

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

 SPRING 1985
VOL.28 NO.1

目 次

極限の分析特集

巻 頭 言

新しい産業と分析機器……………保田和雄… 1

報 文

 AlGaAs系多層膜の原子レベル断面
TEM観察……………
柿林博司 下津輝徳 永田文男… 2

 三次元SIMS分析……………加藤義昭
泉 栄一 問田 博 加山文規… 7

 接触反応を利用したフローインジ
ェクション分析法による水中の
金属イオンの超微量分析……………
前小屋千明 白土房男 八野耕明…13

解 説

 S-6000形 日立FEB測長装置(半導
体用走査電子顕微鏡)……………
……………齊藤尚武 古屋寿宏
大高 正 山田 理 渡部忠雄…17

 日立MS/MS装置について……………
広瀬 博 加山文規 中川勝博
田口安夫 和田 弘 高橋貞夫…23

 ICP発光分析法による定性分析の
一つの試み……………蔦島妙子
橋本正雄 大石公之助…28

トピックス

 H-800形日立超高分解能電子顕微鏡
'84年10大新製品賞を受賞……………22
スポットスキュンTEM法発明奨励
賞を受賞……………31
昭和59年度版日立テクニカルデー
タ……………32

極限の分析特集

巻 頭 言

新しい産業と分析機器

Analytical Instruments in New Industries

保田 和雄*

(昭和60年1月28日受理)

戦後の機器分析の歩みを振り返ってみると、鉄鋼、非鉄金属工業が核となって発光、吸光分析が飛躍し一般化した。この基幹産業の復興に続いてナイロンで代表される化学、石油工業が日本の発展の礎を作った。この時、赤外分光光度計、ガスクロマトグラフが大きな武器になった。何々景気で代表される産業の大きな発展の時には原子吸光、分光蛍光、自動化学分析がその底辺の技術を支えた。そして今、エレクトロニクス、新材料の関連分野で超微量分析、微量表面分析のような高度な分析技術が製造工程に必要欠くべからざるものになって来ている。

1955年で代表されるこの時代は、機器分析の種々なアイディアが爛漫と咲いた時で第一世代と言ってもよい時代であろう。これから $\frac{1}{4}$ 世紀たった80年代は産業構造の変化に伴って、原子のレベルでの状態分析とか、濃度の単位で表現するよりも原子の個数で表現するほうがより適切と言える超微量分析が必要となり、第二世代の機器分析が開花すると言えよう。一方分析精度についてみると、吸光光度法では比色分析が代表される戦前、戦中、戦後の初期はC.V.で言って2~3%くらいだった。分光光度計の開発によってこれが0.5%に向上した。そして分析経験20年の人はC.V.で0.2%近くまでの再現性が得られるといった話題が多かった。それから30年たった現在、環境からの汚染がなく、反応時間が一定できるというストップド フローの一つであるFIA (Flow Injection Analysis) などにもよってさらに精度が向上し、0.05%にも及ぶようになった。

何がどれくらいの濃度で存在するかということから、どのような状態で存在するか、1個の元素でなく複数個の元素がどれくらいの濃度で存在するかというように、情報が多くなればなるほど分析に対する信頼性が向上する。これを支える分析技術の一つがGC/MSで代表される組合せ装置である。pptレベルの超微量分析も人手による汚染のない前処理技術と検出手段としての分析技術によって達成される。表面分析はsub-Åの領域に入り、原子1個1個を観察するようになった。表面の1個の原子が今はこの結晶のこの点にあったが、30秒後には少し離れたところへ移動したとか、分子を構成する原子1個1個を観察するなどのように原子レベルでの観測になった。

1980年代の後半は、機器分析の第二世代の導入の時代である。そして、これを必要とする産業も大きく発展し、両者があいまって次世代を築き始めたと言えよう。

* 日立製作所那珂工場 主管技師長 理博

報 文

AlGaAs系多層膜の原子レベル断面TEM観察

Cross-sectional TEM Observation of AlGaAs Multi-layer

柿林 博司* 下津 輝穂* 永田 文男*

(昭和59年11月13日受理)

1. はじめに

GaAsは、新高速ICおよび半導体レーザなどの材料として注目されている。その背景には、MBE(分子線エピタキシャル)法およびMOCVD(有機金属化学気相堆積)法の薄膜技術における進歩がある。それらの技術によって、単原子層オーダーで膜厚および組成を制御した構造(超格子構造)の作製が可能となった。GaAs単結晶膜とこれと格子整合の良い $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 単結晶膜を数nmの間隔で交互に繰り返した積層構造を作ることにより、両物質のバンドギャップエネルギーの差に対応した周期的なポテンシャルの凹凸(量子化準位)が形成される。これは、物性を支配する状態密度関数を、原子配列を制御することによってコントロールできるという重要な意味を持っている。この特性を実現するためには、膜厚が如何に制御されているか、多層膜界面における組成変化がどの程度急峻であるか等を明らかにすることが重要である。また、MBE法成長膜表面には $0.1\sim 50\mu\text{m}$ の大きさを持つ欠陥が存在するため、デバイスを作製する際に大きな障害となっている。欠陥に関する研究は数多く行なわれているが、大部分がSEM観察を中心とした形態的な解析にとどまっているため、欠陥の微細構造および発生原因は明らかにされていない。^{1)~3)}本報告では、これらの問題に対して、最近われわれの研究室で開発した、デバイスを断面方向から透過電子顕微鏡で観察する技術を応用し、多層膜の界面構造および表面欠陥について知見を得たので報告する。

2. 電子顕微鏡による断面観察

断面観察は、通常の平面観察では見ることのできない深さ方向の構造を、全ての深さにわたって1つの視野内に同時に見ることができるという大きな利点を持っている。半

導体デバイスのほとんどは、基板上に作製した多層構造を用いており、デバイスの特性はそれらの界面構造に大きく影響される。界面は $0.1\sim 1\text{nm}$ の極めて微小な領域であるため、高精度の分析が必要である。それゆえ、断面薄膜試料を用いた電子顕微鏡による3次元的な観察、更には原子オーダーでの高分解能観察は、界面構造の解析の有力な武器となる。断面観察は、1970年頃からSi, GaAsP系の半導体材料について行なわれている。^{4),5)}しかし、当時は、断面試料の薄膜化技術や電子顕微鏡の性能が十分なものではなかったため、マクロ的な欠陥の観察が行なわれた程度であり、断面観察の最も重要な情報である界面の微細構造に関しては、ほとんど観察されていなかった。その後、イオンシニング装置の発達と電子顕微鏡の高分解能化が進むにつれ、集積化素子におけるゲート電極や絶縁膜の断面形状観察が行なわれるようになり、⁶⁾最近ではAlGaAs系超格子の界面構造を原子レベルで観察できるに至っている。⁷⁾

3. 断面薄膜試料の作製手順

多層膜の断面構造を電子顕微鏡で観察するためには、その領域の試料の厚さを数十nm以下にしなければならない。更に、界面の格子像を得るためには、断面試料の表面が基本結晶面に平行であることが必要である。このような断面薄膜試料を作製するために、図1に示す手順を用いた。まず、成長膜が形成されているGaAs基板を、電子顕微鏡に導入できる大きさ($1\text{mm}\times 2\text{mm}\times 0.4\text{mm}$)にへき開する。次に、その試料片2つを、成長膜面を向かい合わせにしてアラルダイト樹脂で接着する。それを機械研磨用の治具に固定する。この時に、試料片の固定面が観察しようとする断面に平行になるようにする。機械研磨により、厚さ約 $50\mu\text{m}$ ま

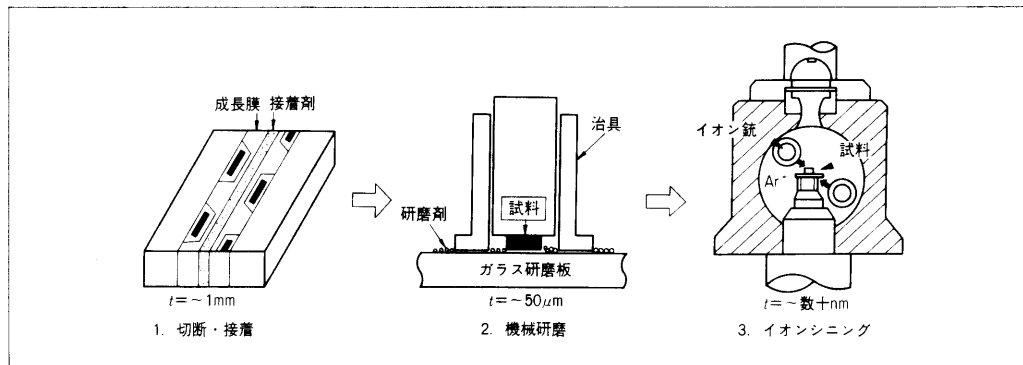


図1 断面薄膜試料の作製手順

* 日立製作所中央研究所

で両面を鏡面研磨する。それを、モリブデン製の単孔メッシュに固定してイオンシニング装置に導入する。イオンシニングは、加速電圧4~5kV のアルゴンイオンを試料面に対して10~15°の角度で照射し、試料片中央に穴が開くまで行なう。穴の周辺部は、電子線が十分に透過する厚さになっており、その部分を観察の視野とする。

4. 観察結果

4.1 MBEおよびMOCVD法によるAlGaAs系超格子の断面構造

図2に、MBE法(a)およびMOCVD法(b)で作製したAlGaAs系超格子を $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向から観察した断面TEM像を示す。黒いコントラストの層がGaAsで、白いコントラストの層が $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ である。前者は後者に比較して重い元素の組成が大きいため、散乱される電子の割合が多くなり黒く見える。いずれの作製法においても、多層膜の膜厚は均一でかつ界面の形状もシャープであることから、良好な組成の制御がなされていることがわかる。界面幅は1nm以下と判断できる。MBE法では、1nm厚さのGaAs層も鮮明に確認できることから、界面幅は1~2原子層であろう。MOCVD法ではGaAsから $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ に移る界面がややブロードに

なっているが、これは組成の制御を各成分を含む気体の流量を変えて行なっているために、それに伴う流速の差からGaAs基板に到達するまでの時間にずれが生じるからである。図3に、超格子の高分解能像を示す。像には、GaAsの $|111|$ 面(格子間隔0.33nm)および $|200|$ 面(格子間隔0.28nm)による格子縞が現われている。いずれの作製法においても、GaAs層と $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層の格子縞は界面で非常に良い連続性を持っており、格子整合性が良好なエピタキシャル成長をしていることが分かる。

4.2 MBE法AlGaAs系成長膜における表面欠陥の構造⁸⁾

本研究によって見いだした表面欠陥のSEM像を図4に示す。欠陥は、長さ1.5 μm のサヤ状の凹部であり、ほとんどが対を成して存在している。また、全ての欠陥の長手方向が $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向に平行となっている。そこで、この方向から断面TEM観察を行なった。図5に、その典型的な例を示す。欠陥は基板と成長膜の界面に対して54.7°の角度〔(100)面と(111)面の成す角度に対応〕を成す相対する2本の欠陥線と、それらに挟まれた縞状コントラストの部分から成っている。欠陥線が成長膜の表面と交差する所に

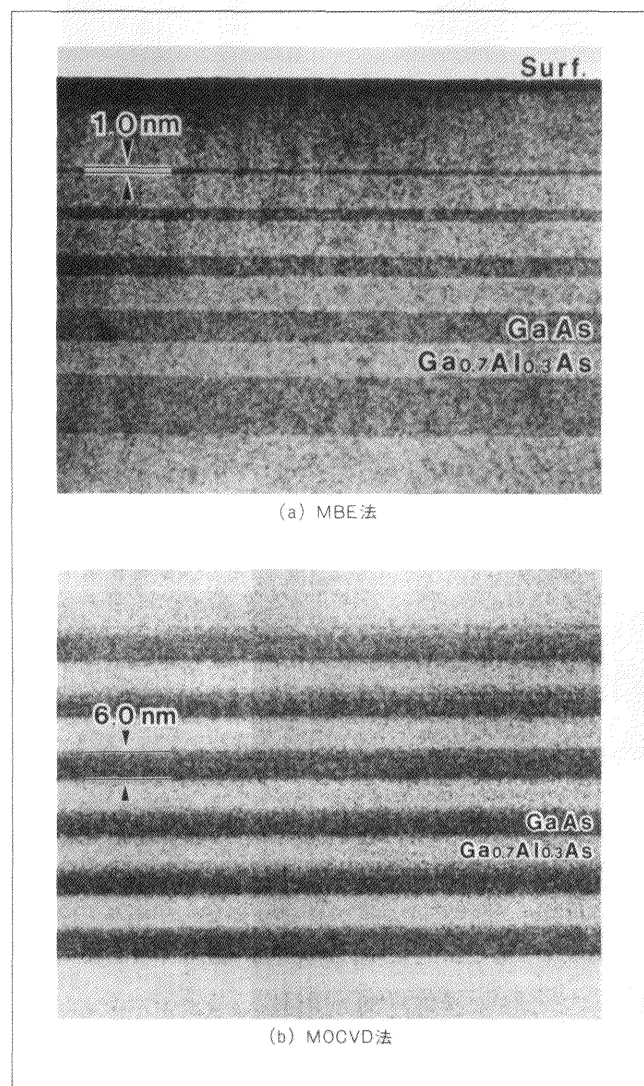


図2 AlGaAs系超格子の断面TEM像

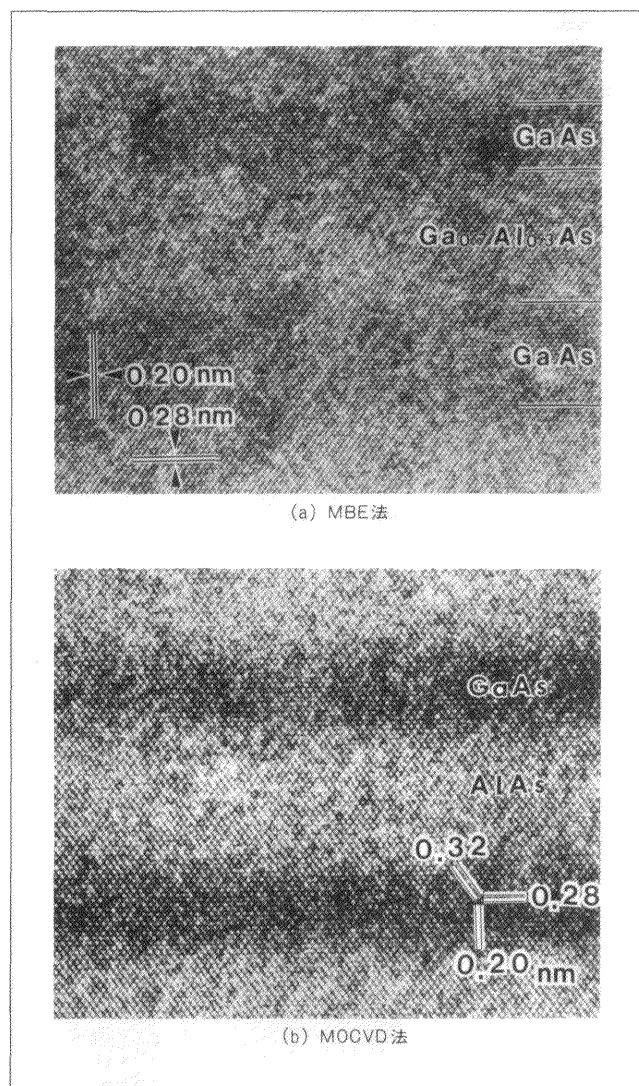


図3 AlGaAs系超格子断面の高分解能像

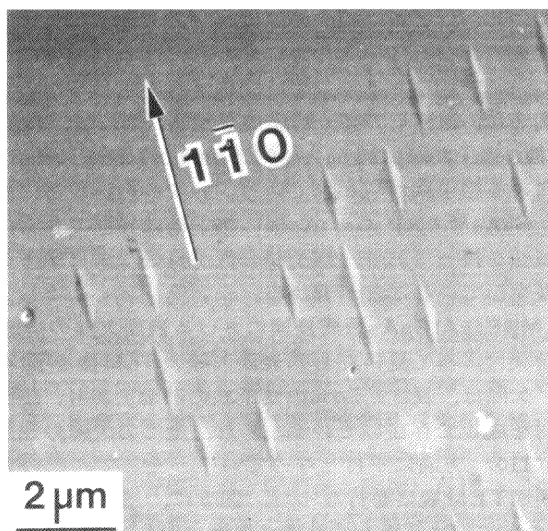


図4 MBE成長膜における表面欠陥のSEM像

は、SEM像に対応する凹部が見られる。縞状コントラストの部分の形には、三角形状(a)と台形状(b)のものがある。この構造において特徴的なことは、2本の欠陥線の交点は、常に基板と成長膜の界面に一致することである。これは、表面欠陥の発生源がGaAs基板上にあることを示唆している。また、表面付近に形成されているGaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As超格子構造および表面から深さ0.45 μmの位置にあるAl_{0.3}Ga_{0.7}As/GaAs界面には、くぼみが認められる。これより、欠陥の近傍において、成長膜の成長速度が小さくなっていることが分かる。欠陥の3次元的な構造を調べるために、〈110〉結晶軸を回転軸として断面試料を傾斜した時の像の変化を図6に示す。傾斜角度の増大につれて、欠陥線は幅を持った黒いコントラストの領域へと変化し、縞状コントラストの部分は徐々に厚さが減少し、遂には線状となる。

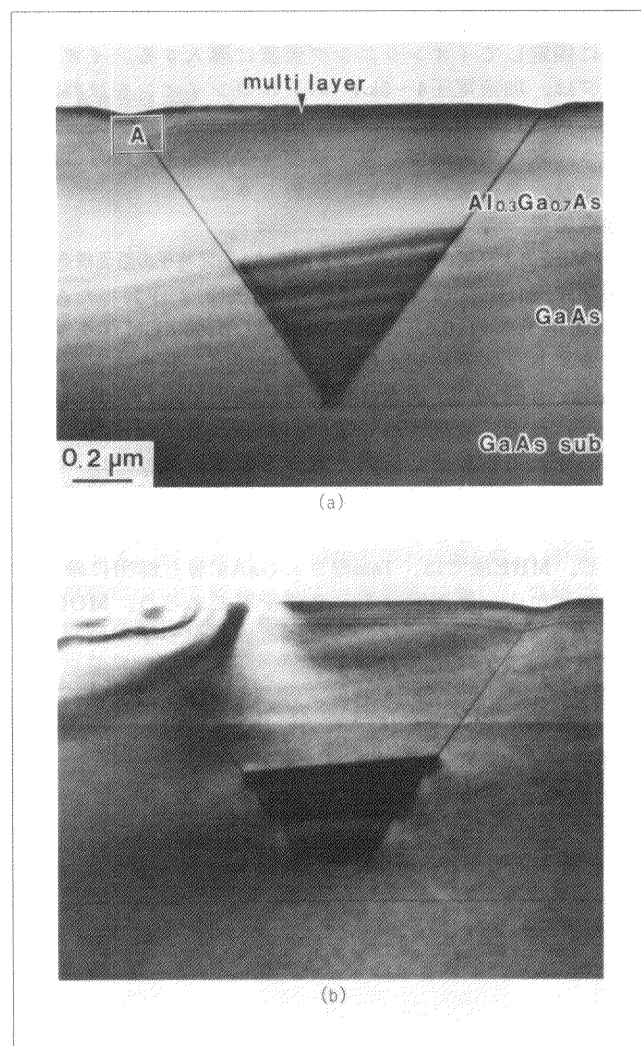


図5 表面欠陥の(110)断面TEM像

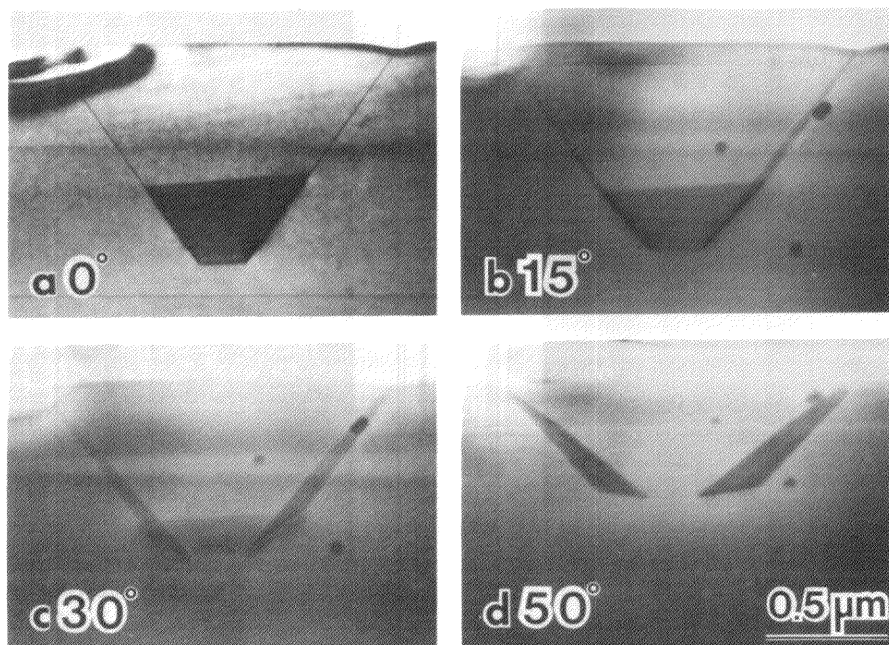


図6 〈110〉軸で試料を傾斜した時の断面像の変化

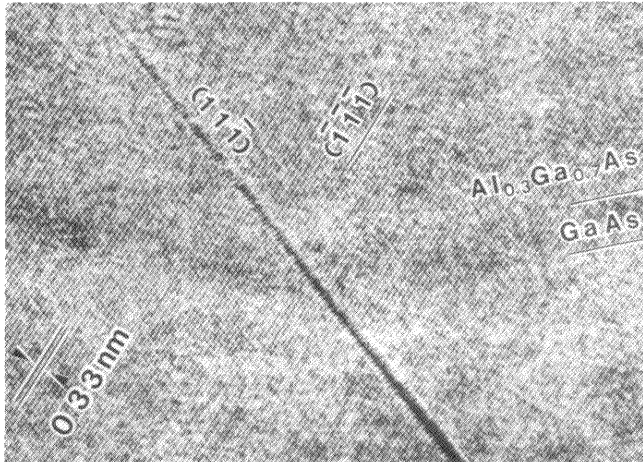


図7 図5(a)のA部分の高分解能像

これらの事実から、欠陥線も縞状コントラストの部分も、基板表面に対して傾きを持つ面としての欠陥であることが分かる。更に詳細な解析を行なうために、図5(a)のA部分における原子配列を高分解能観察したものを図7に示す。この像には、GaAs(111)面(格子間隔0.33nm)に対応する格子縞が現われている。中央の斜めの線は欠陥線であり、(111)面に平行となっている。ここで特徴的なことは、(111)面の格子縞の周期が欠陥線の位置でシフトしていることである。これより、表面欠陥は、 $\{111\}$ 結晶面の積層欠陥から成ることが分かった。また、像にはGaAs多層膜の一部が弱いコントラストで見えているが、前述したように欠陥線の近傍でくぼんでいる。しかしながら、原子配列には、くぼみに対応する歪は認められず、積層欠陥の両側においてエピタキシャル成長は保たれているといえる。次に、積層欠陥のバーガースベクトルを求めるために、成長膜表面すなわち $\langle 001 \rangle$ 方向から観察できるような平面試料を作製して観察したものを図8に示す。(*)は、 $\langle 001 \rangle$ 方向から観察したもので、表面欠陥は $\langle 110 \rangle$ 方向と $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向に平行な辺を持つ2重の正方形として見える。すなわち、表面欠陥は4種類の $\{111\}$ 積層欠陥面から成っている。また、 $\langle 110 \rangle$ 方向の辺には、矢印で示したように、SEM像に対応するサヤ状のコントラストが見える。平面試料を傾斜して、(a) $\langle 112 \rangle$ 、(b) $\langle \bar{1}12 \rangle$ 、(c) $\langle 112 \rangle$ 、(d) $\langle 101 \rangle$ および (e) $\langle 011 \rangle$ の各方向から観察すると、(a)、(b)、(c)では特定の辺が見えなくなった。これより、たとえば(*)の像において矢印で示した積層欠陥のバーガースベクトルは、

