

技術報告

加圧酸蒸気分解誘導結合プラズマ発光分析法及び
質量分析法によるシリコン材料中微量不純物の分析藤本 京子[®], 岡野 輝雄^{*}

(1993 年 5 月 11 日受理)

電子材料用高純度シリコン, シリカ材料中微量不純物分析法を検討し, 以下の結果を得た. (1) 試料調製には操作が簡便で分解時の環境・試薬からの汚染が少なく, 少量溶液の調製が可能な加圧酸蒸気分解法の適用を検討し, 硫酸 10 μ l の添加により目的元素の揮散が抑制できた. (2) 希釈による測定時の感度低下を避けるために少量溶液の高感度導入法である金属フィラメント抵抗加熱気化法を ICP 発光分析法に適用し, フィラメントを腐食して測定を妨害する硫酸イオンをイオン交換法によって除去することにより, 各元素とも数 ppb から数 10 ppb レベルの定量が可能になった. 又インジェクション-ICP 質量分析法での定量も合わせて検討し, 両法を相補的に用いることにより, 石英をつば, シリコン材料など実際試料中の sub-ppb レベル (CO, V) から ppb レベル (Mg, Al, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn) までの微量不純物が分析できた. 分析精度は, 7.3 ppb の Al の場合, SD で 0.9 ppb であった.

1 緒 言

エレクトロニクス産業の発展に伴い, 半導体, 太陽電池など高純度シリコン材料への需要が高まり, その評価方法として ppm~ppb レベルの極微量不純物の定量が必要となっている. 高純度シリコン材料中不純物の直接分析方法としては, 中性子放射化分析法^{1)~3)}が適用されてきた. 又, 試料を分解した後, 黒鉛炉原子吸光法⁴⁾や ICP 質量分析法⁵⁾により定量した例も報告されている. この場合, Mitchell ら⁶⁾は大容量の二段式テフロン容器を用い, 下段に入れた酸の蒸気により高純度二酸化ケイ素の分析を行って酸中の不純物の影響を抑制している. しかし, この方法は大型の容器 (21) 全体を加熱するので均一な加熱が困難で, 分析に多量の酸と長時間を要するという難点があった. 又 Wooley⁷⁾, Phelan⁸⁾らは同じく酸の蒸気で分解する際の容器を小型化し, 同時に数試料を分解できるような容器を考案したが, 常圧で分解するため分解に長時間を要していた. 著者らは加圧酸蒸気分解/インジェクション-ICP 発光分析法⁹⁾¹⁰⁾を開発し, サブ ppm レベルの不純物分析への応用を報告した. 又 Kojima ら¹¹⁾は同様の分解法を用い, 原子吸光法により高純度二酸化ケイ素中不純物の分析を行っている. この分解法は試料分解時の汚染が少なく, 操作が簡

便で, 作業性も優れている.

今回半導体材料などの高純度シリコン材料中の極微量不純物の定量下限を向上させるため, この加圧酸蒸気分解法の極微量分析への適用を検討すると共に, ICP 発光分析法に微量試料の効率的な気化・導入法である金属フィラメント抵抗加熱気化法^{12)~15)}の適用を図った.

又発光分析より更に高感度な ICP 質量分析法にインジェクション法 (少量試料導入法)^{16)~18)}を適用し, 両者を組み合わせることによって 12 元素が定量できたので以下に報告する.

2 実 験

2.1 装置及び測定方法

ICP 発光分析装置 (ICP-AES) は島津製作所製 ICPV1015 W (真空多元素同時分析型) を, 又 ICP 質量分析装置 (ICP-MS) は VG ELEMENTAL 製 Plasma Quad II Plus (四重極型) を使用した. 両装置の測定条件を Table 1, 2 に示す.

