

高純度タンタル中 Th, U, Na and K の定量

岡本 典子*・茂木 文吉*・成田 正尚*

Determination of Th, U, Na and K in High-purity Tantalum

Noriko OKAMOTO, Fumikichi MOGI and Masanao NARITA

Synopsis:

Trace impurities in high-purity tantalum for ULSI were regulated severely, because they have effect on reliability of element performance. Radioactive elements and alkali metal elements which cause to trouble particularly, have been investigated by ICP-AES, fluorescence spectrometric method, and flameless-AAS after ion-exchange separation method.

We examined conditions of ion-exchange separation of the object elements from matrix tantalum, influences of residual tantalum and acids for sample dissolution on measurement and the countermeasure for them, analytical conditions of ICP-AES, and correction method for fluorescence intensity of U, chiefly. The detection limits of the present methods were 2 ppb for Th, 0.5 ppb for U, and 0.01 ppb for Na and K, respectively.

Key words: tantalum; ion-exchange separation; ICP-AES; fluorescence spectrometric method; flameless-AAS; thorium; uranium; potassium; sodium.

1. 緒 言

ULSI の高集積化に伴う配線断面積の微細化や配線長の増大は、飛躍的に大きくなる電流密度の影響によりエレクトロマイグレーション、ストレスマイグレーションによる断線を生じやすくする。これらの対策としてチタンやタンタルなどの高融点金属をアルミニウム系配線に添加するか、あるいは層状構造とした多層化配線が検討されており、また、MOS メモリのメモリ・キャパシタ面積の微小化に伴い高誘電率の材料が求められ、中でも五酸化タンタルが注目されている¹⁾。

これら材料に含有される Th, U の放射性元素はその崩壊過程で発生する α 線が MOS メモリに照射されるとソフトエラーを引き起こし、Na, K は可動性イオンとなり、しきい値電圧の変動など素子動作制御を低下させる。以上のように不純物元素は素子の動作信頼性に大きく影響するため、その規制は厳しく、それらの把握は品質保証上重要な要素となっている^{2)~4)}。

超微量成分分析において、一般には目的微量元素のマトリックスからの予備濃縮を行うことによって、高感度分析機器の性能を最大限に発揮させることができ、十分な精度、正確さの分析値が得られるようになる^{5)~8)}。

Th の極微量分析では放射化分析⁹⁾、電熱気化-ICP 法¹⁰⁾¹¹⁾をはじめ、最近では U の極微量分析とともに、ICP-質量分析法^{12)~14)}、GD-質量分析法¹⁵⁾などが報告されている。

本研究では、イオン交換分離により定量元素をマトリックス Ta から分離・濃縮^{16)~18)}、Th は ICP-AES における最適測定条件を見出し、この条件下で測定することにより、また U については従来から感度が良いとされている蛍光光度法を用い、高精度な補正方法を考案、採用することにより、いずれも ppb の定量を可能とした。Na, K については環境による汚染除去方法について検討し、フレイムレス原子吸光光度法による定量方法を確立することにより、品質保証に必要な極微量不純物元素の分析技術を確立した。

2. 実 験 方 法

2.1 試薬

超微量成分分析の過程で使用される試薬中の混入不純物は分析精度を低下させる要因のひとつである。このため、本研究では不純物含有量の少ない電子工業用と高純度分析用を用い、かつ定量元素の不純物量をその都度確認し、できるだけ不純物含有量の少ないものを使用した。

平成 2 年 4 月・3 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 3 月 7 日受付 (Received Mar. 7, 1991)

* 大同特殊鋼(株)特殊鋼研究所 (Special Steel Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd., 2-30 Daido-cho, Minami-ku Nagoya 457)

2.2 装置

Th および定量元素補正用 Ta は最適分析波長が選定できる島津製 ICPS-1000 II 型 (スキャナー型) ICP 発光分光分析装置を, Na, K の測定には島津製 AA-670G 型フレイムレス原子吸光光度計, U の測定には日立製 F-3000 型蛍光光度計を用いた. それぞれの測定条件を Table 1~3 に示す.

