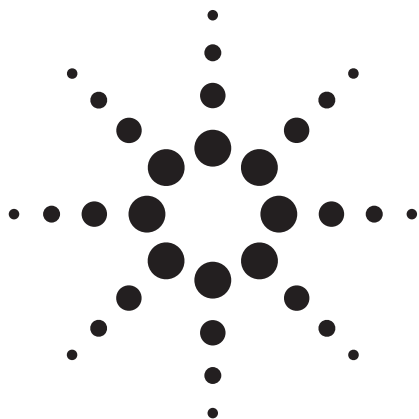




7500cx ICP-MS 用 Agilent 高マトリクス導入キットによる、 高純度パラタングステン酸アンモニウムに 含まれる微量不純物 21 元素の測定

アプリケーション

半導体

著者

Liqin Chen、Miao Jing、Dengyun Chen
Agilent Technologies (Shanghai) Co. Ltd.
412 Ying Lun Road
Waigaoqiao Free Trade Zone
Shanghai 200131
China

Yan Zhou
Xiamen Tungsten Co., Ltd.
Haichang District for Investment
Xiamen 361026
China

概要

高マトリクス導入(High Matrix Introduction = HMI) キットを搭載した Agilent 7500cx ICP-MS を用いて、高純度パラタングステン酸アンモニウム (APT) に含まれる微量 21 元素を測定するための、簡便で堅牢、かつ信頼性の高いメソッドを開発しました。HMI キットは、総溶解固形分 (TDS) の高濃度サンプル専用に設計された、新しいサンプル導入キットです。複数の APT サンプル分解メソッドで得られた結果を比較すると、加熱した 4% H_2O_2 でサンプルを溶解すれば、リンやケイ素などの分析困難な元素に生じる干渉を最小限に抑えられることがわかりました。本実験では、HMI のウルトラロバストモードを用いて、1% TDS を含む APT サンプルを直接分析しました。結果の計算には標準添加法を用いました。Ca、K、Fe、Si といった分析困難な元素で生じる干渉は、Agilent 7500cx に標準搭載されているオクタポールリアクションシステム (ORS) を用いて除去しました。サンプル前処理と分析時間を含む所要時間の短さは、このメソッドが現場でのテストに適していることを示しています。



Agilent Technologies

はじめに

パラタングステン酸アンモニウム (APT) は、半導体および電子業界で使用される三酸化タングステン (WO_3) およびタングステン金属の主要な中間体として用いられています。半導体などの材料特性は、不純物元素による影響を強く受けるため [1]、製造に使用する中間体や材料そのものの純度レベルを評価することが不可欠です。分析対象となる元素は、Na、K、Ca、Fe、Si、P、S です。

従来、高純度タングステンの分析には、黒鉛炉原子吸光分析 (GFAAS)、フレイム原子吸光分析 (FAAS)、誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES) が用いられています [1-6]。しかし、これらのメソッドによる高純度タングステンの直接分析では、強いマトリクス干渉の生成による制約が生じます。こうした分析については、イオン交換、液-液抽出、共沈殿といった分析物/マトリクスの分離メソッドの適用性が調査されていますが [1-6]、これらのマトリクス除去メソッドには、時間と労力、費用がかかります。また、汚染や主要な微量元素の損失といったリスクも高まります。こうしたことから、高純度タングステンに含まれる微量汚染物質を測定できる、より強力で信頼性の高いメソッドが求められています。

ICP-MS は、従来の分析手法に比べて感度と検出下限が優れていることから、高純度物質の分析にしばしば用いられます。しかし、以下のような理由から、この種のアプリケーションは従来の ICP-MS にとっては困難なものです。

