

spICP-MS を用いたフォトレジスト中の金属粒子分析

酒井 碧

無機分析化学研究部

要 旨 Single Particle ICP-MS(以下、spICP-MS)は、ICP-MS の高い感度と元素選択性を活かして特定の金属を含む微小かつ微量の粒子を検出し、その濃度および粒径分布を取得できる手法である。ここでは、spICP-MS の原理、およびフォトレジスト中の金属粒子を測定した事例を紹介する。

1. はじめに

金属、半導体、酸化物等の大きさがナノスケールになると、体積に対する表面積の比率が増大することで、量子効果だけではなく、通常とは異なる物理的、化学的性質を示すことが知られている。現在では、医療やエレクトロニクスを始めとする幅広い分野でその特性が利用されるようになり、粒径や濃度が制御されたナノ粒子の需要が高まっている。その一方で、意図しないナノ粒子の存在が問題となることもある。特に半導体の分野では、回路の微細化が進むにつれ基板上などに存在するナノ粒子の影響が無視できなくなっており、不純物量は厳しく管理されている。ナノ粒子を利用・排除するためにも、ナノ粒子の有無を判定し、粒径や濃度を計測する技術が必要とされている。

本稿では、微量の金属粒子の濃度および粒径分布が得られる spICP-MS の原理と特徴を説明し、さらに本手法を用いた測定事例としてフォトレジスト中の金属粒子の分析結果を紹介する。

2. spICP-MS の原理と特徴

spICP-MS は、その名の通り ICP-MS の一種である。一般的な ICP-MS は、液体試料を霧化して高温のアルゴンプラズマに導入し、イオン化された試料中の元素を質量分析計で分離、検出する元素分析手法であり、標準溶液のように測定対象が完全に溶けている場合は一

定強度の信号が安定して検出される(図 1.a)。一方、測定対象が粒子として存在している場合は、スパイク状の信号が瞬間的に検出される(図 1.b)。spICP-MS はこのスパイク状の信号を検出し、個々の信号の強度から粒径を、検出頻度から粒子濃度を算出する手法である。

溶存成分と粒子が共に存在している場合(図 1. c)も粒子の検出は可能であるが、微小の粒子を検出するためには溶存成分の濃度を低く抑えることが重要である。これは、溶存成分由来のバックグラウンド信号のわずかな揺らぎと微小粒子由来の小さなピークとを識別することができないためである。試料中の溶存成分が高濃度である場合は、純度の高い試薬を用いて希釈操作を行い、バックグラウンド信号を抑える等の処理が必要となる。

spICP-MS は、ICP-MS の強みである高い感度や元素の選択性を有している。そのため、ppt~ppb レベルの微量の粒子を検出できる、複数種の金属粒子が混在する試料であっても特定の金属粒子を選択的に分析できる、といった長所がある。一方、測定対象は粒子に含まれる金属の質量であり、粒子の形状を調べることはできない。また、一般的な装置構成では検出器は1つしかないため、1粒の粒子につき測定できる元素は1元素のみとなり、個々の粒子の組成を調べることは困難である。以上より、spICP-MS で得られる粒径は、粒子が球状であるという仮定の下、検出された金属の質量と組成および密度を用いて算出するものである点に注意が必要である。