

ITES

株式会社アイテス

2013年度
(株)アイテス

品質技術部

清野 智志

分析化学セミナー

<http://www.ites.co.jp>





内容

- 分析化学とは何か
- 分析の流れ
- 分析手法の適用範囲
- 分析手法の特徴
- 原理と事例(抜粋)
- 装置仕様一覧



分析化学とは何か

我々の周りには、さまざまな物体、物質があふれています。我々自身も、皮膚、骨、血液、筋肉などの物質から出来ています。多くの物質は分子からできており、すべての分子は原子からできています。

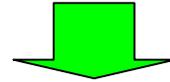
分析化学は、物質を構成する分子の種類と構造、分子を構成する原子の種類と個数、性質を調査しあきらかにする科学である。

これは何だろう？ : 元素、イオン、分子、ラジカル…？

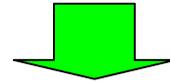
どんな形？どんな状態？ : 立体構造、異性体、結晶、クラスター

分析の流れ

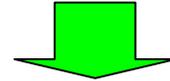
分析の目的確認と計画



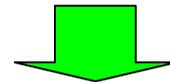
試料収集・採取



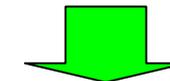
前処理(抽出、蒸留、濃縮など)



測定



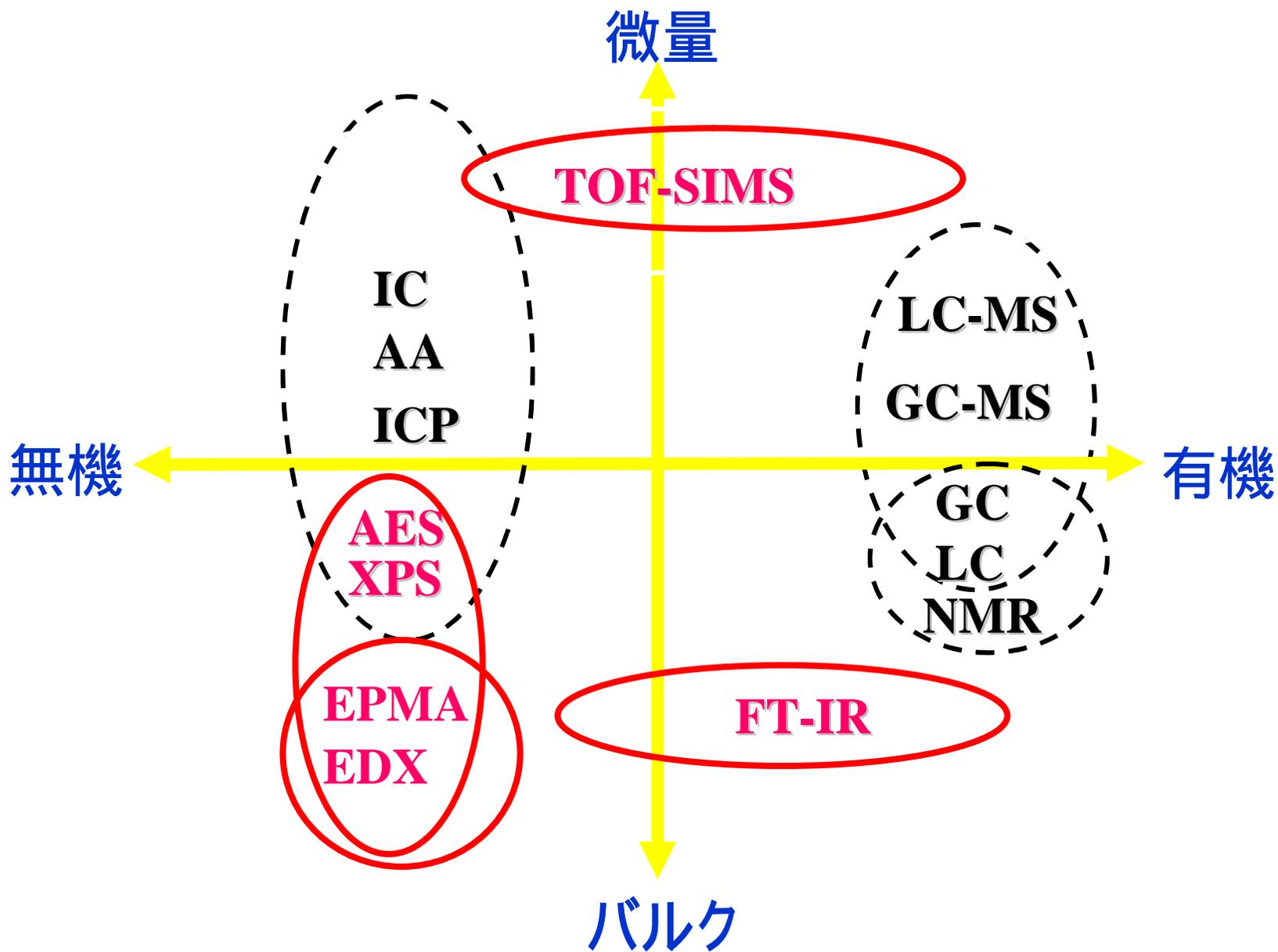
データ処理



データ解析(専門的知見が必要)



分析装置の適用範囲





分析手法の特徴(抜粋)

手法	分析深さ	得られる情報	感度
XPS(ESCA)	2 ~ 5nm	元素、結合	~ 0.1%
AES	2nm	元素、分布	~ 1%
TOF-SIMS	1 ~ 2nm	元素、分布、構造	ppm
EPMA	1 μ	元素、分布	~ 1%
SEM		表面形態	
AFM		表面形態、粗さ	0.01nm
ラマン分光法	10nm	結合、配向、結晶性、同定	単分子層
FT-IR	100nm	結合、配向、二次構造、同定	単分子層

