

2023年8月 - 第93号



## 1 ページ

半導体産業用ガスからリチウムイオン電池の電解液溶媒測定までの ICP-MS アプリケーション

## 2-3 ページ

高純度半導体産業用ガス分析のための GC-ICP-MS

## 4-5 ページ

リチウムイオン電池電解液に用いる溶媒中の元素不純物の直接分析

## 6 ページ

IntelliQuant 微量元素スクリーニングを用いた尿標準物質の分析

## 7 ページ

ICP-MS 技術情報：Agilent ICP-MS のサポート情報

## 8 ページ

代替タンパク質分析に関するオンデマンドウェビナー  
新しい ICP-MS 関連資料

# 半導体産業用ガスからリチウムイオン電池の電解液溶媒測定までの ICP-MS アプリケーション

ICP-MS は、驚くほど広範囲なアプリケーションを実現し、人々の日常生活のあらゆる側面に影響を及ぼしています。

本号の Agilent ICP-MS ジャーナルでは、Agilent ICP-MS ユーザーが行っている、より特殊なタイプの分析の一部を紹介します。まずは、適切なサンプリングバルブを装着した Agilent GC-ICP-MS による、高純度の電子ガスに含まれる不純物と汚染物質の分析です。高純度ガスは半導体製造プロセス全体で使用されています。Agilent GC-ICP-MS は、最新世代の高性能半導体機器を対象とした対応元素と検出限界を実現します。

また、ICP-MS は、電池の電解液を作る際に使用される溶媒中の微量元素不純物を測定するために、リチウムイオンバッテリーメーカーでも使用されています。ICP-MS は、非特定の校正を用いて特殊な元素を測定し、職業上の被ばくを評価できます。



図 1. アジレントの完全加熱 GC-ICP-MS インターフェースを用いた、Agilent 8900 ICP-MS と Agilent 8890 GC の組み合わせ

# 半導体製造におけるガス分析のための GC-ICP-MS の構成とアプリケーション

Ed McCurdy, Agilent Technologies Inc. and William M. Geiger, CONSCI Ltd, Pasadena, Texas, USA

## 半導体業界の動向

各国の半導体業界サプライチェーンに関する最近の問題、一部の分野におけるチップ不足、その他の分野における供給過剰について、これまで広く報告されてきました。一方で、エレクトロニクス産業の年間収益は、2030年までに、2020年の規模のおよそ2倍に相当する、1兆ドル以上に成長すると見られています。最も急速に成長している分野は、製造や自動車のほか、アクセラレーテッドコンピューティング、生成 AI、機械学習、クラウドコンピューティングの隆盛を支えるサーバー、データセンター、ストレージです。

集積回路 (IC) デザインの進歩は、主に装置の寸法の縮小化によるものです。高速スイッチングを備え、消費電力と発熱が低減された回路を作成することで、より小さなサイズにより多くのトランジスタが組み込まれて性能が向上しており、携帯型の機器やウェアラブル機器などのアプリケーションに役立っています。

最新チップはシングルナノメートルで測定される回路機能を搭載しており、1つの原子の位置によって電気特性が変化する可能性があります。そのため、機器は汚染の影響を非常に受けやすくなっています。したがって、先進的な半導体メーカーは、原材料、プロセス薬品やガスに対し最高の純度を必要とします。

## 半導体製造の特殊ガス

高純度ガスは、例えば、シリコン基板の精製時やガリウムヒ素 (GaAs) などのノンシリコンウェハのための前駆体として、半導体の製造で広く使用されています。また特殊ガスは、基板にドーパント元素を添加したり、薄膜に蒸着やエッチングを施したり、製造ステップの間にプロセスチャンバを洗浄したりするためにも使用されます。標準的な半導体製造工場において高純度ガスは、高純度のシリコンに続き 2 番目に大きなコストのかかる材料です。高純度の酸や溶媒など、液体プロセス薬品と同じように、チップ製造で使用されるガスは、汚染物質のレベルが可能な限り最小限であることが求められます。