2.3 定量方法

高純度 (5N) タンタルを HF と HNO₃ あるいは HF のみで加熱分解し, Th, U については陽イオン交換分離と陰イオン交換分離を行い, Th は ICP 分析法, U は蛍光光度法で, Na, K については陰イオン交換分離後フレイムレス原子吸光光度法によって定量する方法を検討した.

なお, 実験はクリーンルームあるいはクリーンベンチ

で行い, 器具などはテフロンおよびポリエチレン製を使用した.

3. 実験結果および考察

3.1 Th, U の定量

試料 5.0000 g を HF (1+1) 14 ml で加熱分解後, H₃BO₃ を加え, 水で希釈し酸濃度 1MHF-0.65MH₃BO₃ の試料溶液とし, これを陽イオン交換カラムに通して Th, U をふっ化物錯陽イオンとして吸着させ, Ta を流出させる. 次に HF を用い Th, U を溶離し, 更に溶離液を陰イオン交換カラムに通して残留 Ta を吸着させることにより, Ta の分離効率を 99.4 から 99.9%に向上させた. Th, U の溶出液は蒸発乾固後, 塩類を溶解し, 10 ml に定容し, この溶液を ICP 発光分光分析装置で Th と残存する Ta を測定する. また, 溶液の一部を白金皿に分取し, 蒸発乾固後, Na₂CO₃·K₂CO₃·NaF の混合融剤で固形ビードを作製し, 蛍光光度計で U の蛍光強度を測定した.

3.1.1 陽イオン交換による Ta の分離

強酸性イオン交換樹脂 (アンバーライト A.G IR 120B (H), 50~100 メッシュ) 10 ml を入れた陽イオン交換カラムに水 50 ml を通液し樹脂を洗浄後, 0.5MHF-0.65MH₃BO₃ 50 ml を通液しコンディショニングを行った. このカラムに試料溶液を通液し Th, U を吸着させ, 0.5MHF-0.65MH₃BO₃ で洗浄し Ta を分離除去する. 次に 0.1MHF を通液し H₃BO₃ を除去, 1MHF で Th, U を溶離する.

この時使用する Ta 洗浄液 0.5MHF-0.65MH₃BO₃ の量を変化させ, 未分離 Ta 量, および Th, U 回収率を比較したが, Fig. 1 に示すように未分離 Ta 量は Ta 洗浄液量にかかわらず約 30 mg と多く, Th, U 回収率も 10~40, 20~60% と効果は認められなかった. 未分離 Ta 量が多い原因として, 一部の Ta が加水分解し沈殿として樹脂中に捕らえられ, 次工程での Th, U 溶離時に溶解流出したためと考えられる. また, Th, U 回収率が低いのは測定溶液調製工程において, これら溶離液中に残留した Ta が沈殿を生成, この沈殿が Th, U を巻き込んだものと考えられる. このため, 更に陰イオン交換樹脂を用い未分離 Ta 量の低減を検討した.

3.1.2 陰イオン交換分離併用による Ta の分離効果

強塩基性イオン交換樹脂 (ダウエックス 1×8, 50~100 メッシュ) 8 ml を入れた陰イオン交換カラムに水 50 ml を通液し樹脂を洗浄後, 1MHF 50 ml を通液しコンディショニングを行った. このカラムに陽イオン交換分離後の試料溶液を通液し, 陽イオン交換樹脂から流出

Table 1. Analytical conditions of ICP-AES.

Instrument		SHIMADZU ICPS-100 II	
Spectral line	(nm)	Ta 240.06 (II)	Th 401.91 (II)
Frequency	(MHz)	27.12	27.12
R. F. Power	(kW)	1.2	1.2
Coolant gas	(l/min)	15.0	15.0
Plasma gas	(l/min)	1.2	1.2
Carrier gas	(l/min)	1.0	1.4
Purge gas	(l/min)	3.5	3.5
Observation height	(mm)	15.0	24.0
Solvent rinse time	(s)	10	10
Pre-spraying time	(s)	40	40
Integration time	(s)	20	20

Table 2. Analytical conditions of flameless-AAS.

Wavelength (nm)	Na; 589.0 K; 766.5
Slit width (nm)	0.5
Dry Ash Atomize Clean up	GFA (°C×s×mode) 100×50×Ramp 600×60×Ramp 2 000×5×Step 2 800×2×Step
Sample volume (μl)	10
Repeat times	3

Table 3. Analytical conditions of fluorescence spectrometer.