* 目的に応じて分析手法を選択する必要がある。



FT-IR分析原理

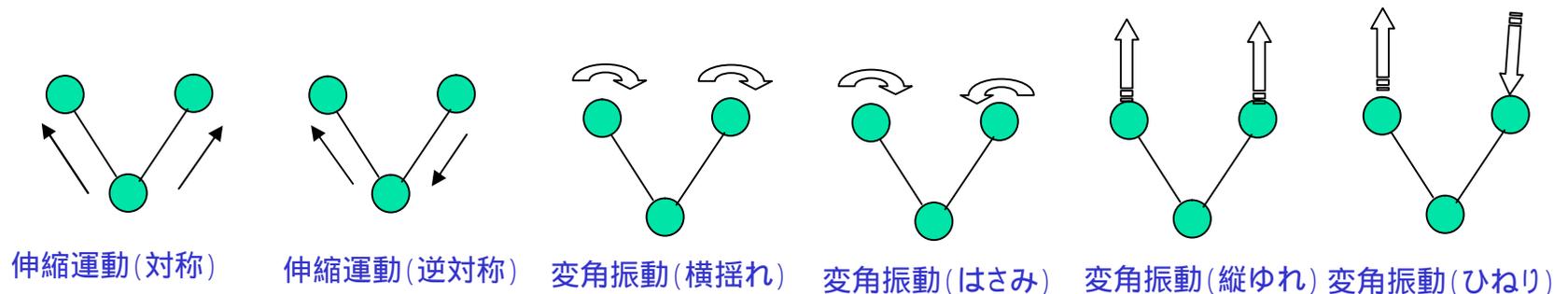
特徴

- ・イメージでデータを収集し各ピクセル単位でスペクトルを得ることが可能
- ・高速のデータ収集が可能

測定エリア：透過 / 反射法 175 μm
ATR法 35 μm
空間分解能：透過 / 反射法 5.5 μm
ATR法 1.1 μm

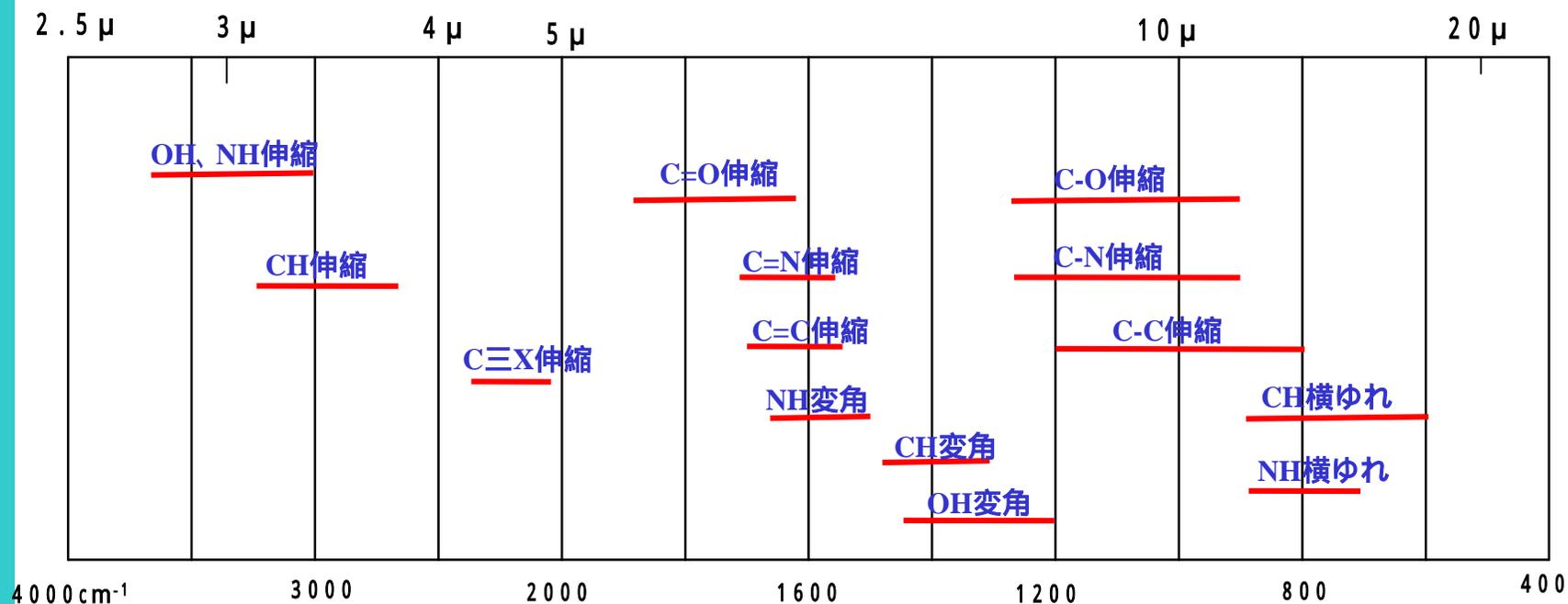


有機物分子構造中の**官能基**と呼ばれる部分で吸収される赤外線波長スペクトルにより、物質を特定する手法である。



官能基の結合は、上記の運動、振動をしており、**運動振動エネルギー**と同等の**赤外エネルギー**を吸収する。

官能基別赤外吸収波長 (FT-IR)



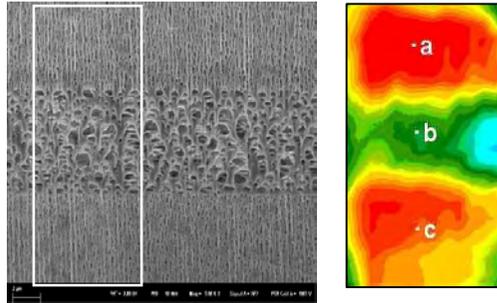
指紋領域

指紋領域:

この領域では、C-C、C-N、C-Oなど単結合の伸縮振動や変角振動にもとずく吸収があり複雑であるが、その吸収パターンは化合物固有のものであるため化合物を同定する際に、指紋の役割を果たす。この方法は、工業的品質管理や医薬品などの確認試験に利用される。

