

波長分散蛍光法による高純度銅中の不純物元素分析 Impurity analysis in high purity copper using the wavelength dispersion X-ray fluorescence method

伊藤 嘉昭^a, 加納 学^b, 深尾 真司^c, 山岡 人志^d, 朽尾 達紀^e, 福島 整^f,
二宮 利男^g, 寺澤 倫孝^h

Yoshiaki Ito^a, Manabu Kanou^b, Shinji Fukao^c, Hitoshi Yamaoka^d, Tatsunori Tochio^e, Sei Fukushima^f,
Toshio Ninomiya^g, Mititaka Terasawa^h

^a京都大学化学研究所, ^b日鉱金属株, ^c同志社大学, ^d理化学研究所, ^e神戸大学, ^f物質材料研究機構,
^g(財)高輝度光科学研究センター, ^h兵庫県立大学

^aKyoto University, ^bNippon Mining & Metals CO.LTD., ^cDoshisha University, ^dRIKEN,
^eKobe University, ^fNIMS, ^gJASRI, ^hUniversity of Hyogo

波長分散型分光系による蛍光 X 線測定による分析は、エネルギー分散型に比べて少なくとも 2 桁以上エネルギー分解能が良いことから一般に妨害線の影響を受けにくく、放射光励起と組み合わせることで微量分析に途を開くことが可能となる。さらに、二結晶型分光系を利用することでバルクの微量状態分析を実現することが本研究の最終的な目的であり、この点が確認できれば産業利用への大きな貢献となる。今回は二結晶分光系利用の基礎ともなる検出感度の評価および測定技術上の問題点につながる測定を意図し、一結晶分光系による超高純度金属銅中の銀の不純物同定を試みた。

キーワード： 波長分散型蛍光分光法、高純度銅、不純物元素分析

背景と研究目的：

日鉱金属株は各種高純度金属の製造方法及び用途の開発を行っており、標準試料や研究開発用の材料などを公的な研究機関や企業に提供している。金属材料における研究開発の基礎は高純度化技術にあり、今後ますます電子デバイスの高性能・微細化や材料の高機能化が進むに伴い、高純度金属への期待がこれまで以上に高まる。今回、GDMS（グロー放電質量分析）で検出されない不純物が検出されれば、それを除去する技術の開発を通して更に高度な精製技術を培うことで、銅のみでなく他の高純度金属開発への波及効果も生じる。

その中で最も高純度の金属が銅で、金属材料の不純物分析で一般的に行われる分析方法 GDMS で不純物全元素が定量下限値未満という高純度である。しかしながら、全元素が下限値未満ということは真の不純物量が判らないということになる。故に SPring-8 を利用した 2 結晶蛍光 X 線装置によって不純物分析を行い、真の不純物量、真の純度を明らかにしたい。

本申請課題における実験では、挿入光源であるため、X 線フラックスが高く、ビーム径が 0.3 mm 径にまで絞ることが出来る。このような条件下で 1 結晶分光器の高純度 Cu 中の特に銀(Ag)の微量分析に対する検出限界について検討した。

実験：

測定条件は、不純物として考えられる遷移金属元素に対する感度とフォトンフラックス(10KeV 近傍で $\sim 3 \times 10^{13}$ photons/sec、26KeV 近傍で $\sim 1 \times 10^{13}$ photons/sec)を優先して励起エネルギーを 10.5keV とし、また検出器には遷移金属元素の K 線測定に有利な Xe ガスによるガス封入型比例計数管(SPC)を用いた (図 1 参照)。また装置起因の遷移金属元素信号の有無の確認のために、まず参照試料の Si ウェハの測定を行い、測定系に起因するバックグラウンドが十分低く、かつ問題となる元素ピークが検出されないことを確かめた。測定試料及び測定条件は表 1、2 にそれぞれ示す。分光結晶 Ge(111)を用いれば、P(リン)～Bi(ビスマス)までの元素の分析は可能である。励起光のエネルギーは 10.5KeV であるので、L α 1 線の対応する元素は、Pb (鉛) までである。

表 1. 測定試料（本実験で測定された試料の詳細）

分析試料 高純度金属銅（日鉱金属株式会社製）	6N(Ag 含有量： 0.15ppm)	7N(Ag 含有量： 0.01ppm)	9N(Ag 含有量： <0.005ppm)
参照試料	金属銅箔(ニラコ社製)3N(Ag 含有量：～10ppm)	金属銀箔(ニラコ社製)3N(Ag 測定条件決定用)	Si ウェハー(10N 相当、バックグラウンド評価用)

