

誘導結合プラズマ質量分析法による
高純度石英中微量元素の定量

中 啓 人*・蔵 保 浩 文*

Determination of Trace Elements in High-purity Quartz by Inductively
Coupled Plasma Mass Spectrometry

Hirohito NAKA and Hirofumi KURAYASU

Synopsis:

Determination of Li, B, Mg, Cr, Mn, Ni, Co, Cu and Zr in high-purity quartz by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was studied. Effect of mannitol, dulcitol or solbitol on suppression of boron volatilization from hydrofluoric acid solutions was examined. Boron volatilization was found to be completely suppressed by addition of 500-fold molar excess of dulcitol to boron or 1 000-fold molar excess of mannitol. Even 1 000-fold molar excess of solbitol was not sufficient for complete suppression. These organic compounds introduced to ICP-MS caused mass interference due to $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ with ^{52}Cr and reduction of intensity by carbon deposition on the sampling cone orifice. Therefore the following analytical conditions were employed.

(1) 2 mg of dulcitol was added.

(2) Measurements were performed by deviding into 2 groups; one group with dulcitol for Li, B and Mg determination, and the another without dulcitol for Cr, Mn, Ni, Co, Cu and Zr determination.

(3) Be and V were added as the internal standards.

The limits of detection (3σ) with present method were 0.0005~0.01 ppm. The proposed method was applied to the determination of Li, B, Mg, Cr, Mn, Ni, Co, Cu and Zr in the practical quartz with satisfactory results.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry; high-purity quartz; ultra trace analysis; boron volatilization; dulcitol; mannitol; solbitol; mass interference; internal standardization.

1. 緒 言

石英は、耐熱性、透過性、化学的耐久性に優れ、その適用範囲は広く、特にエレクトロニクス分野ではシリコン引上げ用るつば、フォトマスク基板、光ファイバー等を使用されている。これら石英製品の品質を劣化させる原因の一つとして石英中不純物があり、例えばシリコン引上げ用石英るつばでは、シリコンへの不純物元素混入によるシリコンウエハーの電気特性劣化¹⁾、フォトマスク基板では透過率の低下、また光ファイバーでは光損失増大²⁾という影響がある。従って、石英は年々高純度化が進み、現在では ppm 以下の不純物元素の定量化が要望されている。

微量元素の定量に関しては、放射化分析法あるいはフ

レームレス原子吸光法（以下 FLAAS と略記）、最近では誘導結合プラズマ質量分析法（以下 ICP-MS と略記）等が適用されている。これらの方法のうち、放射化分析法には法的制限があり、FLAAS には多元素同時分析ができないため、多数の元素の測定には長時間を要する、という問題がある。これに対して ICP-MS は、操作が比較的簡便であり、高感度かつ多元素同時分析が可能であるため、今回、石英中の微量不純物元素の定量に適用した。

一方、分析対象元素の一つである B は、ふっ化水素酸共存下で加熱すると、三ふっ化ほう素として揮散することが知られている³⁾。また、ICP-MS を石英中不純物元素の定量に適用した例では⁴⁾⁵⁾、試料分解にふっ化水素酸による加熱分解法を採用しているため、B に関す

平成 2 年 10 月日本分析化学会にて一部発表 平成 3 年 3 月 18 日受付 (Received Mar. 18, 1991)

* 住友金属工業(株)研究開発本部 (Research and Development Division, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

る記述はない。そこで今回、B を中心とした ICP-MS による石英中微量元素の定量を確立するために、B 揮散防止剤として知られているマンニトール⁶⁾⁷⁾ 及びその立体異性体であるズルシトール、ソルビトールのふっ化水素酸共存時の B 揮散防止効果を比較検討し、合わせて ICP-MS 測定におけるスペクトル干渉及び測定強度に及ぼす影響について調査したところ、ズルシトールが最も効果的であることを見いだした。従って、B 揮散防止剤としてズルシトールを用い、ICP-MS による石英中 Li, B, Mg, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, 及び Zr の定量を検討したところ、0.01 ppm 以下の検出限界が得られ、実試料においても良好な結果が得られたので、以下に報告する。