$a_0/6\langle 1\bar{1}2 \rangle$ (a_0 は格子定数)と決められる。⁹⁾次に、表面欠陥の発生原因を明らかにするために、基板における欠陥に注目して観察を行なった。図9はその一例で、基板と成長膜の界面の断面像である。これまで述べてきた表面欠陥以外に、この様な転位が局所的に認められた。多くの場合に、基板における転位は成長膜へも連続して成長しており、両者には因果関係のあることが分かる。そこで、いくつかの表面欠陥について、欠陥線が基板表面にまで延びた部分を観察してみた(図10)が、いずれの場合にも、基板には転位を示すコントラストは認められなかった。従って、表面欠陥の発生には、少なくとも基板における転位は寄与していないと言える。恐らく、基板表面における点欠陥あるいはコンタミネーションが発生原因であると考えられる。以上、表面欠陥の解析結果をまとめると、

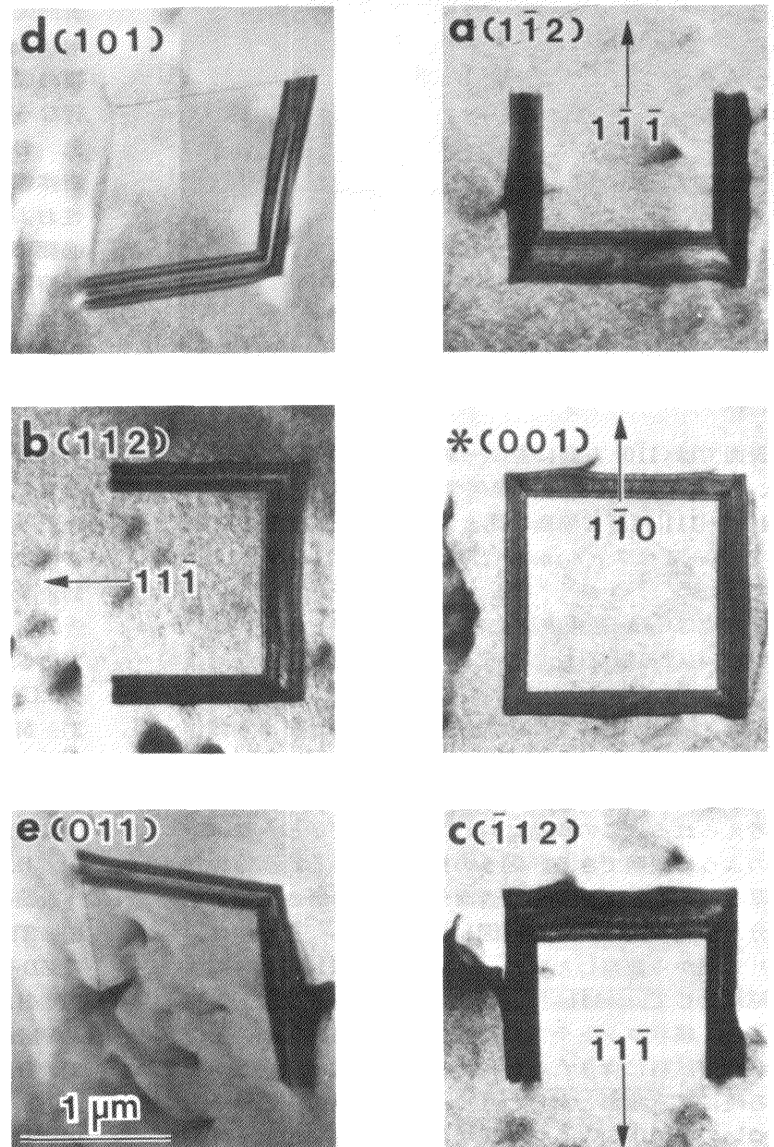

 図8 $\langle 001 \rangle$ 平面試料を種々の結晶方位から見た時の欠陥像



図9 GaAs基板と成長膜の界面における転位

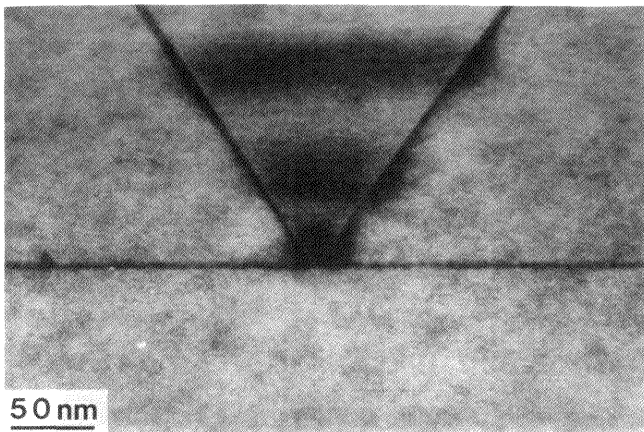


図10 GaAs基板上における表面欠陥の発生点の観察例

- (1) 表面では $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向に並ぶ一対のサヤ状凹部から成る。
(大きさは成長膜厚により幾何学的に決まる。)
- (2) 4つの $\{111\}$ 積層欠陥面で囲まれた正四角錐構造を持つ。
(バーガースベクトル; $a_0/6\langle 112 \rangle$, $a_0/6\langle 1\bar{1}2 \rangle$, $a_0/6\langle \bar{1}12 \rangle$, $a_0/6\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$)
- (3) 発生点はGaAs基板表面に存在する。
(基板における転位は、このタイプの表面欠陥に寄与しない。)
- (4) 積層欠陥は、その周囲の成長速度を遅らせるように作用する。

これらの結果から、表面欠陥の三次元的構造は図11のように考えられる。この構造に対して、図5で示した像は、以下のように説明できる。図5の視野における断面薄膜試料の厚さは約 $0.2\mu\text{m}$ であり、表面欠陥はその層さに相当する部分が切り取られている〔図11(b)参照〕、それゆえ、 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向から観察した時に、 $(11\bar{1})$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 積層欠陥面は欠陥線として、 $(11\bar{1})$ 積層欠陥は縞状コントラストとして見える。縞状コントラストの部分の形は、表面欠陥のどの部分が断面試料に含まれるかによって変化し、発生点が含まれる時には三角形となるわけである。表面欠陥の原子配列については以下のように考えられる。GaAsの原子配列は、断面方向から見た時に、GaとAsの原子層が表面方向($\langle 001 \rangle$ 方向)に $a_0/4$ の間隔で交互に並んでいる。積層欠陥

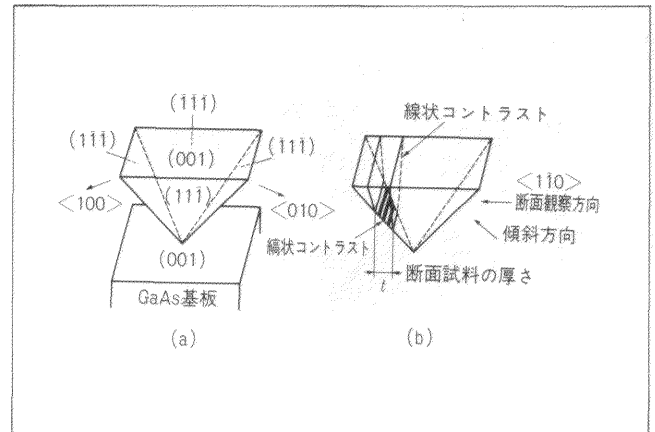


図11 表面欠陥の三次元構造

が入ることによってその配列はほぼ逆転する。すなわち表面欠陥が作る正四角錐の領域における原子が、 $\langle 001 \rangle$ 方向に $a_0/3$ だけ変位したことに相当する。積層欠陥がMBE膜の成長速度に及ぼす作用については、更に詳細な分析を行なっていく必要がある。

5. おわりに

本報で示したように、最近の半導体デバイスは、その特性および信頼性の評価を単原子層オーダーで行なうことが必要不可欠となっている。電子顕微鏡による高分解能断面観察は、それに対応できる唯一の分析手法と言っても過言ではない。しかしながら、本研究においてMBE膜の表面欠陥の構造は解明できたが、発生源までは明らかにできなかったように、電子顕微鏡による構造解析だけでは不十分である。元素分析の手法においても、深さ方向および横方向の分解能を原子オーダーにすることが、今後重要な課題になってくると考える。

参考文献

- 1) Y.G.Chai and R.Chow : Appl.Phys. Lett., **38**(1981) 796
- 2) C.E.C.Wood, L.Rathbun, H.Ohno and D.Desimone : J.Crystal Growth, **51**(1981)299
- 3) M.Bafleur, A.Munoz-Yague and A.Rocher : J.Crystal Growth, **59**(1982)531
- 4) M.S.Abrahams, L.R.Weisberg, C.J.Buiocchi and J.Blanc : J.Mater.Sci., **4**(1969)233
- 5) D.P.G.Lidbuty, H.R.Pettit and G.R.Boooker : Electronic Engineering, **43** Sept.(1971)50
- 6) T.T.Sheng and C.C.Chang : IEEE Trans.Elec.Dev. ED-23(1976)531
- 7) H.Okamoto, M.Seki and Y.Horikoshi : Jpn. J. Appl. Phys., **22**(1983)L367
- 8) H.Kakibayashi, F.Nagata, Y.Katayama and Y.Shiraki : Jpn. J. Appl. Phys. Letters, **23**(1984)L846
- 9) P.B.Hirsh, A.Howie, R.B.Nicholson, D.W.Pashley and M.J.Whelan : Electron Microscopy of Thin Crystals (Butterworth, Washington, 1965) p.162.

三次元SIMS分析

Three-Dimensional Elemental SIMS Analysis

加藤 義昭* 泉 栄一* 間田 博* 加山 文規*

(昭和60年1月9日受理)

1. はじめに

二次イオン質量分析法 (SIMS) は、イオンビーム照射によるスパッタリング現象を利用し、固体試料表面から二次的に放出される試料構成原子に基づく二次イオンを直接質量分析計にかけて検出し、元素分析および分子同定などを行なう分析技法である。特に、微小領域の分析を可能にした装置をイオンマイクロアナライザ (IMA) と呼んでいる。SIMS 装置は他の表面分析装置にはない次のような特徴を有している。

- (1) 水素(H)からウラン(U)までの全元素の分析ができる。
- (2) 微量不純物を高感度で検出できる。
- (3) 表面から数十 μm ぐらいまでの深さ方向濃度分布の測定ができる。
- (4) 同位体の分析ができる。

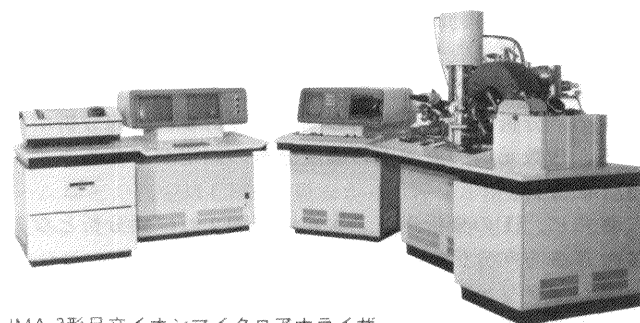
さらに IMA 装置は、以上の特徴に加え以下のような特徴を有している。

- (1) 試料表面の二次イオン像観察ができる (イオン顕微鏡)。
- (2) ミクロンオーダーの微小部の分析ができる。
- (3) 試料表面の元素分布分析ができる。

このように IMA は、固体表面の点分析、線分析、深さ方向分析などの分析機能と、イオン顕微鏡としての二次イオン像表示機能を有している。いずれの機能も試料に一次イオンビームを照射して、スパッタされる二次イオンを信号処理することで得られる。しかし、これまで操作上、またデータ上も全く別個のものとして取り扱われてきた。筆者らは先に報告した IMA-3 形高性能イオンマイクロアナライザ^{1)~4)}を用いて、1 回の分析操作で線分析、深さ方向分析およびイオン像を出力できる三次元データ処理システムを開発した。以下、その概要と応用例について報告する。

2. IMA-3 の構成

IMA-3 は一次イオンビームを細く絞り、試料上を走査する走査形 IMA で、(1) IMA 本体、(2) ディスプレイユニット、(3) 制御データ処理ユニットで構成される。図 1 に概要図を示す。IMA 本体は、イオン源、一次イオン照射系、試料室、二次イオン質量分析計、排気系などにより構成される。ディスプレイユニットは、一次イオンビームを走査し得られる二次イオン信号で CRT の輝度変調をしてイオン像を表示する。CRT に表示したイオン像はボラロイドカメラで撮影する。一方制御データ処理ユニットは、IMA 本体の制御とデータ収集、記憶、処理、出力を行なう。外部記憶装置は膨大な三次元データを蓄えるため 48MB の大容量ウィンチェスタ形磁気ディスクを用いている。



IMA-3形日立イオンマイクロアナライザ

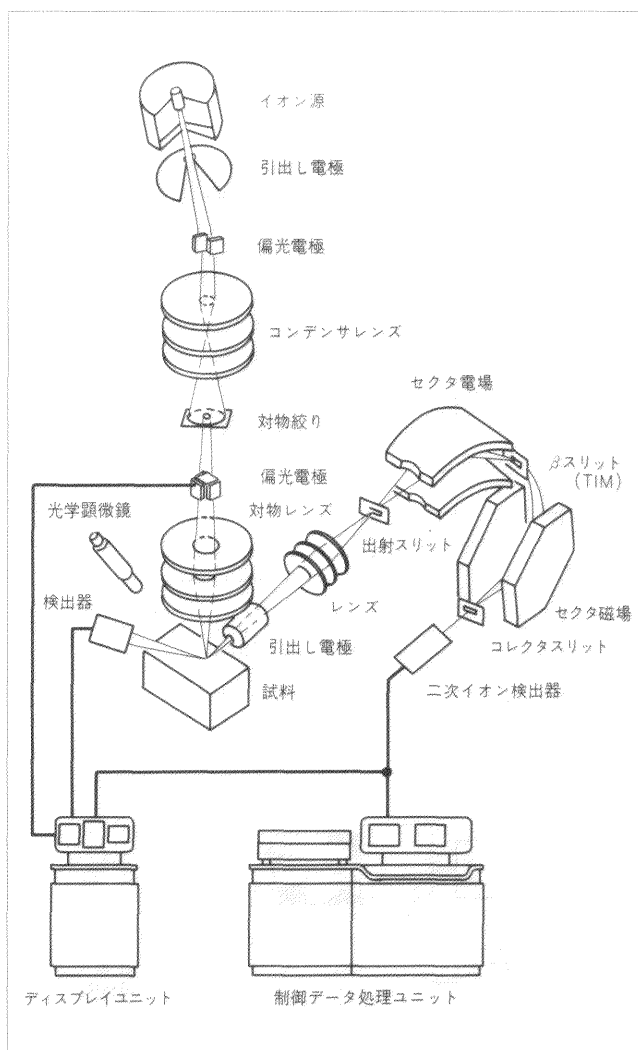


図1 装置の概要

* 日立製作所那珂工場

3. IMA-3の分析モード（機能）

IMA-3 形イオンマイクロアナライザは、制御データ処理装置により、簡単な操作で豊富な機能を実現している。図2に機能の概略を示す。

3.1 分析機能

(1) 点分析

一次イオンビームを試料の一点に固定して、二次イオンマススペクトルを得る。特定点の定性、半定量分析などができる。分析対象の特定点は、あらかじめコンピュータに登録すれば、自動測定が可能である。特定点に偏在する元素の同定などに威力を発揮する。

(2) 線分析

(1)の点分析を、直線上同じ間隔で分析すれば線分析ができる。複数元素の直線上の濃度分布の測定ができる。

(3) 面分析

さらに、(1)の分析点を二次元に展開すれば面分析となる。

(4) 深さ方向分析

スパッタリングにより、試料の特定点での深さ方向分析ができる。深さ方向分析の精度を上げるため、一次イオンはラスタスキャンし、また二次イオンはラスタ面の中心部よりスパッタされたもののみを計測するエレクトロニックマパーチャリングを行っている。測定する二次イオンは磁場スイッチングにより最大20元素まで設定可能である。

3.2 観察機能

(1) 全二次イオン像

一次イオンを試料表面上でラスタスキャンさせ、スパッタされる全ての二次イオン電流値を試料近傍の検出器で直接検出し、これをCRTの輝度に対応させたものである。ス

パッタされた全二次イオンは、結晶方位、凹凸情報およびアトミックコントラストを与えてくれる。

(2) 特定二次イオン像

(1)と同様に、一次イオンを試料表面上でラスタスキャンさせ、スパッタされる二次イオンの中で特定の質量を持つイオンを検出CRT上に像として出力する。これにより、試料表面における元素の分布偏在などを像として観察できる。

三次元データ処理システムは、分析機能と観察機能を合わせた機能を持ち、全てデータ処理によりデジタル的に収集、記憶、処理が進められる。

4. 三次元データ処理システム

図3にIMA-3の三次元データ処理システムの概要を示す。一次イオン照射系の偏向電極に鋸歯状波電圧を印加し、細く絞り込まれた一次イオンビームを試料上でXY方向にラスタ走査する。走査点はXY方向とも128点である。各点（1 pixel）からスパッタされる二次イオンは、質量分析計により質量対電荷比（ m/z ）に分散され、検出器で検出される。検出信号は、高速直流増幅器により増幅されA/D変換器でデジタル信号に変換される。オートレンジ付A/D変換器は 2.6×10^5 のダイナミックレンジを有している。収集されたデータは試料上の走査点毎に番地付、整理されて48MBの磁気ディスクに転送記憶される。一走査フレームの走査点は $128 \times 128 = 16,384$ 点となる。これが二次元分析の分析点の総数に相当する。この一分析点に収集するデータは、二次イオン電流値4バイト、全イオン電流値4バイト、質量数、積算時間4バイト計12バイトが割り当てられている。即ち、1フレームのデータ容量は $16,384 \times 12 = 196,608$ バイトになる。おおよそこれはフロッピーディ

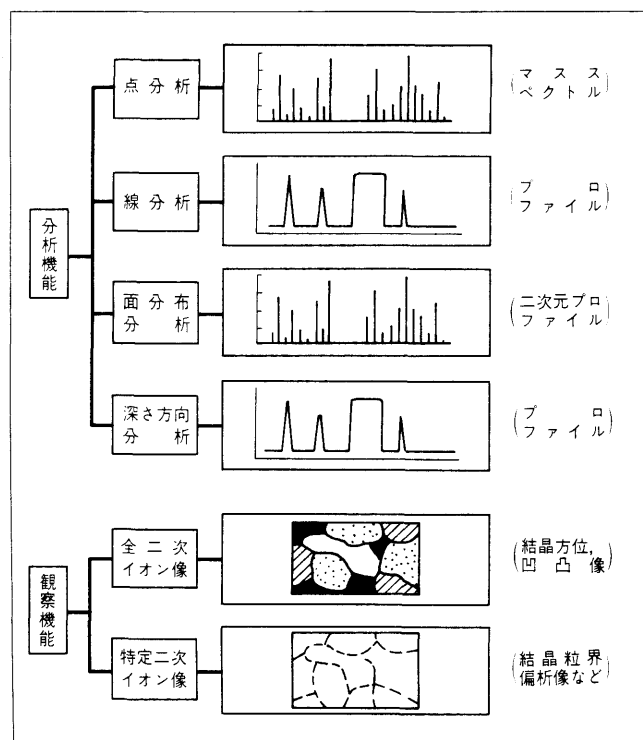


図2 IMAの機能

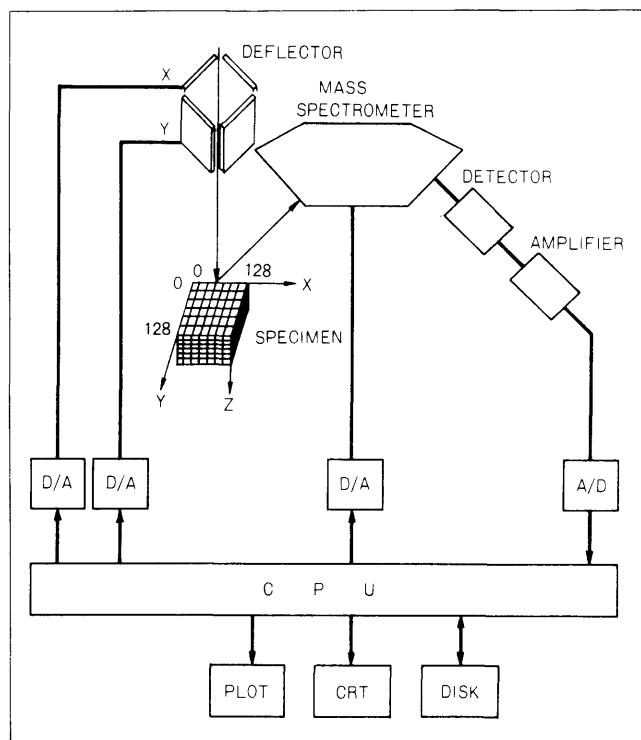


図3 三次元データ処理装置の概要

スクの全記憶容量に匹敵する。更に1分析点ではA/D変換を40回くり返しS/Nの向上を図っている。1分析点の測定時間は1 msecであるから、1フレームの走査時間は $16,384 \times 0.01 = 16$ 秒である。この走査をくり返し行い情報を収集して行くと、深さ方向のデータが収積される。即ち三次元データは二次元データ（フレーム）の集積と言える。本システムでは約200フレーム分のデータを収集できる。また、より多くの深さ方向の情報を収集し、しかもメモリの節約のため、全フレームのデータ収集と複数フレームに1回の収集（一次イオンビームは絶えず試料表面をラスタスキャンしているが、データ収集は間欠的に行う）とを分析条件に合せ選択することができる。収集され記憶されたデータは、CPUにより逐次呼びだされ処理を受けCRTやプリンタに出力される。図4に三次元データ処理の概要を示す。収集されたデータはフレーム単位でディスク上に記載されている。これをCRT上に濃度分布（CRT上の輝度に対応）として出力すればXY平面の二次元表示となる。このデータをX又はY軸に沿っての濃度をグラフ的（プロファイル）に出力すれば線分析となる。複数フレームがデータ収集、記憶されていれば深さ方向の断層像（YZ、XZ面）の出力ができる。線分析と同じようにXY面上の特定点の深さ方向のプロファイルは深さ方向の濃度分布（Z方向）として出力が可能である。出力のための位置、フレ