表 2. 本実験の測定条件

特性線	分光結晶	測定領域(2 θ)	ステップ角	測定時間
Ag L α 線	Ge(111)	78.5° ～79.5°	0.01°	50 秒/1 点
Cu K α 線	Ge(111)	26.4° ～28°	0.01°	1 秒/1 点
3d 遷移金属元素 K α 線	Ge(111)	28.32° ～37.2°	0.01°	10 秒/1 点

計数効率比較

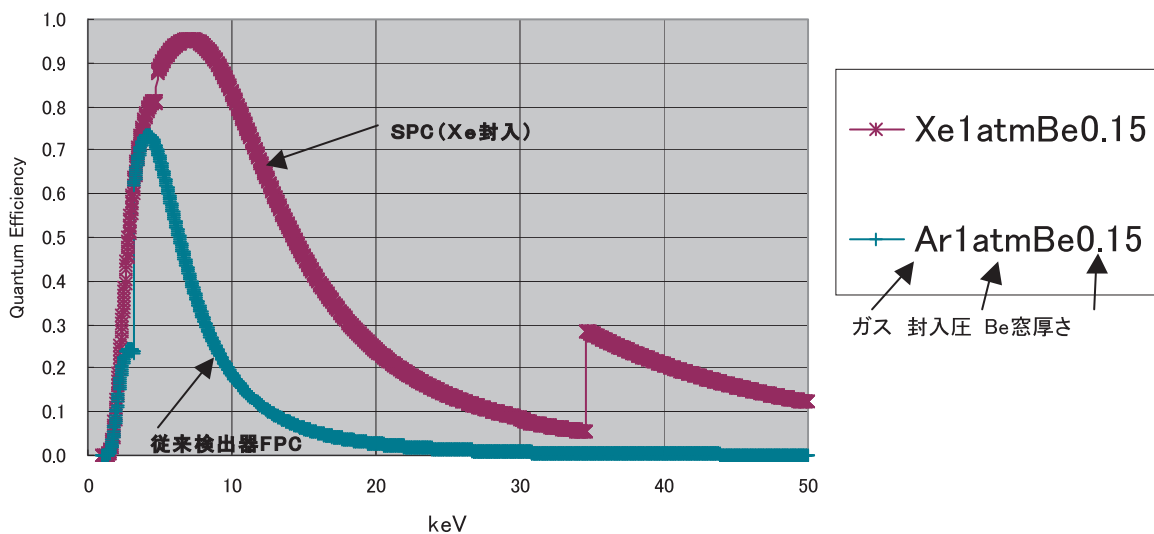


図 1. 封入型比例計数管(SPC)とガスフロー型比例計数管(FPC)の X 線エネルギーに対する計数効率の比較

結果および考察：

試料とした高純度金属銅に対する事前の予備測定から、9N 試料に対して銀が検出できる可能性が指摘された。この点を踏まえ、不純物元素に対する掃引を行うとともに、分析線に L α 線を用いざるを得ないことから感度上不利な銀の検出に焦点を絞った測定も行った。

その結果、銀に対しては励起エネルギーの関係で L α 線(2.9KeV)を用いざるをえず感度的に一桁ほど不利であったこと、検出器に SPC (Xe ガス封入) を用いざるを得なかったことから、いずれ

の銅試料においても銀のピークを検出できなかった。これを解決できる方法として、高次線の影響を避けられる銅の K 殻励起エネルギー以下での励起、或いは高次線の影響もなく蛍光収率も大きい K 線の利用が考えられる。感度面では、Cu の $K\alpha$ 線の実験結果からの実測強度(～32000cps)を基準にして、光源の 3 次線と 1 次線のフラックス量比と Ag の K 線の蛍光収率と SPC の検出効率を考慮すると、Ag K 線の強度は大体 2500cps 程度と見積もられる。L 線も反射率を含めて同様に試算すると大体 500cps になり、実測値は 300cps であるので、この差は、バルクが銅であることによる影響と考えられる。いずれにしても試算の見積もりの正しさが評価された。

したがって、銀に対しては、今回の結果から見積もられた K 線の評価値が定量的な評価の為の測定対象試料を確実にするための規準となる。しかしながら、検出感度について試算してみると、10 の 13 乗のフォトンフラックスが試料に入射した場合、純金属の銀 100% でピーク強度が 2500cps なので、銀 1ppm の含有量だと、SB (シグナル・バックグラウンド) 比が良ければ、計測できる。ただし、これ以下になると計測時間との関係から非常に難しい測定になるのではと予想される。