図 1. 多くの半導体産業用ガスは、有毒性、可燃性、または自然性であるため、専用の GC サンプル導入が必要となります。

## 揮発性液体と可燃性ガス用のガスクロマトグラフィー (GC) サンプル導入

多くの半導体産業用ガスや揮発性有機液体は GC 分析に適していますが、これらのガスの中には可燃性または自然性 (空気に触れると発火) のものもあります。その種のサンプルは、GC への導入前に空気との接触を防ぐ必要があるため、従来の GC サンプル導入には対応していません。例えば、クロロシランは空気に触れると分解され、HCl とシリカを形成する揮発性の高い液体であるため、標準の GC インジェクターを使用して導入できません。Agilent GC-ICP-MS でのクロロシラン直接注入用に CONSCI で使用される高圧スイッチングバルブを図 2 に示します。

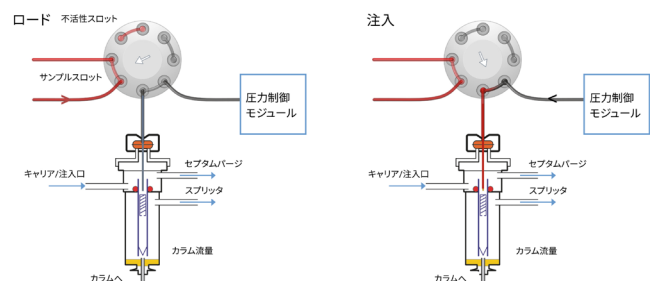


図 2. GC-ICP-MS 分析のためのトリクロロシラン (TCS) などの揮発性液体の直接注入用の高圧スイッチングバルブ

### シランとクロロシランの GC-ICP-MS 分析

大多数の半導体チップはシリコン (Si) ウェハ基板を使用しますが、その原材料は珪岩 (砂) です。Si は、99.999999 %、9 ナイン (9N) 以上の純度に精製されています (全不純物の総量 <1 ppb)。B、P、S、As などの III 族および V 族元素により Si 結晶の電気特性が変化するため、金属不純物とともに、これらの元素は最小限に抑制する必要があります。

半導体 Si を精製するために、冶金 Si (約 99 % の純度) をガス状 HCl が含まれた反応チャンバで加熱して TCS を作成し、それを分留によって精製します。Siemens のプロセスでは、高純度の TCS を Si スレッドに蒸着し、多結晶インゴットを作成します。また、流動層反応器 (FBR) を使用して、TCS または自然性ガスのモノシラン (SiH<sub>4</sub>) から Si ビーズを形成することも可能です。

どちらのプロセスでも、多結晶 Si の純度は原料の純度に大きく依存しています。Agilent GC-ICP-MS により、TCS や SiH<sub>4</sub> など、Si 前駆体に含まれる不純物と汚染物質を測定できます。

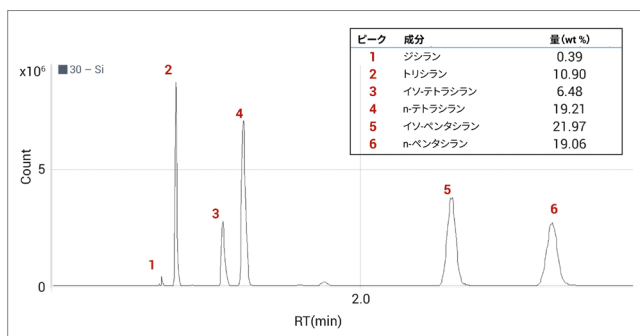


図 3. ポリシラン混合物に含まれるシラン化合物の GC-ICP-MS クロマトグラム。微量の Si-30 同位体を使用して測定した Si (3.1 % アバundance)

Si 精製プロセスを最適化するためには、前駆体組成物は厳格に管理する必要があります。図 3 にポリシラン混合物の GC-ICP-MS クロマトグラムを示します。シラン化合物は、Si 元素応答に基づく化合物非依存性キャリブレーション (CIC) を使用して測定しました。シランは % レベルで存在しているため、Si は微量の <sup>30</sup>Si 同位体を使用して測定しました。