表1 三次元データ処理の特長、仕様

No.	特 長 点	仕 様
1	二次元の元素分布がわかる。	平面像数：max 200フレーム 分析点数：max 6,400点
2	膜厚、結晶粒径がわかる。	断層像数：max 160フレーム
3	線方向の元素分布がわかる。	ラインプロファイル数：max 32,000
4	各点の深さ方向分布がわかる。	プロファイル数：max 6,400
5	データ収集が短時間でできる。	フレーム時間：min 16s
6	分析領域の選択ができる。	分析面積：20～750 μ m 分析深さ：設定条件による。
7	随時データの再生ができる。	—

ームなどの指定はCRTを見ながらカーソル指定で簡単に行える。このように三次元のデータ収集を行えば二次元像、線分析、深さ方向分析などの情報が一度に得られる。表1に本三次元データ処理の特長及び仕様を示す。

5. 応 用 例

以下、IMA-3の本システムで得られた測定例を示す。

5.1 測定条件

三次元データ収集のためには、一次イオンが良く絞り込まれている必要がある。測定条件設定のため、Niメッシュ

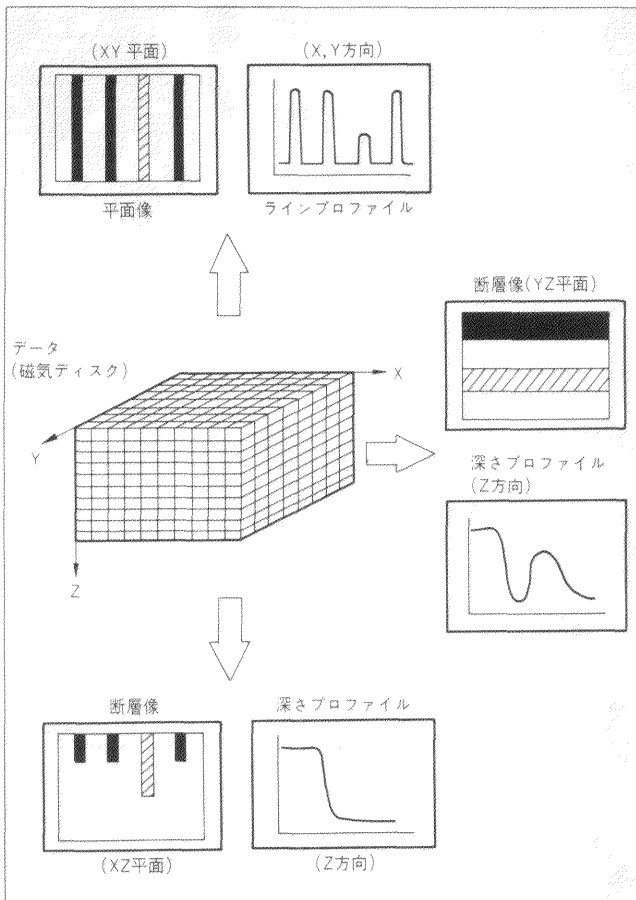


図4 三次元データ処理の概要



図5 Niメッシュ全イオンアナログ像

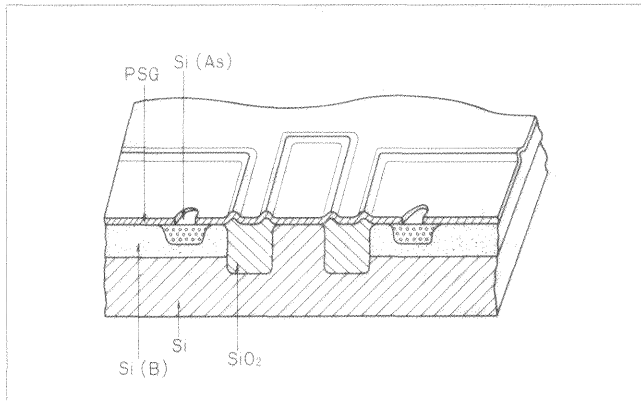


図6 ICの構造

を用いて空間分解能を確認する。用いたNiメッシュは線径 $33\mu\text{m}$ 、線間隔 $100\mu\text{m}$ のものである。図5にアナログ全二次イオン像を示す。 $1\mu\text{m}$ 以下の細部まで明確に識別できている。この状態での分析諸パラメータを以下に示す。

一次イオン種…………… O_2^+
 一次イオン加速電圧……………20kV
 二次イオン加速電圧……………3kV
 像倍率…………… $\times 1,000$

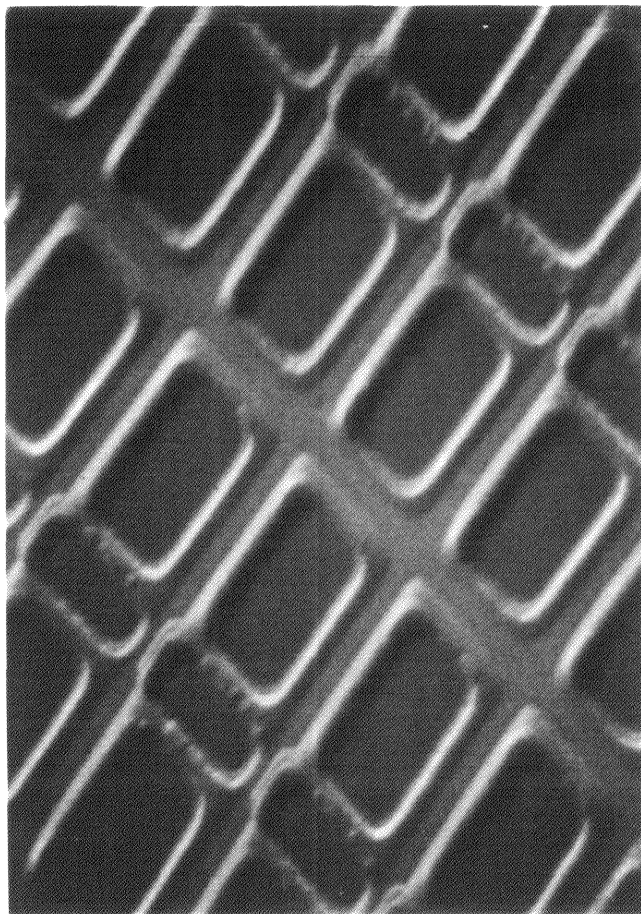


図7 IC全イオンアナログ像

5.2 ICの測定

5.1の条件でICの測定を行った。

(1) ICの構造

図6に測定に用いたICの模式図を示す。Si基板上にSi(B)、Si(As)、 SiO_2 、PSGなどが複雑に形成されている。

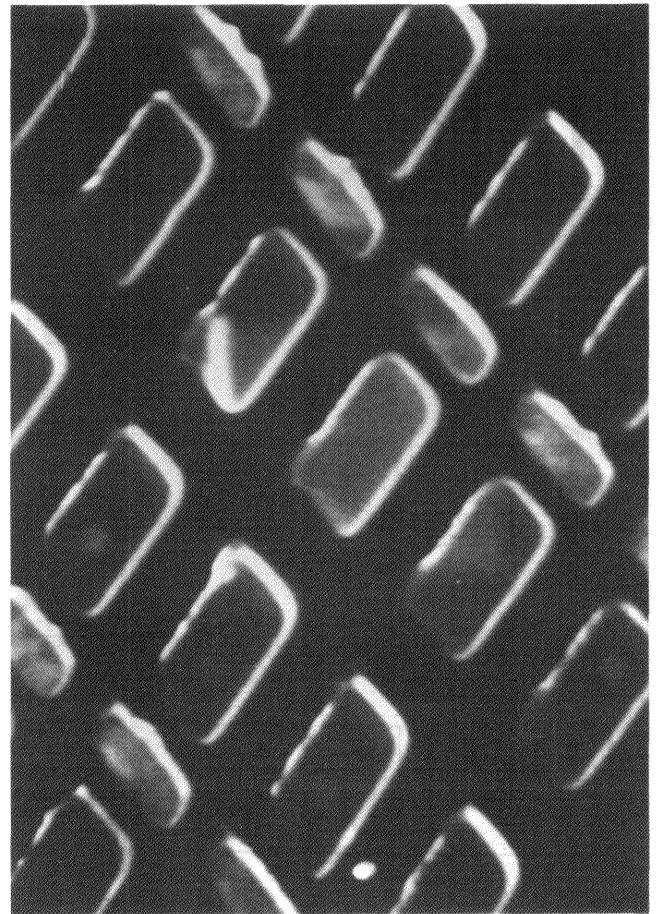
(2) ICのアナログイオン像

図7にICのアナログ全イオン像を示す。また図8は $^{28}\text{Si}^+$ のアナログ特定二次イオン像である。いずれも像倍率は1,000倍でCRT上に描画されたものをボラロイドカメラで撮影したものである。

(3) 三次元分析(二次元表示)

(2)のICを三次元分析を行った。約15分ほどで40フレームのデータを取得した。

図8は $^{28}\text{Si}^+$ のデジタル二次イオン像である。前出のアナログ像と異なり色の濃い所がイオン強度大(濃度が高い)であることを示している。出力した像の枠上に、このデータの内容が合せ表示されている。試料の名称(ICと入力してある)、データ番号(ファイル番号でディスクからの呼び出し、処理などはこの番号で行う)、フレーム番号(複数個のフレームのデータ収集があれば、任意にフレームを指定表示できる)、測定質量数 $28=\text{Si}^+$ 、このフレーム中の最強イオン電流値(763,400)、最小イオン電流値(0)を示している。ダイナミックレンジが6桁以上得られてい

図8 $^{28}\text{Si}^+$ 特定イオンアナログ像

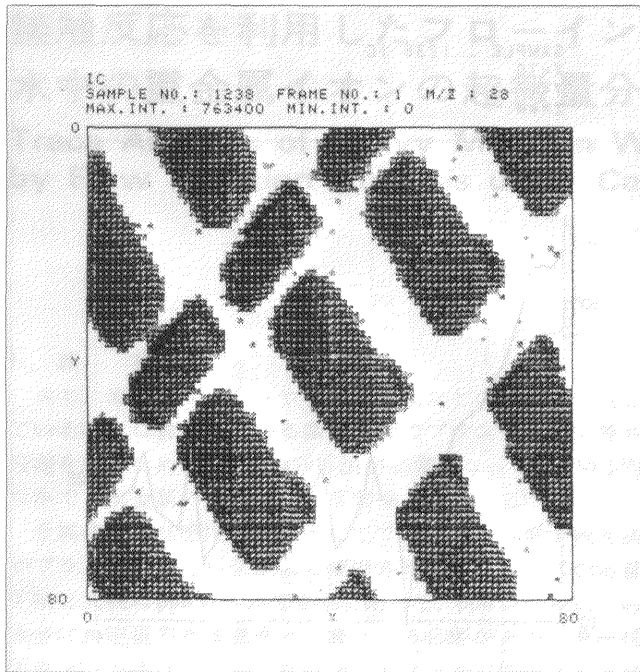
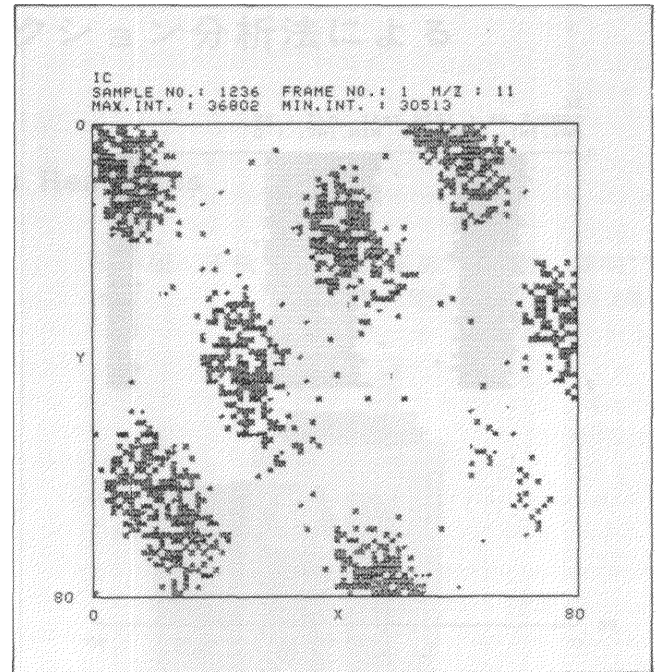
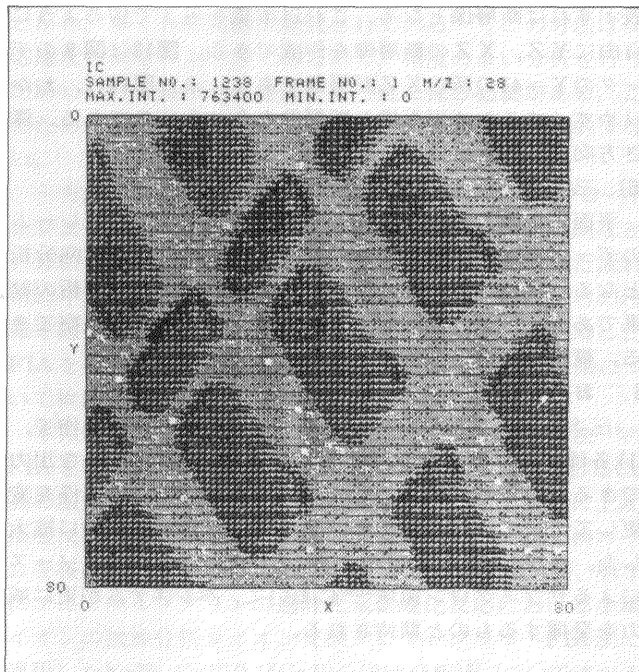
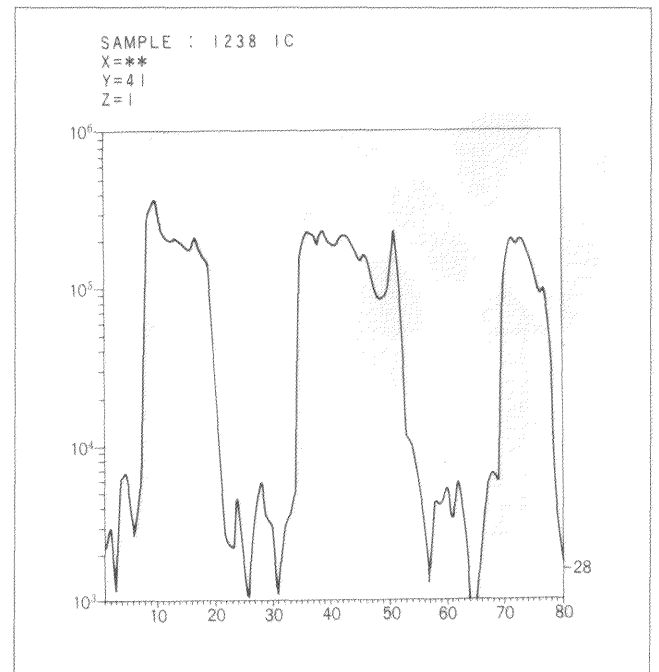
図9 $^{28}\text{Si}^+$ デジタル特定イオン像 (リニア濃度階調表示)図11 $^{11}\text{B}^+$ 特定イオン像図10 $^{28}\text{Si}^+$ デジタル特定イオン像 (指数関数濃度階調表示)

図12 線分析

る。図9はリニアに16階調の濃度分布で描画したものである。また図10は同じデータを指数関数的に表示したものである。また表示のためのスレッシュドや最強値など自由に変更できる。そのため、試料の状況、測定目的などにより自由に処理表示方式を変えることができる。図11は測定質量数を ^{11}B にして得たデジタルイオン像である。濃度 10^{18} Atom/cm 3 のBのイオン像である。

(4) 三次元分析 (線分析)

(3)で表示した同じデータを利用して、線分析のデータを得ることができる。即ち、2次的に表示されたデータの中から直線上に存在するデータをピックアップして、グラフ的に表示すれば線分析となる。図12は図9のデータ中よりY=41(ほぼ中央)のX軸上に沿った線分析である。 ^{28}Si のイオン強度が約2桁大きく変動していることが明瞭にわ

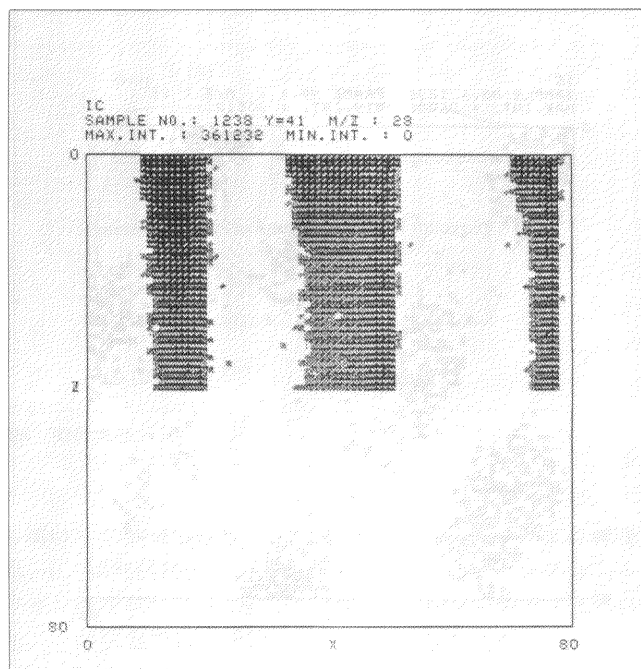


図13 XZ面断層像

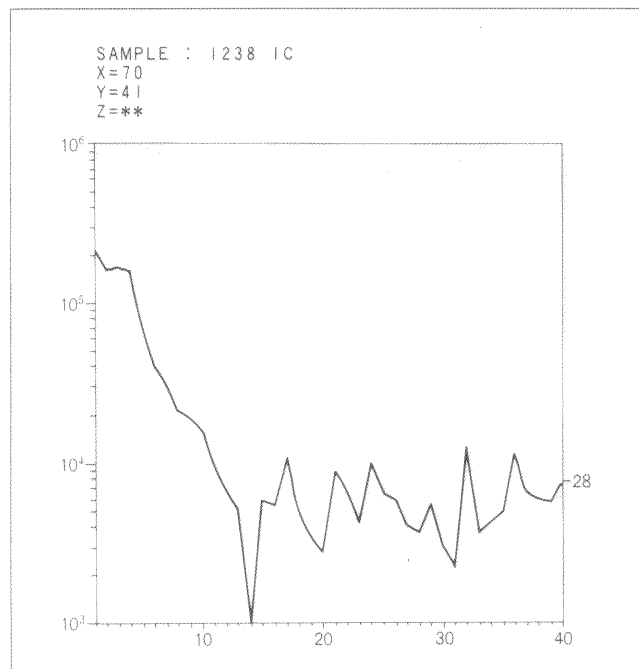


図15 深さ方向分析

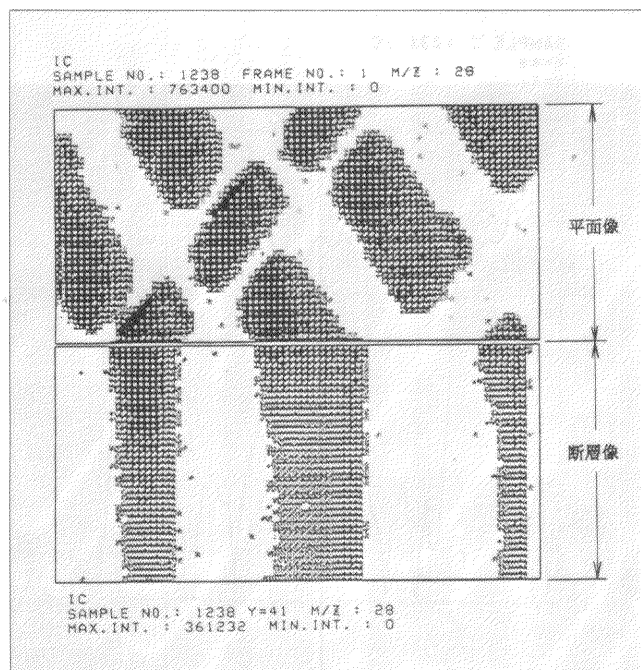


図14 ICのデジタルイオン像

かる。線分析した場所はデータの枠外上部に表示される。試料の名称に続いてX=**, Y=41, Z=1で表わされる。即ち、フレーム番号1のデータからY座標41の所のX軸に沿った線分析である。

(5) 三次元分析(断層像)

複数のフレームを収集したデータ中からファイルごとに同じX(又はY)座標を持つ線分を取り出し2次元的に

表示すれば断層像となる。これは羊羹を包丁で切るように自由にYZ, XZの断層像を作成できる。図13は図9のデータのY=41の所のXZ断層像である。また図14は、わかりやすくするため平面像と断層像を合せたものである。深さ方向にも ^{28}Si が分布していることがわかる。

(6) 三次元分析(深さ方向分析)

平面像中のある一点と同じ座標を持つ異なったフレームのデータを次々に取り出してグラフ化すれば深さ方向分析となる。図15はX=70, Y=41の座標の深さ方向分析の結果である。 ^{28}Si の濃度が、二桁近く変化するのが観察できる。横軸はフレーム番号となる。

6. おわりに

三次元データ処理システムにより、1回の分析操作で、(1)各種イオン像を出力できる。(2)各種プロファイルを出力できる。(3)随時何種類でも再生できる。(4)出力の条件を変更してデータを複数個得られるなど、情報が飛躍的に拡大した。今後EHD(Electro Hydro Dynamic)イオンソースによるサブミクロン領域^{5),6)}において、本システムが更に威力を発揮するものと期待される。

参考文献

- 1) 加藤, 外: 第19回応用スペクトロメトリー東京討論会講演要旨集, p. 52
- 2) 泉, 外: ISIAT '84第8回シンポジウム, p. 541
- 3) 泉, 外: 学振141委 第12回ローカルミーティング資料
- 4) 加藤, 外: The Hitachi Scientific Instrument News Vol. 27, No. 2, 18 (1984)
- 5) 田村 “金属”臨時増刊号, 84年5月
- 6) R. Levi-Setti: Industrial Research & Development, September 1982