金属フィラメント抵抗加熱気化装置は島津製作所製フラッシュアトマイズ装置 (FA) にコンデンサ充電用電源として菊水電子工業製直流電源 PAB18-3 を接続し, 充電電圧は 15 V にした. 試料気化部は直径 0.2 mm の高純度タングステン (99.99% up) の線材をらせん状に成形したフィラメントを用い, これに容量 0.2 F のコンデンサを接続した. このフィラメントに試料溶液 5 μ l

* 川崎製鉄(株)技術研究本部: 260 千葉県千葉市中央区川崎町 1

Table 1 Operating conditions for ICP-AES

ICP condition	Plasma power	1.0 kW			
	Coolant gas flow	15 l/min			
	Auxiliary gas flow	1.5 l/min			
	Nebulizer gas flow	0.8 l/min			
FA condition	Filament	W			
	Condenser charged voltage	15 V			
	Sample volume	5 µl			
Wavelength/nm	Mg II 279.55	V II 311.01	Co II 228.62		
	Al I 396.15	Cr II 267.71	Ni II 231.60		
	Ca II 393.37	Mn II 257.61	Cu I 327.40		
	Ti II 334.94	Fe II 259.94	Zn II 202.55		

Table 2 Operating conditions for ICP-MS

Plasma power	1.35 kW
Coolant gas flow	14 l/min
Auxiliary gas flow	0.4 l/min
Nebulizer gas flow	0.8 l/min
Sample delivery rate	1.7 ml/min
Species monitored	
	^{24}Mg , ^{27}Al , ^{44}Ca , ^{47}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn
Number of channels	1024
Number of scan sweeps	350
Dwell time	80 μ s/channel

をマイクロピペットで滴下し、低い電流 (1~2 A) を流して予備加熱によって溶媒を除去した。コンデンサーからの放電により加熱気化した原子蒸気を内径 1 mm のテフロンチューブ (長さ約 400 mm) でプラズマ中に導入して ICP-AES で分析した。

ICP-MS 分析では既報¹⁵⁾と同様の操作により 300 μ l の試料溶液をインジェクション法でプラズマに導入した。

FA/ICP-AES, インジェクション/ICP-MS 共, 信号の面積全体を積分し, ICP-AES では 3 M 塩酸, ICP-MS では 0.105 M (1%) 硫酸に調製した各元素の混合標準溶液で作成した検量線を用いて各元素濃度を求めた。

2・2 試薬及び器具

(1) 試薬: 試料の分解及び調製には多摩化学製超高純度硫酸・塩酸 (TAMAPURE AA-100), 及び和光純薬工業製電子工業用硝酸, 森田化学製半導体用フッ化水素酸を使用した。又各金属標準溶液は Merck 製標準原液 (1.000 g/pack) を 1 M 塩酸で 1 l に希釈して 1000 μ g/ml 溶液を調製し, 使用の都度希釈した。

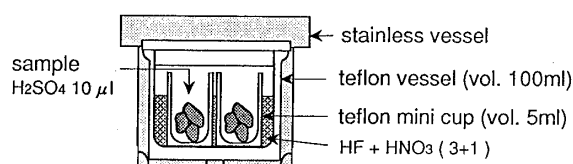


Fig. 1 Decomposition vessel and procedure

(2) 加圧分解容器: 日本フロロ製加圧分解容器 (容量 100 ml) にテフロン製ミニカップ (容量 5 ml) を入れて使用した。

(3) イオン交換樹脂及びカラム: イオン交換樹脂はジフェニルベンゼンスルホン酸系の強酸性陽イオン交換樹脂 (Dowex 50 W-X8, 50~100 メッシュ) をポリプロピレン製ミニカラム (室町化学製ムロマックカラム S, カラム容量 1 ml) に充てんして使用した。

2・3 試料分解方法⁹⁾

操作はクラス 1000 のクリーンルーム内に設置したクラス 100 のクリーンドラフト及びクリーンオープン内で行った。

分解操作及び分解容器の概要を Fig. 1 に示す。シリコン試料 (1 g) を入れたテフロンミニカップ 2 個に 10 μ l ずつの硫酸を加えて加圧分解容器内に入れ, ミニカップ外側のテフロン容器に分解酸 (フッ化水素酸 20 ml + 硝酸 6 ml) を入れて密封する。これをステンレス外筒容器内に保持し, 150°C で約 10 時間加熱して酸の蒸気で試料を分解する。硫酸白煙がはじめるまで加熱して, ミニカップ内に残存する少量のフルオロケイ酸及びフッ化水素酸を除去した後, 残った不純物を Sc 100 ng/ml (内標準) 溶液 1 ml で抽出して試料溶液とした。

