

クリーンルームの新設と新型ICP質量分析計の導入

新製品開発研究所 分析研究室 永井 享治

1 はじめに

近年、電子機器の軽薄短小化や高性能化の流れにより、半導体分野においては材料のさらなる超高純度化や、今までになかった新規の化合物が材料として求められるようになってきている。また、半導体以外でも液晶や光素子等、高純度の材料が適用される用途が年々増加の一途をたどっており、高純度材料の市場は拡大すると共に、純度の最高値を競うような熾烈な競争も始まっている。

これまで、東亜合成では研究所および各工場にクリーンルームを設置して高純度化製品の研究開発・製造に供してきたが、このような高純度化材料開発の拡大に対応するため、分析専用のクリーンルームを建設すると同時に新型のICP質量分析計を増設した。

2 クリーンルーム

2.1 クリーンルームの詳細

クリーンルームの清浄度は1立方フィート(約28L)当たりの0.5 μ m以上の微粒子の個数で表され、使用用途によってクラス1~10,000くらいまで各種のレベルがあるが、分析専用としては一般にクラス1,000~10,000程度のもが多い。今回建設したクリーンルームはクラス1,000である。その平面図を図1に、外観を写真1に示す。

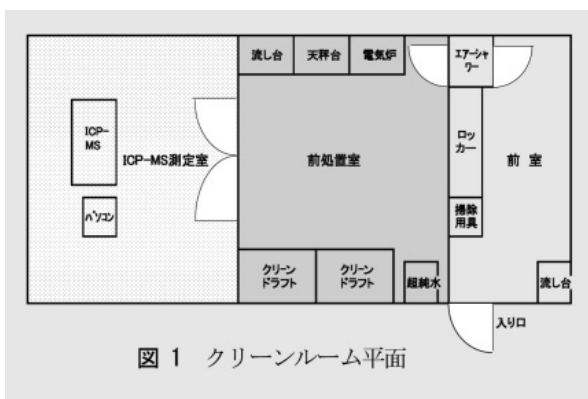


図1 クリーンルーム平面

クリーンルームに入るには、まず前室でクリーン服に着替えを行い、付着した埃をエアシャワーで吹き飛ばしてから入室することになる。最初に入る前処理室では、分析依頼を受けた多種多様の試料を湿式分解や溶解、希釈・濃縮などの操作によって機器測定に最適な無機溶液に変える処理を行う。この前処理の際に生じる2次汚染の影響を持ち込まないようにするために、ICP質量分析装置は測定室と呼ばれる隣の部屋に設置されている。この前処理室と測定室がクリーンルームとなっており、気流の方向にも2次汚染を避ける工夫がなされているが、設計クリーン度は両室ともクラス1,000で

ある。なお、部屋のパーティクル実測値の一例をあげると測定室5、前処理室50(いずれも1立方フィート中の0.5 μ m以上の微粒子数)と良好な数字であった。



写真1 クリーンルーム外観

2.2 クリーンドラフト

前処理室内には幅130cm、クラス100のクリーンドラフト2台を設置し異種材料を分析する場合に相互汚染が起きないように異なるドラフトで行なえるようにした。ドラフトの材質は、1台は一般的な塩化ビニル製であるが、1台はポリプロピレン製とし、有機溶剤試料分析、あるいはDOP等の環境負荷物質分析にも対応できるようにした。クリーンドラフト内のパーティクル実測値はほぼゼロが得られている。

2.3 超純水製造装置

超微量分析を行うためには清浄な超純水の入手が必須である。超純水製造装置としてMillipore製MilliQ Element EQE-5Sシステムを設置した。この装置はB(7ppt)を除いたほとんど元素を1ppt以下まで精製できる。採水口をクリーンドラフト内に設け、フットスイッチシステムにより、バルブ操作なしのハンドフリーで超純水を使用できるようにした。更に、流し台にも同様な純水の採水口を設置し、容器予備洗浄用や部屋の清掃水等に使用できるようにした。

