを光源とした、発光分光分析法の応用について論じた。第8章ではマイクロ波誘導プラズマ(MIP)発光分光分析法を用いて、微量タンタル試料中のサブppmの銅の定量を検討した。フィラメントに $1\ \mu\text{m}$ オーダーの微量試料を乗せ、乾燥後、抵抗加熱を利用して試料を蒸発させMIPに導いた。またマトリックスの分離は微小スケールでのイオン交換分離法を用いた。その結果、試料10 mg中のppm以下の銅を良好な精度で定量することができた。

次に第9章では誘導結合高周波プラズマ(ICP)への微量試料導入について論じた。試料の導入方法はMIPの場合と同様にフィラメントの抵抗加熱法を用いた。試料蒸発部の形状やフィラメント温度、また信号波形などを詳細に検討することにより、リン、ホウ素、ゲルマニウムなどの定量感度は数~100 pgと、通常のネブライザーによる試料導入法と比較して1~2桁以上向上した。

次に第10章では第9章で述べたフィラメント蒸発-ICP発光分光分析法を、太陽電池や撮像管材料として最近非常に注目されているアモルファスシリコン材料中の微量ドーパントであるホウ素の定量分析に応用した。ホウ素はフィラメント上で試料を加熱濃縮する際に揮散し、低値を与えたので、リン酸を試料に添加することにより安定な化学形に変換し、回収率を高めることができた。その結果、従来のICP発光分光分析法では不可能であった数mg量の薄膜(厚さ約2 μm)中のppmレベルのホウ素の定量が可能となった。

第11章ではフィラメント蒸発-ICP発光分光分析法を用いて、半導体基板中にドーパされた微量不純物の、基板表面からの深さ方向濃度分布測定法を開発した。試料としては、半導体用シリコンウエハー中にイオン打込みにより、リンをドーパしたものをを用いた。シリコンウエハー表面に陽極酸化法を用いて30~50 nmの二酸化ケイ素薄膜を生成させ、次にフッ化水素酸で薄膜をエッチングし、溶液中のリンを定量した。シリコンウエハー表面からの深さ方向の情報については、エッチング液中のケイ素を定量して求めた。このプロ

セスを繰り返し、試料中のリンを定量することにより、基板中の 1×10^{18} atoms/cm³ までのリンの深さ方向拡散プロファイルが分解能 30~50 nm で得られた。

本研究で得られた知見は、電子部品材料に関連する微量試料中の元素濃度を正確に求めるための分析手法として有用であると考えられる。また、近年電子部品材料の解析に広く使用されるようになったイオンマイクロアナライザーや X 線マイクロアナライザーなどの物理的手法による測定方法の精度および正確さを向上させるための標準試料を提供する上でも有用であると思われる。

本論文に関する発表報文

- 1) リンガラス膜中のリンの吸光光度法による定量
北爪英一, 柴田則男, 橋本哲一: Proc. 11th Symposium on Semicon. I.C. Technology, **96** (1976). (本論文第 1 章)
- 2) Spectrophotometric determination of phosphorus in phosphosilicate glass
E. Kitazume, N. Shibata, N. Hashimoto: Anal. Chim. Acta, **91**, 375 (1977). (本論文第 1 章)
- 3) ヒ素-アンチモン-モリブデン系三元錯体を用いる吸光光度法による半導体用二酸化ケイ素薄膜中のヒ素の定量
北爪英一, 矢木邦博: 分析化学, **30**, 608 (1981). (本論文第 2 章)
- 4) アンチモンおよびモリブデンの黒鉛炉原子吸光法によるリンの間接定量
久我和夫, 北爪英一: 分析化学, **30**, 164 (1981). (本論文第 3 章)
- 5) Successive determination of silicon and nitrogen in semiconductor silicon nitride films
E. Kitazume, K. Usami: Anal. Chim. Acta 投稿済み. (本論文第 4 章)
- 6) Determination of nickel, tungsten and zirconium in the metal-oxide interface layer of an oxide cathode
E. Kitazume, N. Shibata: Trans. JIM, **22**, 415 (1981). (本論文第 5 章)
- 7) エネルギー分散 X 線分析法による半導体リンガラス薄膜中のリン定量における微小点濃縮前処理法
北爪英一, 伊藤倫康: 分析化学, **36**, 238 (1987). (本論文第 6 章)
- 8) イオンマイクロアナライザーによるシリコン中のリンの定量分析
津山 斉, 石場 努, 橋本哲一, 北爪英一: Proc. 11th

Symposium on Semicon. I.C. Technology, 102 (1976). (本論文第 7 章)

- 9) マイクロ波発光分光分析法を用いるタンタル微量試料中の極微量銅の定量
北爪英一, 坂本武志, 河口広司, 水池 敦: 分析化学, **27**, 566 (1978). (本論文第 8 章)
- 10) Thermal vaporization for one-drop sample introduction into the inductively-coupled plasma
E. Kitazume: Anal. Chem., **55**, 802 (1983). (本論文第 9 章)
- 11) Determination of traces of boron in semiconductor amorphous silicon film by filament vaporization inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry
E. Kitazume, S. Ishioka, E. Mitani: Anal. Chim. Acta, 印刷中. (本論文第 10 章)
- 12) Determination of phosphorus depth profiles in semiconductor silicon by chemical etching and filament vaporization inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry
E. Kitazume: Anal. Chim. Acta, **187**, 313 (1986). (本論文第 11 章)

その他の発表報文

- 1) Indirect determination of phosphorus by non-dispersive atomic fluorescence spectrometry of antimony
K. Tsujii, K. Kuga, E. Kitazume: Anal. Chim. Acta, **115**, 143 (1980).
- 2) Depth profiles of arsenic in semiconductor silicon by chemical etching and non-dispersive atomic fluorescence spectrometry with hydride generation
K. Tsujii, E. Kitazume: Anal. Chim. Acta, **125**, 101 (1981).
- 3) Determination of antimony depth profiles in semiconductor silicon by chemical etching and non-dispersive atomic fluorescence spectrometry with hydride generation
K. Tsujii, E. Kitazume, K. Yagi: Anal. Chim. Acta, **128**, 229 (1981).
- 4) 誘導結合プラズマ発光分光分析法によるバブルガーネット膜の組成分析
小嶋寿夫, 北爪英一, 永田文夫, 江沢正義: 分析化学, **30**, 687 (1981).
- 5) Determination of gallium depth profiles in semiconductor silicon by chemical etching and graphite furnace atomic absorption spectrometry
K. Kuga, S. Ooyu, E. Kitazume, K. Tsujii: Bunseki Kagaku, **33**, E29 (1984).