接触反応を利用したフローインジェクション分析法による 水中の重金属イオンの超微量分析

Trace Analysis of Heavy Metal in Water by Flow Injection Analysis using Catalytic Reactions

前小屋 千秋* 白土 房男* 八野 耕明**

(昭和60年1月16日受理)

1. 緒 言

火力、原子力プラントや半導体工業などの分野で使用している純水に含まれている微量成分のプラントへの影響や役割を知るために、高感度分析法が必要になってきている¹⁾。なかでも重金属の迅速分析が重要視されている^{2),3)}。

金属成分の高感度分析法としてフレイムレス原子吸光法やプラズマ発光分析法がよく使用されているが⁴⁾、その定量下限は大概ねppbレベルである。従って、ppbレベル以下の成分は、定量できる濃度まで濃縮する必要がある。濃縮操作を伴う方法は、濃縮に長時間を要する他に使用する器具や雰囲気からの汚染が無視できなくなるため、種々の工夫が必要である⁵⁾。これに対して目的成分の触媒作用を利用する方法は、比較的簡単な操作で高感度分析が可能であることから、多くの研究例が発表されている^{6),7)}。この方法は反応速度を測定する方法であるので、精度のよい分析を行うためには分析操作条件を厳密に一定に保つ必要がある。このため、基礎研究の割合に実際試料への適用が比較的少ない。

一方、Ruzickaらによって提唱されたFIA⁸⁾⁻¹⁰⁾(フローインジェクション分析法)は、試薬の添加量や反応時間などの分析条件を一定に保つことができる上に、連続した流れ系の中で試料水と試薬溶液を混合するため、外部からの汚染を防止することもできる。そこで、接触反応を利用したFIAを用いて水中の重金属イオンの超微量成分分析法について検討した。

本報告では、第1に新しく開発したサンドイッチ法¹¹⁾のFIAを用いて、タイロンの過酸化水素酸化反応におけるCo(II)の触媒作用¹²⁾を応用したCo(II)の高精度分析、第2に上記接触反応を試料導入部と反応コイルの間にイオン交換カラムを接続した分離カラム法によるCo(II)の超微量分析、第3にフェノールフタリンの過酸化水素酸化反応における金属イオンの接触分析をイオン交換クロマトグラフ・FIA法に適用したFe(III)、Cu(II)及びCo(II)の同時分析¹³⁾について述べる。

2. 実験方法

2.1 装 置

サンドイッチ法の検討に使用した日立フローインジェクション分析装置K-1000形の写真を図1に、この装置の流路を図2に示す。また、分離カラム法及びイオン交換クロマトグラフ・FIA法の流路を図3に示す。これらの装置は日立液体クロマトグラフ638形を使用し、配管はPTFE(テト

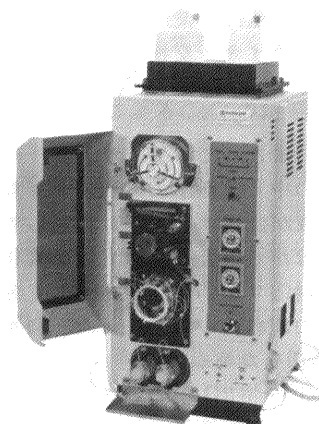


図1 日立フローインジェクション分析装置K-1000形

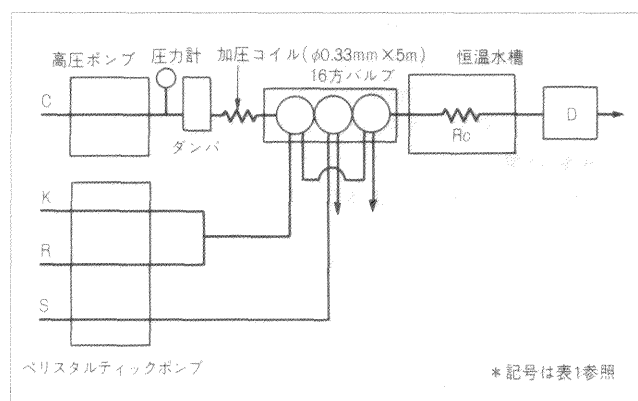


図2 K-1000形のサンドイッチ法の流路図

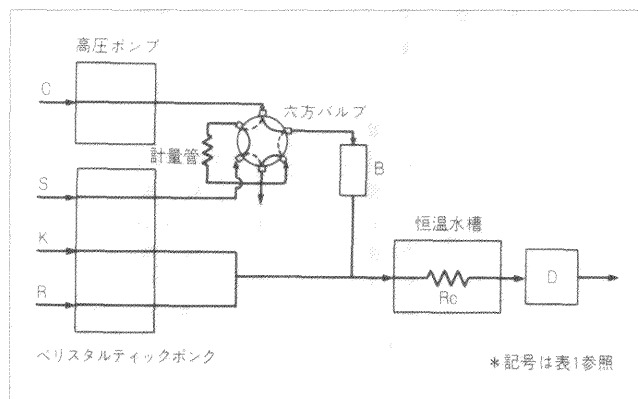


図3 638形日立液体クロマトグラフを利用した分離カラム法及びイオン交換クロマトグラフ法の流路図

* 日立製作所日立研究所

** 日立製作所日立研究所 医博

ラフルオロエチレン)の細管を使用して組み立てた。検出器はいずれの方法も日立波長可変流動光度計を使用した。

2.2 試 薬

タイロン (4,5-ジヒドロキシ-1,3-ベンゼンスルホン酸) 溶液(0.01M): ドータイトタイロン0.31gを水80mlに溶解し、水酸化ナトリウム溶液(1M)でpHを10に調節した後、水で100mlとした。

フェノールフタリン溶液(0.1M): 和光純薬フェノールフタリン3.2gを水で懸濁し、水酸化ナトリウム(1M)でpHを13に調節した後、水で100mlとした。

その他の試薬は特級試薬を使用した。また、水は水道水を蒸留した後、混床式イオン交換樹脂カラムを通したものを使用した。

2.3 方 法

分析条件を表1にまとめて示す。サンドイッチ法は、キャリア溶液の流れの中で試料水の前後にタイロン溶液と過酸化水素水の混合液が位置するように添加して、反応コイルの中を移動させながら混合し、吸光度の変化からタイロンの酸化生成物に対応するCo(II)を定量する。分離カラム法は、キャリア溶液の流れの中に添加した試料水を、分離カラムを使用してCo(II)をカラムに保持し、次に溶離液であるキャリア溶液でCo(II)を溶出し、これをタイロン溶液及び過酸化水素水と混合して反応管に送り、吸光度の変化量からCo(II)の濃度を求める。イオン交換クロマトグラフ・FIA法は、試料水中の複数の成分をイオン交換クロマトグラフで、前記分離カラム法と同様の操作で分離したものをフェノールフタリン溶液と過酸化水素水とを混合して反応管に送り、フェノールフタリンの酸化生成物であるフェノールフタレインの吸光度の変化からFe(III)、Cu(II)及びCo(II)を定量する。

3. 実験結果

3.1 サンドイッチ法によるCo(II)の定量

Co標準液のピークプロファイルを図4に示す。この条件では、Co濃度が200pptまでは濃度と吸光度の間に直線関係が

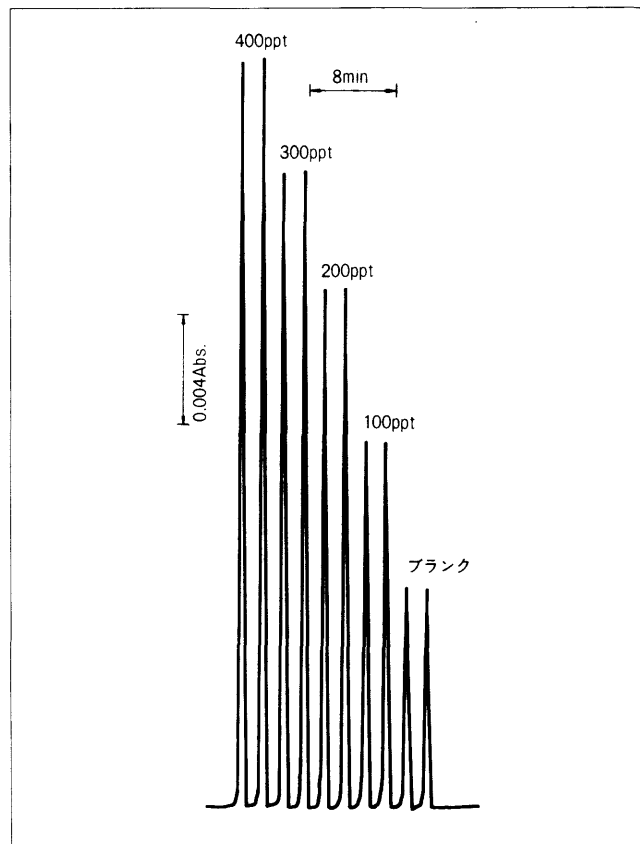


図4 サンドイッチ法によるCo(II)の定量結果

得られている。試料量の最適を図れば、200pptを越える濃度の分析も可能と考えられるが、接触分析の目的は超微量分析であるので、分析範囲の上限については検討していない。ブランク値が吸光度で0.008と高い値を示しているが、これはタイロンを水に溶解してアルカリ性にするると20~30

表1 分析条件

記 号	項 目	サンドイッチ法	分離カラム法	イオン交換クロマトグラフ法
—	分 析 成 分	Co(II)	Co(II)	Fe(III), Cu(II), Co(II)
—	反 応 系	タイロン-H ₂ O ₂	タイロン-H ₂ O ₂	フェノールフタリン-H ₂ O ₂
—	流 路 系	図1参照	図2参照	図2参照
S	試 料 採 取 量	40μl	2.0ml	1.0ml
C	キャリア溶液	組 成	H ₂ O	NaCl(0.05M)-Na・Tart*(0.015M)
		流 量	1.0ml/min	1.0ml/min
K	基 質 溶 液	組 成	タイロン(0.01M)	フェノールフタリン(0.1M)
		添加量	40μl/回	0.25ml/min
R	反 応 液	組 成	H ₂ O ₂ (0.01M, pH10.5)	H ₂ O ₂ (0.1M, pH11.5)
		添加量	40μl/回	0.25ml/min
Rc	反 応 コ イ ル	長 さ	5m (φ0.5mm, PTFE**)	5m (φ1.0mm, PTFE**)
		温 度	40℃	60℃
B	分 離 カ ラ ム	充填剤	—	三菱CK-10S
		容 量	—	φ2mm×20mm
D	検 出 器	光路長	10mm	10mm
		波 長	440nm	550nm

注: * Tart 酒石酸塩, ** PTFE テトラフルオロエチレン

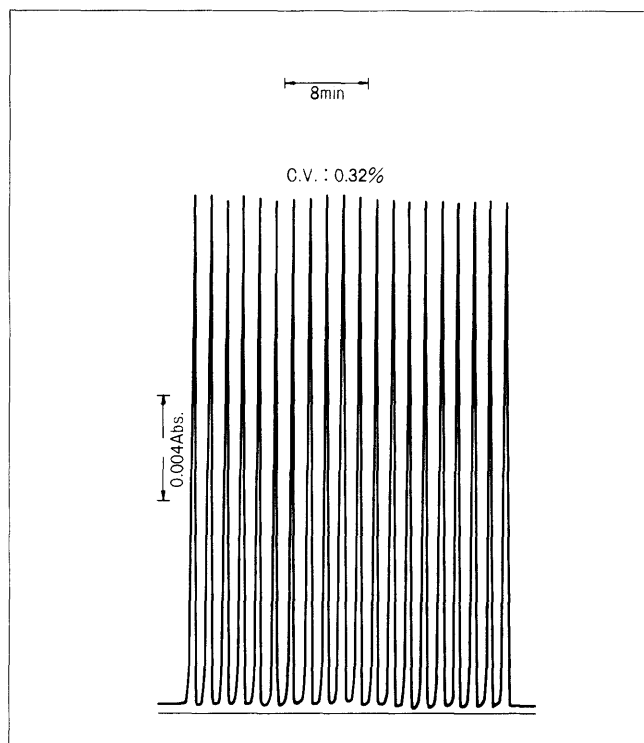


図5 サンドイッチ法の分析精度

分間で黄色の星色を示し、また過酸化水素水と混合して反応コイルの中を1分間かかって流れる間に酸化するために生じたものである。しかし、このブランク値は少なくとも試薬溶液を調製後数時間までは安定しており、分析値に影響を及ぼさないことを確認した。

表2 タイロン法における共存成分の影響 (Co0.40ppb)

共存成分	添加塩	共存濃度 (ppb)	Co定量値 (ppb)	偏差 (%)
Al	AlCl ₃ ・6H ₂ O	40	0.40	0
Ba	BaCl ₂ ・2H ₂ O	400	0.39	-2.5
Ca	CaCl ₂ ・2H ₂ O	400	0.36	-10.0
Cd	Cd(NO ₃) ₂ ・4H ₂ O	400	0.38	-5.0
Cr(III)	Cr(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	400	0.39	-2.5
Cr(VI)	K ₂ CrO ₄	400	0.37	-7.5
Cu	CuCl ₂ ・2H ₂ O	40	0.38	-5.0
Fe	FeCl ₃ ・6H ₂ O	400	0.39	-2.5
Mg	MgCl ₂ ・6H ₂ O	400	0.36	-10.0
Mn	MnCl ₂ ・4H ₂ O	400	0.38	-5.0
Ni	NiCl ₂ ・6H ₂ O	400	0.36	-10.0
Pb	Pb(NO ₃) ₂	400	0.37	-7.5
Si	Na ₂ SiO ₃	400	0.40	0
Zn	ZnCl ₂	40	0.38	-5.0
NH ₄ ⁺	NH ₄ Cl	72	0.39	-2.5
Cl ⁻	NaCl	9,200	0.40	0
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	2,480	0.38	-5.0
PO ₄ ³⁻	NaHPO ₄	3,800	0.38	-5.0
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄ ・10H ₂ O	3,800	0.39	-2.5
CN ⁻	KCN	10	<0.01	0
EDTA	EDTA・2Na	2.9	<0.01	0

図5は200pptのCo標準液を繰り返し反応した結果である。この結果から変動係数を求めたところ、0.32%であった。このように高い分析精度を得ることは、従来の接触反応では極めて困難であった。しかし、本法では、試料水の採取量、試薬溶液の添加量、反応時間、反応温度、混合状態などの分析条件が一定に保たれているために、高精度分析が可能になったものと思われる。分析処理件数は1時間当たり40件であり、多数の試料を短時間で分析することが必要なプラントの管理分析として有効と思われる。なお、試料水中の共存成分の影響を調べた。その結果は表2に示すように、Co(II)と錯体を形成するCN及びEDTAを除いて、いずれの成分も100倍以上共存しても分析値に与える影響は10%以内であった。

3.2 分離カラム法によるCo(II)の定量

前項で述べたサンドイッチ法は分析精度が高く、時間当たりの分析処理件数も大きい、ブランク値が高いという問題がある。また試料採取量も限られており、特に高感度分析を要する場合には一層の工夫が必要である。そこで、図3のような流路を示す装置を用い、表1の分析条件により、試料水からCo(II)を分離・濃縮して測定する方法を検討した。

本法によるCo標準液のピークプロファイルを図6に示す。同図のaのラインはキャリヤ溶液、タイロン溶液及び過酸化水素水を表1の条件により流しているときの混合溶液の吸光度であり、これをベースラインとみることができる。ベースラインに対して負の吸光度を示しているbは、Co(II)が分離された試料水が上記流れに流入したためである。cは分離カラムに保持したCo(II)が塩化ナトリウムと酒石酸ナトリウムの混合液からなるキャリヤ液で溶出したもので、このピークの高さによってCo(II)の定量ができる。このようにすることにより、ブランク値が消去され、Co(II)を濃縮することもできるので高感度分析が可能になる。このときの検出下限をチャートのフルスケールの $\frac{1}{100}$ とすると、1pptである。なお、分析時間は1試料当たり15minと前記サンド

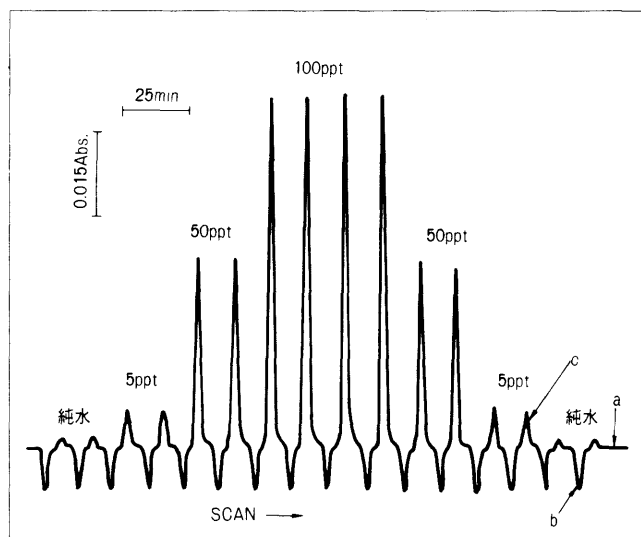


図6 分離カラム法によるCo(II)の分析結果

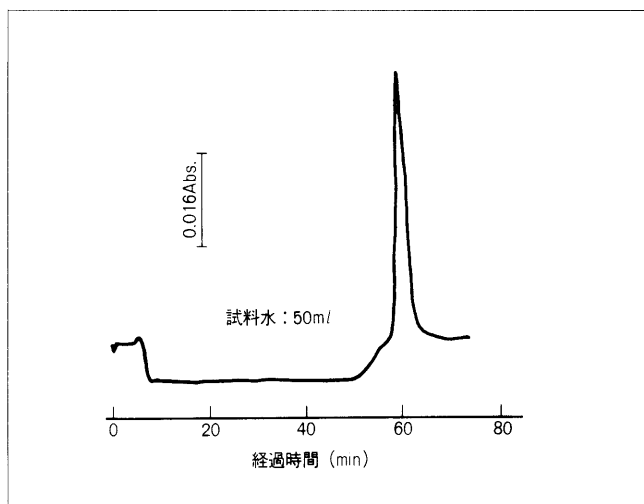


図7 分離カラム法による純水中Coの分析結果

イッチ法と比較して長くなる。分析精度は、Coが5pptのとき、変動係数で7.8%であった。この方法で試料水を多く採取すれば感度は向上することが考得られる。図7は3pptのCoを含む試料水50mlを採取したときのピークプロファイルを示す。高い分析感度が得られていることが分かる。

3.3 イオン交換クロマトグラフ・FIA法によるFe(III), Cu(II), Co(II)の同時定量

数種類のイオンが触媒作用を示す場合、試料水中の各イオンをイオン交換クロマトグラフ法で分離しFIAに導入すれば、数種のイオンの同時高感度分析が可能になる。

フェノールフタリンはアルカリ性で過酸化水素水で酸化されるとき、Cu(II)が触媒作用を示すことは既に知られている⁴⁾。この反応についてCu以外の金属イオンの触媒作用を調べたところ、表3に示すように、Fe(III)及びCo(II)等も触媒作用を示すことが分かった。そこで、図3の流路の装置を用い表1の分析条件により、これらの成分の定量を試みた。図8はFe(III), Cu(II)及びCo(II)の混合液のクロマトグラムを示す。この混合液を繰返し分析したときの分析精度は変動係数で、Fe: 4.8%(5.0ppb), Cu: 2.8%(0.8ppb), Co: 3.3%(3.0ppb)であり、検出下限はFe: 0.5ppb, Cu: 0.