ICP-MS は低濃度のほぼすべての元素を測定できるため、半導体産業用ガスに含まれる微量汚染物質に最適な検出器です。Agilent 8900 ICP-MS/MS は機能を拡張し、Si、P、S、Cl などのこれまで困難だった元素の微量分析を可能にします。

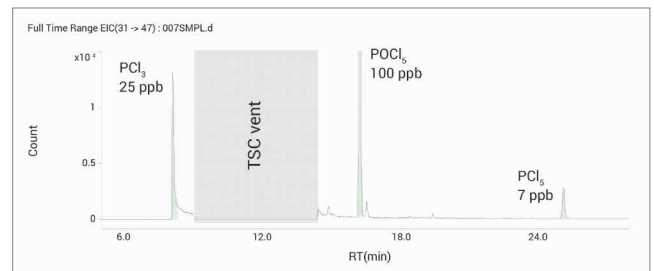


図 4. GC-ICP-MS/MS で測定した TCS 中の微量 P 化合物

図 4 に、CIC を用いて定量した、TCS 中の ppb レベルのリン含有化合物、PCl<sub>3</sub>、POCl<sub>3</sub>、PCl<sub>5</sub> の分析を示します。必要とされる優れた検出限界は、O<sub>2</sub> セルガスを使用した MS/MS モードでの Agilent ICP-QQQ により、PO<sup>+</sup> プロダクトイオンとして P を測定して達成しました。Deans スイッチを使用して TCS マトリックスを排出し、ICP-MS への過剰なマトリックス負荷を防止しました。

SiN 薄膜のエッチングのためのプラズマリアクションガスとして、高純度の 2-フルオロプロパン (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>F) を使用します。汚染物質は、エッチ速度に影響を及ぼし、薄膜と基板を汚染する可能性があるため、厳格に制御する必要があります。図 5 に C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>F に含まれる微量汚染物質の GC-ICP-MS 分析結果を示します。

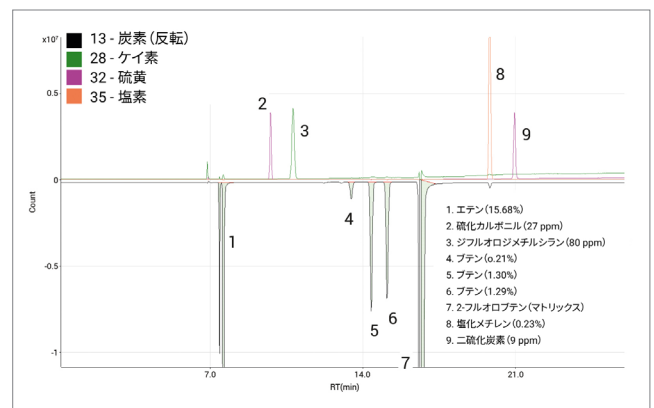


図 5. GC-ICP-MS で測定した 2-フルオロプロパン中の微量汚染物質

### 結論

高純度の半導体産業用ガスと揮発性液体は、直接注入により GC を使用して分析可能です。ICP-MS は GC のための汎用性と感度に優れた検出器で、微量汚染物質を正確に測定できます。

### 参考文献

1. Trace Analysis of Specialty and Electronic Gases, W. M. Geiger and M. W. Raynor (eds.), Wiley and Sons, 2013.

# リチウムイオン電池電解液に用いる溶媒中の元素不純物の直接分析

Aimei Zou, Shuping Li, Chun Hiong Ang, and Ed McCurdy, Agilent Technologies Inc.

## リチウムイオンバッテリー (LIB) 電解液

LIB の需要は電気自動車 (EV) および家庭用電化製品などのモバイル用途や、固定グリッドストレージを対象に、急成長を続けています。ジャーナル第 91 号の記事では、アノード、カソード、電解質、セパレータの 4 つの主要なコンポーネントで LIB がどのように構成されているかを紹介しました。これらの各コンポーネントは、複数の原材料を混合して注意深く作られています。メーカーが小型化、高容量化、より安全なバッテリーを開発するために、これらのコンポーネント材料の仕様をより厳格化する必要があります。