FA-ICP-AES 分析用には Sc 溶液の代わりに純水 3 ml を加えて不純物を抽出し, 陽イオン交換によりこれ

Table 3 Effect of H₂SO₄ addition to suppress the loss of each elements during acid-vapor decomposition (recovery of added elements with/without H₂SO₄ and Si)(%)

H ₂ SO ₄	Si	Al	Ti	Cr	V	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
—	—	98	72	88	93	97	96	101	103	101
	1 g	70	65	69	87	81	70	73	57	83
10 μ l	—	106	97	101	99	99	99	94	100	104
	1 g	102	97	95	100	103	99	104	93	101

Amount of each elements: 100 ng

らの元素を捕集した。硫酸を除去後, 3 M 塩酸 5 ml で 2 回分離して測定に供した。このとき一定量の Y 溶液を添加して溶出量を補正した。

3 結果及び考察

3.1 試料分解法の検討

3.1.1 加圧酸蒸気分解法 市販の加圧分解容器を用い, 2.3 で示すような試料分解法を検討した。その結果, 本法では少量の酸で, しかも短時間で分解が終了するのに加え, マトリックスであるケイ素がフッ化水素酸と反応して SiF₄ となって大部分が分解酸中に捕集されてミニカップ内には不純物元素のみが残存するので, 少量の酸で抽出できた。そのため試料溶液が希釈されることなく, 相対感度の向上も可能になった。

しかし, この分解法ではアルミニウム, チタンなどの目的元素がケイ素と共に揮散するおそれがある⁹⁾。そこで各元素の混合標準溶液 (100 ng/ml) 1 ml (試料中 100 ppb 相当) を空のミニカップ及び高純度シリコン (7 N) 1 g をはかりとったミニカップにそれぞれ添加して乾燥させた後, 加圧酸蒸気分解を行って, 各元素の回収率を求めた。分解後の不純物の抽出には硝酸 (1+1) 100 μ l を用い, 純水で 1 ml に希釈後, 後述のインジェクション-ICP-MS 法により定量した。結果を Table 3 に示す。シリコンが共存しない場合には, チタン, クロム以外はほぼ全量回収されているが, 共存するとほとんどの元素の回収率が低値を示し, 特にアルミニウム, チタンは揮散の割合が高かった。そこでこれらの元素と安定な塩を形成し, しかも沸点の高い硫酸を添加して揮散抑制効果を検討した。結果を Table 3 に合わせて示すが, 各元素の存在量が 100 ng 以下であれば硫酸 10 μ l の添加で対象元素すべてが回収できることが分かった。このことから, 不純物の揮散は最終的にシリコンの分解が終了して副生成物である H₂O も完全に蒸発する時点で起きていると推定される。なお, 元素量が μ g レベルになると硫酸量が不足するので不純物レベルが高い場合にはそれぞれに応じて硫酸量を増加させることとした。

3.1.2 FA-ICP-AES の適用 測定の感度向上のためには溶液化した試料をできるだけ希釈せずに分析装置に導入することが望ましい。少量試料の効率的な導入法としては, 加熱気化法¹⁹⁾²⁰⁾が広く用いられ, 高感度な黒鉛炉法²¹⁾²²⁾がその主流を占めている。本実験では黒鉛炉法に比べて適用元素の範囲も広く, 更に高感度化が期待できる FA 法¹⁴⁾¹⁵⁾を ICP-AES に適用し, 検出系の高感度化を図ることにした。

ICP-AES に金属フィラメント抵抗加熱気化法を適用する際には, フィラメント材であるタングステンが同時に気化して分析元素のバックグラウンドを増大させるので, その影響を抑制するため, 通常の溶液測定時に比べて低出力とした。タングステンの気化を抑制するためにキャリアーガスへの水素添加も検討したが, タングステンの蒸発抑制に伴って目的元素の感度低下を生じ, 特に高沸点のチタン, パナジウムなどの元素で顕著であった¹⁵⁾。そのため, 微量分析を目的とした今回の実験では, キャリヤーガスにはアルゴンのみを用いることにした。又この方法では信号の出現時間が短く (0.1~0.2 秒), キャリヤーガス流量が多くなるほど信号の半値幅は狭く, 立ち上がりも鋭くなる。そこで, 信号の再現性を向上させるためにキャリアーガス流量は 0.8 l/min と少なく設定した。