Wavelength (nm)	Excite Emission	280 500~630
Filter	Excite Emission	Corning 9863 L-39
Band pass (nm)		10
Response (s)		6
Scan speed (nm/min)		60

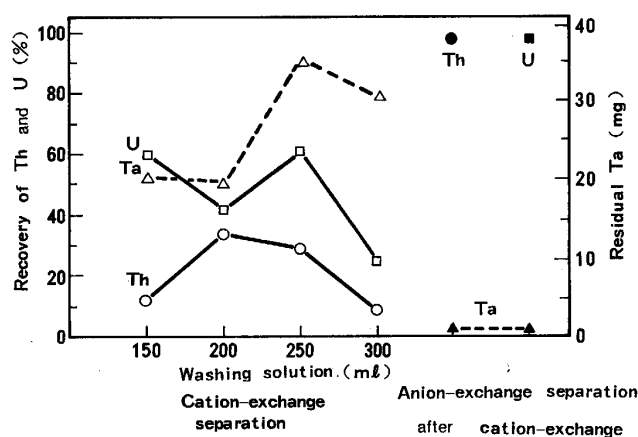


Fig. 1. Comparison of recovery of Th and U, and residual Ta between cation-exchange separation and anion-exchange separation after cation-exchange.

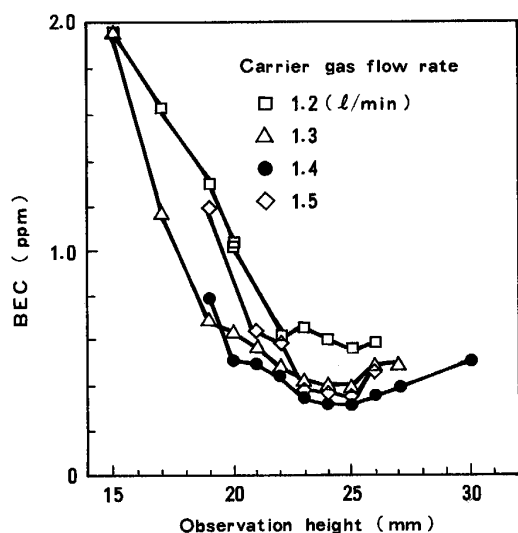


Fig. 2. Effect of observation height and carrier gas flow rate on BEC of Th.

した Ta を吸着させ、9.5M HCl 60 ml で Th を、0.1 M HCl 60 ml で U を溶離することにより未分離 Ta 量を 3 mg 以下に低減でき、Th, U の測定溶液調製工程において Ta 沈殿は生成されず、その結果、Ta 沈殿による Th, U の巻込みもなくなり、Fig. 1 に示すように Th, U の回収率は 95% 以上に向上した。

3.1.3 ICP における Th 測定条件

Th を感度よく測定するために BEC (Background Equivalent Concentration) 値が最小となる条件を最適条件とし、キャリアガス流量を 1.2~1.5 l/min, 測光高さを 15~30 mm に変化させ、Th 測定強度から BEC 値を求めた。その結果、Fig. 2 に示したようにキャリアガス流量 1.4 l/min, 測光高さ 24 mm で、他元素の測定

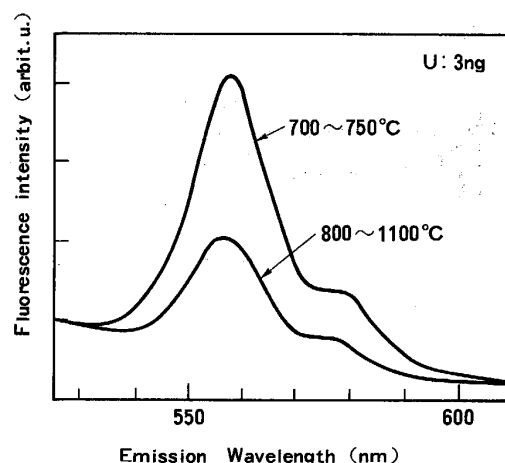


Fig. 3. Influence of melting temperature of sample bead on fluorescence intensity of U.