商用 LIB では現在、液体電解質 (LE) またはゲルポリマー電解質 (GPE) のいずれかが使用されています。どちらの種類も高いイオン伝導性を備え、電極に良好に浸透し、接触します。LE は、単にバッテリーケースに注入できるため、安価かつ簡単に製造できます。一方、GPE は、Li デンドライトの成長を原因とするバッテリー故障による液漏れや発火のリスクを低減することにより、安全性を向上させます。

LE バッテリーにおいて、一般的に電解質は、Li 電解質塩  $\text{LiPF}_6$  (電荷キャリア) と高純度の有機溶媒で構成されています。溶媒には、エチレンカーボネート (EC) /ジメチルカーボネート (DMC) などの環状/鎖状カーボネートの混合物が含まれています (1)。プロピレンカーボネート (PC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、テトラヒドロフラン (THF) など、他の溶媒も使用されています。

バッテリーの品質、性能、寿命は、電気化学反応に依存して、元素汚染物質に悪影響を受ける可能性があります。高性能バッテリーの需要により、使用される材料の品質と純度への注目が高まっています。先進的なバッテリーのメーカーでは、電解質溶媒などのバッテリーコンポーネントの品質管理を対象とした微量元素汚染物質の分析に ICP-MS を使用しています。

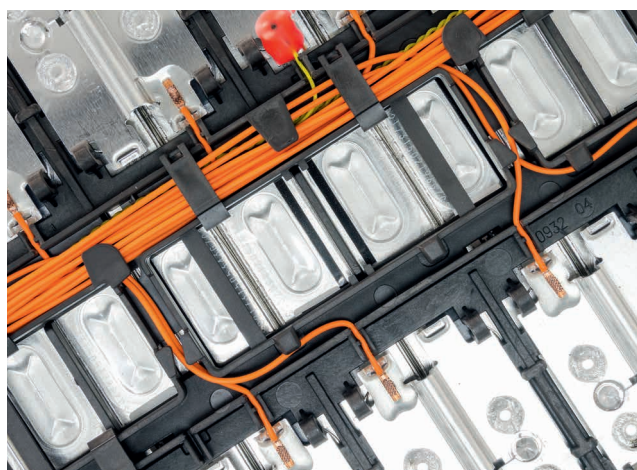


図 1. EV に一般的に取り付けられている種類のリチウムイオンバッテリーパック

## ICP-MS による有機溶媒分析

多くの ICP-MS ユーザーは、有機溶媒の分析は難しいと考えています。しかし、Agilent ICP-MS には、有機溶媒分析のニーズに簡単に対応できる、堅牢な 27 MHz ソリッドステート型高周波電源が搭載されています (2)。

いくつかの機器構成と設定を変更し、Agilent ICP-MS で、有機サンプル分析アプリケーションをルーチンで実行できます。

- オプションの第 5 ガスコントローラによりプラズマに酸素 (Ar 中に 20%  $\text{O}_2$ ) を添加し、インターフェースコーンに非解離の炭素 (煤) が蒸着するのを防止。
- スプレーチャンバを低温に設定し (例えば  $-5^\circ\text{C}$ )、溶媒蒸気圧を低減。
- 内径 (ID) の小さいインジェクター付きトーチを使用。内径 1.5 mm のインジェクタートーチはほとんどの溶媒に、内径 1.0 mm のインジェクタートーチはアセトンなどのより揮発性の高い溶媒に対応。
- 先端が Pt 製のインターフェースコーンを設置可能。
- 耐溶媒取り込み/ドレインチューブを使用。

## LIB 溶媒混合物の定量分析

今回の分析では、LIB 電解液に使用される溶媒（70:30 wv DMC:EMC および 70:30 wv DMC:EC）に相当する 2 つのサンプルを調製しました。有機溶媒の分析のために設定された Agilent 7900 を使用して、これらのサンプルを分析しました。それぞれのサンプルについて 21 元素有機標準を添加して、1 ppb ~ 500 ppb の検量線を作成しました。各マトリックスに対し、キャリブレーションブランクとして無添加サンプルを使用しました。DMC-EMC 溶媒混合物の検量線の例を図 2 に示します。H<sub>2</sub> および HEHe セルガスモードにおける Cr-52 のほぼ同じプロット（および結果）は、質量数 52 で <sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup> の干渉を解消するための、Agilent He モードの有効性を示しています。