3 新規ICP質量分析計

ICP質量分析計(以下ICP-MSと記す)は、現在市販されている無機元素分析計では最も高感度な分析装置であり、水溶液中の無機元素を1ppt(あるいはそれ以下)の極微量まで直接測定することができる。

ICP-MSは1980年代に入って開発された比較的新しい分析装置であるが、分析研究室は当初からその性能に注目し、市販間もないかなり早い時代から使用してきた経緯がある。

3.1 ICP-MSの進歩と分析研究室のかかわり

ICP-MS発展の歴史と分析研究室のかかわりの概要を表1に示す。

表1 ICP-MSの発展の歴史と分析研究室のかかわり

年	ICP-MSの発展の歴史	分析研究室
1980	ICP-MSの概念確立	
1983	VG社装置市販開始	
1987	国産装置市販開始	
1988		UとTh分析に応用
1992	クールプラズマ装置市販開始	セイコーSPQ-8000導入
2001	コリジョン装置市販開始	
2003	クールプラズマ・コリジョン共用装置市販開始	アジレント7500cs導入

ICP-MSの概念は1980年Houck、Gray¹⁾らによって確立され1983年頃に装置が市販されはじめた。ICP-MSの長所は既存の分析方法、例えば原子吸光法やICP発光分析法に比較して桁違いに高感度である事であるが、反面、ArO⁺(質量数56はFeと同じ)に代表される多原子分子イオンの妨害により特定元素(特にFe)の感度が低い短所がある。Feの感度が低いことは金属元素分析装置としては大きな短所でICP-MSの普及を遅らせた。1980年代後半のICP-MSの大きな用途は当時半導体材料のソフトウェア原因元素として問題になっていたUやThの分析であった。東亜合成でも財団法人ファインセラミックスセンター所有のVG社の装置(日本で数番目に稼働した)を借用して無機イオン交換体中のUとThの分析に応用して多大の成果を収めたが、当時の装置は測定日が違う毎に2倍も感度が異なるという非常に使いにくい装置であった。

1990年代初め多原子分子イオンを劇的に減少する事ができるシールドトーチ法(クールプラズマ法)が発見され²⁾³⁾、ICP-MSは普及期に入った。ロードコイルとプラズマトーチとの間に接地した金属板を挿入し、プラズマポテンシャルを下げ、インターフェース部分で起こる二次放電を抑制し、ArO⁺(Feを妨害)やArH⁺(Kを妨害)等を劇的に減少させることが出来た。シールドトーチ法を採用した装置が市販されたのは1992年春であるが、分析研究室は市販開始直後の6月にセイコー電子製SPQ8000高型を導入し、以後東亜合成が開発したすべての高純度電子材料の分析に貢献してきた。この装置はそれまでFe分析に必要であった電気加熱気化装置等の付属装置を必要とせず、直接10pptオーダーのFeを測定でき、測定値の再現性も優れている当時としては非常に優れた装置であった。

シールドトーチ法はメイクアップガスやクールガスと呼ばれるArガスを流してプラズマ温度を低下させて使用する事が多いのでクールプラズマ法と呼ばれる事が多い。クールプラズマ法の共存元素の影響を受けやすい欠点や、多原子分子イオン抑制能力を一層

高めるためにプラズマ温度が高い条件でリアクションセルにNH₃やCH₄などの反応性の高いガスを流すDRC(パーキンエルマー社)が開発された。⁴⁾更にこれに対抗する技術としてコリジョンセルにH₂やHeを流すORCやORS(アジレント社)が開発された⁵⁾。これらの新しい多原子分子イオン抑制法の開発によりICP-MSは一層使いやすい分析装置に進化し、これまでの半導体材料分析に加えて環境分析にも広く使用されるようになった。アジレント社がORSを採用した環境分析向け7500c型を市販したのは2001年である。