2. 実 験

2.1 装置

ICP-MS は VG-ELEMENTAL 製 Plasma Quad 2 plus 型を使用した。プラズマトーチは石英ガラス製、ネブライザーは石英ガラス製で同軸型を使用した。試料溶液の導入は、ペリスタルティックポンプで行った。

2.2 試薬

純水は、イオン交換-蒸留水を超純水製造装置（オルガノ製ピュリック S 型）で処理したものを使用した。ふっ化水素酸及び硝酸は、超高純度試薬（多摩化学製 Tamapure-AA-Super）を用いた。

標準溶液は、市販の原子吸光分析用標準溶液 1000 mg/l を希釈して使用した。

マンニトール、ズルシトール及びソルビトールは、特級試薬を用いた。

定量条件の検討に用いた石英は、高純度合成石英を使用した。

2.3 定量方法

ICP-MS の測定は、Table 1 に示した条件に従って行った。なお各元素の測定質量数は、最も存在率の高い

⁷Li, ¹¹B, ²⁴Mg, ⁵²Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁸Ni, ⁵⁹Co, ⁶³Cu, ⁹⁰Zr を選んだ、以下に各元素定量時の試料溶液調製法を示す。

2.3.1 Li, B, Mg の定量

石英試料を数百 mg の小片に碎き、ふっ化水素酸に一昼夜浸した後、純水で洗浄し乾燥した。この石英試料を 1 g 秤り取った後、100 ml のポリテトラフルオロエチレン（以下 PTFE と略記）製ビーカーに入れた。続いてズルシトール 2 mg, ふっ化水素酸 20 ml を加え、PTFE 製時計皿でふたをした後、200°C に設定したホットプレート上で加熱分解した。分解に要した時間は、4 h 程度であった。分解後ふたをとり、さらに加熱を続けて加熱乾固した後、水 5 ml を加えて再び加熱乾固した。放冷後、硝酸 1 ml を加えて残留物を溶解し、25 ml のポリプロピレン製メスフラスコに移し入れ、内標準元素として Be を 1.25 µg 添加した後、水で定容とした。なお溶液調製に使用した容器は、10 vol% 硝酸溶液に一昼夜以上浸した後、水で洗浄したものを使用した。以上の操作は、すべてクリーンルーム（クラス 10000）内に設置したクリーンベンチ（クラス 100）内で実施した。

2.3.2 Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Zr の定量

石英試料 1 g を 100 ml PTFE 製ビーカーに入れ、ふっ化水素酸 20 ml を加えた（ズルシトール無添加）。2.3.1 と同様の方法を用いて処理した後、内標準元素として V を 1.25 µg 加え、25 ml に希釈した。