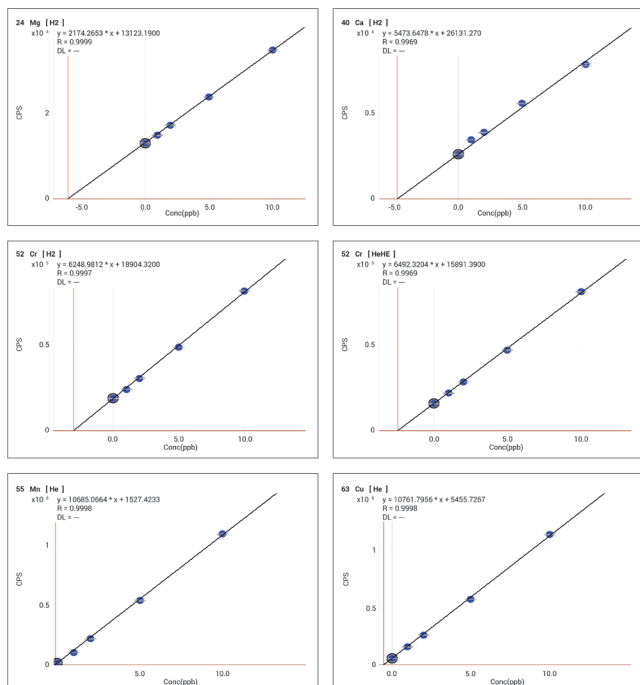


図 2. DMC:EMC に添加された元素の検量線。H<sub>2</sub> セルガスモードの Mg、Ca、Cr。HEHe モードの Cr。He モードの Mn と Cu。

多くの成分は ppb または ppb 未満の濃度で溶媒中に存在しているため、結果は、大半の元素に対し最大 10 ppb までの標準液を使用して処理しました。定量結果を表 1 に示します。2 つの異なる溶媒で測定した元素の濃度に大きな違いが観察され、DMC:EC には大半の元素汚染物質がより高濃度で含まれていました。例えば、Ca、Fe、Zn、Mo はすべて、DMC:EMC と比較し、ほぼ一桁高い濃度で DMC:EC に含まれていました。

表 1. 電解質溶媒中の元素の定量結果

元素	質量	セルガス	濃度 (ppb)	
			DMC:EMC	DMC:EC
B	10	ノーガス	8.78	35.1
Na	23	ノーガス	2.60	3.66
Mg	24	H <sub>2</sub>	6.04	36.4
Al	27	He	12.6	86.0
P	31	HEHe	52.0	61.5
K	39	H <sub>2</sub>	4.63	7.17
Ca	40	H <sub>2</sub>	4.77	64.5
Ti	47	He	4.77	11.4
V	51	He	0.04	0.40
Cr	52	HEHe	2.45	7.72
Mn	55	He	0.14	0.40
Fe	56	H <sub>2</sub>	0.49	6.42
Ni	60	He	0.09	0.57
Cu	63	He	0.53	1.95
Zn	66	He	3.52	61.3
Mo	95	He	0.37	4.31
Ag	107	He	0.10	1.04
Cd	111	He	0.31	0.22
Sn	118	He	0.12	0.11
Ba	137	He	0.16	0.61
Pb	208*	He	0.17	0.64

## 結論

高性能充電式バッテリーに対する需要は、現行のバッテリー性能の向上と、新しいバッテリー技術の開発が、メーカーにとっての喫緊の課題であることを示しています。このような開発において、バッテリーのコンポーネントに低濃度で含まれる元素不純物と汚染物質を制御することは、重要な部分を占めています。

有機溶媒の分析のために設定された Agilent ICP-MS は、バッテリー電解質溶媒中の微量元素汚染物質の分析に使用できます。Mg や Cr などの元素で炭素由来のスペクトル干渉を良好に制御することで、ppb または ppb 未満の濃度であっても、重要な汚染物質について正確な結果を得ることが可能です。