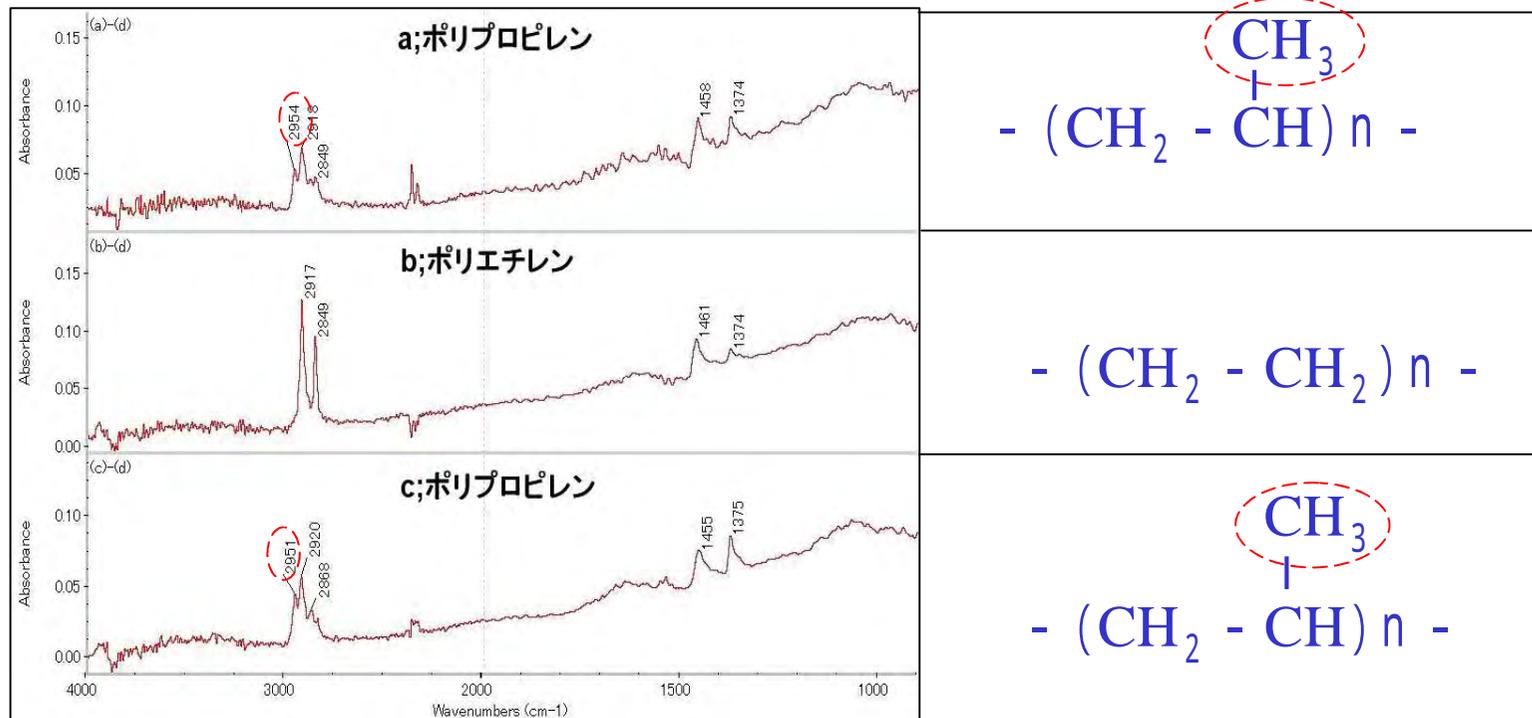


FT-IRスペクトル事例



3層構造セパレータのイメージングFT-IRデータ

ポリエチレンにはないCH₃の伸縮によるピークがポリプロピレンには2950付近に現れているのが分かる



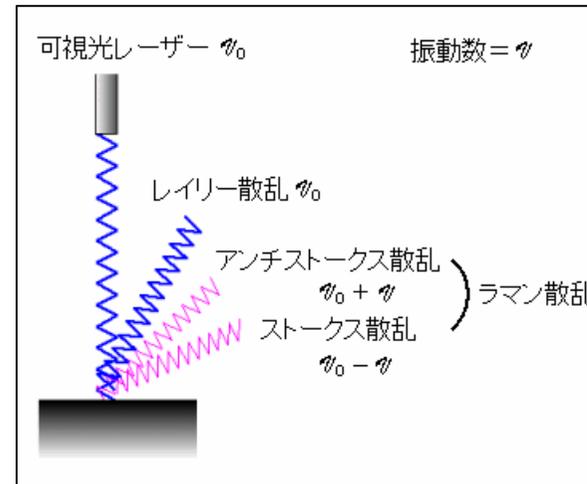
FT-IRスペクトルデータ

分子構造



ラマン分光法の原理

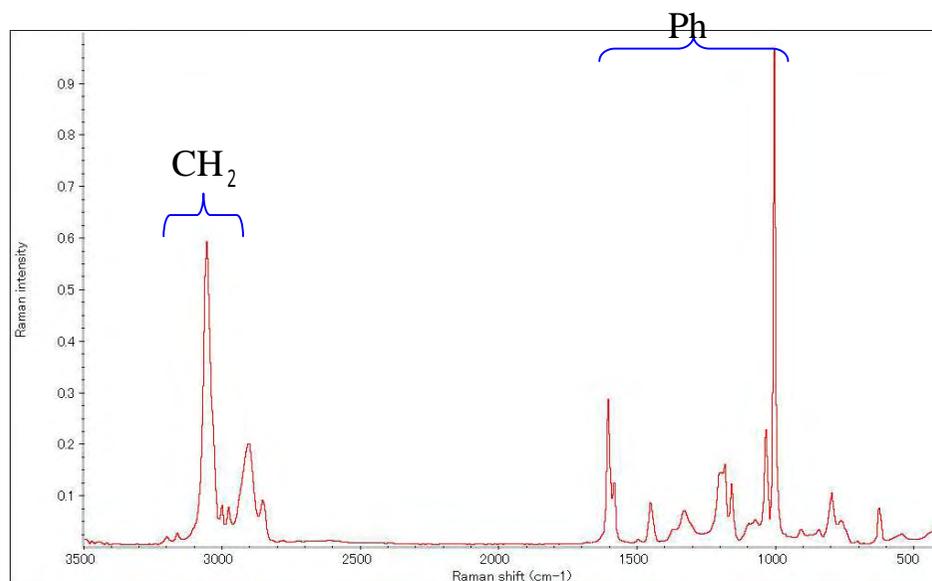