3. 実験結果と考察

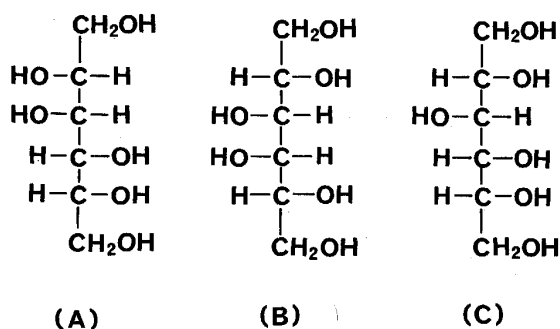
3.1 B に対する揮散防止効果

B はふっ化水素酸中で加熱すると三ふっ化ほう素として揮散するが、マンニトールが共存するとシス位の OH 基に B が配位することにより錯形成し、揮散は防止される⁶⁾。また B の揮散防止に必要なマンニトール量については、等量以上添加すれば完全に防止可能であるという報告⁶⁾ と、10 倍以上添加する必要があるという報告があり⁷⁾、加熱条件あるいは液性等によって錯形成条件が異なると考えられる。そこでマンニトール及びその立体異性体であり、同様に B との錯形成が期待される、ズルシトール、ソルビトールについて、各添加量と B の回収率の関係を求め、揮散防止効果を比較検討した。なお、マンニトール、ズルシトール及びソルビトールの構造式を Fig. 1 に示す。検討用溶液は、石英試料 1 g に B を 0.2 µg, マンニトール、ズルシトール及びソルビトールをそれぞれ段階的に添加し、2.3.1 で示した方法に従って処理した後、25 ml に希釈した。

Fig. 2 に、B 揮散防止剤の添加量及び B に対するモル比と B の回収率との関係を示す。Fig. 2 から、ズル

Table 1. ICP-MS oprating conditions.

(A) Plasma conditions		
RF power		1.3 kW
Nebulizer gas rate		0.7 l/min
Auxiliary gas rate		0.5 l/min
Cooling gas rate		14 l/min
Sampling uptake rate		0.6 ml/min
Sampling depth above load coil		10 mm
(B) Mass spectrometer conditions		
Element	Li, B, Mg	Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Zr
Mass range	6~27.5 a. m. u.	50~91 a. m. u.
Number of channel	512	1024
Dwell time	160 µs	160 µs
Number of scan	800	400
Integration range	±0.4 a. m. u.	±0.4 a. m. u.



(A) Mannitol (B) Dulcitol (C) Solbitol

Fig. 1. Structural formulae of mannitol, dulcitol and solbitol.

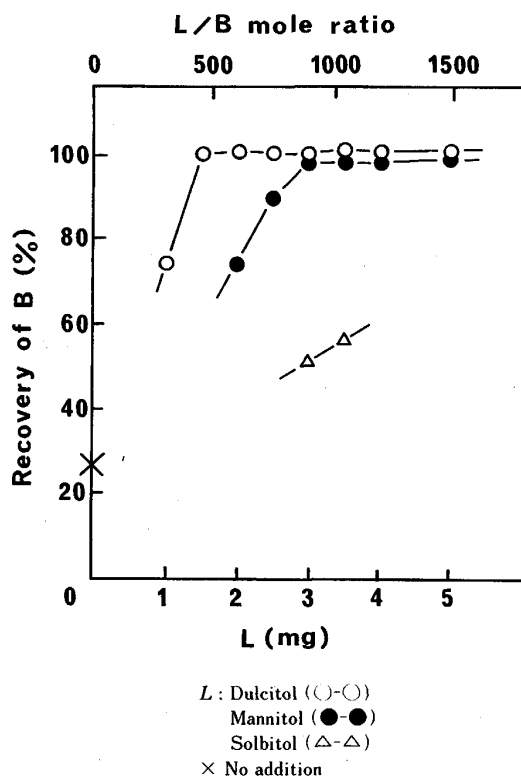
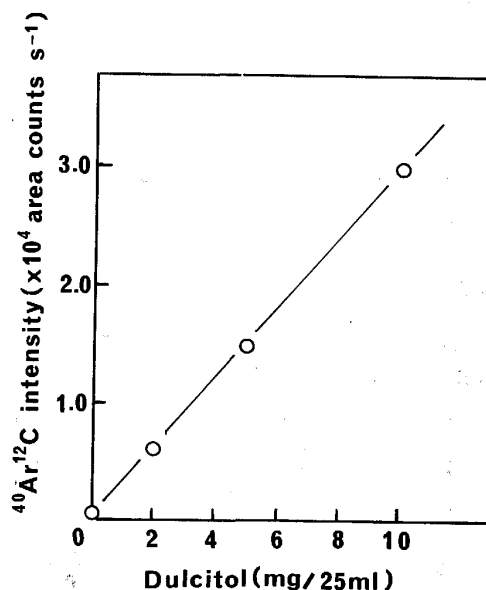


Fig. 2. Effect of mannitol, dulcitol or solbitol on suppression of boron volatilization.