## 参考文献

- Xu, K., Chem. Rev., 104, 4303–4417, **2004**
- Enhanced Analysis of Organic Solvents using the Agilent 7700 Series ICP-MS, Agilent ICP-MS publication [5990-9407EN](#)

# IntelliQuant 微量元素スクリーニングと Agilent 7900 ICP-MS を用いた尿標準物質の分析

Darren Allen, Christopher Warnholtz, Alexandra Kane, and Brett McWhinney, Pathology Queensland, Queensland, Australia

## 全質量範囲のスキャンデータを入手

ICP-MS は多元素手法であり、周期表にあるほぼすべての元素を測定できます。しかし多くの場合、定量メソッドでは少数の対象の元素に焦点を当てるため、質量スペクトルから、役立つ可能性のある情報の多くが見逃されてしまいます。このような状況は、通常の定量メソッドの一環として全質量スキャンを簡単に得られる、Agilent ICP-MS MassHunter ソフトウェアの Quick Scan 機能を使用して対処できます。

一般的な多原子イオン干渉を制御するためのヘリウム (He) コリジョンセルモードと組み合わせた Quick Scan では、各サンプルの取り込み時間が 2 秒だけ追加されます。データは ICP-MS MassHunter IntelliQuant キャリブレーション機能を使用して処理され、元素固有の標準を使用せずに、非常に正確な半定量結果が提供されます。

図 1 に示すように、IntelliQuant は、同位体アバンドンスとイオン化の程度に対して補正された Agilent ICP-MS 質量/レスポンスが、低質量から高質量まで予測可能な曲線をたどるという事実に基づいています。各サンプルで、内部標準など、少数のリファレンス質量に対し測定されたレスポンスを使用して、補間によって残りの元素の結果を計算します。

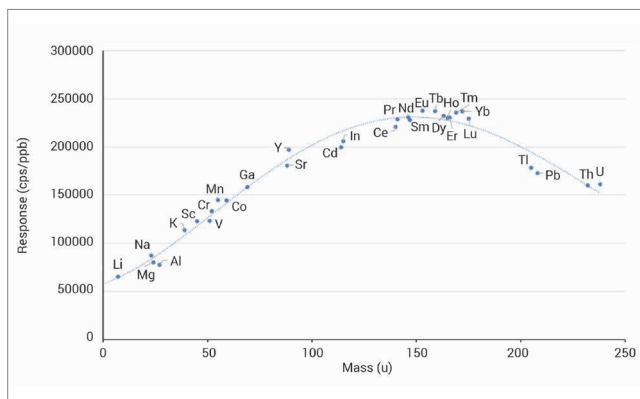


図 1. 同位体アバンドンスとイオン化の程度に対して補正された、Agilent 7900 ICP-MS により測定された質量レスポンス曲線

## 尿標準物質の IntelliQuant 分析結果

Recipe (ClinChek) と Sero (Seronorm) の商用尿標準物質に含まれる複数の元素に対して、半定量キャリブレーションの精度を調査しました。選択された成分は尿でルーチン分析されませんが、職業上の被ばくの調査など、一部のアプリケーションで関心の対象となる場合があります (1)。

IntelliQuant を使用して合計 70 元素を測定し、そのうち 8 の元素が対象となり、1 つ以上の標準物質に認証値がありました。これらの元素の回収率を図 2 に示します。おそらく微量の塩素を含む標準溶液の化学的な不安定性により、一貫して約 40 % 以上となった Ag を除き、すべての元素は ±20 % 以内で回収されました。

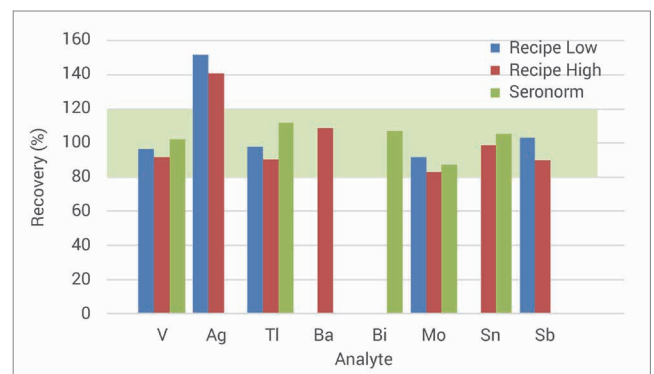


図 2. 尿標準物質中の一般的でない元素の回収率。  
欠落した元素は該当の物質で認証されていません。網掛けされた範囲 ±20 %

## 結論

He モード Quick Scan と IntelliQuant キャリブレーションを組み合わせることにより、定量結果に加え、有益な情報を大量に得ることができます。