3.2 新規導入装置の特徴

新規に導入した装置はAgilent Technologies社製7500cs型で、クールプラズマモードとORSモードを1台の装置で、世界で初めて使用可能にした新鋭機である。装置測定時の様子を写真2に示す。



写真2 ICP-MSの測定

3.2.1 クールプラズマモードとORSモード

クールプラズマモードはスプレーチャンバー内にArガスを導入し、プラズマ発生起電力も下げることによりプラズマ温度を下げ、シールドトーチを使用してインターフェース部分で起こる二次放電を抑制する事で多原子分子イオンの発生を抑制している。この方法は高感度が得られるので高純度の半導体材料分析に使用されている。名古屋工場や高岡工場の装置はこの型の装置である。クールプラズマモードの短所は共存元素の存在に弱い事である。

ORS(Octopole Reaction System)モードではプラズマ温度が高い状態(ホットプラズマ)で測定するので共存元素の影響を受けにくい長所があるが、反面多量の多原子分子イオンが生成する短所がある。この多原子分子イオンをMS測定器に入る前にH₂やHeガスと衝突(collision)させて分解するのでコリジョンモードとも呼ばれる。このモードは感度はクールプラズマモードよりやや劣るが共存元素の影響を受けにくい特徴を生かして環境分析に使用されてきた。

7500cs型の特徴は従来別々の装置として用いられてきたクールプラズマモード(s型)とORSモード(c型)の2つのモードを1台の装

置で実現させたことにあり、測定試料に合わせてモードを選択することにより、高感度または共存元素の影響除去という特性を活かした分析が可能である。

3.2.2 マルチチューニング機構によるモード自動切換

7500cs型はホットプラズマ(メイクアップガスやH₂またはHeガス flows しないモード、多原子分子イオンの影響を受けにくい元素の分析にのみ使用)、クールプラズマ、H₂及びHeの4つのモードで測定できる。1つの元素を4モードすべてで測定し、値を比較する事も可能である。7500cs型の特徴はマルチチューニング機構によるモード自動切換えにより、元素毎に任意に指定された複数モードを自動測定できることである。5~30秒程度の短い安定期間を待つのみで異なるモードの測定を行なう事ができる。

3.3 精製硫酸への応用例(ORS(He)モードの評価)

硫酸は硝酸に比較して溶液粘度が高く、沸点が高いのでサンプリングコーンやスキマーコーンに付着しやすい上にSO₂(質量48、Tiを妨害)やSO₃(質量64、Znを妨害)等の分子イオンを生成するのでICP-MS測定には不向きな酸である。分子イオンを抑制するモードとしてはクールプラズマとHe及びH₂の2つのORSの計3モードがある。たまたまH₂ガスが用意できなかったので、ORS(He)モードと従来法であるクールプラズマモードによる直接測定を行って両モードの比較を行い、ORSモードの評価を行なった。

3.3.1 分析方法

市販の精製硫酸には直接測定で検出できるほどの不純物は含まれていないので5ppb相当の不純物を添加した調製試料を被検試料10gに混合標準液20,40,60,80,100ngを添加し(測定液について0.2,0.4,0.6,0.8,1.0ppb、試料について2,4,6,8,10ppbに相当)、超純水で100gに希釈して10%硫酸としたものについてICP質量分析を行い、標準添加法で濃度を求めた。

装置:Agilent7500cs

モード:クールプラズマモード及びHeモード

3.3.2 分析結果

SO分子イオン(質量52)の影響を受けるCr(52)の検量線の例を図2に示す。

クールプラズマモード、Heモードともきれいな直線が得られているが分析値は期待値5ppbに対してクールプラズマモードが11.8ppb、Heモード4.8ppbであった。この結果はクールプラズマモードがSO分子イオンの妨害を一部除去しきれていないのに比較してHeモードでは完全に妨害を除去できている事を示している。