シトールでは B に対して 500 倍以上, マンニトールでは 1000 倍以上添加しないと, B は回収されず, ソルビトールでは 1000 倍添加しても 60% 程度しか回収されないことがわかった. 従って今回の定量条件においては, 揮散防止剤の熱分解あるいは錯形成反応に対するふっ化けい酸イオンの妨害等の要因により, 添加した揮散防止剤のごく一部しか錯形成に関与できないため, 完全な B 揮散防止に対して多量の揮散防止剤が必要になったものと考えられる. また, 異性体間での揮散防止効果の差異については, B のシス位の OH 基への配位⁶⁾では説明できず, さらに検討を要する.

Fig. 3. Relationship between concentration of dulcitol and mass interference due to $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ with ^{52}Cr .

なお揮散防止剤の熱分解の観点からは, 試料分解時の加熱温度は低くしたほうがよいが, 試料分解に長時間を要するようになるため, 約 4 h で分解可能な 200°C を加熱温度として採用した.

3.2 ICP-MS 測定条件の検討

3.2.1 スペクトル干渉

ICP-MS では, 有機化合物共存時に種々のスペクトル干渉が生じることが知られている⁸⁾⁹⁾. 従って, 今回使用した B 揮散防止剤共存時にも, ^{52}Cr に対して $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, ^{24}Mg に対して $^{12}\text{C}_2$ の妨害があると予想される. また ^{12}C が多量に発生することにより, 隣接する ^{11}B に対して影響を及ぼす可能性もある. そこで今回, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 及び $^{12}\text{C}_2$ によるスペクトル干渉, ^{11}B に対して隣接する ^{12}C の影響について調査した.

Fig. 3 に, ゼルシトール濃度と $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ の測定強度の関係を示す. Fig. 3 からゼルシトール濃度の増加に伴い, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ のピークは増大することがわかった. Fig. 2 において, B を完全に回収するためには, ゼルシトールを 2 mg 以上添加する必要があるという結果を得たが, この時の $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ の測定強度は, ^{52}Cr に対して $1\mu\text{g}/1$ 相当に換算され, 微量の Cr の定量は困難であることがわかった. なお, ^{24}Mg についても同様の検討を行ったが, $10\text{mg}/25\text{ml}$ 以下では, $^{12}\text{C}_2$ の妨害はみられなかった.

Fig. 4 に, ゼルシトール濃度と ^{11}B のバックグラウンド強度の関係を示す. Fig. 4 より, ゼルシトール濃度が $10\text{mg}/25\text{ml}$ 以下では, ^{11}B に対して隣接する ^{12}C の

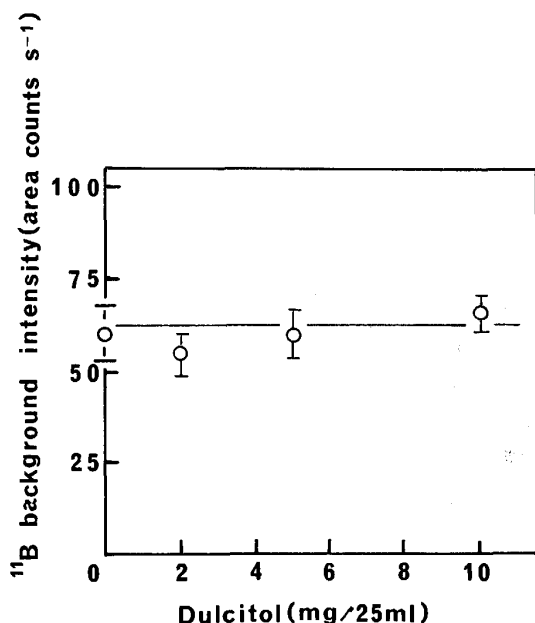


Fig. 4. Interference due to ^{12}C with ^{11}B background intensity.