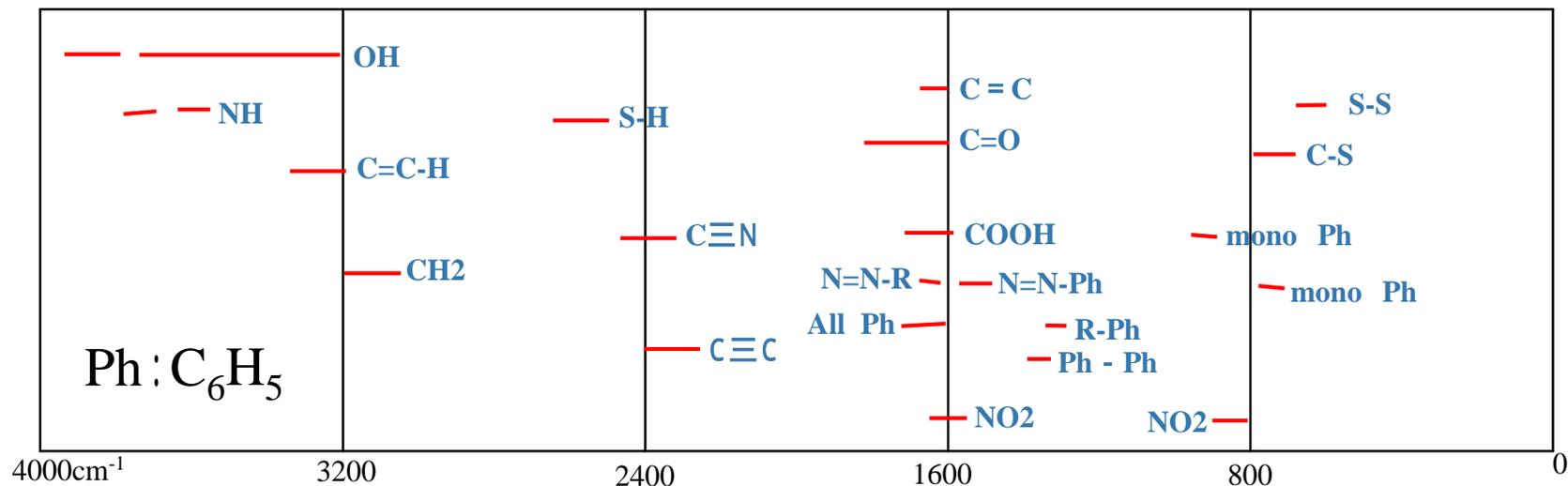
試料に**可視光レーザー**を当て、試料と相互作用した**非弾性散乱光(ラマン散乱)**を検出します。入射光と散乱光とのエネルギー差は近赤外線から赤外領域にあたり、IRと同じように分子の振動情報が得られます。電荷の偏りのない原子間の**対称伸縮(S-S、C-Cなど)**はIRでは現れませんが、ラマンでは分析可能です。IRと併用することにより、精度高く有機物の構造解析、同定が可能である。