表3 フェノールフタリン法の感度の比較

elements	relative absorbance
Cu	1.0
Co	7.3
Fe	0.10
Cr	0.05
Mn	0.04
Ni	0.01
Zn	0.01
Ca	0.01
Mg	0.01

reaction temp. 30°C

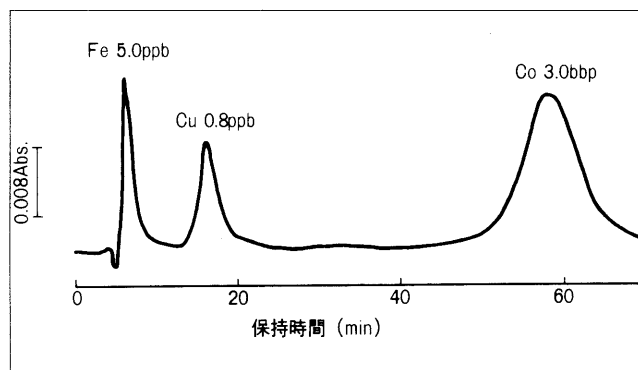


図8 Fe(III), Cu(II), Co(II)のクロマトグラム

05ppb, Co: 0.2ppbであることが分かった。なお、分析時間は70分間とこの種の分析法としてはやや長時間を要するが、溶離条件を検討すれば、分析時間を短縮できると思われる。このような微量成分の同時分析は、プラントの配管の溶出特性を調べる方法として特に有効と思われる。

4. 結 言

サンドイッチ法のFIAによりCo(II)の接触反応を試み、検出下限は10ppt、分析精度は変動係数で0.32%(200ppt Co)、試料処理件数が1時間当たり40件の高感度、高精度、迅速分析を、分離カラムを併用する方法によって検出下限が1pptで、分析精度が変動係数で7.8%(5ppt Co)の超微量成分分析法、イオン交換クロマトグラフ法・FIA法によって検出下限がFe: 0.5ppb, Cu: 0.05ppb, Co: 0.2ppbの同時分析法を開発した。

参考文献

- 1) K. S. Subramanian, C. L. Chakrabarti: Prog. anal. atom. spectrosc., 2, 287 (1979)
- 2) 大矢晴彦: 化学と工業, 36, 780, No.11 (1983)
- 3) Y. Takata, F. Mizuniwa, and C. Maekoya: Anal. Chem., 51, 2337 (1979)
- 4) 保田保雄, 広川吉之助, 高感度原子吸光・発光分析, p. 101, 講談社 (1980)
- 5) 高橋武雄: 超微量成分分析 3 一水, p. 9, 産業図書
- 6) 無機応用比色分析編集委員会編: 無機応用比色分析 6, p. 348, 共立出版 (1979)
- 7) 深沢力, 山根兵, ぶんせき, 1977, 491
- 8) J. Ruzicka, E. H. Hansen: Flow Injection Analysis, John Wiley and Sons, Inc., New York (1981)
- 9) 上野景平, 喜納兼勇, フローインジェクション分析法 入門, 講談社 (1983)
- 10) 与座範政, ぶんせき, 1984, 513
- 11) 黒石忠文, 打木英夫, 合田淳子: Hitachi Scientific Instrument News, 27, No.1, 16 (1984)
- 12) 前小屋千秋, 水庭文雄, 宇佐美勝久, 大角克巳: 日化, 1983, No. 7, 1023
- 13) 前小屋千秋, 水庭文雄, 八野耕明: 第45回分析化学討論会講演要旨集, 211 (1984)
- 14) Snell: Colorimetric Method of Analysis, p. 174 (1949)

解 説

S-6000形日立FEB測長装置(半導体用走査電子顕微鏡)

HITACHI Model S-6000 Field Emission Critical Dimension Measurement Scanning Electron Microscope

齊藤 尚武* 古屋 寿宏* 大高 正* 山田 理* 渡部 忠雄**

(昭和60年1月29日受理)

1. はじめに

電界放射形電子ビーム(Field Emission Electron Beam : FEB)を用いて、大形半導体素子上の微細パターンを、高精度・高速に寸法測定する半導体専用の測長装置S-6000形を製品化した(図1)。

現在256k~1M Bit DRAM等に代表される超LSIの回路パターン幅は、 $2\mu\text{m}$ から $1\mu\text{m}$ へと微細化しており、光学顕微鏡による測定では分解能の点で限界に近づいている。そこで10nm以下のビーム径をもつ走査形電子顕微鏡(SEM)の活用がクローズアップされてきた(図2)。しかし、急速に進歩する半導体微細化技術のなかでの測長装置は、製造プロセスラインで、多数の人が長時間安定に使用することが前提となり、さらに次のことが要求される。

- (1) 高精度・高速測定(ハイスループット)
- (2) 電子線による試料損傷(特性変化)の防止
- (3) 無処理試料の直接・高分解能・高速観察(TV像)
- (4) 大形試料(6インチウェハ)の全域測定
- (5) 容易な操作(自動化)と信頼性
- (6) 異物付着防止(パターン幅の $\frac{1}{10}$ ~ $\frac{1}{20}$ 以下の異物)
- (7) クリーンルーム内設置(コンパクト化)への対応

本装置は、このようなニーズに応えるため、永年培ってきた電界放射形電子銃技術、超精密機構技術、超高真空技術、各種電子光学技術、コンピュータ制御技術等をベースに、半導体プロセスラインにおけるライン管理を目的とした微小寸法測長専用装置として完成した。

2. 特 長

- (1) 電界放射形電子銃による低加速電圧・高分解能像の高速観察(TV SCAN)

LSIの構造材料は、各種フォトリソスト、酸化シリコン(SiO_2)や窒化シリコン(Si_3N_4)等の絶縁物が多く、これらを電子ビームで観察、測定する場合、電子が試料表面に帯電(チャージアップ)する現象が多くなり、測定を困難にしている。そこで電子の加速電圧を低く(1,000V前後)する方法をとる。一般に低加速電圧化すると、熱電子放射形電子銃(タングステンヘアピン形フィラメント:W、ランタンヘキサボライド:LaB₆)の場合は、色収差の為に分解能低下が大きくなるが、冷陰極を用いる電界放射形電子銃(Field Emission Gun:FEG)¹⁾では、エネルギーのそろった電子ビームが得られるため、高分解能が維持できる(図3)。図4にFEGの原理図を示す。FEGは、さらにW、LaB₆と



図1 S-6000形日立FEB測長装置

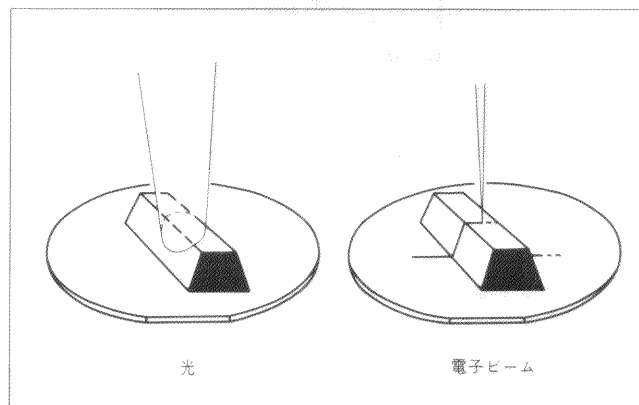


図2 光学顕微鏡と走査電子顕微鏡の微細パターン測定と比較

比 $100\sim1,000$ 倍の輝度を持つ極小点電子源で、かつ非常に寿命が長いことから、装置の初期性能の維持と保守性を容易にする電子源と言える。また高輝度であることから、電子ビームの高速走査(TV SCAN)が可能であり、CRT上の画像は静止画像を主体とした素早い観察と測定ができること、明るいクリーンルームでの観察も可能であり、目の疲労も軽減される。図5に従来のSlow ScanとTV Scan方式による画像の差を示す。

- (2) 高精度・高速測長(ハイスループット)

試料の測定は図6に示す手順で行なう。測定条件入力から測定、さらに測定データの処理と出力まで、一連の操作はすべてコンピュータにより指令、処理される。また各種

* 日立製作所那珂工場 電子装置設計部

** 日立製作所那珂工場 応用技術センター

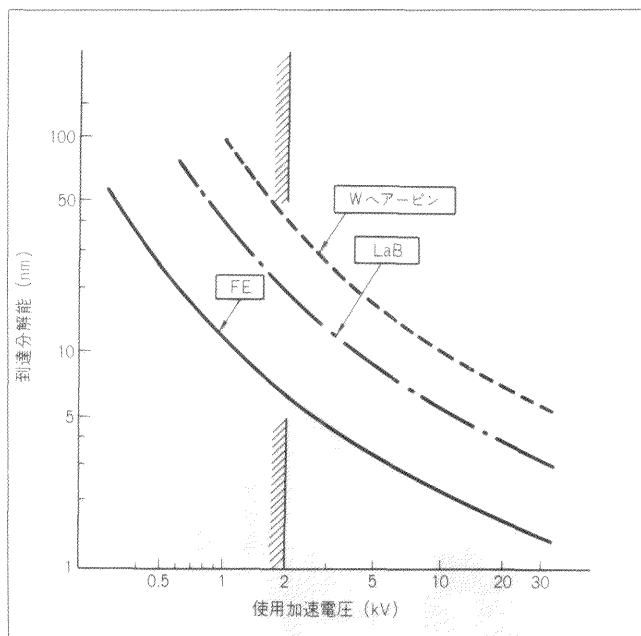


図3 加速電圧と到達分解能の関係

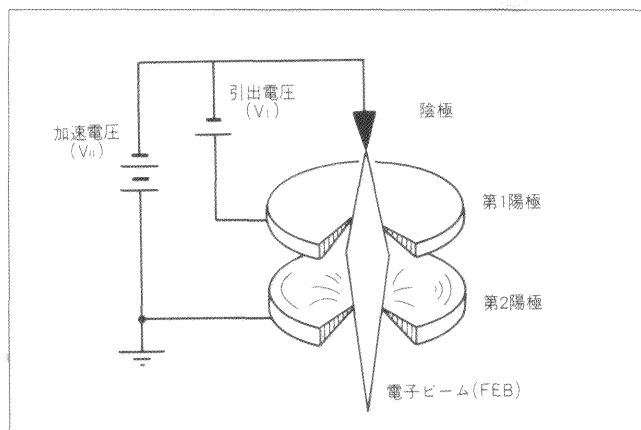


図4 電界放射形電子銃の原理図

の条件変更も、CRT画面と対話しながら容易に操作できる。

図7に測定条件入力の一例を示す。ウェーハ上のチップ配列図内の黒く塗りつぶされた5チップが測定用に指定されたチップを表わしているが、測定点は500点までの多点を指定することができる。

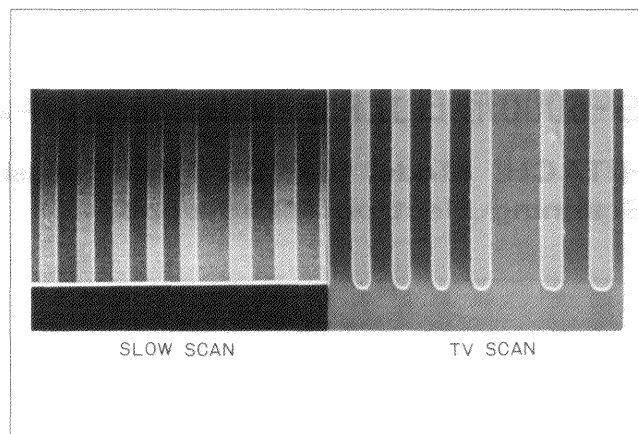


図5 Slow ScanとTV Scanの比較

寸法測長は、二次電子像にカーソルを合せて、カーソル間の電子線偏向量から測定するカーソル方式(図8)と、指定位置のパターンから得られるラインプロファイル信号を信号処理して測定するラインプロファイル方式(図9)がある。両者とも、FEGとTV SCAN像および画像処理技術の組合せにより、数万倍以上の良質画像で高精度測長ができ、さらに、形状からの良否判定の精度も向上することができる。

走査形電子顕微鏡(SEM)で大口径試料を観察する場合、測定視野を正確に、素早く見出すことは困難な操作であったが、本装置はラピッド イメージ シフト モード(Rapid Image Shift Mode:RISM)で簡単に実行できる。図10に示す如く、測定視野(同図の十字線部)がCRT中心よりずれている場合、十字線(点線)を測定視野中心に合せてスイッチを押すだけで、視野は瞬時にCRT中心に移動する。このRISM方式は、どの測定倍率でも作動するため、測定の高スループット化に後立っている。なお本装置は5点/ウェーハ(5インチ)の測定において、5枚/Hr以上のスループット能力を持っている。

(3) ミニмум ドーズシステム等による試料保護

電子線によるダメージの低減は、測定装置に課せられた不可欠の条件である。これには低加速電圧化と、電子線照射量(ドーズ量=照射電子流(A)×時間(sec))を最小にすることである。

ミニмум ドーズシステム(Minimum Dose System:MDS)は、図11に示す如くステージ移動後の視野選択、画像調整と画像メモリーまでの短時間のみ実試料に電子線を

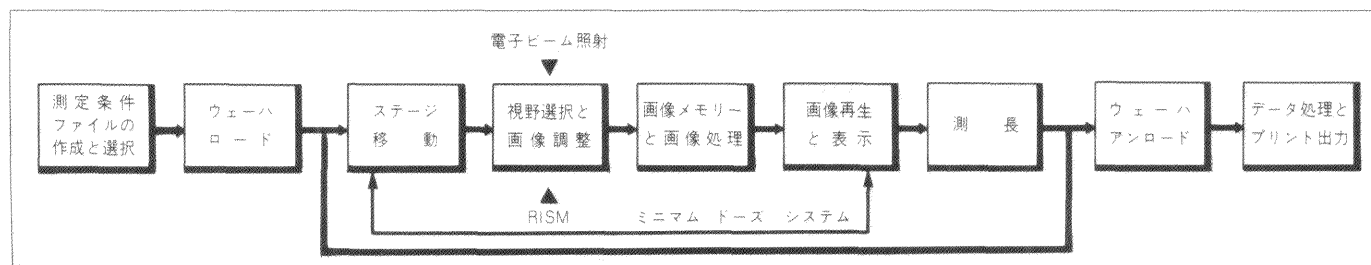


図6 測定手順

```

***** SAMPLE WAFER DATA IN *****
*
* 1. FILE NAME (IDW) ?      S001
* 2. PITCH X (MICRON) ?    9980.0
*   Y (MICRON) ?          9920.0
* 3. NUMBER OF ROW ?      12
*   COLUMN ?              12
* 4. SKIP CHIP (R,C) ?    (*)
* 5. TEG CHIP (R,C) ?    (*)
* 6. NUMBER OF INSPECT CHIP ? 5
* 7. INSPECT CHIP (R,C) ?  (*)
* 8. 1ST ALIGNMENT CHIP (R,C) ? (01,03)
* 9. 2ND ALIGNMENT CHIP (R,C) ? (01,09)
* 9. STAGE COORDINATES OF
*   1ST ALIGNMENT CHIP ?   (45060,25400)
* 10. ALIGNMENT POINT (X,Y) ? (0,0)
*
*****
WAFER DATA IN OK (Y/N) ?
    
```

図7 測定条件入力例

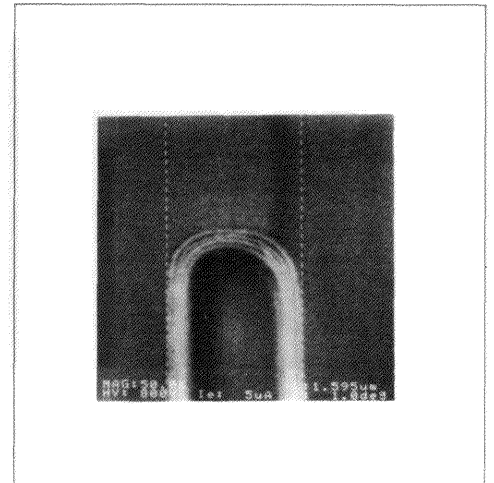


図8 カーソル方式による測定例(倍率:×30,000)

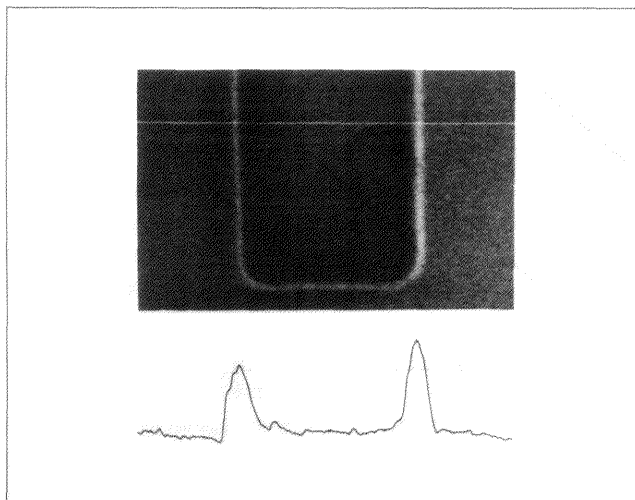


図9 ラインプロファイル方式による測定例

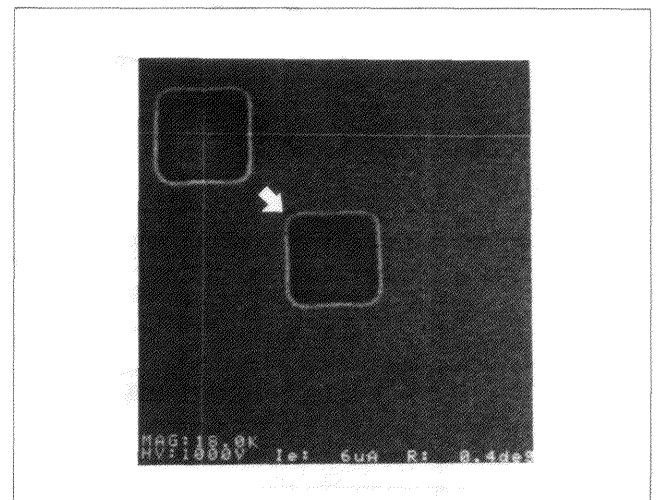


図10 ラビッド イメージシフト モード(RISM)

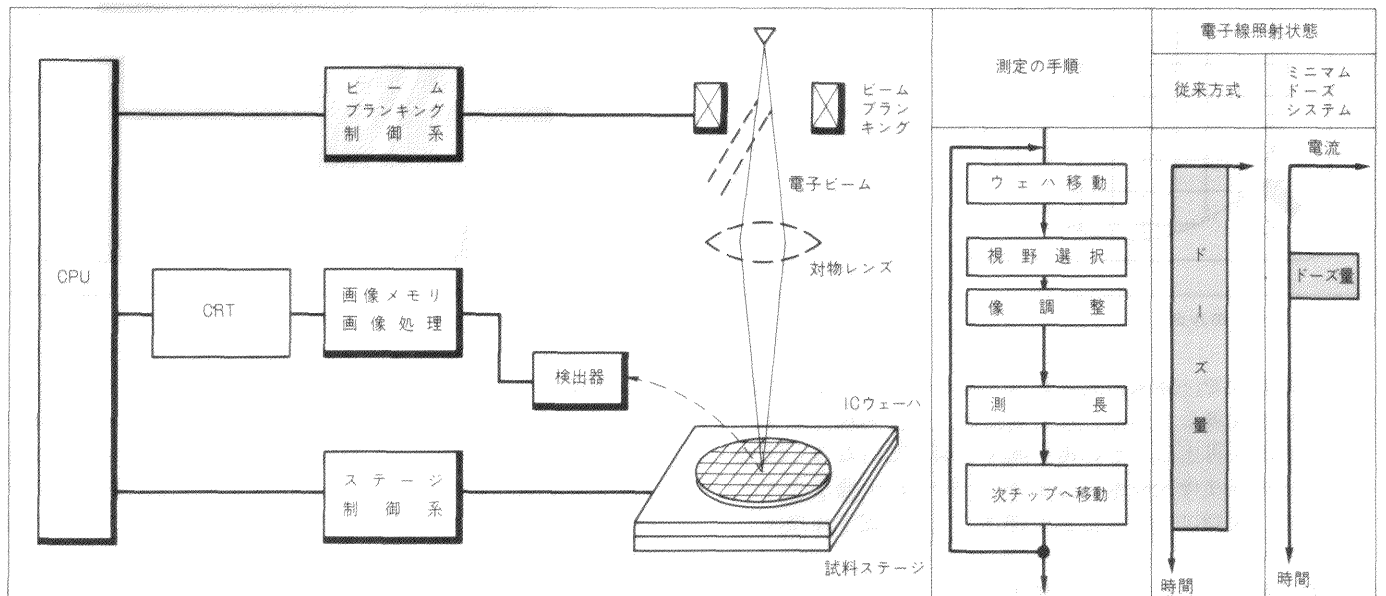


図11 ミニマムドーズシステム(MDS)

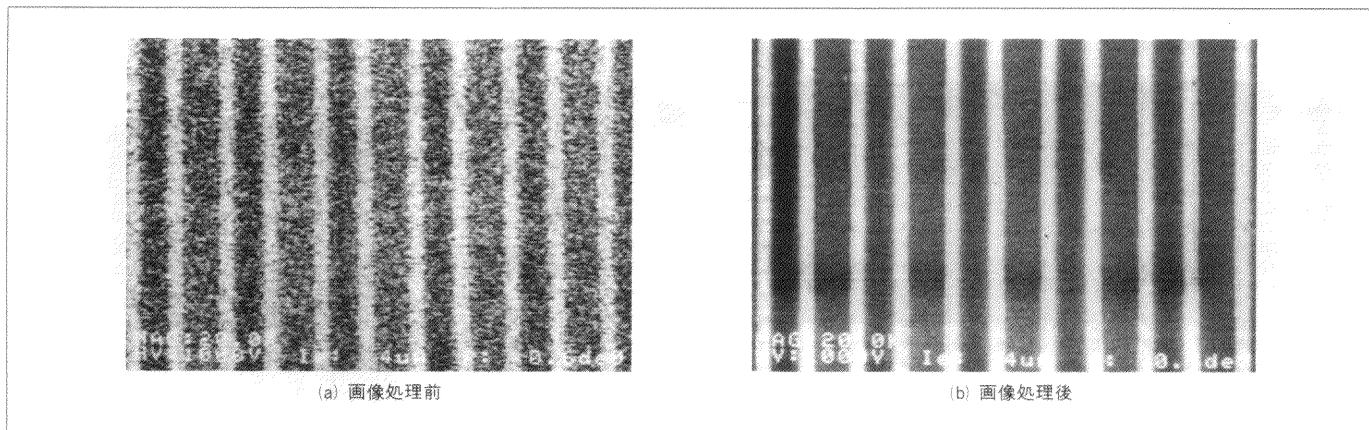


図12 画像処理によるS/Nの改善(試料:フォトレジスト, 倍率:20,000)

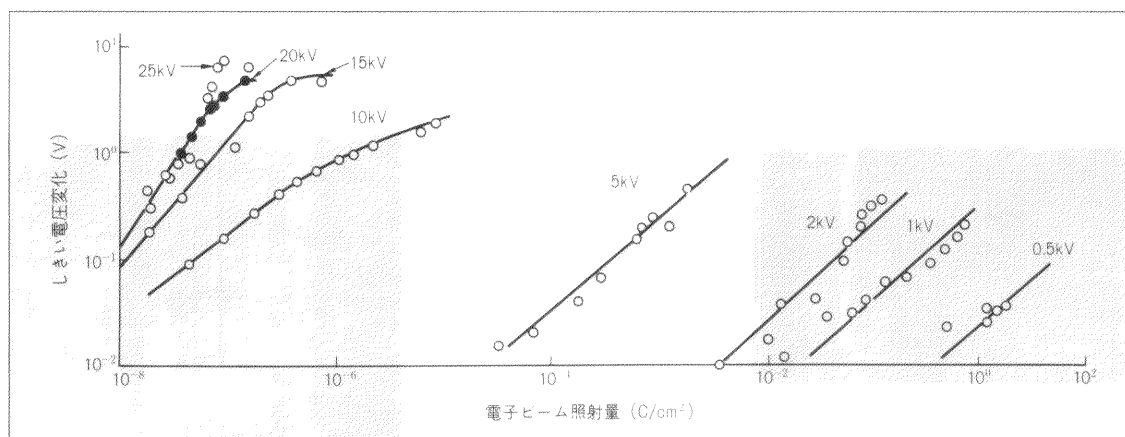


図13 電子ビーム照射によるLSI素子の損傷

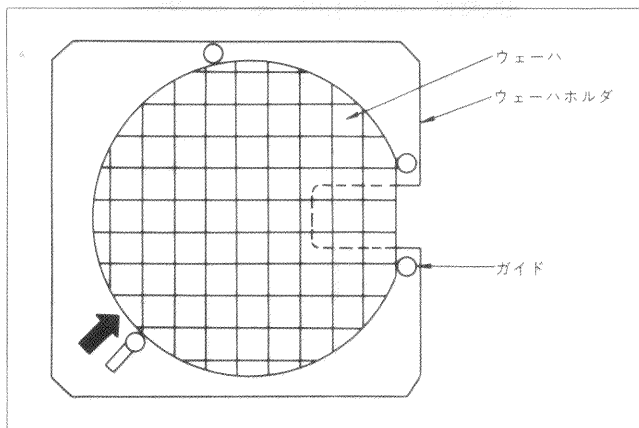


図14 ウェーハホルダ

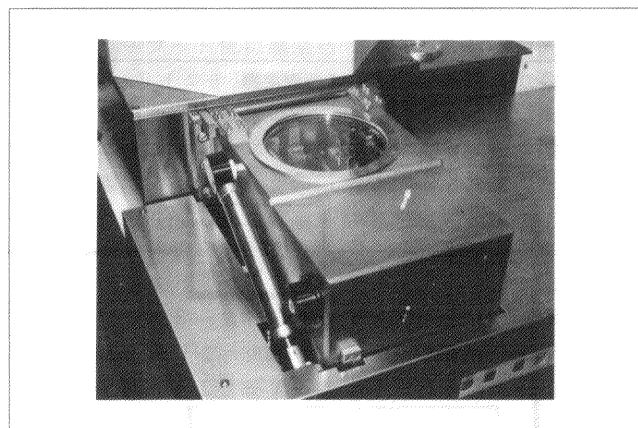


図15 ローダ室の外観

照射する方式で、従来方式と比べ大幅な低ドーズ量化を図り、試料を保護している。なお測長は、画像処理、画像メモリした像を再生し、この再生画像を用いて行なう。図12に画像処理前後像比較を示しますが、S/Nの大幅な改善がはかれる。図13は戸所(日立中研)²⁾による電子線損傷の一例を示す。