影響はほとんどないことがわかった。

なおマンニトール、ソルビトールについても、 ^{52}Cr に対する $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, ^{24}Mg に対する $^{12}\text{C}_2$ の妨害及び ^{11}B に対して隣接する ^{12}C の影響について検討したが、ズルシトールと同様の結果を得た。また他の元素の測定に対しては、B 揮散防止剤添加による妨害はみられなかった。

以上より、揮散防止剤の添加の有無で B と Cr の測定は別々に行う必要が生じたが、他の不純物元素に関しては揮散防止剤の測定上の妨害はみられなかったため、Table 1 に示したように、Li, B, Mg と Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Zr の質量数の近い元素ごとに行い、後者の測定に対しては B 揮散防止剤を添加せずに行うことにした。

3.2.2 測定強度の経時変化

ICP-MS に有機溶媒試料を導入した場合、プラズマ中で発生した炭素がサンプリングコーンに付着し、経時的な感度低下が生じるという報告がある¹⁰⁾。そこで今回、B 揮散防止剤共存下における測定強度の経時変化を調査した。

Fig. 5 に、測定開始時の ^{11}B 強度に対する相対強度比の経時変化を示す。測定は、B $8\text{ }\mu\text{g/l}$ に対してマンニトールを 3.5 mg/25 ml あるいは 10 mg/25 ml 、ズルシトールを 2 mg/25 ml となるように添加した溶液を連続的に ICP-MS に導入し、15 min ごとに行った。なおマンニトール及びズルシトールの添加量については、Fig. 2

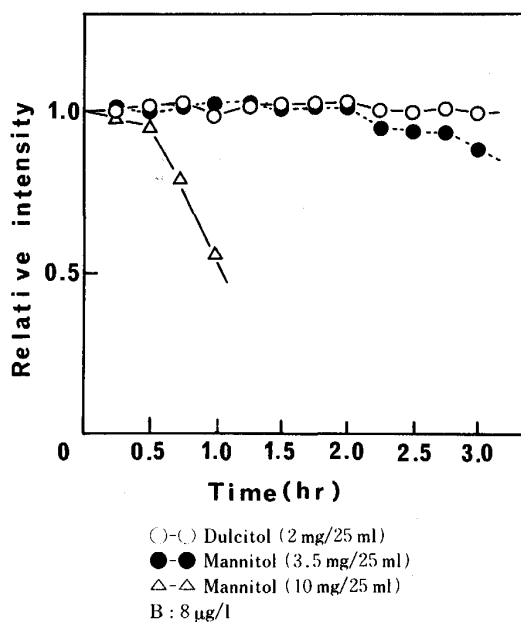


Fig. 5. Changes of ^{11}B intensity with time.

から B 揮散防止に対して必要最少量である 3.5 mg 及び 2 mg を選択し、また比較のためマンニトールについて 10 mg 添加した場合についても検討した。Fig. 5 から、マンニトール濃度が 10 mg/25 ml の場合、測定開始後 0.5 h で測定強度は減少し始め、 1 h 後で測定開始時の約 $1/2$ に減少した。また、マンニトール濃度が 3.5 mg/25 ml の条件では、測定開始後 2 h で若干低下し、ズルシトール濃度が 2 mg/25 ml の条件では、 3 h 経過後も感度低下はみられなかった。なお、他元素についても同様の結果が得られた。

以上より B 揮散防止剤の濃度が高いほど、短時間で感度低下が生じる傾向にあったため、その添加量は可能な限り低減する必要があることがわかった。従って、B 揮散防止剤は、最も低添加量で B 揮散の防止が可能であるズルシトールとし、その添加量は 2 mg とした。