## 参考文献

- Baselt, R. C., Disposition of Toxic Drugs and Chemicals in Man, 12th ed., 2020, Biomedical Publications

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。

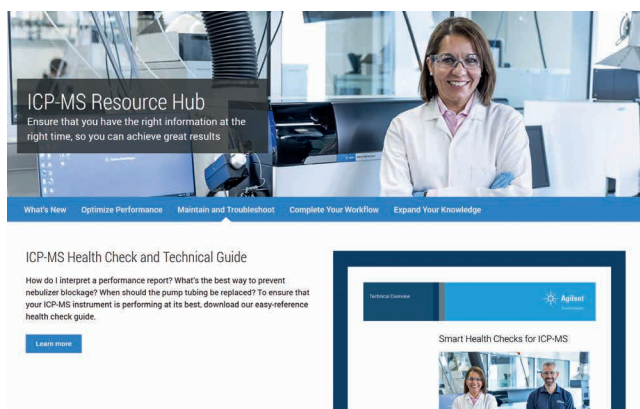
# ICP-MS 技術情報：機器の状態確認やチュートリアルから、オンラインセクタツールまで

Alain Desprez and Kate Lee, Agilent Technologies, Inc.

## 実践的なアドバイス

2017年の開設以降、[Agilent ICP-MS 技術情報のまとめページ](#)は、Agilent ICP-MS の操作とメンテナンスに関する技術的情報とガイダンスを必要とする、多くの分析者がアクセスするサイトとなりました。

性能を最適化する方法から、機器操作とルーチンメンテナンスのベストプラクティスまで、ICP-MS 技術情報には、実用的な情報が幅広く掲載されています。ICP-MS で信頼性と品質の高い分析結果を出し、コストのかかるダウンタイムを防ぐためのハウツービデオ、メンテナンス手順、トレーニングコース、セクタツールなどに手軽にアクセスできます。

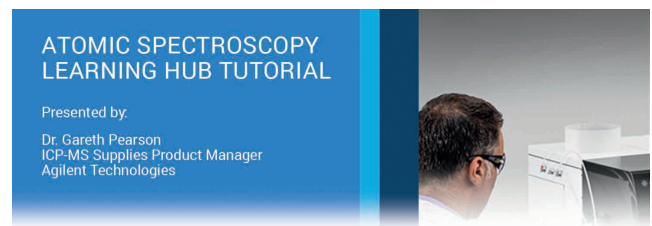


## ICP-MS の生産性を維持

ICP-MS のスマートな自己診断機能に関する技術概要 [5994-4380EN \(英語\)](#) では、優れた操作性と直感的なワークフローを実現するためにアジレントの機器がどのように設計されているかについて紹介しています。機器には、メソッド設定を容易化する事前定義されたテンプレート、自動最適化ツール、性能チェック、ルーチン操作を促進する自己診断用のセンサとモニタが組み込まれています。ガイドをダウンロードして、最高の状態で装置を稼働する方法をご覧ください。

[ICP-MS の状態を確認する方法 \(英語サイト\)](#)

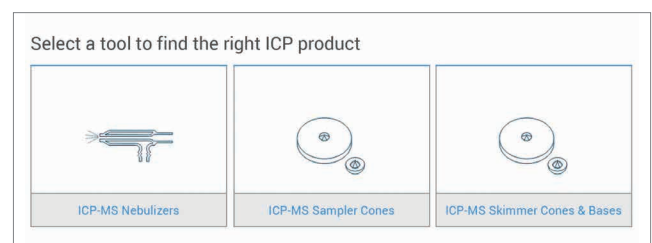
## 原子分光分析の学習用技術情報



原子分光分析の学習用技術情報：ICP-MS は、Separation Science とアジレントが共同で作成した、無料でアクセス可能な e-ラーニングポータルです (外部サイト、英語)。ユーザーはコースの内容にアクセスしたり、学習の進捗状況を追跡したり、すべてのモジュールを無事に完了した後に修了証を取得したりすることが可能です。コースは、サンプル導入、アプリケーション専用 ICP-MS 設定、ICP-MS による分離アプリケーション、レーザーアブレーション ICP-MS の 4 つのモジュールで構成されています。