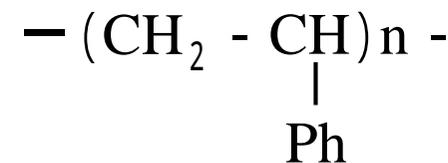
		IR	ラマン
逆対称伸縮			×
対称伸縮		×	
変角はさみ			×



主なラマンシフト値とスペクトル事例



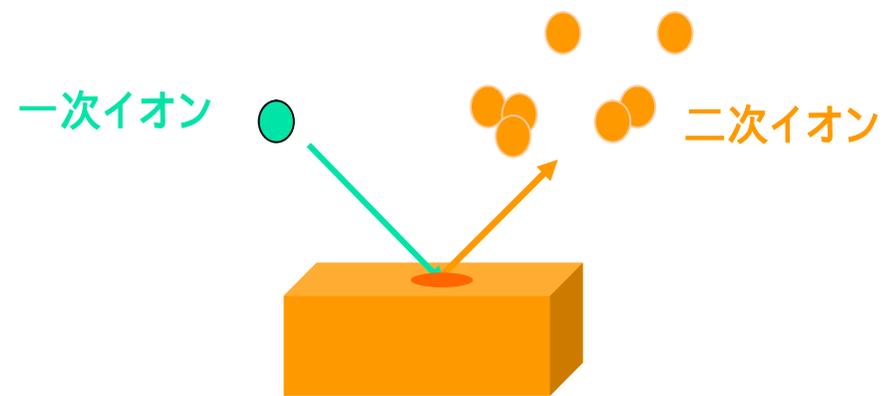
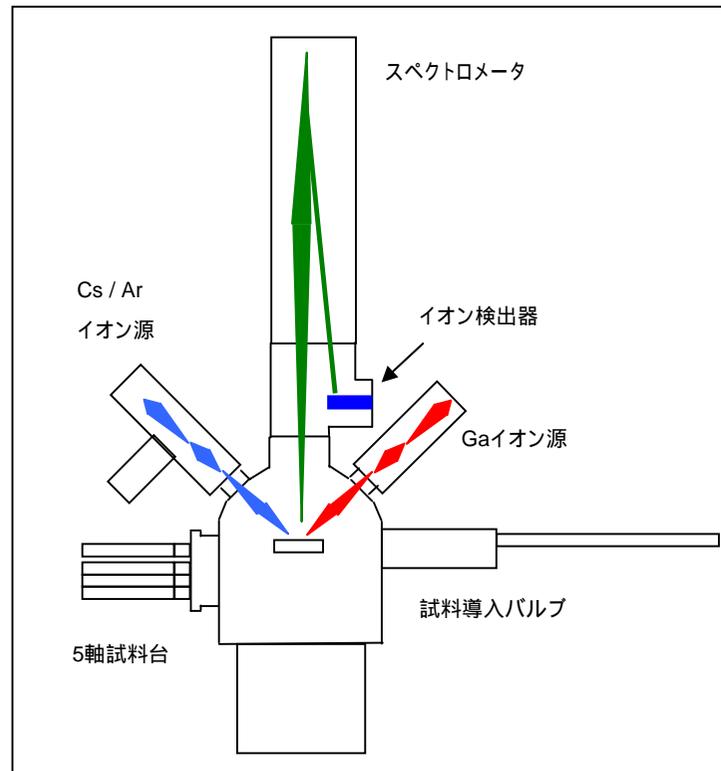
3000~3200にかけCH₂のピーク、1000~1600にかけPhに関わるピークが存在する