3.2.3 内標準法の適用

今回の測定条件では、一試料の測定に対して約 5 min ($n=3$) を要する。従って、 30 個程度の試料を分析する場合、検量線作成も含めて 3 h はかかる。このように測定が長時間に及ぶ場合、測定強度の経時変化が生じる可能性があるため、今回、内標準法¹¹⁾¹²⁾ による補正を試みた。内標準元素としては、測定元素と質量数が近く、第一イオン化ポテンシャルが同等の元素を選択する必要がある¹¹⁾、また試料前処理時の汚染あるいは分子ピークの重なりの影響が大きい元素については適用できないため、Li, B 及び Mg に対して Be を、Cr, Mn, Ni, Co, Cu, 及び Zr に対しては V を適用した。内標準元素の濃度は、測定時の汚染あるいはバックグラウンド強度の変

Table 2. Effect of internal standardization on stability of intensity.

Element		RSD (%)*	
		Intensity	Internal standardization
A	Li	5.2	3.5
	B	2.1	1.1
	Mg	2.8	0.8
B	Cr	1.8	1.1
	Mn	1.5	0.5
	Ni	1.8	1.2
	Co	3.4	2.1
	Cu	2.3	1.6
	Zr	2.8	2.4

A : Li, B, Mg : 8 µg/l Be : 50 µg/l

B : Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zr : 4 µg/l V : 50 µg/l

* n=10

Sampling uptake time : 3 h

Interval of measurement : 20 min

動の影響を無視できる 50 µg/l とした。

Table 2 に、内標準法を適用した場合としない場合の、⁷Li, ¹¹B, ²⁴Mg, ⁵²Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁸Ni, ⁵⁹Co, ⁶³Cu, ⁹⁰Zr について、3 h 測定における測定強度の相対標準偏差（以下 RSD と略記）を示す。なお測定は、Li, B, Mg を 8 µg/l, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Zr を 4 µg/l に調製した後、おのこの Be 及び V を 50 µg/l となるように添加した溶液を ICP-MS に連続的に導入し、20 min ごとに行った。Table 2 から、3 h 測定において、各元素とも内標準法を適用した場合、測定強度の変動は小さくなり、RSD は 4% 以内に抑制できることがわかった。従って Li, B, Mg に対しては Be を、Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Zr に対しては V を、内標準元素として適用することにした。

3.3 定量結果

石英試料 1 g に、標準 Li, B, Mg 溶液あるいは標準 Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Zr 溶液を添加し、おのこの 2・3・1 あるいは 2・3・2 に示した方法に従って、試料溶液を調製した後、Table 1 の条件に従って、各元素を定量した結果を Table 3 に示す。各元素はほぼ完全に回収されることがわかった。

なお、検量線溶液は、硝酸 1 ml に各金属元素溶液を段階的に添加した後、25 ml に希釈して調製した。

続いて、Table 4 に、本定量法の検出限界を示す。各金属元素の検出限界は、0.01 ppm 以下であった。なお検出限界は、空試験液の測定強度の標準偏差の 3 倍から求めた。

Table 5 に、本定量法を実際の石英試料に適用した結果を示す。なお比較のために、石英試料 10 g を 50 ml のふっ化水素酸により分解し、最終的に 25 ml に希釈した溶液に対し、誘導結合プラズマ発光分析法（以下 ICP-AES と略記）を適用した結果についても示す。

Table 3. Analytical results of Li, B, Mg, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, and Zr in synthetic solutions.

Analyte	Quartz taken (g)	Added (µg)	Recovery* (%)
Li	1.0	0.025	112
		0.050	114
		0.10	99
B	1.0	0.025	96
		0.050	93
		0.10	110
Mg	1.0	0.025	108
		0.050	106
		0.10	110
Cr	1.0	0.0125	104
		0.025	116
		0.05	104
Mn	1.0	0.0125	104
		0.025	112
		0.05	104
Ni	1.0	0.0125	112
		0.025	101
		0.05	94
Co	1.0	0.0125	104
		0.025	108
		0.05	104
Cu	1.0	0.0125	96
		0.025	112
		0.05	102
Zr	1.0	0.0125	91
		0.025	104
		0.05	96

* Average of three determinations

Table 4. Limits of detection for quartz sample.