また、登録することで、[ICP-MS を簡単にする方法](#)に関する 4 つのビデオチュートリアル (ICP-MS MassHunter ソフトウェア、Easy-fit 消耗品によるワークフローの簡易化、ICP-MS 設定ツール、質問および回答：いずれも英語) にもアクセスできます。

## ネブライザとコーンのための新しい e-セクタツール



アプリケーションに最適な ICP-MS ネブライザとインターフェースコーンにより、最高品質の結果が得られます。ICP-MS ネブライザおよびコーンセクタ (英語) は、アプリケーションのニーズに最も適切な製品を見つけるのに役立ちます。[ICP MS および OES セクタ | Agilent](#)

詳細は [www.agilent.co.jp/chem/icp-ms-resource](http://www.agilent.co.jp/chem/icp-ms-resource) をご覧ください。

## 代替タンパク質製品のための分析技法に対応



LCGC が提供するこの [オンデマンドウェビナー（外部サイト、英語）](#) では、アジレントのスペシャリストと食品業界のエキスパートが、代替タンパク質分野と現行の試験方法について紹介します。アジレントの Lorna De Leoz 博士によるオープニングプレゼンテーションでは、代替タンパク質市場の概要と、どのようにアジレントが業界と規制による試験要件に対応するかについて取り上げます。次に、アプリケーションスペシャリストの Jenny Nelson が、確立された FDA EAM 4.7 食品メソッドを使用して、ICP-MS により代替タンパク質の元素含有量を特性解析する方法について説明します。

さらに、有機化合物に移り、アプリケーションスペシャリストの Seok Hwa が、ケモメトリックデータ処理のための MPP を組み合わせた LC/Q-TOF による、従来の主観的な官能試験と比較した主要な香り化合物の客観的な評価方法を紹介します。その後、韓国、Hanbit Flavor and Fragrance Co., Ltd. の Youngmo Yoon 博士と、イースタンケンタッキー大学の Li Li Zyzak 博士が、引き続き「香り」をテーマとして議論を進めます。その中で、製品に栄養プロファイル、風味、香り、食感を与え、消費者に受け入れられる価格を実現する、植物ベースのタンパク質と添加物の組み合わせを特定するために、食品メーカーがどのように GC 臭度測定 (GC-O) を使用しているかについて説明します。最後のプレゼンテーションでは、ユタ州立大学の Stephan van Vliet 博士が、栄養成分表示で類似の組成が示されている場合でも、食肉および植物ベースの製品の根本的な違いを明らかにするメタボロミクスプロファイリングを紹介します。博士は、すべての必須栄養素を得るために最適な手段として、バランスの取れた食事を推奨しています。

### 最新の Agilent ICP-MS 関連資料

- **アプリケーションノート**：Determination of Ultratrace Impurities in Semiconductor Photoresist Using ICP-MS/MS, [5994-6089EN](#)
- **アプリケーションノート**：Automated Surface Analysis of Metal Contaminants in Silicon Wafers by Online VPD-ICP-MS/MS, [5994-6135EN](#)
- **アプリケーションノート**：Analysis of Elemental Impurities in Synthetic Oligonucleotides by ICP-MS, [5994-6470EN](#)
- **ケーススタディ**：ケーススタディ：Source Certain 社：元素フィンガープリントを用いた製品の産地の確認, [5994-5593JAJP](#)
- **カタログ**：分光分析用消耗品, [5994-5574JAJP](#)

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

[email\\_japan@agilent.com](mailto:email_japan@agilent.com)

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。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。

DE41020392

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2023

Printed in Japan, July 20, 2023

5994-6227JAJP