条件 (キャリアガス流量 1.0 l/min, 測光高さ 15 mm) の場合の約 1/18 の最小値が得られた。

含有率 0 付近での繰返し精度の 3 倍を検出下限とすると、この条件での検出下限は 1.8 ppb であり、他元素測定条件の場合に比較し、約 1/4 となった。

3.1.4 ICP 測定時の共存 Ta スペクトルの影響

Th 測定線に重なる Ta スペクトルの影響量を調査した。その結果、影響量は Ta 1 mg で Th 7.84 ppb 相当であった。

3.1.5 Th 定量値の精度・正確さ

Th 定量値の精度・正確さを求めるため、タンタル試料に Th を 1~10 ppb 相当量添加し検討した方法で定量した。その結果、再現精度は 0.55 ppb, 正確さは $\bar{d}$ -0.4 ppb, σd 0.8 ppb と良好な値であった。

3.1.6 U 蛍光光度測定ビードの調製

蛍光光度測定専用白金皿に Th の ICP 測定試料溶液を 2 ml 分取し、ホットプレートで蒸発・乾固後、調製混合融剤 (Na_2CO_3 4.55 + K_2CO_3 4.55 + NaF 0.9) 1.5 g で溶融し、U 蛍光光度測定ビードを調製した。このビード調製時に溶融温度が高いと U 蛍光強度が減少することがあり^{19)~21)}、適正な溶融温度の規定が必要なことから、溶融温度と U 蛍光強度の関係を調査した。その結果、Fig. 3 に示すようにビード調製時の溶融温度が高いと U 蛍光強度が大きく減少することが明らかとなった。これは、溶融中に白金皿の白金が溶出 (60~90 μg) し、ビード中に入り U 蛍光強度に負の影響を与えるためと考えられる。なお、溶融温度を 700~750°C にすることによって、分析精度は 800~1100°C に比べ約 1/10 の 0.15 ppb に改善した。

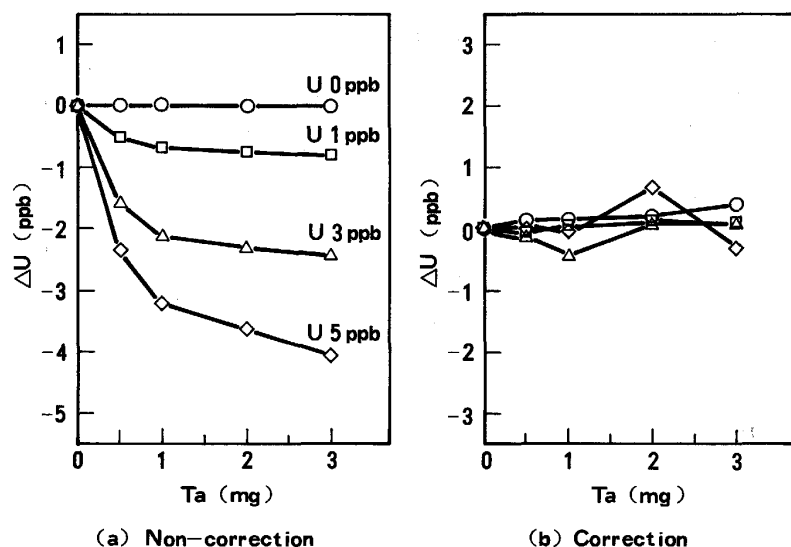


Fig. 4. Influence of residual Ta on the analytical value of U and effect of its correction.

3.1.7 U 蛍光強度に与える H_3BO_3 の影響

Th の ICP 測定試料溶液調製の際, HF をマスクするために添加する H_3BO_3 は U 蛍光強度に対し, 負の影響を与える. このため, ビード作製時蒸発乾固する際, HF を添加し, H_3BO_3 を HBf_4 として揮散することにより, その影響を除去した.