FA 法を適用する場合, 高濃度の硝酸や前述の硫酸溶液を直接測定すると試料気化部であるタングステンフィラメントの腐食が甚しいという問題がある。フィラメント材としてはタングステン以外にタンタル, 白金を用いて比較検討したが, 共にタングステンに比べて融点が低いため, 設定できる気化温度が低く, 特に白金では微量分析に十分な感度が得られなかった。又, タンタルを用いた場合には, 硝酸などへの耐性はタングステンよりも優れているものの, チタン, パナジウムなどの高沸点元素の検出感度が劣り, 硫酸溶液ではやはり繰り返し測定による劣化が甚しく使用できなかった。そこでフィラメント材としては各元素共に良好な感度の得られるタングステンを用いることとし, 試料溶液中の硫酸イオンをイ

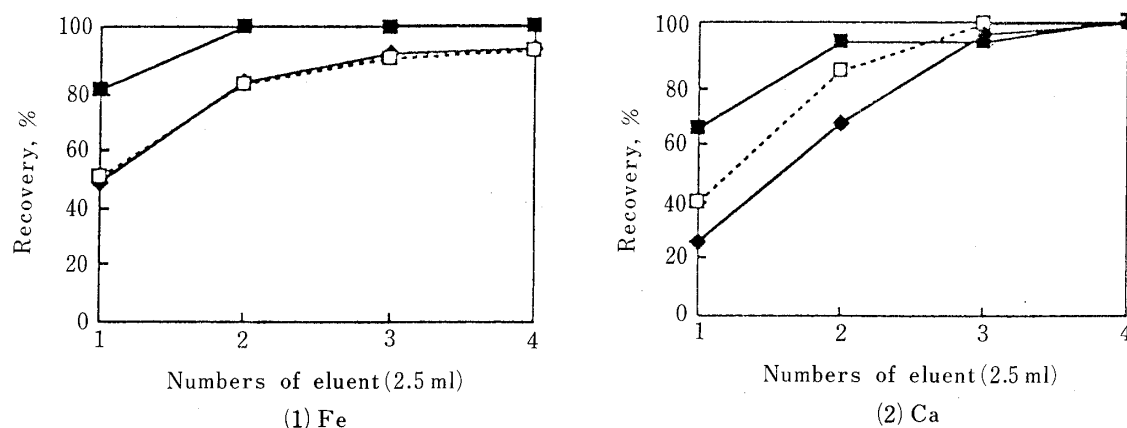


Fig. 2 Effect of amount of ion exchange resin and hydrochloric acid on recovery of iron and calcium

Amount of ion exchange resin: ■ 0.5 ml, □ 1.0 ml, ◆ 1.5 ml

オン交換によって除去する方法を検討した。

試料溶液中には目的元素に比べて多量の硫酸イオンが共存するので微量の目的元素を陽イオン交換樹脂で捕集²³⁾²⁴⁾して硫酸を溶出した後、タングステンへの影響のほとんどない塩酸で目的元素を回収することにした。

まず試料溶液の酸濃度が回収率に及ぼす影響を調べたところ、硫酸 0.1 M 以下で全量が捕集できることが分かった。そこで試料溶液（硫酸 1%）は純水で約 3 倍に希釈して（硫酸 0.06 M）イオン交換を行うことにした。

次に、イオン交換樹脂量及び溶離条件を検討した。結果を Fig. 2 に示す。各目的元素 100 ng の捕集には樹脂は 0.5 ml で十分で、樹脂量が増えるに従って溶離に要する塩酸量が増大した。そこで樹脂量は 0.5 ml とし、溶離は目的元素が 100% 回収できる 3 M 塩酸 2.5 ml×2 回とした。なお、6 M 塩酸 10 ml を用いても 1 回の溶離では定量的な回収はできなかった。