(4) 大口径試料への対応と高精度アライメント

年々大形化するウェーハに対応するため、本装置は6イ

ンチ径から3インチ径(オプション)まで対応できる。

ウェーハはウェーハホルダ(図14)上にセットし、オリエンテーションフラットを基準にして、正確なプリアライメントが行なわれる。このため、ステージ上に搬送後のアライメント操作を簡単にしている。さらに実パターンの回転および水平方向のずれは、チップ上の2点位置を正確に読み取り、コンピュータにて高精度に補正するシステムを採用している。

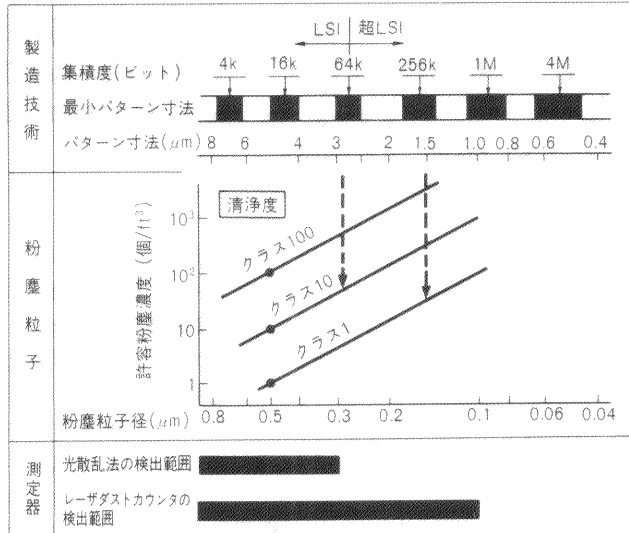


図16 LSI進歩に問題となる粒子

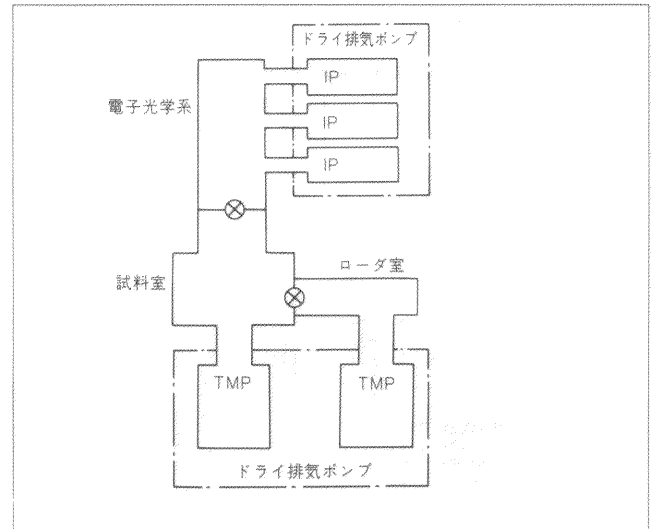


図17 ドライバキュームシステム

図15にローダ室の外観を示す。ウェーハはローダ室に装着され、その後は真空排気とステージへの搬送が自動的に行なわれて、短時間でのウェーハ交換を可能にした。

(5) 発塵防止とドライバキューム

LSIの微細加工技術の進歩とともに、問題とされる付着異物の粒子径も小さくなり、一般には、パターン寸法の $\frac{1}{10}$ ～ $\frac{1}{50}$ の粒子を除くことが必要であると言われている(図16)³⁾この課題に対し、本装置はウェーハ搬送機構やステージ機構等に徹底した低発塵機構を採用した。またハイドロカーボン分子の少ないドライバキュームシステムは図17に示す如く、電子線の発生部分である電子光学系をイオンポンプ、試料室とローダ室を独立したターボモレキュラーポンプで高速に排気するシステムとし、さらにロータリーポンプからの油蒸気もフォアライントラップで防止している。

(6) クリーンルーム対応

本装置は、製造プロセスライン、すなわちクリーンルーム内で使用することを前提に設計した。このため、設置面積は図18に示す如く間口1.4m、奥行1.23mとコンパクトなものとした。またロータリーポンプからの発塵防止カバーと排気ダクト構造等、装置からの発塵防止とクリーニングしやすい構造等、きめ細い配慮をしている。

(7) 高速データ処理

図6の手順で実行された測定データは、フロッピーディスクに収納され、さらにコンピュータで高速にデータ処理され、その結果をCRT画面(図19)に出力したり、プリンターで出力することができる。図20は標準装備のプリンターで打出した出力例であるが、測定日、ウェーハNo.やロットNo.等の測定条件から、測定結果の生データおよびその最大値/最小値/平均値/3σ等が打出される。なおオプションの80桁プリンターを用いるとハードコピーが可能であり、図7、図19、図20等の出力が可能である。

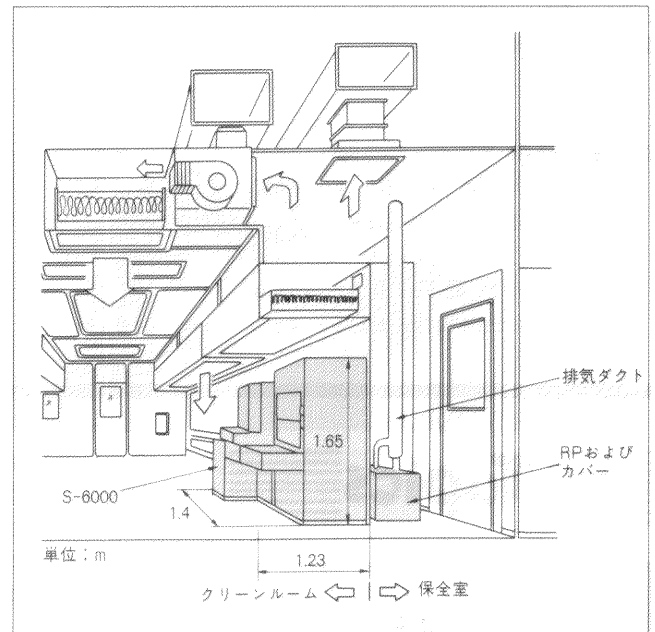


図18 クリーンルーム内への設置例

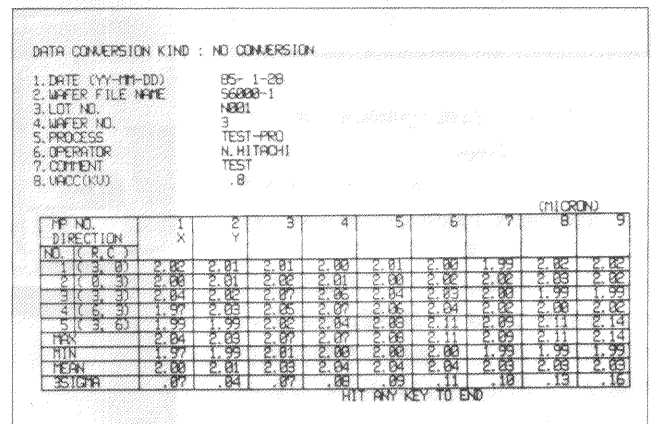


図19 データ出力例

***** MEASURE DATA *****	
1. DATE	: 84-10-20
2. WAFER FILE NAME	: H10-1
3. LOT NO.	: 1
4. WAFER NO.	: 2
5. PROCESS	: TEST
6. VACC (kv)	: 1.0
7. OPERATOR	: R. YAMADA
8. COMMENT	: 1: X 1um 2: Y 1um
CHIP=(3, 0), MT= 1	DATA= 1.097
CHIP=(3, 0), MT= 2	DATA= 1.105
CHIP=(0, 3), MT= 1	DATA= 1.088
CHIP=(0, 3), MT= 2	DATA= 1.123
CHIP=(3, 3), MT= 1	DATA= 1.073
CHIP=(3, 3), MT= 2	DATA= 1.098
CHIP=(6, 3), MT= 1	DATA= 1.089
CHIP=(6, 3), MT= 2	DATA= 1.107
CHIP=(3, 6), MT= 1	DATA= 1.071
CHIP=(3, 6), MT= 2	DATA= 1.115
MEASURE POINT= 1	
MAXIMUM= 1.097	
MINIMUM= 1.071	
MEAN = 1.084	
3SIGMA= .030	
MEASURE POINT= 2	
MAXIMUM= 1.123	
MINIMUM= 1.098	
MEAN = 1.110	
3SIGMA= .026	

図20 データ出力例

3. 主な仕様

ウェーハサイズ: 6", 5", 4", 3" (3"はオプション)

測長方式: カールソおよびラインプロファイル方式

測長範囲: 0.5~200 μ m

測長再現性: $\pm 1\%$ 又は $\pm 0.02\mu$ mの大きい方の値

二次電子像の分解能: 15nm(1kV)

倍率: $\times 100 \sim \times 100,000$

加速電圧: 0.7~2kV

電子銃: 電界放射形電子銃

ステージ X, Y移動: 0~150mm

駆動・制御: X, Y 共モータおよびコンピュータ制御

制御系 CRT: 像観察用, CPU用, 撮影用はオプション

操作, 処理: TV・SLOW SCAN/AVERAGING・

モード SUMMING/自動画像調整・ダイナミ

ックスティグマモニタ/ミニマムド

ーズ システム(MDM)・ラビッド イ

メージシフト モード(RISM)

真空排気系: 全自動ドライバキュームシステム

4. おわりに

以上説明した如く, S-6000形は電界放射形電子銃技術および各種既存技術と新しい研究開発との結合で製品化した新製品であり, 高集積, 高密度化がますます進む半導体集積回路の研究, 開発, 製造工程における品質管理用として活用されることが期待できる。

参考文献

- 1) 渡部忠雄, 斎藤尚武: 半導体プロセス評価専用走査電子顕微鏡, Semiconductor World 1984・10
- 2) 戸所秀男, 他: 電子ビームLSIテスタ, 日立評論, Vol.65, No.7 (1983-7)
- 3) 小山文夫, 八木克人, 大井慶一郎, 吉田昭一: 最近の無塵無菌化技術, 日立評論, Vol.64, No.2 (1982-2)

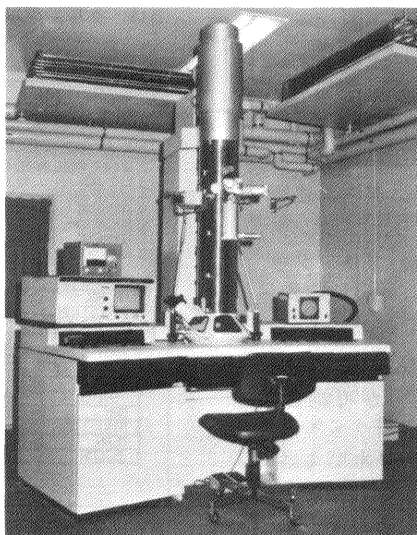
Topics

H-800形日立超高分解能電子顕微鏡'84年10大新製品賞を受賞

次世代へ向けた電子顕微鏡の基本テーマ「すすむNano(ナノ)テクノロジーへの挑戦」のもとに開発されたH-800形超高分解能電子顕微鏡が'84年10大新製品賞(日刊工業新聞社主催)に選定された。この賞はこの年に商品化された新製品やこれまでに困難とされていた技術の「カベ」を克服した製品10点を選びその開発企業が表彰されるものであり, まさにハイテク企業における金メダル製品に値する。

今回の受賞は, 0.72Åという超高分解撮影ができる商用の透過電子顕微鏡を世界で初めて製品化した点が高く評価されたものである。

本顕微鏡の開発により, 各種材料の



原子レベルでの鮮明な撮影が容易となり, ハイテク新素材や高分子, 生物, 生命工学などの研究開発分野での活躍が期待されている。(渡部忠雄)

日立MS/MS装置について

Development of HITACHI Mass Separation/Mass Spectral Characterization Spectrometer

広瀬 博* 加山文規** 中川 勝博* 田口 安夫* 和田 弘* 高橋 貞夫*

(昭和60年1月21日受理)

1. はじめに

質量分離した前駆イオン(Precursor ion)について、フラグメンテーションの情報や定量情報を得る方法はMS/MS(Mass Separation/Mass Spectral Characterization)と呼ばれている¹⁾。この方法は当初逆配置、すなわち、イオン源、磁場、電場、検出器の順に配列された質量分析計(MS)が使用された^{1,2)}。逆配置のMSは、いわゆる単収束のMSとエネルギーアナライザを組み合わせたMS/MS装置である。

近年FDや分子SIMSなどのイオン化法の発展に伴い、生体関連物質など比較的分子量の大きな試料が容易に測定できるようになった。このような方法でイオン化したイオンはエネルギー幅が大きいので、単収束の装置では高分解能が得られず、また高質量域での測定が困難である。また、公害物質中の微量成分の検量などのように、非常に多くの成分を含んだ混合物中の特定物質を測定する場合にも、低分解能の装置では重畳するピークが多く正確な定量分析が出来ない。

一方、B/EリンクドスキャンスペクトルもMS/MSスペクトルと同様の情報が得られるが、Artifactピークが存在する。これは、前駆イオンに対する分解能が低いということが原因である^{3,4)}。今回われわれは、日立M-80B形質量分析計に第2電場を付加したMS/MS装置を開発したので、その概要と基本的特性などについて報告する。

2. MS/MS法の一般的特徴

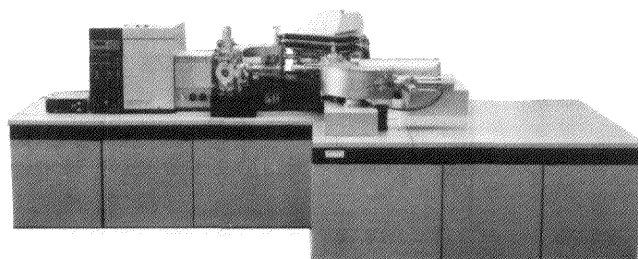
- (1) 混合物の分析が出来る。
- (2) 混合物中の特定成分のみ分析する場合は、クロマト法にくらべて測定時間が短い。
- (3) B/Eリンクドスキャン法にくらべてPrecursorイオンの分解能が高い。
- (4) 第2電場によるフィルタ効果により、散乱イオンなどによるノイズが軽減される。

3. MS/MS装置

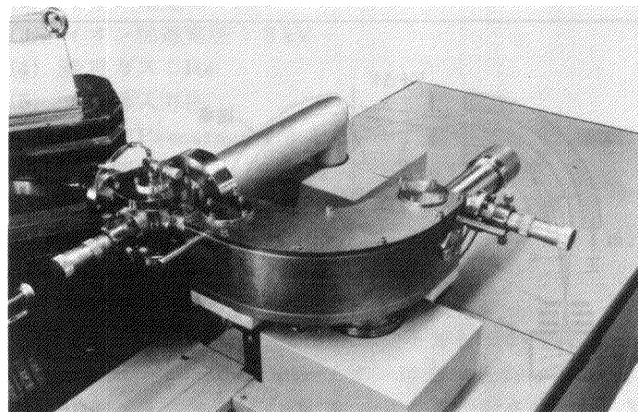
図1にMS/MS装置の外観を示す。同図(a)は全外観を、(b)は第2電場部の外観を示す。図2はMS/MS装置の構成を示したもので、MS1部がM-80B形質量分析計、MS2部が付加した部分である。MS2部は、ガス衝突室、中間スリット、第2電場、検出器、排気系部、制御部などから構成されている。排気系はMS2部まで含めて全自動である。

3.1 イオン光学系と測定原理

図3にMS/MS装置のイオン光学系を示す。イオン源で生成されたイオンは電場、磁場を通り、中間スリット部で2重収束する。



(a)



(b)

図1 MS/MS装置外観

この中間スリットを通過したイオン(Precursor Ion)のうち、中間スリットと第2電場入口までの自由飛行領域(Field Free Region)で開裂するイオンはMI(Metastable-Ion)、ガス衝突室に流されている中性粒子との非弾性衝突により運動エネルギーの一部を内部エネルギーに変換し開裂するイオンはCA(Collisional Activation)イオンと呼ばれている。MIとCAイオンを含めて娘イオン(Daughter Ion)とも呼ばれる。これらのイオンを第2電場に入射し、電場電圧を走査して得られるスペクトルがDaughterイオンスペクトルである。また第2電場電圧を特定のDaughterイオンに設定した状態で、試料をGCから導入すれば特定開裂クロマトグラムが得られる。

$$D = rP \quad (r = \frac{VEd}{VE})$$

ここに D : Daughter イオンの質量数

P : Precursor イオンの質量数

r : 第2電場電圧の減衰率 ($0 < r \leq 1$)

すなわち、MS/MS法ではPrecursorイオンの質量数を

* 日立製作所那珂工場

** 日立計測エンジニアリング(株)

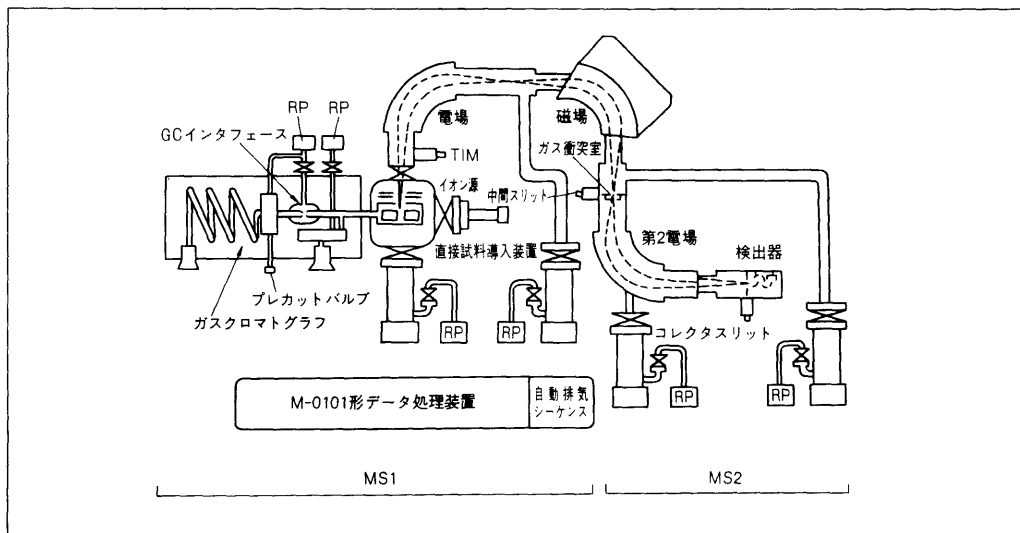


図2 MS/MS装置の構成

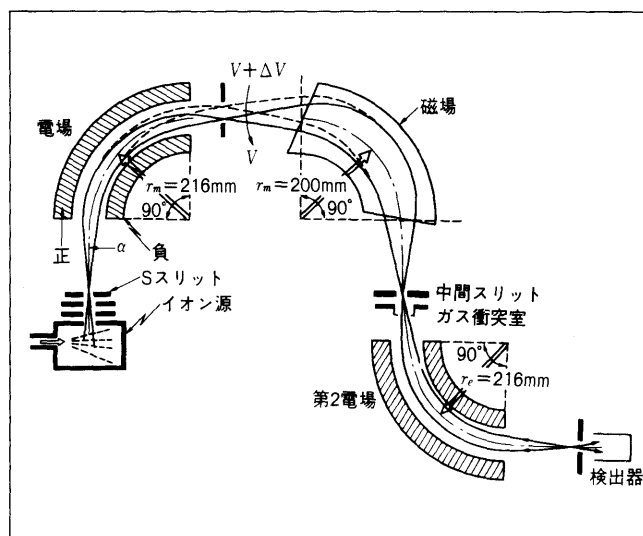


図3 MS/MS装置のイオン光学系

最初に設定し、この値に減衰率 r を乗じてDaughterイオンの質量数を決定する。

第2電場の機能として要求されることは、エネルギー分散が大きいこと、透過率が大きいことである。このような要求を満足させるため、第2電場のイオン光学的寸法は次のように決定した。

イオン偏向半径…… $r_{e2} = 216\text{mm}$

イオン回転角……… $\phi_{e2} = 90^\circ$

電場定数……… $K = 1$ (球面電場)

3.2 測定モード

MS/MS装置は次の5種類の測定モードを有し、これらのモードはすべてファンクションキーを用いて容易に測定できる。

(1) NORMALモード

MS/MS装置はハード的操作をしないで通常のM-80B

の測定ができる。この場合、M-80Bの性能は低下しない。

(2) 特定Precursor イオンモード

最大20種類のPrecursorイオンの m/z を設定し、それぞれの全Daughterイオンを測定できる。MS/MSの基本モードである。

(3) 特定Daughter イオンモード

特定のPrecursorイオンについて、最大20種類のDaughterイオンをSIM(Selected Ion Monitoring)形式で測定するモードである。このモードは主にGC/MS/MS、昇温DI測定などに利用できる。

(4) 全開裂イオンモード

設定した範囲にあるすべてのイオンをプレカーサイオンとし、各々のCAスペクトルを測定するモードである。このモードを用いれば、この範囲内にある開裂の全容を知ることができる。

(5) 高分解能MS/MSモード

最大10種類のPrecursorイオンを高分解能で設定し、それぞれの全ドータイオンを測定するモードである。

3.3 基本特性

(1) 衝突ガス

CAスペクトルを得るための衝突ガスは、任意のガスをニードルバルブにより圧力を変えて導入することが可能である。最適導入ガス圧力は分子構造など種々の条件によって異なるとは思われるが、次に一例を示す。

3 kVに加速されたPFKの $m/z169$ から $m/z69$ へ開裂する場合、 $m/z169$ のピークの高さがHeガスを導入しない場合の $\frac{1}{10}$ となるようにHeガスの圧力を調整したとき $m/z69$ のピーク高さが最大となった。

(2) エネルギー分解能

図4はHeイオンを用いて第2電場のエネルギー分解能を測定した結果を示す。同図から10%高さにおけるピーク幅は約0.06%であり、この値より分解能は1,660となる。この値は第2電場の分離能力を示すものであり、実際のDaughterイオンスペクトルではイオン自身がエネルギー幅を

持っているため、スペクトル幅は広くなる。

しかし、このエネルギー幅が Daughter イオンのエネルギーに関する特性を示す情報源ともなり得る。

(3) 積算効果

CA スペクトルでは、非常に少ない信号を扱う場合がある。この場合、信号を積算することによって良いスペクトルが得られる。

図5はBisphenol-Aの m/z 228からのCAスペクトルであり、(a)が積算しないで得られたスペクトル、(b)が100回積算して得られたスペクトルである。積算の効果は単なるスムージングと異なり、ピークが滑らかになるばかりでなく細部のピーク形状が明らかになることである。