3.1.8 U 蛍光強度に与える Ta の影響とその改善

ビード中に微量残存する Ta は Fig. 4(a) に示すように, U 蛍光スペクトルに対し吸収効果を与え, 正確さを悪くする. この影響量は U 含有率と残留 Ta 共存量で異なる. この Ta 共存量の影響を(1)式に示す補正式のように U 蛍光強度と Ta 含有率との積の形で補正することにより, Fig. 4(b) のように正確さを改善できることがわかった. その正確さは Ta 未補正時で 1.40 ppb, 補正後は 0.07 ppb であった.

$$I_U' = I_U (1 + 2.377 \cdot Ta - 0.242 \cdot Ta^2) \dots\dots\dots (1)$$

ここで I_U' は Ta 補正後 U 強度, I_U は U 測定強度, Ta は Ta 含有率 (mg) を示す.

3.1.9 U の定量値の精度・正確さ

U 定量値の精度・正確さを求めるため, タンタル試料に U を 0.5~5 ppb 相当量添加し検討した方法で定量した. その結果, 再現精度は 0.09 ppb, 正確さは前述のごとく $\bar{d}$ -0.03 ppb, σd 0.07 ppb と良好な値であった.

3.2 Na, K の定量

試料 1.0000 g をテフロン製三角フラスコにはかり取り, 口部をテフロンフィルムでシールし, HF (1+1) 8 ml, HNO_3 (1+1) 2 ml を用い 100°C で加熱分解し, 陰イオン交換カラムに通して Ta を吸着させ, Na, K を 5MHF-1MHNO₃ で流出させた後, HF と HNO_3 を蒸発乾固により除去し, 塩類を溶解, この溶液をフレイムレス原子

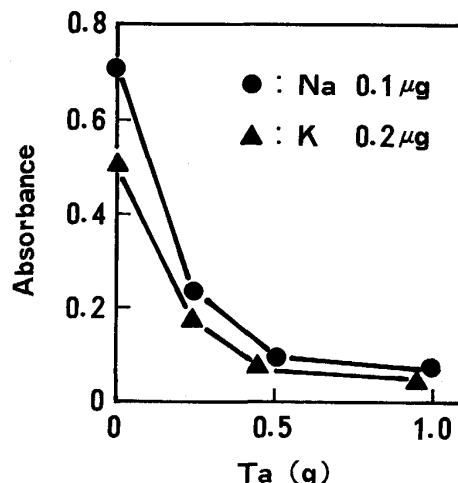


Fig. 5. Influence of coexistent Ta on absorbance of Na and K.

吸光光度計で吸光度を測定した.

3.2.1 フレイムレス原子吸光法による Na, K 測定時の共存 Ta の影響

マトリックス Ta の分離を行わず, Ta が高含有率共存すると Fig. 5 に示すように吸光度は減少する. これは灰化時 Ta がグラファイトチューブ内で炭化物を形成し難解離性となり, この化合物に Na, K がまきこまれ, 原子化が妨げられるものと考えられる. この影響を除去するために, フレイムレス原子吸光光度測定条件のうち, 乾燥温度 80~120°C (固定条件; 灰化温度 600°C, 原子化温度 2000°C), 灰化温度 500~800°C (固定条件; 乾燥温度 100°C, 原子化温度 2000°C), 原子化温度 1600~2800°C (固定条件; 乾燥温度 100°C, 灰化温度 600°C) と測定条件を変化させ Na 0.1 μg, K 0.2 μg の溶液を用い調査したが, いずれも吸光度は 0.1 程度であり, Ta

が共存しない場合の吸光度 Na 0.5, K 0.7 に比べ非常に低く、測定条件による吸光度の改善は不可能であった。

一般にフレイムレス原子吸光法では、マトリックスが吸光度に影響を与える場合、マトリックス修飾剤を添加しマトリックスおよび分析元素の化学的形態を変えることにより、その物理特性を変化させ、マトリックスの影響を防止する方法が行われている²²⁾²³⁾。そこでマトリックス修飾剤として H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ の添加効果を調査した。その結果、 H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ はいずれも添加効果はなく、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を添加した場合、Na 吸光度は 0.2 に向上了が定量に十分な吸光度は得られなかった。