ポリスチレン分子式

ポリスチレン ラマンスペクトル

TOF-SIMS原理



イオンビーム(一次イオン)を固体表面に照射した時に
固体表面から発生する二次イオン質量の分析法。

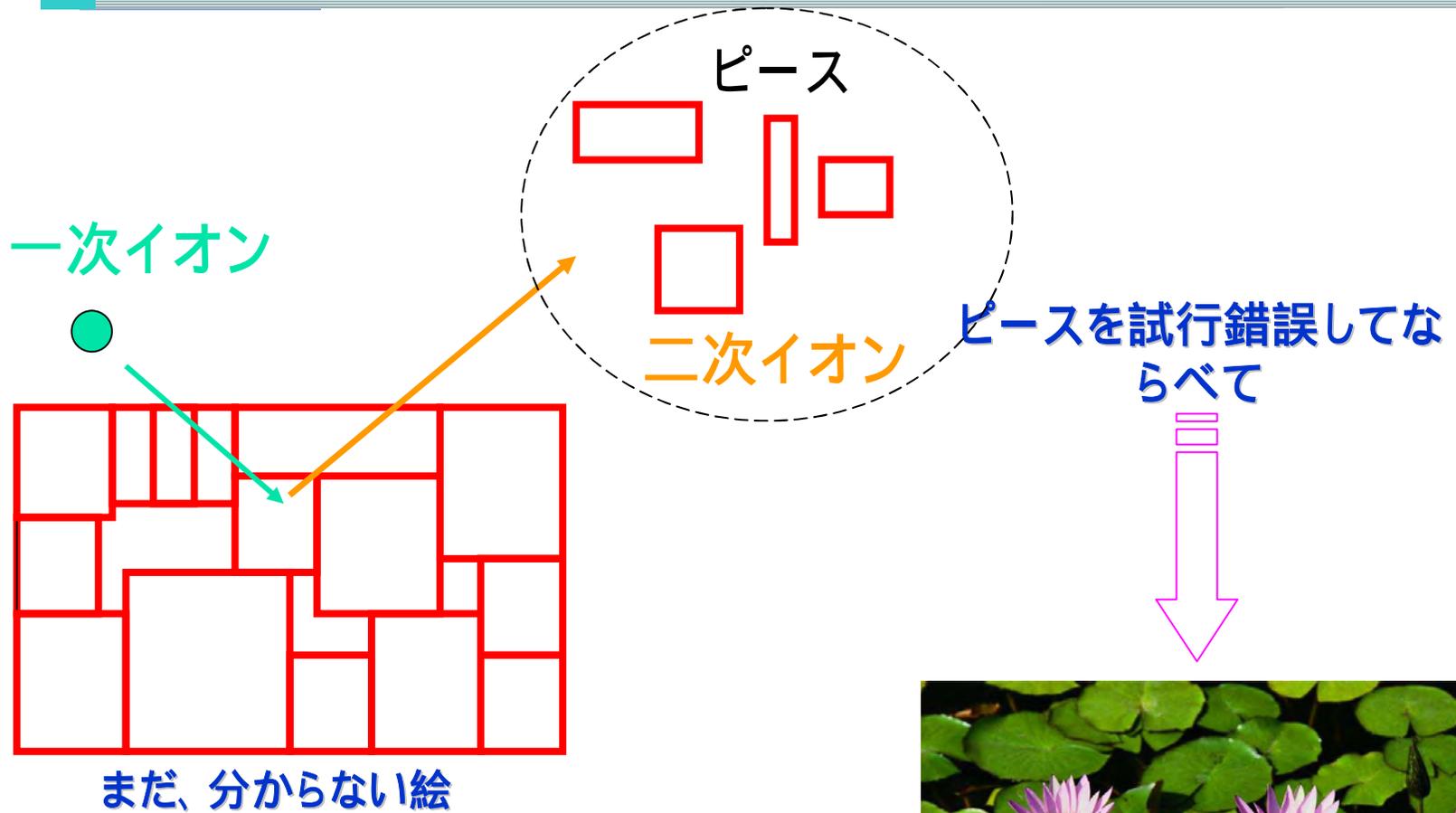
無機物および有機物両方の分析が可能。

表面1～3原子層の分析。

二次イオン化率などの違いにより定量には向かない。