この条件で回収液中に残存する硫酸濃度は数 10 ng/ml 以下でタングステンフィラメントが腐食されないレベルまで低減できた。

3・2 インジェクション-ICP-MS の適用

次に ICP-MS による定量を検討した。FA 法の ICP-MS への適用についてはフィラメント材の蒸発による測定系の汚染や、信号の出現時間が 0.1 秒以下と短いため、多元素の同時測定が困難であるなどの問題が残されている。そこで今回は少量試料導入法としてインジェクション法¹⁸⁾を適用した。

まず装置のドリフトや導入液量変動の影響などを抑制して分析精度を向上させるために、内標準法を検討した。内標準元素としては、質量数が今回対象とした目的元素 ($^{24}\text{Mg} \sim ^{66}\text{Zn}$) のほぼ中間にあり、同重体や分子イオンの干渉の少ない ^{45}Sc を選択して、その補正効果を検討した。各元素を 100 ng/ml 相当添加した混合標準溶液をインジェクション法（溶液量 300 μl ）で連続 10 回測定した場合の短時間安定性は内標準法を用いない場合に比べ、RSD で約 5% から 1~2% と向上し、長時間安定性も RSD で 3% 以下であった。なお、前述の試料調製法では、硫酸白煙処理後の硫酸残存量がわずかながら変動するおそれがあり、これによって信号の形状が変化することが懸念される。そこで標準溶液中の硫酸濃度を 0.9% から 1.1% まで変化させてその影響を調べたところ、Sc 内標準法を用いれば、RSD で 2.5% とほぼばらつきの範囲内で測定できることが分かった。

以上の結果から、 ^{45}Sc を内標準として選択し、以下の検討を行った。MS は AES と異なり（高速ではあるが）逐次分析法であるため、インジェクション法のように過渡的な信号を測定する場合には質量走査により信号強度の経時変化の影響を受けやすい。そこで試料溶液導入量の感度及び精度への影響を調べた。このとき質量走査回数は信号の出現時間に応じて変化させ、各溶液導入量で最も良好な SB 比の得られる条件に設定した。結果の一例を Fig. 3 に示す。イオン強度は溶液導入量が増すほど増大するが、RSD は 300 μl 以上ではほぼ一定となった。そこで溶液導入量は 300 μl とした。

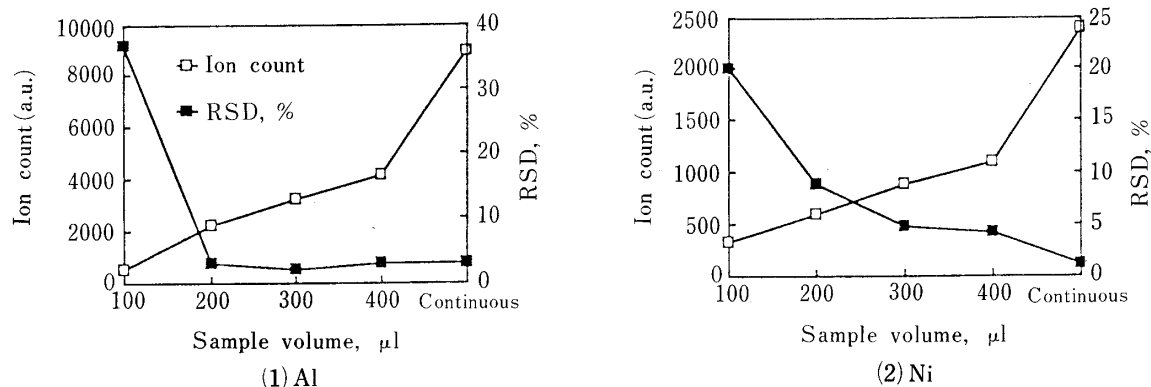


Fig. 3. Dependence of sample volume on ion count and relative standard deviation for Al and Ni by ICP-MS