3.2.2 陰イオン交換分離条件

3.2.1 で述べたように、Ta 共存測定法では定量が困難と判断し、陰イオン交換分離によるマトリックス Ta

の分離を検討した。なお、強塩基性イオン交換樹脂にはブランク値の低いムロマック 1×8 (50~100 メッシュ) 11 ml を用いた。

Na, K 流出洗浄液である 5MHF-1MHNO₃ 量の Na, K 回収率に及ぼす影響について調査した結果、Fig. 6 に示すように 5MHF-1MHNO₃ を 30 ml 以上使用することにより 100% の回収率がえられた。なお、このときの未分離 Ta の量は 10 μg 以下であり、フレイムレス原子吸光度の測定に問題ない残留量であった。

3.2.3 Na, K 測定時の酸の影響とその防止方法

陰イオン交換分離に用いた HF, HNO₃ が Na, K 吸光度に与える影響を検討した結果、測定溶液中に HF, HNO₃ が共存すると吸光度が減少し測定感度が低下した。これを改善するため、測定溶液を蒸発乾固し、HF, HNO₃ の揮散除去を図った結果、Fig. 7 のように吸光度の低下を防止することができた。

3.2.4 汚染防止

定量操作の各工程における Na, K の汚染量を調査した結果、Fig. 8 に示すように主な原因は試料の加熱分解作業であり、全汚染量の約 70% を占めていることがわかった。そこで加熱分解作業での汚染を低減させるため、試料分解の容器の口径、密閉化を考え、それぞれのブランク値を比較調査した結果、Fig. 9 に示すように、テフロンビーカーの場合は大きさにかかわらず吸光度は高く、テフロン製三角フラスコは口径が小さく外気の侵入が少ないため吸光度は低く、汚染防止効果が認められた。なかでも、三角フラスコの口をテフロンフィルムでシールした場合には Fig. 10 に示すように、従来法に比べブランク吸光度を Na では 1/4, K では 1/2 と大幅に低減でき、直線性も良好な検量線が得られることが確認

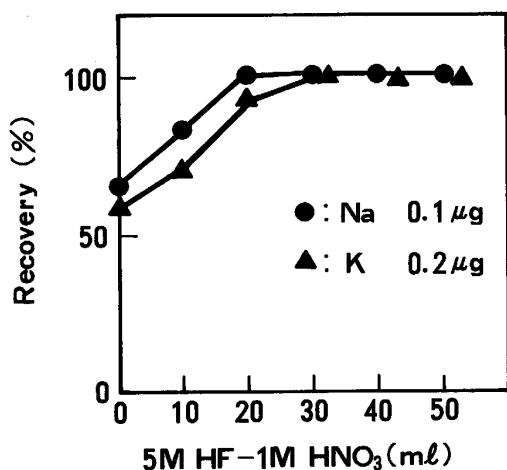


Fig. 6. Effect of volume of wash solution on recovery.

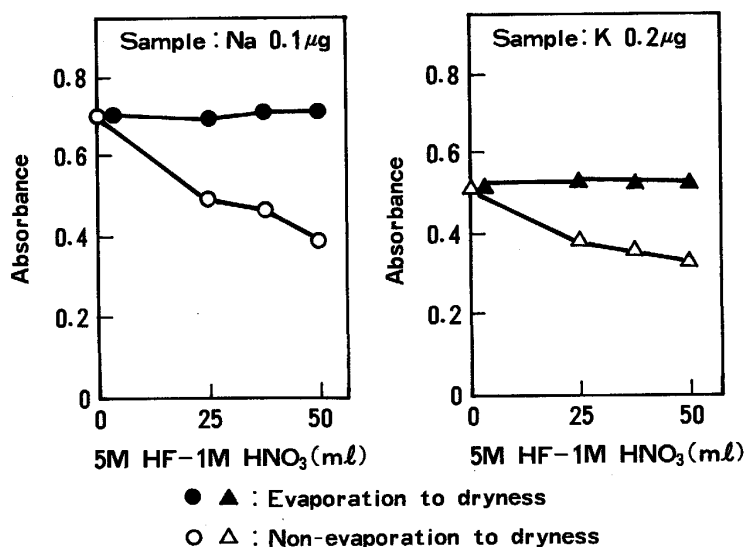


Fig. 7. Decrease of absorbance by HF-HNO₃, and elimination of influence by evaporation to dryness.