(4) その他の特性

第2電場は高透過率の球面電場を用いているため、これを付加することによる性能の低下は認められなかった。反面、第2電場を付加したことによる特異な効果として、 B^2/E リンクドスキャンスペクトルの分離が良くなることが認められた。

3.4 日立 MS/MS 装置の特徴

(1) 第2電場の偏向半径が大きいのでエネルギー分解能が良い。

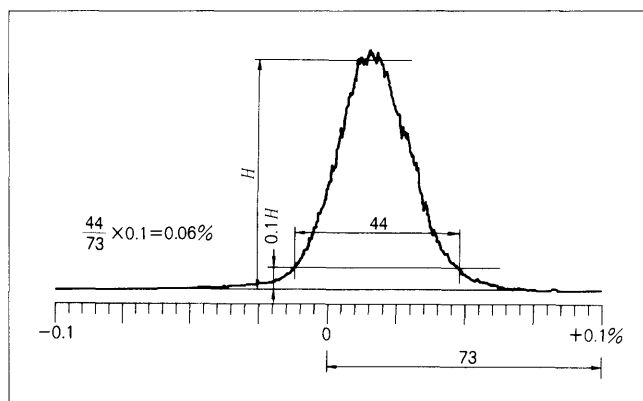


図4 エネルギー分解能測定例

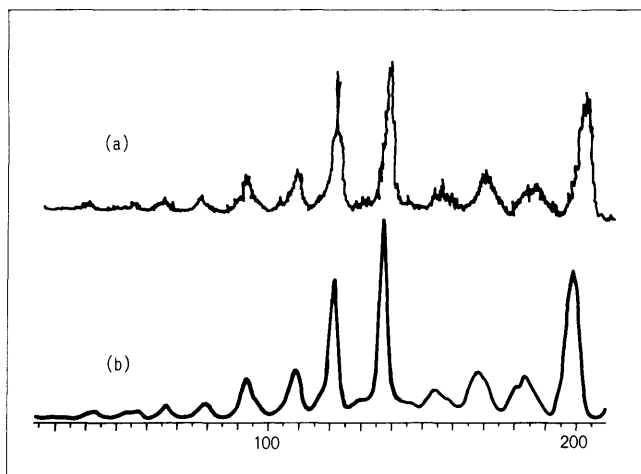


図5 スペクトルの積算効果

(2) 分析ソフトが充実している。

- (a) 多くのPrecursor イオンがプリセット出来る。(低分解能モード20個、高分解能モード10個)
 - (b) 多くのDaughter イオンがプリセット出来る(最大20個)。
 - (c) 全開裂イオンモードがあるため、開裂の全容が把握出来る。
 - (d) 積算モード、部分拡大などの機能が充実している。
 - (e) プログラム機能によりユーザーがMS/MS出力モードを変えることが出来る。
- (3) 測定はファクションキーを用いて容易に出来る。
- (4) 真空排気は全自動である。
- (5) M-80Bの標準測定に何らの制約も受けない。

4. 測定例

本章では、MS/MS装置の基本的測定モードを確認することを目的として実験した結果について述べる。

測定条件は下記のとおりである。

- (1) イオン化法：E1
- (2) イオン化電圧：70V
- (3) イオン加速電圧：3 kV
- (4) 衝突ガス：He
- (5) 試料導入方法
 - (a) 特定Precursor イオンモード 直接導入 180°C
 - (b) 全開裂イオン 直接導入 180°C
 - (c) 高分解能MS/MSモード 直接導入 180°C
 - (d) 特定Daughter イオンモード GC OV-1 (1 m) 210°C

4.1 特定Precursor イオンモード

図6はn-DotriacontanのMIスペクトルを示す。Precursor イオンは m/z 450、Daughter イオンは全域記録してある。M-80Bのイオン光学系ではイオン化室を出射された後、38~45 μ sの間に開裂したイオンを測定していることになるが、同図から明らかなように、C-C結合の切れたMIがC4グループまで記録されている。このようにMS/MSスペクトルは、 B/E リンクドスキャンスペクトルに比べ低質量域まで確実に測定出来る点も特長である。一例として、図7にはBisphenol-Aのフラグメントイオン m/z 39をPrecursor イオンにしたCAスペクトルを示す。同図から明らかなように、 m/z 100以下の低質量域では、1質量数の差が明確になり、より詳細な開裂の解析が出来る。

4.2 全開裂イオンモード

図8はBisphenol-Aの m/z 160~240の範囲を全開裂イオンモードで測定した結果を示す。同図(a)のスペクトルはCAイオンを走査ごとと積算して得られたもので、通常のマスペクトルに相当する。(b)のスペクトルは(a)スペクトルの m/z 228のピークを指定して表示したCAスペクトルで、同様に(c)は m/z 213のピークを指定して表示したCAスペクトルである。このように全開裂イオンモードはカーソルで指定した任意のPrecursor イオンのCAスペクトルを与えるので開裂の全容を知るのに好都合である。

4.3 高分解能MS/MSモード

MS/MS法が混合物の分析に適していることはその原理上明らかであるが、混合物分析の最も厳しい条件として高

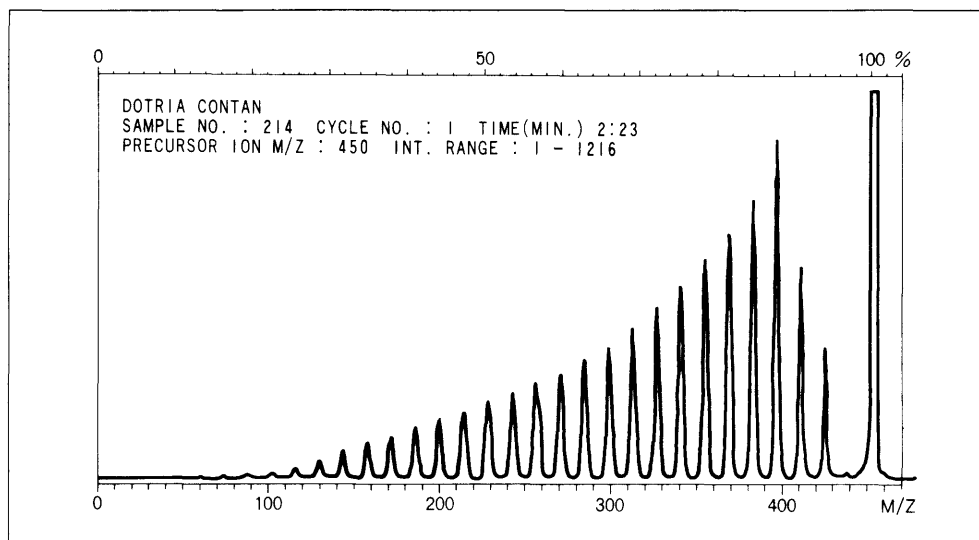


図6 DotriacontanのMSスペクトル

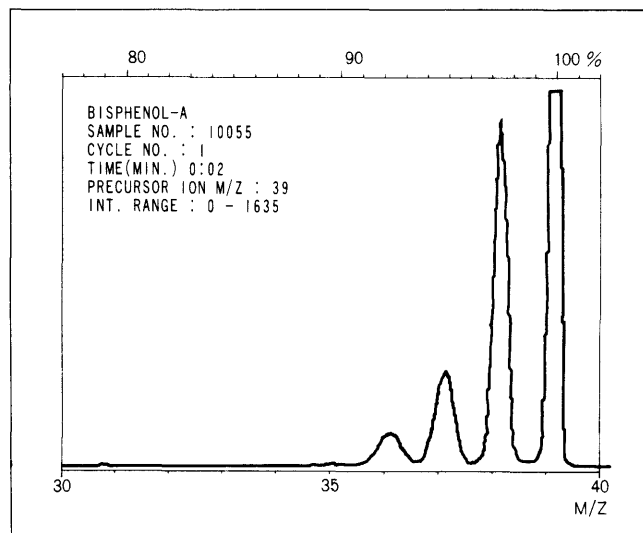


図7 Bisphenol-AのCAスペクトルブレイカーサーイオンm/z39

分解能MS/MSがある。

図9に混合物分析の一例を示す。試料はChrysene ($C_{18}H_{12}$ MW228)とBisphenol-A ($C_{15}H_{16}O_2$ MW228)の混合物であり、これらの両分子イオンを分離するためには分解能 $m/\Delta m=10,800$ を必要とする。図9(a)のスペクトルは低分解能(約1,000)で測定したCAスペクトルを、(b)、(c)は分解能約10,000で測定したChryseneとBisphenol-AのCAスペクトルを示す。

図10にはChryseneとBisphenol-Aのそれぞれ純品のCAスペクトルを示す。図9と図10を比較すると、高分解能MS/MSで測定したスペクトルは純品で測定したスペクトルと一致しており、この混合物の場合、分解能10,000で測定すれば、各成分の分析が可能であることを示している。

4.4 特定Daughterイオンモード

図11はメチルステアレート10ngをGCから注入し、分子イオン m/z 298から生成する m/z 255, 267, 143のイオンを測定した結果である。出力形式は通常のSIMと変わらないが中

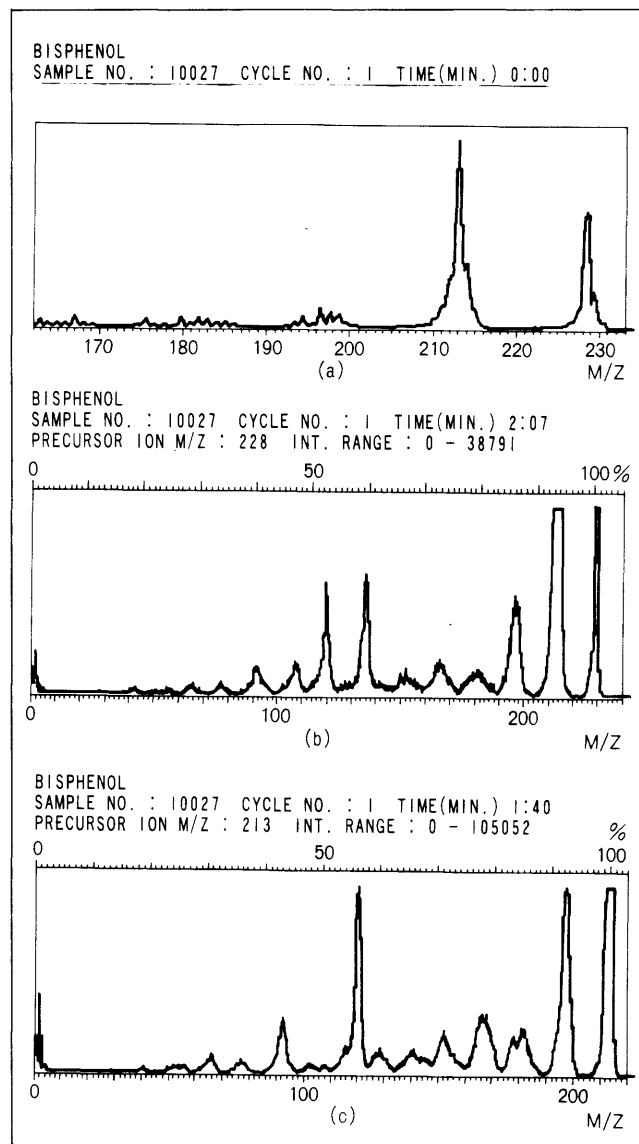


図8 全開裂モード測定例

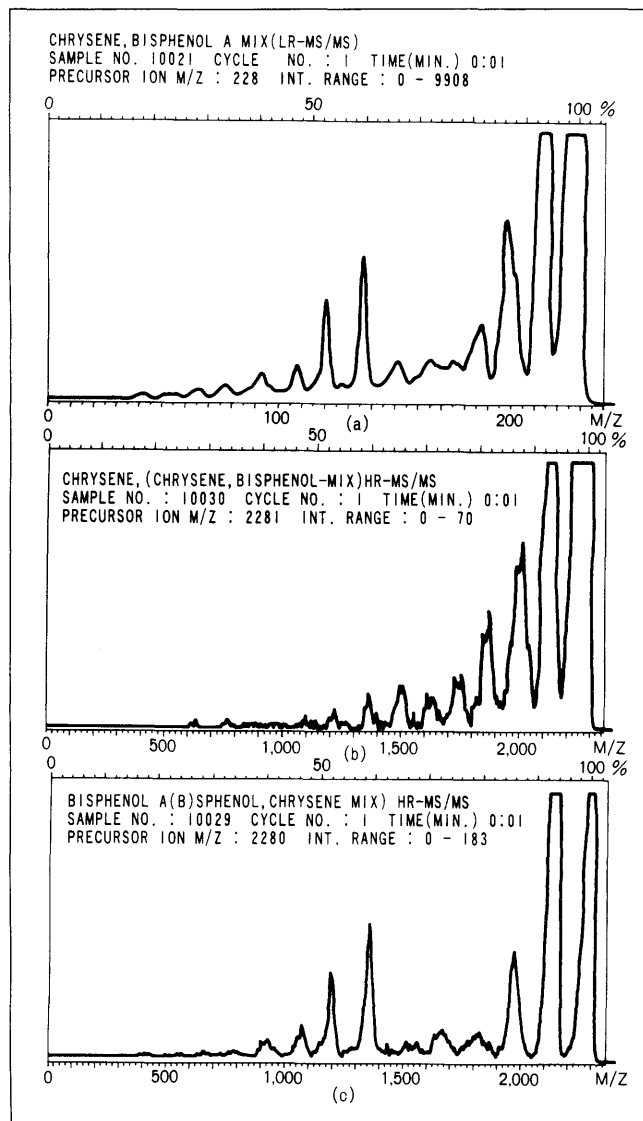


図9 高分解能MS/MSモード測定例

間スリットを m/z 298で通過した後、開裂したイオンを記録してある点がSIMと異なっている。

このモードは、通常のEIスペクトルではほとんど得られない特定の開裂を衝突ガスによって起こさせ、そのCAフラグメントを定量するなどの応用が考えられる。

5. おわりに

以上、日立MS/MS装置と基本的測定例について紹介した。今回の報告はイオン化法はEIのみであり、試料もごく限られたものであるが、装置の基本的性能の評価としては当初の目標が達成されたと考える。今後、本MS/MSシステムは構造解析の研究をはじめ、非常に複雑な混合物中の微量物質を定量するなどのルーチン分析まで幅広く使えるものと確信している。

参考文献

- 1) F. W. Mc Lafferty and F. M. Bockhoff : Anal. Chem., 50, 69-75(1978).8

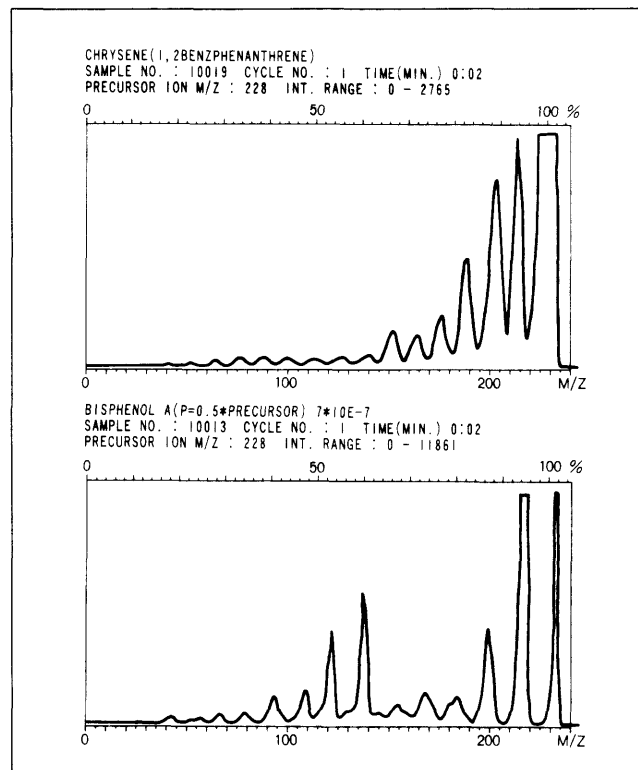


図10 ChryseneとBisphenol-Aの純品のCAスペクトル

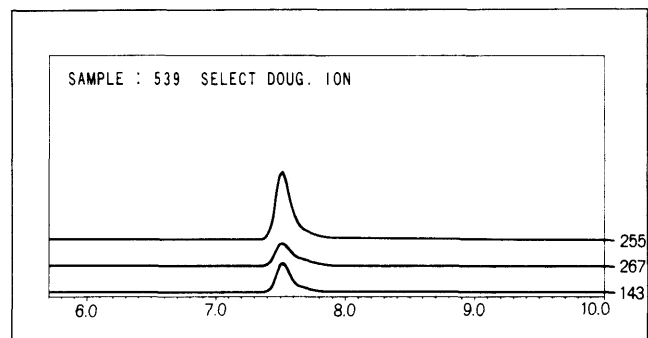


図11 特定Daughterイオンモード測定例

- 2) 酒井郁男：質量分析, 26, No. 3, 233-249 (1978)
- 3) B. Shushan and R. K. Boyd, J. Mass. Spectrom. Ion phys. 34, 37-62(1980).
- 4) 広瀬, 加藤：第10回BMS談話会講演旨集, 32-36 (1983)
- 5) F. W. Mc Lafferty, Ed. : Tandem Mass Spectrometry, Wiley Wiley-Interscience New York(1983)
- 6) J. R. Hass : 32nd Annual Conference of ASMS, WPB4 (1984)
- 7) R. L. Cerny, ibid WPB1 (1984)
- 8) I. J. Amster, et al. ibid WPB4 (1984)
- 9) A. J. Stace and A. K. Shukla, J. Mass. Spectrom. Ion phys. 37, 35-48(1981)

ICP発光分析法による定性分析の試み

A Study on Qualitative Analysis with ICP Emission Spectroscopy

蔦島 妙子* 橋本 正雄* 大石公之助**

(昭和60年1月18日受理)

1. はじめに

スリウスキャン方式のICP光源による発光分析法が発表されて以来、定量分析については幾多の改良が行われてきた。一方、スリウスキャン方式の特徴を生かし、マイクロコンピュータのアルゴリズムを駆使して、元素の定性分析法の開発も進められている。

306形日立スーパースキャン ICP 発光分析システムにおいても、次の4点を考慮し、自動定性分析プログラムを開発してきた^{1),2)}

- (1) 元素固有のスペクトルパターン(3~5本の発光線の波長と強度比)の一致判定を行うこと。
- (2) 必要な試料の量を最小(3~5ml)に抑えること。
- (3) 測定時間を短時間(70元素10分)に抑えること。
- (4) データの保存、再生ができること。

以下、その結果について述べる。

2. 装置および測定条件

表1に分析に使用した装置および測定条件を示す。

グレーティングを選択出来る分光器を2台デュアル方式で用いた。これにより測定時間の短縮ができた。また、波長域が拡大し長波長側に発光線を持つアルカリ金属にも、分解能を必要とする希土類元素にも対応できた^{3),4)}

スリットには、入、出射とも10 μ mを使用した。

ネブライザーは、新しく開発した廃液を再び噴霧する循環式⁵⁾を用いた。従来は、使用する試料量の95%以上が廃液として無駄になっており、10分間測定しようとする、約20~30mlの試料を使わざるを得なかった。

3. 定性分析プログラム

(1) 原理

これまで、定性分析は同一元素による類似のエネルギー準位のトリプレットやダブルットによって行われてきた。これは、エネルギー準位が同程度の発光線は、その性質が似ており、実際の強度は幾分異なるが、理論的には強度比が一定だからである。この原理を応用し、同一元素の発光線の強度比によって定性分析を行った。

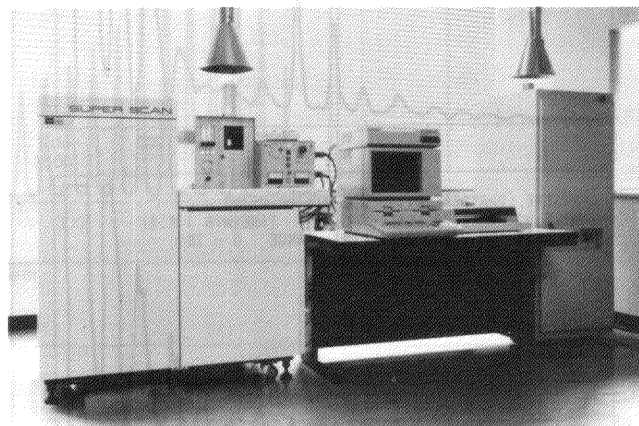
(2) 定性分析アルゴリズム¹⁾

図1に定性分析プログラムのアルゴリズムを示す。

結果は、存在する“FOUND”、不確実な“OBSCURE”、存在しない“NOT FOUND”の3段階に分ける。

発光強度比だけでなく、発光強度、指定波長と実測波長との差の3点を判定基準として用いた。

まず、NOT FOUNDの元素だけを抜きだす。判定の基準は、 α :INTENSITY LIMIT, β :WAVELENGTH ERROR



306形日立スーパースキャンICP発光分析システム

表1 装置および測定条件

区 分	項 目	I	II
高周波電 源	周 波 数	27.12MHz	Iに同じ
	出 力	1kW(max.2.5kW)	
	ブ ラ ズ マ ガ ス	12l/min	
	補 助 ガ ス	0.5l/min	
	ネ ブ ラ イ ザ ー ガ ス	0.5l/min	
	ネ ブ ラ イ ザ ー	再循環噴霧式	
分光器	マ ウ ン ト	ツェルニターナ	3600, 1200本/mm 0.007, 0.02nm 180~900nm
	焦 点 距 離	750mm	
	グ レ ー テ ィ ン グ	2,400本/mm×2	
	分 解 能	0.01nm	
	測 定 波 長 範 囲	180~540nm	
	ス リ ッ ト	入射, 出射 10 μ m	
	スリウスキャンスピード	0.05nm/sec	0.03, 0.1nm/sec
	ピークサーチ幅	0.04nm	0.03, 0.08nm
	観 測 位 置	15mm(コイル上)	

である。 α は0~10,000(強度は0~2,000,000で表わされる)。 β は0~0.01nmの範囲で設定できるようにした。

1元素について、3本の発光線を測定し、各々の強度が α 以上で、かつ指定波長と実測波長との差が β 以下という条件を3本のラインが共に満足しない場合、つまり強度がノイズレベル以下であったり、指定した波長位置に発光線がない場合にNOT FOUNDとする。この判定を全元素について行い、NOT FOUND 以外の元素だけ次の処理を行う。

次は、あらかじめプログラムしてある近接する発光線の情報を参照する。先にNOT FOUND にならなかった元素からの干渉を考慮し、1元素について測定した3本の発光線全てに干渉が考えられる場合、OBUSCUREとする。これは、干渉がある場合に強度比が誤差を含むためである。