Analyte	Limits of detection (ppm)
Li	0.004
B	0.004
Mg	0.009
Cr	0.002
Mn	0.001
Ni	0.01
Co	0.0005
Cu	0.004
Zr	0.002

Table 5. Comparison of analytical values between ICP-MS and ICP-AES for quartz sample.

Analyte	ICP-AES* (ppm)	ICP-MS* ² (ppm)
Li	0.05	0.050
B	0.03	0.036
Mg	0.06	0.071
Cr	<L. D.	0.016
Mn	<L. D.	0.011
Ni	<L. D.	<L. D.
Co	<L. D.	<L. D.
Cu	<L. D.	0.011
Zr	—	0.50

n=3 * Sample : 10 g *² Sample : 1 g

L. D. : Limits of detection

— Not determined

Table 5 から、Li, B, Mg に関して、ICP-MS の定量結果は、ICP-AES と良く一致しており、また ICP-AES では検出できなかった Cr, Mn, Cu についても定量化が可能であることがわかった。

4. 結 言

ICP-MS を石英中 Li, B, Mg, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, 及び Zr の定量に適用し, 次のような結果を得た.

(1) マンニトール, ズルシトール及びソルビトールを添加し, B 揮散防止効果を比較検討したところ, ズルシトールが最も少ない添加量で揮散防止が可能であることがわかった.

(2) ICP-MS 測定における B 揮散防止剤の影響を調査したところ, ^{52}Cr に対する $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ のスペクトル干渉及びサンプリングコーンの目詰まりによる経時的な測定強度の低下がみられた. スペクトル干渉に関しては, どの揮散防止剤についても同等であった. また測定強度の低下については, B 揮散防止剤の濃度が高いほど, 短時間で低下する傾向にあった.

(3) 以上の結果から, B 揮散防止剤としてズルシトールを選び, その添加量は 2 mg とした. また, ICP-MS の測定は, Li, B, Mg (ズルシトール添加) と Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Zr (ズルシトール無添加) の 2 段階に分けて行うことにした.

(4) 測定が長時間に及ぶ場合の測定強度の経時変化を補正するために, 内標準元素として Li, B 及び Mg に

対して Be を, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, 及び Zr に対して V を適用した. 3 h 測定において測定値の変動は, RSD で 0.5~3.5% であった.

(5) 今回確立した定量法の検出限界は 0.01 ppm 以下と高感度であり, 実試料の分析においても良好な結果を得た.

文 献

- 1) 白井省三: 材料技術, **2** (1984), p. 33
- 2) 作花清夫: ニューガラス (1987), p. 50 [日刊工業新聞社]
- 3) 石塚紀夫, 上義義則, 栢植 明: 分析化学, **33** (1984), p. 486
- 4) H. BAUMANN and J. PAVEL: Mikrochim. Acta, **3** (1989), p. 413
- 5) C. VANDECASTEELE, G. WAUTERS, R. DAMS and W. de JONGHE: J. Anal. At. Spectrom., **4** (1989), p. 461
- 6) T. ISHIKAWA and E. NAKAMURA: Anal. Chem., **62** (1990), p. 1463
- 7) C. FELDMAN: Anal. Chem., **33** (1961), p. 1961
- 8) D. HAUSLER: Spectrochim. Acta, **42B** (1987), p. 63
- 9) R. C. HUTTON: J. Anal. At. Spectrom., **1** (1986), p. 259
- 10) H. P. LONGERICH: J. Anal. Spectrom., **4** (1989), p. 665
- 11) W. DOHERTY: Spectrochim. Acta, **44B** (1989), p. 263
- 12) J. J. THOMPSON and R. S. HOUK: Appl. Spectrosc., **41** (1987), p. 801