クールプラズマモードとHeモードで得られた分析結果の比較を表2に示す。表2からクールプラズマモードではTi(47)やZn(66)がSOやSO₂の妨害で全く測定できないのに対して、Heモードでは良好に測定できているのが判る。ただし、Zn(66)はSO₂の影響

を受けるためにやや高い17.6ppbとなった。Zn(68)は妨害を受けないために5.3ppbと良好な値を得ることができた。Cu(65)の場合、クールプラズマモードではSO₂の影響を受けて78.3ppbと高い値となったが、Heモードでは5.3ppbと正しく測定されている。以上のように硫酸分析時において、従来からの手法であるクールプラズマモードに対するHeモード(He衝撃法)の優位性は明らかである。

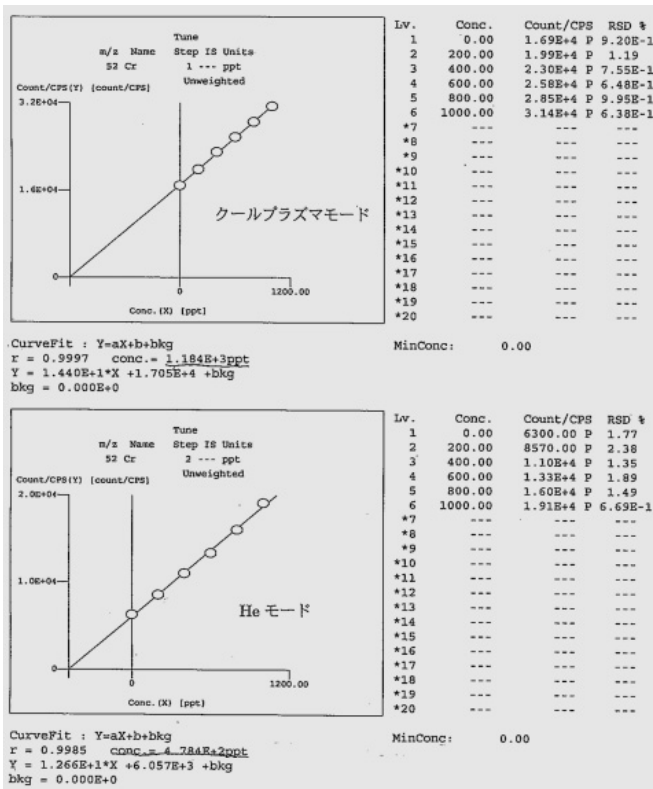


図2 硫酸分析時のCr検量線の例

表2 硫酸分析時のクールプラズマモードとHeモードの比較

濃度の単位: wtppb		
元素	クールプラズマ	Heモード
Ti (47)	不可	5.2
Cr (52)	11.8	4.8
Cu (63)	5.0	4.9
Cu (65)	78.3	5.3
Zn (66)	不可	7.6
Zn (68)	測定せず	5.3

4 おわりに

超微量分析に必要な要素技術としてクリーンルームやクリーンドラフトのような清浄な雰囲気、ICP-MSのような超高感度分析装置と共に、高度な分析技術が挙げられる。分析研究室としては今回のクリーンルームの新設と新型ICP-MSの導入によって、ハード的にはこれまでよりかなりのレベルアップを果たした。しかし、ソフトである分析技術の更なるレベルアップはこれからである。一日も早く設備にふさわしい分析技術を得るべく努力したい。

引用文献

- 1) Houk, R. S., et al., *Anal. Chem.* 52, 2283 (1980)
- 2) N. S. Nonose, N. Matsuda, N. Fudagawa, *Spectrochim. Acta*, 49B, 955 (1994)
- 3) K. Sakata, K. Kawabata, *Spectrochim. Acta*, 49B, 1027 (1994)
- 4) V. I. Baranov, S. D. Tanner, *J. Anal. At., Spectro.*, 14, 1133 (1999)
- 5) P. Leohard, R. pepelenk, A. Prange, N. Yamada, *J. Anal. At., Spectro.*, 17, 189 (2002)