できた。

3・2・5 Na, K 定量値の精度・正確さ

Na, K 定量値の精度・正確さを求めるため, タンタル試料に Na, K を 0.005~0.2 ppm 相当量添加し検討した方法で定量した。その結果, 再現精度は Na 0.0034 ppm, K 0.0025 ppm, 正確さは Na $\bar{d}$ -0.0004 ppm, σd 0.0034 ppm, K $\bar{d}$ 0.0011 ppm, σd 0.0027 ppm と良好な値であった。

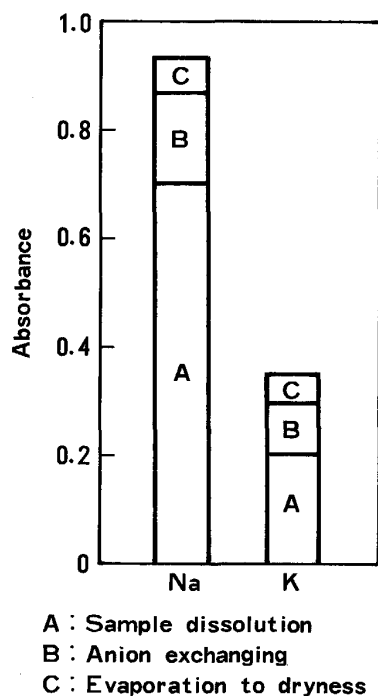


Fig. 8. Source of blank on analytical procedure.

4. 結 言

ICP-AES, 蛍光光度法, およびフレイムレス原子吸光度法によって, ULSI に使用される高純度タンタルで性能上, 特に問題となる放射性元素, アルカリ元素の極微量域を定量するため, マトリックス Ta と定量元素の分離方法, 測定時における共存元素の影響とその対策, 測定条件などの検討を行い検出下限 Th 2 ppb, U 0.5 ppb, Na, K については 0.01 ppm を得, 本法がこの高純度材料に適用できることを確認した。得られた知見は

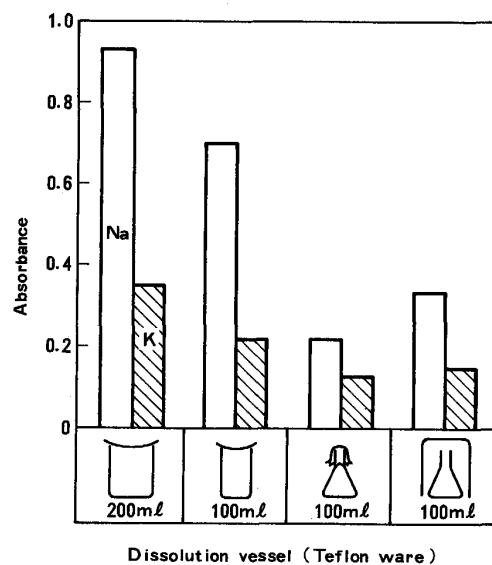


Fig. 9. Comparison of blank value between dissolution vessels.

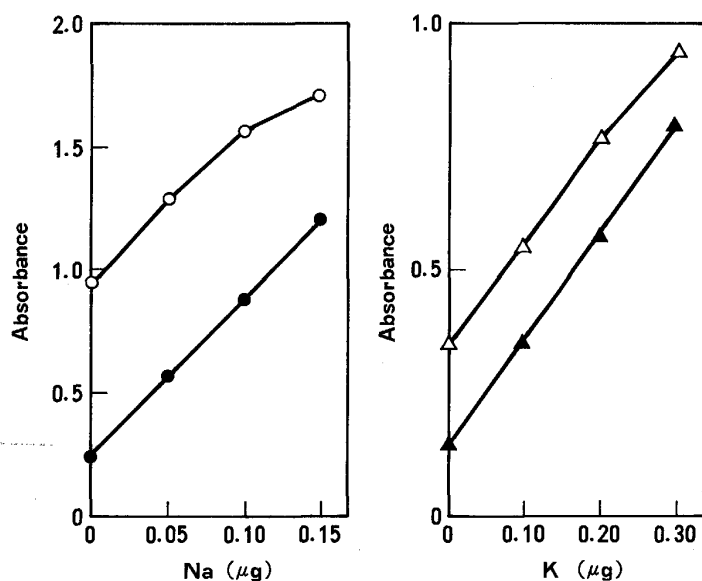


Fig. 10. Comparison of calibration curve between dissolution vessels.