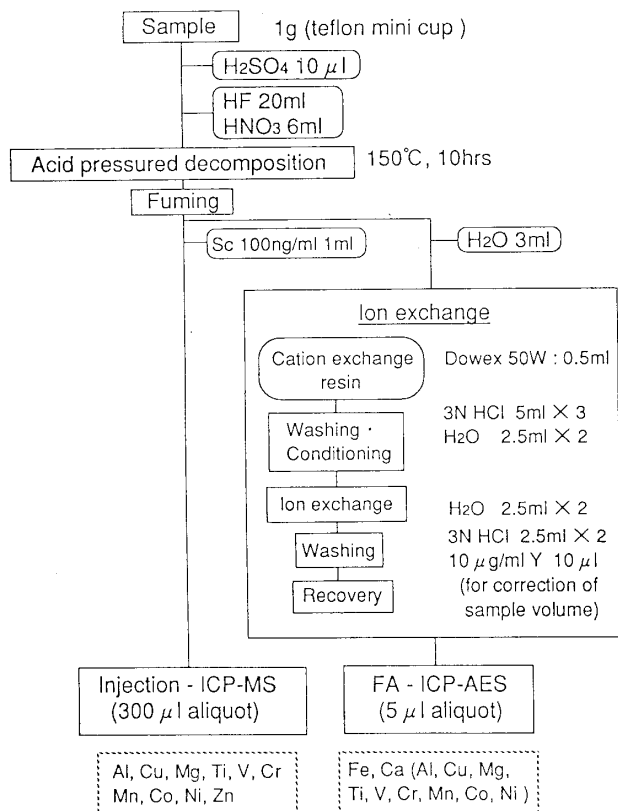


Fig. 4 Analytical procedure for silicon and silica samples

3・3 決定した分析方法

決定した分析方法及び硫酸除去法の概要を Fig. 4 に示す。

3・4 FA-ICP-AES とインジェクション-ICP-MS の

比較

前述の加圧酸蒸気分解及びイオン交換操作を行ったから試験溶液（イオン交換操作は ICP-AES のみ）を FA/ICP-AES とインジェクション/ICP-MS で測定し、各元素のバックグラウンド相当濃度（BEC）と定量下限（DL: から試験値の 10σ ）を求めた。結果を Table 4 に示す。

BEC の値は、ICP-AES では FA 法の適用により通常の溶液噴霧法に比べて $1/50 \sim 1/100$ と小さくなっており、少量溶液の直接分析による相対感度向上と合わせて約 1000 倍程度の感度向上が図られた。それでも ICP-MS と比べると 1~3 けた大きい、鉄、カルシウムなど MS では分子イオンの干渉（ ^{44}Ca には CO_2 , ^{56}Fe には ArO の同重体干渉）によって感度の十分でない元素では逆に AES のほうが 1~2 けた優れていた。

一方 DL については、AES では MS に比べて全体に 1 けた程度（コバルト、クロム、マンガンは 2 けた）劣る程度で、MS で感度の悪いカルシウムで $1/10$ 、鉄で $1/4$ 、チタン、銅はほぼ同等であった。AES 分析時には、イオン交換操作により試料溶液が MS 分析時に比べて 5 倍に希釈されていることも考え合わせると FA 法が ICP 分析の高感度手法として有用であることが分かる。

又 BEC と DL の関係を見ると、AES では DL が BEC のほぼ $1/10 \sim 1/20$ であるのに対し、MS では DL と BEC がほぼ同レベルの値となっている。この理由としては、AES の場合は MS に比べてバックグラウンドは高いものの、安定性は MS よりも優れているためと考えられる。又 AES では導入系に FA 法を適用した場合でも通常の溶液噴霧法とほとんど変わらない精度（連続繰り返し分析時の $\text{RSD} < 1\%$ ）で分析できた。

Table 4 Comparison of background equivalent concentration (BEC) and limit for determination (DL : 10σ of blank value) by ICP-MS and FA-ICP-AES (ng/g)

		Mg	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
BEC	MS	0.4	2.8	350	2.3	1.3	2.3	0.3	170	0.08	8.4	3.4	3.2
	AES	1.1	110	3.6	21	76	1440	66	27	910	94	37	—
DL	MS	0.6	1.3	82	1.0	0.4	0.8	0.2	63	0.06	3.5	1.4	1.4
	AES	17	11	5.4	1.1	5.4	109	14	10	33	43	2.1	—

Table 5 Analytical results for impurities in silica crucibles by ICP-MS ($n=5$, ng/g)