- 高マトリクス (TDS > 0.1%) サンプルから生じる沈着物がインタフェースコーンに堆積し、シグナルのドリフトと不安定性が生じるため。
- サンプル前処理または希釈中に、Na、K、Al、Ca、Fe といった遍在する元素による汚染を受ける可能性があるため。希釈は検出下限も悪化させます。
- K、Ca、Fe、Si、P、S への深刻な干渉
 - ArH^+ 、 Ar^+ 、 ArO^+ 、 N_2^+ 、 O_2^+ 、 NOH^+ による多原子イオン干渉
 - インタフェースコーンからの Li や Na といった元素のメモリ効果

HMI キットは、高マトリクスサンプルの分析のために特別に開発されました。これにより初めて、シグナルドリフトの問題を生じさせずに、TDS が高い (最高 1%) サンプルを Agilent HMI/ICP-MS に導入できるようになりました [7]。HMI は ICP 中でのサンプル解離の効率を高めるほか、エアロゾルガス希釈によりイオン化効率を高めます。エアロゾル希釈により、ICP に運ばれるサンプル

量が減少します。したがって、プラズマに到達する溶媒蒸気 (通常は水) の量も減少します。分解する水の量が少なくなれば、プラズマの温度が高くなり、その結果、より堅牢になります (CeO^+/Ce^+ 比の減少 (< 0.2%) で示されます)。さらに、Agilent 7500 Series ICP-MS のオクタポールリアクションシステム (ORS) を使えば、単純で普遍的な条件を用いて、多原子イオン干渉を効果的に除去することができます。ICP-MS の機能を向上させ、きわめて多様な高マトリクスサンプルを日常的に、かつ正確に分析するためには、この 2 つの最新技術の組み合わせが鍵となります。

本研究では、HMI を搭載した Agilent 7500cx ICP-MS を用いて、高純度 APT に含まれる 金属不純物、21 元素を測定する分析法を開発しました。この分析手法は、製造ラインにおける APT の品質管理、保証、評価に適しています。

実験手法

試薬

- 過酸化水素 H_2O_2 (マイクロエレクトロニクスグレード)；水酸化アンモニウム NH_4OH (マイクロエレクトロニクスグレード)；超純水 (18.2 MW)
- 標準原液：
 - Na、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、As、Cd、Pb を含む混合標準溶液 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (Agilent p/n 8500-6940)
 - Mo、Sn、Sb 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ および Ti 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ を含む 7500 シリーズ PA チューニング溶液 2 (Agilent p/n 5188-6524)
 - S 標準溶液 1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (高純度標準溶液、Charleston、サウスカロライナ州、米国)
 - P 標準溶液 1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (高純度標準溶液、Charleston、サウスカロライナ州、米国)
 - Si 標準溶液 1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (高純度標準溶液、Charleston、サウスカロライナ州、米国)
 - ^6Li 、Sc、Ge、Rh、In、Tb、Lu、Bi を含む混合内部標準溶液 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (Agilent p/n 5188-6525)

使用装置

分析全体を通じて、新しい HMI キットを搭載した Agilent 7500cx ORS ICP-MS を使用しました。動作パラメータを表 1 に記載しています。ORS は、分析する元素に応じて、自動切り換えを用いてノーガスモードおよび水素モードで使用しました。 $^{28}\text{Si}^+$ における $^{14}\text{N}_2^+$ および $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{39}\text{K}^+$ における $^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$ 、 $^{40}\text{Ca}^+$ における $^{40}\text{Ar}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$ における $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ などの、プラズマベースの強力な干渉を除去する際には、 H^2 反応モードを選択しました。その他の分析物は、すべてノーガスモードで分析しました。

サンプル前処理

品質管理サンプルには、Xiamen Tungsten Co., Ltd.(中国) の提供した APT サンプルを使用しました。UV-Vis、AAS、Arc-AES、GD-MS といった従来の分析手法を用いて得た結果をまとめ、サンプルの金属含有量の参照値としています。