次のとおりである。

(1) Th, U の定量においては、陽イオン交換分離で Ta を流出除去、Th, U を溶離し、さらに陰イオン交換分離で溶離液中に残留した未分離 Ta を吸着させることにより 99.9% 以上の Ta を分離除去を可能とし、Th, U 回収率を 95% 以上とした。

(2) Th の ICP 測定においては、キャリアガス流量と測光高さについて最適測定条件を見出し、検出下限 2 ppb の高感度測定法を確立した。

(3) U 蛍光光度測定ビードを調製する際、白金皿の溶融防止、分析精度の向上を図るためにはその溶融温度は 700~750°C が適していた。

(4) U 蛍光光度測定においては、微量共存する Ta は U 蛍光強度に対し吸収効果を示す。このため Ta 含有率によって U 蛍光強度を補正する方法を確立、ppb オーダーの U 定量を可能とした。

(5) Na, K の定量においては、試料分解時における汚染が精度を低下させることを明確にすると共に、その汚染防止対策として分解容器（テフロン三角フラスコ）の口をテフロンフィルムでシールする方法を採用した。

(6) フレームレス原子吸光光度法において共存する Ta は Na, K 吸光度を減少させ、この影響は測定条件、マトリックス修飾剤添加のいずれによっても防止することができなかった。このため、陰イオン交換分離による Ta の分離を行った。

(7) HF, HNO₃ も測定時 Na, K 吸光度を減少させるが、加熱することにより揮散除去し、この影響を防止した。

文 献

- 1) 澤田 進: 応用物理, **57** (1988), p. 1883
- 2) 山本直樹: 日本金属学会会報, **27** (1988), p. 889
- 3) 深沢榮治, 山口 悟, 石上 隆: 東芝レビュー, **43** (1988), p. 761
- 4) 平井昭司: ぶんせき, **9** (1988), p. 639
- 5) 水池 敦: トレースアナリシス-微量成分元素の分離と定量 (1968) [東京化学同人]
- 6) 黒崎和夫, 小西文弥: 微量成分分析-材料のキャラクターゼーション (1988) [講談社サイエンティフィック]
- 7) 水池 敦: 分析化学, **36** (1987), p. 635
- 8) 茂本文吉, 伊藤清孝, 岡本典子, 成田正尚, 藤根道彦: 電気製鋼, **59** (1988), p. 263
- 9) 平井昭司, 早川泰弘: 武蔵工業大学原子力研究所研究所報, **13** (1987), p. 62
- 10) 松永秀樹, 平手直之, 錦田晃一: 分析化学, **38** (1989), T22
- 11) 平手直之, 岡田 章: 武蔵工業大学原子力研究所研究所報, **13** (1987), p. 39
- 12) 河村恒夫: 分析化学, **37** (1988), p. 585
- 13) 伊藤浩一, 久保山繁, 大黒 紘, 加賀谷隆子, 島村 匡: 分析化学, **37** (1988), p. 25
- 14) 河村恒夫: 金属の高純度化と微量分析 (金属学会セミナー編) (1989), p. 71
- 15) 加賀谷隆子, 島村 匡: 日本分析化学会第 36 回講演要旨集 (1987), p. 639
- 16) 高橋弘幸, 針間矢宣: 日本分析化学会第 37 回講演要旨集 (1988), p. 1045
- 17) J. P. FARIS: Anal. Chem., **32** (1960), p. 520
- 18) L. WISH: Anal. Chem., **31** (1959), p. 326
- 19) 坂上正信, 市川倫夫: JAPAN ANALYST, **10** (1961), p. 645
- 20) 菅谷 功: 武蔵工業大学原子力研究所研究所報, **13** (1987), p. 48
- 21) 中村 靖: 武蔵工業大学原子力研究所研究所報, **13** (1987), p. 43
- 22) 吉本榮治, 北村照夫, 長谷川実: 分析化学, **36** (1987), p. 490
- 23) 小林 剛, 大河内春乃: 日本金属学会誌, **53** (1989), p. 1123