Sample		Mg	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
A	Found	26	6160	1910	1430	3.1	163	8	640	<1	14	1.2	2
	SD	10	2500	69	144	0.7	91	3	286	—	5	0.8	1
	Ref. V. [†]	—	8000	—	—	—	—	—	800	—	—	<20	—
B	Found	32	7130	273	4670	<1	30	5	311	<1	<5	1	2
	SD	11	1410	51	40	—	3	1	17	—	—	0.4	1
	Ref. V. [†]	—	8000	—	—	—	—	—	400	—	—	<10	—

[†] Reference value obtained by atomic absorption spectrometry

Table 6 Analytical results for impurities in silicon by ICP-MS and FA-ICP-AES ($n=5$, ng/g)

Sample		Mg	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
I	Found	1.5	372(353)	<100(<5)	179(175)	0.6(<5)	38	1.4	334(368)	0.3	34	4.0(11.1)
	SD	0.7	98(127)	— (—)	158(185)	0.1(—)	24	0.8	130(167)	0.2	14	2.1(4.4)
II	Found	1.1	193(155)	<100(<5)	395(228)	1.2(2)	176	10.0	347(362)	1.4	82	6.7(4.1)
	SD	0.3	126(95)	— (—)	135(81)	0.4(4)	37	1.8	167(138)	0.3	20	1.5(4.0)
III	Found	1.2	7.3(<10)	<100(<5)	6.0(9.8)	0.6(1.9)	8.3	<1	<100(12)	<0.1	12.3	<2(<2)
	SD	0.5	0.9	— (—)	2.9(4.4)	0.2(0.9)	1.8	—	— (7)	—	1.9	— (—)

(): analytical value by FA-ICP-AES

カルシウム, マグネシウム, 鉄など, 装置の測定感度から推定されるよりも DL が高いのは, イオン交換操作や測定中の汚染によるものと考えられ, 試薬, 器具, 環境の整備により更に微量域に対応することも可能と考えられる. 以上の結果より AES, MS の両法を相補的に用いれば目的元素すべてに ppb レベルまで対応できることが分かった.

3・5 実際試料への適用

本法をシリコン引き上げ用石英のつば及び電子材料用ポリシリコンの分析に適用した. 結果を Table 5, 6 に示す.

石英のつば材では不純物レベルが ppm オーダーと高かったので MS で定量下限が高い鉄, カルシウムも ICP-MS で定量した. アルミニウム, 鉄のばらつきが

やや大きいものの原子吸光法で求めたメーカー値とはほぼ一致していることから, 試料内偏析の影響を受けているものと考えられる. 又従来分析例があまり報告されていないカルシウム, チタンもこの方法では同時に定量可能であった. これらの元素は予想外に高い値を示しており, アルミニウム同様原料として使用されている天然石英に起因するものと推定される. なお, 多量のカルシウム, チタンの他の分析元素への同重体干渉が懸念されたが, 現行の測定条件では $5\mu\text{g/ml}$ までの共存では特に干渉は認められなかった.

一方 Table 6 に示したシリコン材料は, 純度の異なる石英のつば (I: 99.5% up, II: 3N, III: 4N) により製造した試料であるが, 石英のつばの純度がよくなるほどシリコン中不純物濃度が減少するという予想どおりの傾向を示した. 石英のつば中の不純物含有率の高いアルミ

ニウム, チタン, 鉄はシリコン中でも含有率が高く, ばらつきも大きい. しかし MS と AES 2 法の分析値がほぼ一致していること, 高純度の試料 III 及びから試験ではばらつきが小さいことから, 試料調製や分解時の汚染というよりは試料内のばらつきである可能性が大きい. ナトリウム, カリウムは同時分析したものの検出下限が高く, これらの元素についてはフレイムレス原子吸光法の適用が必要であった.