* 日立計測エンジニアリング㈱ 設計部

** 日立製作所那珂工場 光学装置設計部

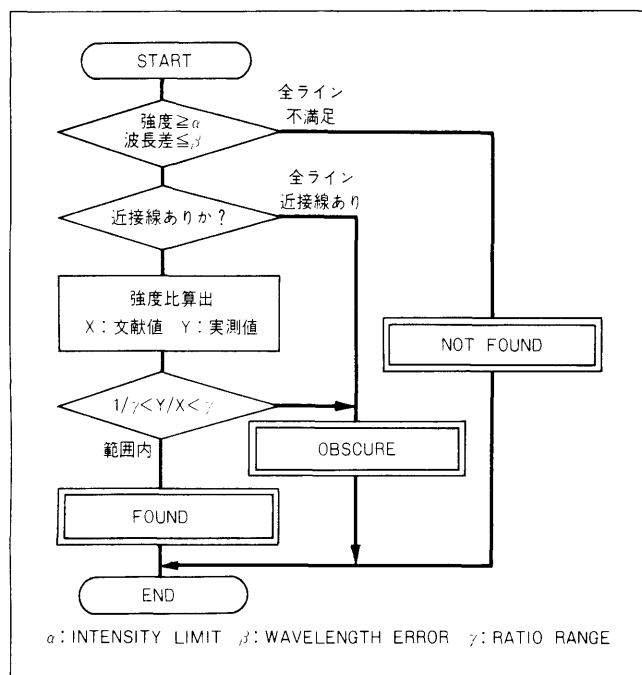


図1 定性分析プログラムのアルゴリズム

OBSCUREと判断されないと、1元素内の発光強度の比を算出する。Xにプログラムしてある値、Yに実測した強度の値を、各々同じラインにて算出し、さらにXとYとの比をとる。この比を γ :RATIO RANGEと比較する。1元素内で、全ての発光線の組合せが、 γ の範囲に入った時だけFOUNDとし、それ以外をOBSCUREとする。

OBSCUREとFOUNDの判定を各元素について行い、繰り返し判定し、結果を出す。

(3) 測定条件の変化に対する発光強度比の変化²⁾

ICP光源、測光位置などの条件により、発光強度比がプログラムした値と違ってることが予想される。⁶⁾そこで、ネブライザーガス、プラズマガスの流量、測光位置、高周波電源の出力を変化させた場合の強度比の変化を調べる実験を行った。

図2にMnの結果を示す。

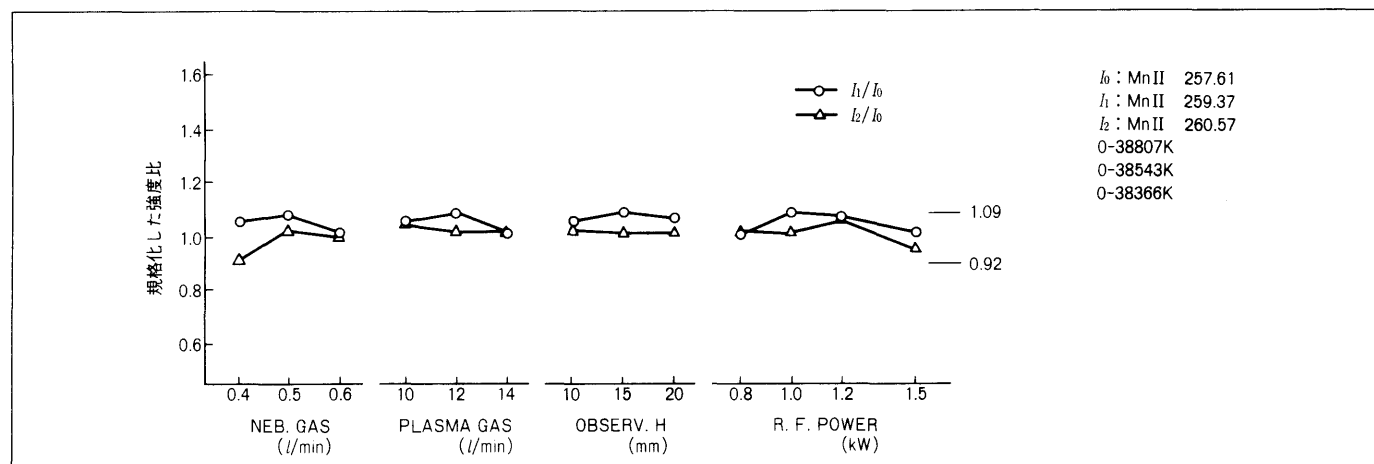


図2 測定条件の変化に対する発光強度比の変化 (Mn 0.5ppm)

各条件の中央の値が、表1で標準として採用している値である。

最も感度の高い I_0 の発光強度を基準に I_1 の発光強度の比を算出しプログラムされた値を1.00としてプロットしたのが○印である。△は、 I_0 と I_2 の比を同様にプロットした。

右側の値は、データの最大値と最小値であり、波長の右側には、エネルギーレベルを示した。

Mnの場合、 I_1 、 I_2 とも I_0 との比は安定しており、その変動率は10%以内であることが分かる。

他の元素についても、エネルギーレベルのほぼ等しい発光線を使用している場合には、同様の結果が得られた。

しかし、選択した発光線のエネルギーレベルが大きく違う場合には、変動が大きくなることが予想される。さらに、感度の良い発光線が必ずしもイオン線あるいは中性線ばかりとは限らず、組み合わせて使用せざるを得ない場合もある。この場合には、温度によってイオン化率が異なることから、さらに変動が大きくなる。

In, Cu, Beなどについて検討したがいずれも0.5~2の範囲で変化していた。従って、比の範囲を決定するパラメータ RATIO RANGEを1.5~2.0に設定することにより測定条件に関係なく判定が可能である。

4. 結果

70元素計200本の発光線を測定するのに要する時間は、約10分、計算には6分である。また、消費した試料量は3~4 mlである。

5. 応用例

(1) メルク社製19元素混合標準液

サンプルは、メルク社製のICP用19元素混合標準液を希釈して用いた。

装置条件は先に示した通りで、ここでは2,400本/mmグレーティングの分光器を2台をデュアル方式で使用した。定性用のパラメータ WAVELENGTH ERROR 0.008nm, INTENSITY LIMITを200, RATIO RANGEを1.5に設定した。

表2に標準液の希釈倍率を変化させて定性分析した結果を示す。左側に、標準液に含まれていた元素とその濃度を示した。上段の1/10, 1/100, 1/500, 1/1,000が希釈

表2 元素の濃度に対する定性分析の結果(Merck社製 標準液)

Element	ppm	I/10	I/100	I/500	I/1000	D.W	D.L.
Ag	50	○	○	○	○	×	0.009
Al	100	○	○	○	0.1	×	0.05
B	15	○	△	0.03	0.015	×	0.009
Ba	5	○	○	○	0.005	×	0.002
Be	1	○	○	△	0.001	△	0.0005
Bi	200	○	△	○	0.2	×	0.2
Cd	20	○	○	0.04	0.02	×	0.008
Co	20	○	○	0.04	0.02	×	0.01
Cr	25	○	○	○	0.025	×	0.02
Cu	20	○	○	○	0.02	×	0.01
Fe	15	○	○	0.03	0.015	×	0.01
Ga	150	○	○	○	0.15	×	0.05
In	200	○	○	△	0.2	×	0.1
Mn	5	○	○	○	0.005	×	0.002
Ni	50	○	○	0.1	0.05	×	0.08
Pb	200	○	○	0.4	0.2	×	0.2
Sr	1	○	○	○	0.001	×	0.0006
Ti	400	○	○	○	△	×	0.1
Zn	20	○	○	△	0.02	×	0.006
FOUND		3(2)	1(2)	2(3)	1(2)	0	—
OBSCURE		4(1)	1(1)	1	0(1)	(3)	—
NOT FOUND		42	47	46	48	49	—

○ : FOUND, △ : OBSCURE, × : NOT FOUND

D.W : Distilled Water

倍率で、D.Wは蒸留水である。結果は、○がFOUND、△がOBSCURE、濃度の値を示した場合および×がNOT FOUNDである。右端には各々の検出限界を示した。下段の数値は、19元素以外の元素の結果である。

これらの結果から、検出限界の5倍以上の濃度であれば、確実にFOUNDかOBSCUREに判定されることが分かる。

(2) 微量分析専用標準鉄鋼試料

サンプルは、日本鉄鋼協会の微量元素専用鋼161-2を1g秤量し、王水と塩酸で溶解し、全量を100mlとした。従って、鉄が約10,000ppm含まれていることになる。

表3 日本鉄鋼協会 微量元素シリーズ(JSS 161-2)の濃度

	Al	As	Sn	Mo	Nb	V	B	Ti	Co	Pb
wt%	0.004	0.010	0.014	0.31	0.013	0.012	0.012	0.31	0.020	0.003
ppm	0.4	1.0	1.4	31	1.3	1.2	1.2	31	2.0	0.3

(Cは除く)

表4 QUALI. ANALYSIS

FOUND	: Ca	Ⓒ	Ⓜ	Ⓣ	Ⓥ					
OBSCURE	: Ⓐ	Ⓑ	Ⓝ	Ⓢ	Ⓜ					
NOT FOUND	: Ag	Ⓐ	Ⓢ	Ⓢ	Ⓢ	Ⓢ	Ⓢ	Ⓢ	Ⓢ	Ⓢ
	Cr	Cs	Dy	Er	Eu	Ga	Gd			
	Ge	Hf	Ho	I	In	Ir	K			
	La	Li	Mg	Mn	Na	Nd	Ni			
	Os	P	Ⓢ	Pd	Pr	Pt	Rb			
	Re	Rh	Ru	Sc	Se	Sm	Ⓢ			
	Sr	Ta	Tb	Th	Tl	Tm	U			
	W	Y	Yb	Zr						

表3に、含有元素と重量百分率と濃度の推奨値を示した。

表4は、定性結果の出力の一部である。含有されることが予想される元素を○で囲んだ。As, Pb, Snについてはいずれも検出限界の4倍、2倍、5倍と5倍以下であることから、前述のメルク社製標準液の濃度に関する検討結果に一致する結果となった。

これらの結果を確認するために、FOUNDと判定されたTiとOBSCUREで実際には含まれていたBについて、スペクトルプロファイルを見た。

図3がFOUNDと判定されたTiのスペクトルプロファイルである。3本とも確実に検出されている。

図4は、Bのスペクトルプロファイルである。最も感度が良いはずの249.678nmの近傍に非常に強いFeの発光線があり、妨害されている。しかし、残りの2本は間違いなく検出されている。従って、強度比がくずれOBSCUREと

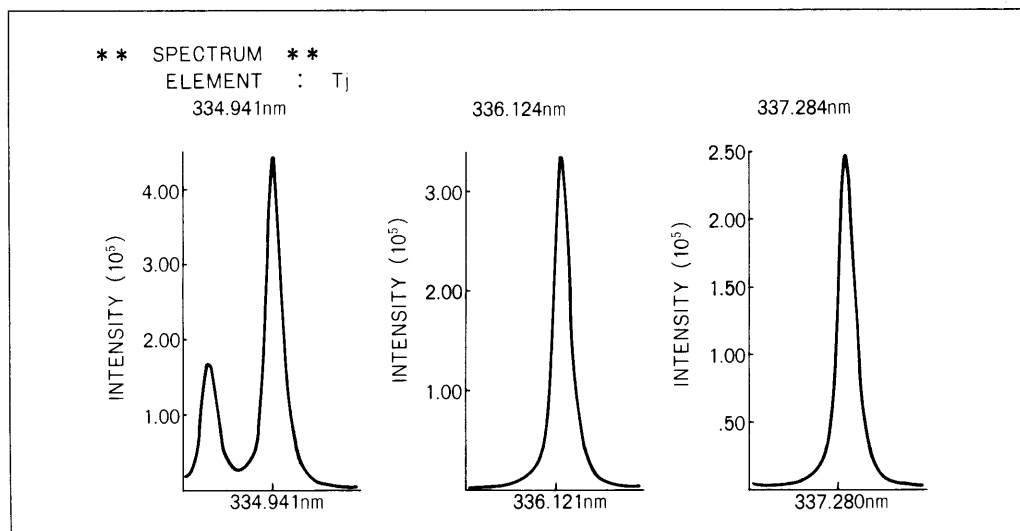


図3 Tiのスペクトルプロファイル

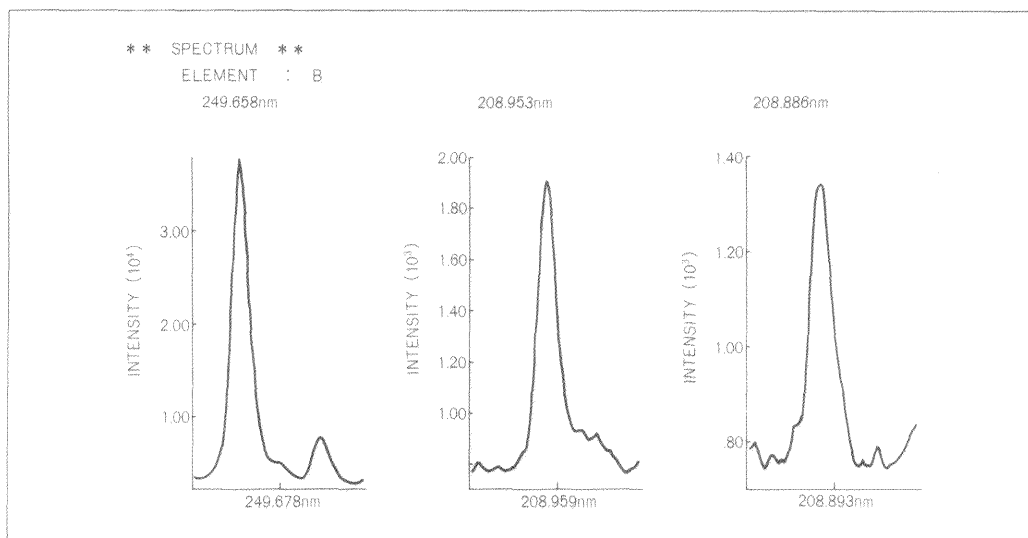


図4 Bのスペクトルプロファイル

判定されたが、存在することが確認できる。

このように疑わしい場合にはNOT FOUNDとせず OBS CUREとし、その後の判断は、スペクトルプロファイルで行うようにした。

6. おわりに

以上のように、発光線1本1本の波長と強度だけでなく、同元素の発光線の強度比を利用するパターン認識により、各種ガス流量、測光位置など、測定条件に対応できる定性分析が自動化できた。

また、測定時間、サンプル量に関しても、現時点においては、ほぼ満足のいく結果であると思われる。

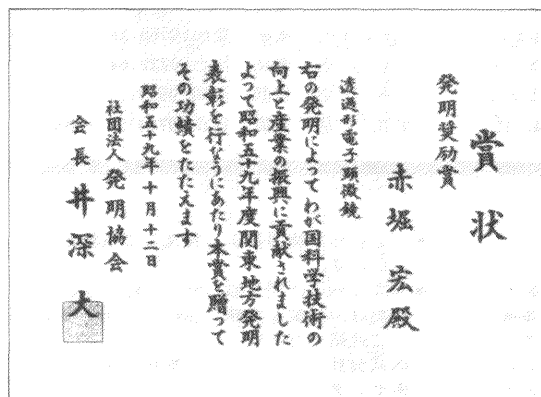
参考文献

- 1) 蔦島, 外: 第45回分析化学討論会要旨集, 1A06 (1984)
- 2) 蔦島, 外: プラズマスペクトロスコピー印刷中
- 3) 蔦島, 外: 第20回応用スペクトロメトリー 東京討論会要旨集, 1A04 (1984)
- 4) 橋本, 外: 日本化学会第50春季年会講演要旨集 I(1985)
- 5) 岩田, 外: 第20回応用スペクトロメトリー 東京討論会要旨集, 1A06 (1984)
- 6) H.Kawaguchi, T.Ito and A.Mizuike: Spectrochim. Acta, 36B, 615 (1981)
- 7) P.W.J.M.Boumans: Spectrochim. Acta, 36B, 169 (1981)

Topics

スポットスキャン TEM法 発明奨励賞受賞

「特許第1081278号透過形電子顕微鏡」が、昭和59年度の優秀発明として発明協会から関東地方発明奨励賞を授与されました。この発明は、透過形電子顕微鏡で試料の拡大像を撮影するとき、微小スポットサイズの電子ビームを作り、この細い電子線が焦点を合わせ、撮影はその細い電子線を視野全面に掃引させて、拡大像としてフィルムに記



録するもので、電子顕微鏡の宿命とされている電子線照射による試料ダメージや、コンタミネーションを回避するための原理的な発明です。

商用電子顕微鏡が1 Å以下の解像度

を保証する時代に入り、電界放射電子銃が透過形電子顕微鏡に採用されるようになったとき、この発明は原子像の日々観察に不可欠な方法となるものと思われます。

昭和59年度版日立テクニカルデータ

日立(科学機器)テクニカルデータは、それぞれの機種についての応用例、測定例をまとめたもので、主としてユーザーの購入機種選定のための資料として配布して参りました。

59年度の発行分は下記リストの通りです。

ご入用の場合には、分類とシートNo.をご指定の上、当社各事業所あてご請求下さい。

区分	分類	シートNo.	機種名	題 目	ページ数	発行
電子装置	EM	⑬	TEM/SEM全般	最近の市場ニーズへの電子顕微鏡の対応	16	59/6
	SEM	⑳	SEM全般	低加速電圧による超LSI半導体デバイスのSEM観察	10	59/12
	NMR	㉔	R-90H	応用測定例	6	59/5
		㉕	"	INEPT測定例	4	59/9
		㉖	"	多核種測定例(2)	4	59/12
	MS	㉗	M-80B	SIMS測定例(第4集)——糖類のNegative SIMS——	24	59/10
	IMA	㉘	IMA-3	半導体への深さ方向分析の応用	4	59/10
光学装置	XMA	㉙	XMA	合金鋼に含まれるSi, P, S微量元素の定量分析	4	59/11
	UV-VIS	㉚	I50-20	サンプリング及び定量演算プログラムによる測定例(その1)	8	59/4
		㉛	FIA	フローインジェクション分析法の応用(3)硝酸イオンの分析	2	59/8
		㉜	320/330, I50-20	大形試料室積分球付属装置の紹介と応用例(2)	12	59/10
		㉝	330	" (3)	8	59/10
		㉞	FIA	フローインジェクション分析法と環境水の分析	22	59/9
		㉟	I50-20	大形試料室積分球付属装置の紹介と応用例(4)	8	59/11
		㊱	FIA	フローインジェクション分析法の応用(4)アンモニア性窒素の分析	2	59/10
		㊲	FIA	フローインジェクション分析法の応用(5)残留塩素の分析	2	59/12
		㊳	紫外可視分光光度計全般	分光光度計の測光正確さ校正方法の紹介	4	59/12
	IR	㊴	270-30/50	赤外分光光度計付属品の紹介と応用例	4	59/9
	FL	㊵	650-60	超LSI関連材料中の微量ウランの蛍光定量	4	59/4
		㊶	"	DNA電気泳動像の蛍光分析	4	59/9
	ICP	㊷	306	ICP発光分析の基礎	4	59/3
		㊸	"	バックグラウンドとその補正	4	59/3
		㊹	"	天然水中の微量元素の分析その2、海水	6	59/4
		㊺	"	生物体の微量分析その3	4	59/5
		㊻	"	水素化物発生装置を用いたICP高感度分析	4	59/7
		㊼	"	生物体の微量元素の分析その4毛髪中の微量元素の定量とスペクトルの重ね書きによる確認	4	59/11
		㊽	"	アルカリ金属元素の定量	6	59/9
	GC	㊾	263-70	新形GCによる保持時間の再現性	4	59/9
	LC	㊿	"	F1000形液クロ用蛍光光度計の応用	4	59/3
		㊿	"	還元糖の高感度分析(蛍光検出及び紫外検出)	6	59/4
		㊿	"	胆汁酸の分析	12	59/5
		㊿	"	タバコ煙中のアルデヒド分析	4	59/12
		㊿	"	アミノ酸系抗生物質の分析	6	59/12
		㊿	"	蛍光セミマイクロ分析法によるベンツピレンの分析	4	59/12
	ACA	㊿	736	免疫比濁法によるCRPの測定例	4	59/8

日立産業株式会社

本社別館 電話 東京(03) 504-7211
 新潟営業所 電話 新潟(0252)41-3011<代>
 京都営業所 電話 京都(075)241-1591
 名古屋支店 電話 名古屋(052)583-5841
 岡山営業所 電話 倉敷(0864)25-1316
 郡山出張所 電話 郡山(0249)32-0581
 札幌支店 電話 札幌(011)221-7241<代>

本郷営業所 電話 東京(03) 815-2051
 大阪支店 電話 大阪(06) 366-2551
 水戸営業所 電話 水戸(0292)27-2101
 豊田営業所 電話 豊田(0565)28-5179
 仙台支店 電話 仙台(0222)64-2211<代>
 九州支店 電話 福岡(092)721-3501
 富山支店 電話 富山(0764)24-3386<代>

横浜営業所 電話 横浜(045)671-5421
 四国営業所 電話 高松(0878)62-3391<代>
 筑波営業所 電話 土浦(0298)23-7391
 広島支店 電話 広島(082)221-4514<代>
 秋田出張所 電話 秋田(0188)64-2244
 沖縄出張所 電話 那覇(0988)78-1311~7

<編集後記>

- 本号は、「極限の分析特集」として編集しました。報文では、半導体デバイスの多層膜断面を、電子顕微鏡により単原子層オーダーで観察、評価を行った例、二次イオン質量分析法のための三次元データ処理システムによる応用例、および接触反応を利用したFIAによる水中の重金属イオンの超微量分析について報告しました。
- 解説では、ICP発光分析システムのための定性分析プログラムにより定性分析を自動化した例について解説しました。

- 日立理科学機器による報文のご投稿を歓迎致します。
- 本ニュースに関するお問合せは、下記へ、または、日立産業株式会社の上記各事業所へご連絡ください。
- 株式会社 日立製作所 那珂工場 応用技術センター
茨城県勝田市市毛882番地
〒312 電話 水戸(0292)73-2111(代)
- 日立産業株式会社
科学機器営業本部 企画開発部
東京都港区虎ノ門1丁目26番5号第17森ビル
〒105 電話 東京ダイヤルイン(03)504-7187

THE HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
SPRING 1985 Vol.28 No.1

発行 昭和60年4月1日(年4回発行)
 発行人 鶴沼伸充
 編集人 永谷 隆 岩井孝之
 発行所 株式会社 日立製作所 計測器事業部 科学機器部
 〒100 東京都千代田区丸の内1-5-1新丸ビル
 電話 東京(03)214-3123(直通)
 印刷所 日立印刷株式会社