ICP-MS で分析する APT の前処理にあたっては、APT 0.500 g をポリプロピレン製容器に入れ、4% NH_4OH (または 4% H_2O_2) 溶液 40 mL を加えました。ウォーターバスで加熱し、すべての固体物質が溶解するまで 80°C に保ちました (約 15 分)。冷却後、10 mg/kg 内部標準 (ISTD) 溶液 50 μL を添加しました。その後、4% NH_4OH (または 4% H_2O_2) 溶液で総重量を 50.00 g としました。この最終溶液中では、APT サンプルは 100 倍に希釈されています。TDS レベルは約 1% で、内部標準濃度は 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ です。

検量線

分析にあたっては、標準添加法 (MSA) を用いました。ランダムに選択した 1% APT 溶液に、Na、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、As、Cd、Mo、Sn、Sb、Pb を含む検量線用原液 (濃度 0、10、20、40、60 $\mu\text{g}/\text{kg}$) を直接添加しました。Ti の添加後濃度は 0、5、10、20、30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、Si および P の添加後濃度は 0、20、40、80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ です。質量補間した仮想内部標準 (VIS)* にもとづく ISTD 補正を適用しました。内蔵のソフトウェア機能を用いて、MSA 較正を外部較正に変換しました。その後、外部較正により、他の APT サンプルに含まれる微量金属を測定しました。得られた濃度を希釈係数に応じて補正しました。

結果と考察

サンプル分解

APT は NH_4OH と H_2O_2 には溶解しますが、酸と水には溶解しません。多くの場合、APT を分解する際には、4%の水酸化アンモニウム溶液が第 1 の選択肢となります。しかし、 NH_3 は ^{28}Si (NN^+ による) および ^{31}P (NOH^+ による) に対する N ベースの多原子イオン干渉を誘起することから、代わりとなる分解溶剤として、4% H_2O_2 の適用性を調べました。

*VIS は、Agilent ICP-MS ChemStation と新しい MassHunter ソフトウェアの独自機能です。これを使えば、あらゆる質量について質量補間した内部標準 (ISTD) を定義し、ISTD と分析物の質量差から生じるエラーを排除できます。その結果、より正確な ISTD 較正が可能になります。

表 1. Agilent HMI/7500cx ICP-MS の動作条件

パラメータ	設定	パラメータ	設定
サンプリングおよびスキマーコーン	ニッケル	プラズマ条件	ウルトラロバスト
ネブライザ	200- $\mu\text{L}/\text{min}$ PFA マイクロフロー	エアロゾルリダクション レベル	高
RF 電力	1600 W	サンプリング深さ	10 mm
プラズマガス	15.0 L/min	積分時間	1 s
キャリアガス	0.38 L/min	繰り返し回数	3
HMI 希釈ガス	0.64 L/min	サンプル取り込み速度	0.4 mL/min
S/C 温度	2.0 °C	反応ガス (H_2)	4.0 mL/min

表 2. 4% NH₃ および 4% H₂O₂ の各分解メソッドにより前処理を行った APT サンプルの濃度の比較 (固体に逆算)
(単位はすべて mg/kg)