さらに、3 種類の高純度銅からは、いずれも鉄のみが検出された。しかし、銅の信号強度に対するその相対的な強度変化は試料の純度に対応しておらず、試料作成プロセスでの残留物ではないことは明らかである。本測定はバルク敏感で表面敏感ではないことを考えると切削やハンドリングによる汚染以外の原因も考えられ、起因検討のため 2 結晶分光器による鉄の状態分析を行う必要性が示唆された。得られた信号強度からすれば、2 結晶分光器での分析は十分可能である。その他の元素では、参照試料である銅箔 (ニラコ社製、3N) で Cr (クロム) が検出されたが、高純度金属銅からは鉄以外の遷移金属元素は検出されなかった。

なお、波長分散型分光器による測定の場合は、試料上の放射光照射領域の X 線分散方向の大きさが入射スリットの開口径よりも大きくないと、入射スリットの全反射の影響を強く受けて正確な測定が出来ないことがわかった (図 2 参照)。今回の実験では、入射ビームに対して試料位置は 15° と斜入射で、光源の面積を大きくした。この角度より大きくすると光源サイズがスリットのサイズに近くなり、全反射が顕著になり図 2 のプロファイル中に見られる小さなショルダーがクリアになってくる。また、検出器上の受光スリットも不要であることがわかった。

XPS による補足的な実験を行った。X 線のターゲットは Ti で、励起源として Ti $K\alpha$ を用いた。その結果によると高純度銅試料の 6N, 7N, そして 9N において Ag と Fe の存在は確認できなかった。

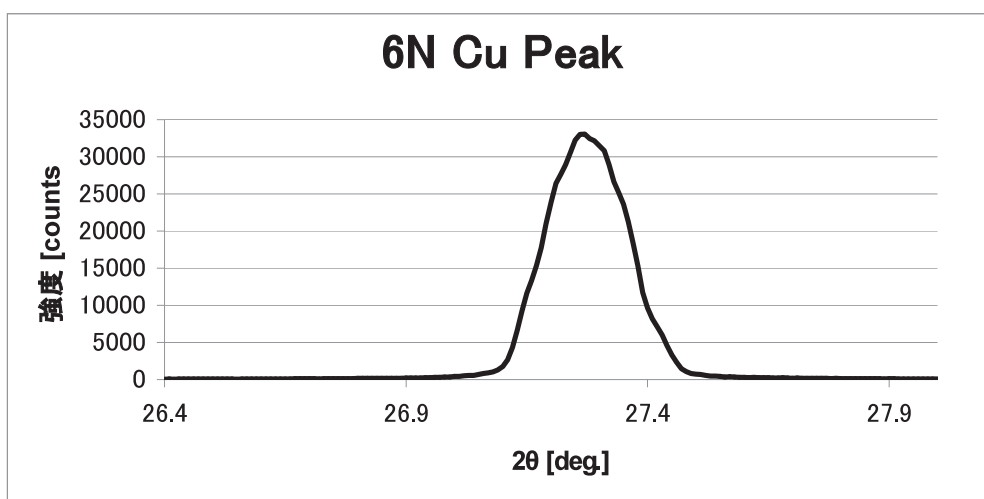


図 2. 6N 試料における Cu $K\alpha_{1,2}$ スペクトル。低角側に $K\alpha_2$ スペクトルが存在するので、低角側に裾野を引く形になる。分光結晶は Ge(111) を使用。分光結晶の前に $150\mu\text{m}$ 間隔のソーラーズリットを使用。検出器前にはソーラーズリットは使用せず。ピーク位で約 32000cps 程度の強度が得られる。この $K\alpha_{1,2}$ プロファイルにいくつかの小さなショルダーが見られる。これは、光源の大きさとスリットの間隔に依存するスリットの全反射による。

今後の課題：

SPring-8 のような高輝度可変単色エネルギーX線を利用した蛍光X線分析法では、入射X線のエネルギーを対象元素に合わせて、バックグラウンドを十分に低く、且つ励起効率を比較的容易に高く出来る。今回の測定結果から、極微量領域でもバルクのまま（溶解などの前処理無し）での定量的な測定が可能であるのみならず、入射X線の波長掃引する必要がないことから限られた時間でも元素の状態分析が十分可能と結論できた。したがって、本装置を用い、通常エネルギー分散型の測定では検出（識別）が困難な3d元素の化学状態を含む情報（例えば、半導体などの機能性材料や、多様化する犯罪に対する鑑識作業など）を必要とする場合に 대응することができ、その果たす役割は大きいであろうと考えられる。また、検出感度を重要視する分析（微量元素の検出同定）も前処理無しの分析では大きなニーズが予測されるため、本測定装置の有する1結晶型配置・2結晶型配置の切り替え可能な仕様は今後とも重要になると考えられる。あわせて、特定元素のマッピングや状態分析マッピングなどの応用では、放射光を利用した2結晶配置利用のニーズが今後多くなるものと考えられるので、その分野での対応も検討していきたい。