(1992 年 9 月, 日本分析化学会)
(第 41 年会において一部発表)

文 献

- 1) M. L. Bottger, S. Nies, D. Birnstein, W. Helbig: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **130**, 417 (1989).
- 2) M. L. Verheijke, H. J. J. Jaspers, J. M. G. Hanssen: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **131**, 197 (1989).
- 3) S. Nies, D. Birnstein: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **131**, 3 (1989).
- 4) J. B. Headridge, D. Johnson, K. W. Jackson, J. A. Roberts: *Anal. Chim. Acta*, **201**, 311 (1987).
- 5) 松永秀樹, 平手直之, 錦田晃一: 分析化学, **38**, T21 (1989).
- 6) J. W. Mitchell, D. L. Nash: *Anal. Chem.*, **46**, 326 (1974).
- 7) J. F. Wooley: *Analyst*, **100**, 896 (1975).
- 8) V. J. Phelan, R. J. W. Powell: *Analyst* (London), **109**, 1269 (1984).
- 9) 岡野輝雄, 藤本京子, 松村泰治: 日本分析化学会第 36 年会講演要旨集, p. 746 (1987).
- 10) 岡野輝雄, 藤本京子, 松村泰治: 鉄鋼, **73**, A163 (1987).
- 11) I. Kojima, F. Jinno, Y. Noda, C. Iida: *Anal. Chim. Acta.*, **245**, 35 (1991).
- 12) H. Kawaguchi, B. L. Valee: *Anal. Chem.*, **49**, 1029 (1975).
- 13) E. Kitazume: *Anal. Chem.*, **55**, 820 (1983).
- 14) 河口広司, 詹 光輝, 水池 敦: 分析化学, **35**, 972 (1986).
- 15) K. Fujimoto, T. Okano, Y. Matsumura: *Anal. Sci.*, **7** (supplement), 549 (1991).
- 16) E. Sebastiani, K. Ohls, G. Riemer: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **264**, 105 (1973).
- 17) J. A. C. Broekaert, F. Leis: *Anal. Chim. Acta*, **109**, 73 (1979).
- 18) 藤本京子, 岡野輝雄, 松村泰治: 分析化学, **35**, 651 (1986).
- 19) G. F. Kirkbright, R. D. Snook: *Anal. Chem.*, **51**, 1938 (1979).
- 20) M. J. Cope, G. F. Kirkbright, P. M. Burr: *Analyst* (London), **107**, 611 (1982).
- 21) A. Aziz, J. A. C. Broekaert, F. Leis: *Spectrochim. Acta.*, **37B**, 369 (1982).
- 22) G. Crabi, P. Caballi, M. Achilli, G. Rossi, N. Omenetto: *At. Spectrosc.*, **3**, 81 (1982).
- 23) A. Mizuike: "Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis", p. 134 (1983), (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York).
- 24) 山口仁志, 小林 剛, 山田 圭, 大河内春乃: 分析化学, **39**, 19 (1990).



Determination of trace amounts of impurities in high-purity silicon and silicate materials by vapor-phase pressured decomposition/ICP-AES and ICP-MS. Kyoko FUJIMOTO and Teruo OKANO (Technical Research Division, Kawasaki Steel Corporation, 1, Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba-shi, Chiba 260)

The determination of trace amounts of impurities in high-purity silicon and silica has been investigated. (1) A sample was decomposed by acid vapor in a pressure bomb. This procedure gave very low blank values at the sub-ppb level and a small amount of sample solution (about 1 ml). The addition of 10 μ l of sulfuric acid prevented the loss of impurities (Al and Ti) during the decomposition. (2) A small amount of sample solution (not diluted) was introduced and analyzed utilizing tungsten-filament electrothermal ICP-AES. This technique enables an increase in the efficiency of the sample introduction into the plasma and to improve the sensitivity. As the tungsten filament was eroded by sulfuric acid in the sample solution, the sulfuric acid was removed by cation exchange chromatography. According to this procedure, the detection limit at the ppb to 10 ppb level was obtained. Furthermore, injection (a 300 μ l aliquot was introduced into the plasma)-ICP-MS was investigated and high sensitivity (except for iron and calcium; those spectra were interfered by the molecular ions) was obtained. Trace amounts of impurities at the ppb level in the silica crucible and silicon materials could be determined using both of the above two techniques.

(Received May 11, 1993)

Keyword phrases

trace analysis of impurities in silicon and silica materials; acid vapor decomposition in pressure bomb; ICP-AES; tungsten filament electrothermal vaporization; ICP-MS; injection technique.