元素	モード	APT05 (NH ₃)	APT05 (H ₂ O ₂)	参照	APT06 (NH ₃)	APT06 (H ₂ O ₂)	参照
23 Na	ノーガス	1.9	–	1.9	2.3	–	2.1
24 Mg	ノーガス	0.02	0.13	< 1	0.09	0.29	< 1
27 Al	ノーガス	0.03	0.09	< 5	0.04	0.23	< 2
28 Si	H ₂	0.99	0.26	< 4	0.80	2.0	< 4
31 P	ノーガス	–	1.7	1.6	–	1.1	1.0
39 K	H ₂	4.5	3.1	4.9	5.1	4.7	5.0
40 Ca	H ₂	0.52	0.23	< 1	0.55	0.56	< 3
47 Ti	H ₂	0.00	0.02	< 1	0.00	0.10	< 2
51 V	ノーガス	0.001	0.013	< 1	0.02	0.02	< 1
52 Cr	H ₂	0.07	0.03	< 1	0.04	0.05	< 1
55 Mn	H ₂	0.008	0.012	< 1	0.01	0.14	< 1
56 Fe	H ₂	0.001	0.24	< 2	0.015	0.17	< 2
59 Co	H ₂	0.01	0.00	< 1	0.01	0.01	< 1
60 Ni	ノーガス	0.07	0.03	< 2	0.38	0.04	< 3
63 Cu	ノーガス	1.1	1.2	1.5	1.2	1.3	1.6
75 As	ノーガス	2.8	2.8	< 5	1.2	1.5	< 5
95 Mo	H ₂	11	10	11.6	9.0	8.5	9.1
111 Cd	ノーガス	0.010	0.007	< 1	0.000	0.010	< 1
118 Sn	ノーガス	2.2	2.0	2.1	1.4	1.3	1.9
121 Sb	ノーガス	0.10	0.058	0.2	2.6	2.0	2.3
208 Pb	ノーガス	0.09	0.10	< 1	0.09	0.13	< 1

NH₄OH および H₂O₂ で前処理した APT 溶液を HMI/ICP-MS で直接分析しました。おもな不純物は、Na、K、Mo、Cu、Sn、Sb です (表 2 参照)。いずれの分解メソッドも、参照値と良好な一致が見られました。ORS により窒素干渉 (P に対する NOH⁺ の干渉) を除去することはできますが、P の検出下限は著しく悪化しました。したがって、このリスクを避けられる 4% H₂O₂ メソッドのほうが、APT 分解には適していると言えます。

干渉の除去

7500cx に搭載されている ORS コリジョン/リアクションセルは、目的元素の分析を阻害する干渉を除去します。ORS を H₂ 反応モードで使用し、Si、K、Ca、Cr、Fe の多原子干渉を除去しました。

方法検出下限

方法検出下限 (MLOD:method limit of detection) の算出にあたっては、試薬ブランクを測定するのではなく、APT サンプルを 7 回繰り返し測定する手法を用いました。マトリクスから求めた MLOD 結果は、実際のメソッドをより忠実に表します。MLOD は業界基準で求められる APT 製品の MLOD (表 3 の右列参照) よりも優れています。これは、APT 製品のルーチン分析には十分な値です。

サンプル分析

新しい HMI/ICP-MS で 6 つの高純度 APT 参照サンプルを分析して得られた結果を表 3 に示しています。Na、P、K、As、Mo、Sn、Sb といった主要不純物の分析結果は、参照値と良好な一致がみられました。ICP-MS 分析により得られた微量不純物の MLOD の値

表 3. パラタングステン酸アンモニウムの HMI/ICP-MS 分析結果と参照サンプルとの比較。CSAPT0は APT の業界規格を示します。
(単位はすべて mg/kg)

元素	APT457	参照	APT045	参照	APT577	参照	98353	参照	APT05	参照	APT06	参照	MDL	CSAPT0
23 Na	2.9	2.5	3.0	1.8	3.1	2.8	—	—	—	1.9	—	2.1	—	—
24 Mg	0.24	< 1	0.024	< 1	0.12	< 1	0.13	—	0.13	< 1	0.29	< 1	0.01	< 7
27 Al	0.12	< 1	0.057	< 1	0.10	< 1	0.18	—	0.096	< 5	0.23	< 2	0.06	< 5
28 Si	0.90	< 4	0.42	< 3.5	0.53	< 3	0.78	—	0.26	< 4	2.0	< 4	0.4	< 10
31 P	2.6	2.2	3.4	3.6	4.7	5	7.1	6.4	1.7	1.6	1.1	1.0	0.4	< 7
39 K	4.6	< 6.9	3.2	< 5.7	5.1	< 7.2	4.0	—	3.1	4.9	4.7	5.0	0.5	< 10
40 Ca	0.12	< 2	0.046	< 2	0.11	< 2	0.26	—	0.23	< 1.3	0.56	< 3	0.05	< 10
47 Ti	0.04	< 1	0.049	< 1	0.043	< 1	0.04	—	0.021	< 1	0.10	< 2	0.04	< 10
51 V	0.007	< 1	0.039	< 1	0.007	< 1	0.005	—	0.013	< 1	0.02	< 1	0.002	< 10
52 Cr	0.014	< 1	0.013	< 1	0.015	< 1	0.037	—	0.025	< 1	0.05	< 1	0.01	< 10
55 Mn	0.12	< 1	0.021	< 1	0.12	< 1	0.10	—	0.012	< 1	0.14	< 1	0.003	< 10
56 Fe	0.08	< 2	0.13	< 2	0.087	< 2	0.13	< 2	0.24	< 2	0.17	< 2	0.03	< 10
59 Co	0.003	< 1	0.002	< 1	0.03	< 1	0.024	< 1	0.00	< 1	0.01	< 1	0.001	< 10
60 Ni	0.20	< 2	0.013	< 2	0.20	< 2	0.13	< 2	0.028	< 2	0.04	< 3	0.003	< 7
63 Cu	0.14	0.1	0.14	< 0.1	0.14	< 0.2	0.71	—	1.2	1.5	1.3	1.6	0.09	< 3
75 As	3.5	4.3	3.5	3	3.5	4	3.5	—	2.8	< 5	1.5	< 5	0.09	< 10
95 Mo	9.1	7.9	5.8	7.2	9.1	9.4	11	—	10	11.6	8.5	9.1	0.7	< 20
111 Cd	0.006	< 1	0.005	< 1	0.006	< 1	0.008	< 1	0.007	< 1.5	0.01	< 1	0.004	—
118 Sn	< DL	< 0.1	< DL	< 0.1	< DL	< 0.1	0.49	—	2.0	2.1	1.3	1.9	0.07	< 1
121 Sb	< DL	< 0.2	< DL	< 0.2	< DL	< 0.2	0.004	—	0.058	0.2	2.0	2.3	0.1	< 8
208 Pb	0.11	< 0.2	0.10	< 0.2	0.11	< 0.2	0.14	—	0.10	< 1	0.13	< 1	0.007	< 1

は、従来の測定方法を用いた場合よりも大幅に低くなっています。このことは、このアプリケーションにおける HMI/7500cx の有効性を示しています。

装置の安定性

40 µg/kg 多元素標準溶液を添加した 1% APT サンプルを 2 時間にわたって継続的に分析し (25 サンプル連続測定に相当)、メソッドの短時間安定性をテストしました。この期間における装置安定性は良好で、% 相対標準偏差 (%RSD) はおおむね 5.0% を下回りました。例外は 5.7% 未満だった ⁵⁶Fe ですが、これは H₂ 反応ガスの酸素不純物が影響しているものと考えられます。ISTD 補正を行わずに (HMI の有効性を強調するため) 標準化した安定性プロットを図 1 に示しています。本実験のサンプルのような高マトリクスサンプルに含まれる元素でも、きわめて良好な安定性が得られています。この結果は、このメソッドがルーチン分析に適していることを示しています。

結論

Agilent 7500cx ICP-MS 用の新しい高マトリクス導入キットを用いて、高純度 APT に含まれる元素不純物のルーチン分析を行うための堅牢で高感度なメソッドを開発しました。4% H₂O₂ を用いた簡便で迅速なサンプル前処理手順の後、1% TDS を含む APT サンプルを HMI により ICP に導入しました。この新しいサンプル導入メソッドが開発されたことで、インタフェースへのサンプル堆積を最小限に抑えて、高マトリクスサンプルを ICP-MS で分析できるようになりました。2 時間にわたる安定性テストで良好な結果が得られたことは、この分析の有効性を示しています。

7500cx に内蔵されている ORS を使用し、単一メソッド内で水素モードとノンガスモードの両方を用いて、K、Ca、Fe、Si、P、S といった分析対象元素に対するアルゴンおよびマトリクス由来の干渉を緩和しました。これにより得られた MLOD は、業界標準で求められる値を下回りました。

本研究では、この新しい ICP-MS メソッドが、APT サンプルの

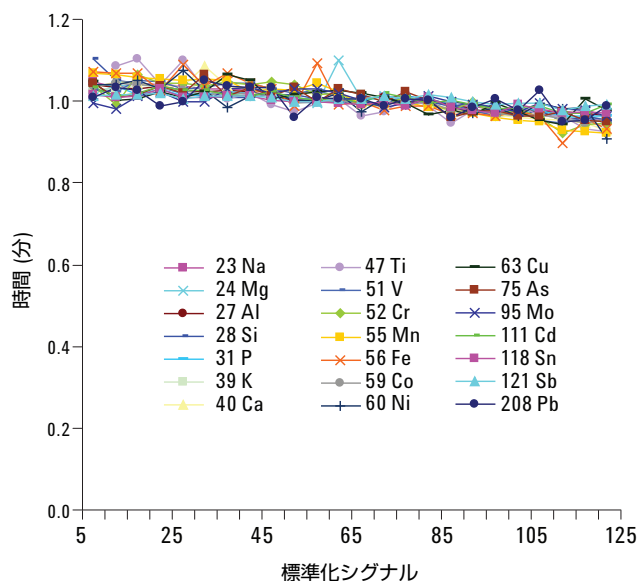


図 1. 40 µg/kg 多元素標準溶液を添加した 1% パラタングステン酸アンモニウム分解物を 2 時間にわたって継続的に分析して得られた短時間安定性プロット (ISTD 補正なし)

ルーチン分析に適用できるだけの堅牢性と感度を備えていることが示されています。したがって、この ICP-MS メソッドは、同様のアプリケーションに一般に用いられている従来型分析法の代替手法として適しています。

参考文献

1. Martin Horning and Viliam Krivan, "Determination of Trace Impurities in High-Purity Tungsten by Direct Solid Sampling Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using a Transversely Heated Graphite Tube," *Anal Chem*, 1998, 70, 3444–3451.
2. Peter Wilhartitz, Sabine Dreer, Robert Krismer, and Ortwin Bobleter, "High Performance Ultra Trace Analysis in Molybdenum and Tungsten Accomplished by On-Line Coupling of Ion Chromatography with Simultaneous ICP-AES," *Mikrochimica Acta*, 1997, 125, 45–52.
3. Ma Xiaoguo, Kuang Tongchun, and Liu Qianjun, "Simultaneous Determination of Some Trace Metal Impurities in High-Purity Sodium Tungstate Using Coprecipitation and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry," *Rare Metals*, 2004, 23(3), 193–196.
4. W. Saab, A. Sarda, and G. Cote, "After Hydrolysis and Selective Removal of Tungsten by Liquid-Liquid-Extraction," *Analytica Chimica Acta*, 1991, 248(1), 235–239.
5. Yushuang Wu and Yuequn Yin, "Determination of K and Na in Tungsten and Its Complex with Standard Addition AAS Method," *Fenxi Shiyanshi*, 2003, 22(2), 67–69.
6. V. Krivan and K. H. Theimer, "Trace Characterization of High-Purity Molybdenum and

Tungsten by Electrothermal Atomic Spectrometry, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry Involving Analyte-Matrix Separation," *Spectrochim Acta, Part B*, 1997, 52B(14), 2061–2076.

7. Naoki Sugiyama and Mina Tanoshima, "New! Agilent High-Matrix Introduction Accessory Expands the Capabilities of ICP-MS," *Agilent ICP-MS Journal*, 2007, 32, 2–3.

詳細情報

アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

© Agilent Technologies, Inc., 2008
Printed in Japan
October 16, 2008
5989-9376JAJP



Agilent Technologies