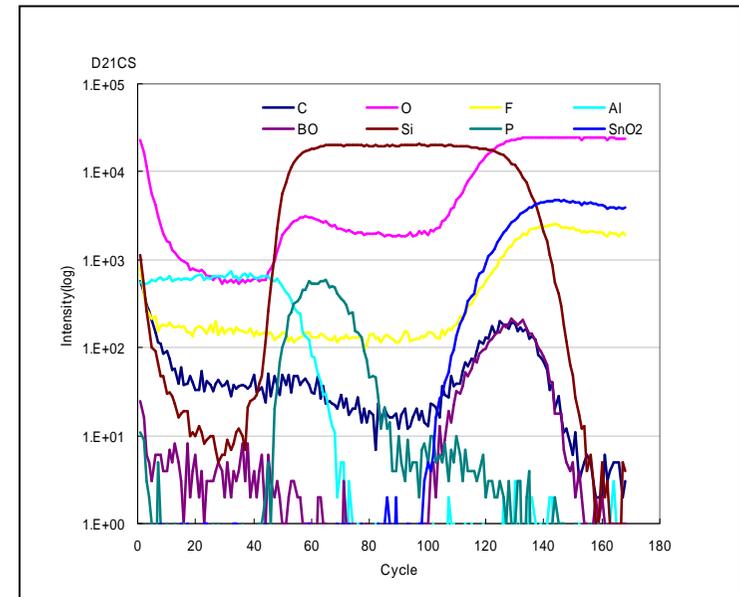
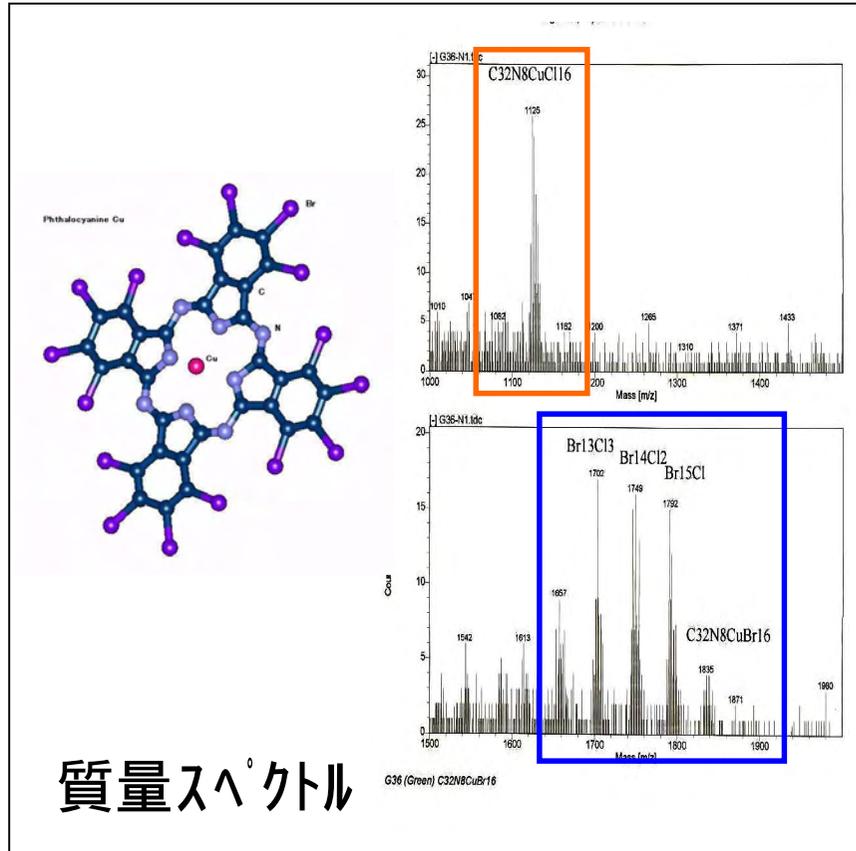


簡単に言えば(ジグソーパズル?)



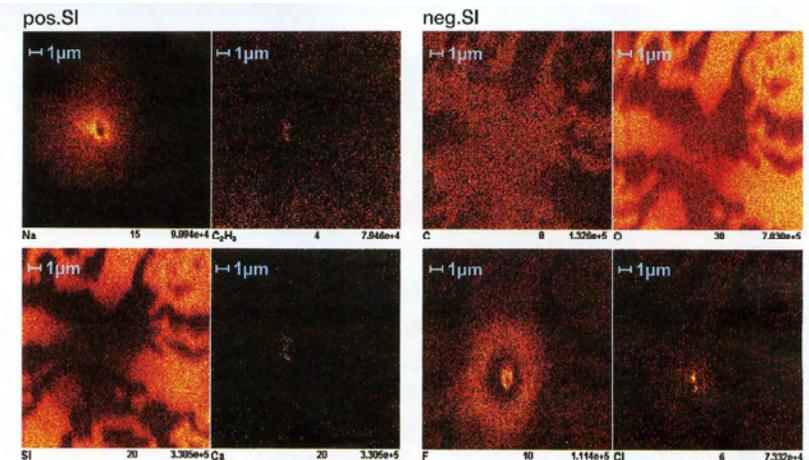


TOF-SIMSの測定モード



Depthプロファイル

二次イオンイメージマップ



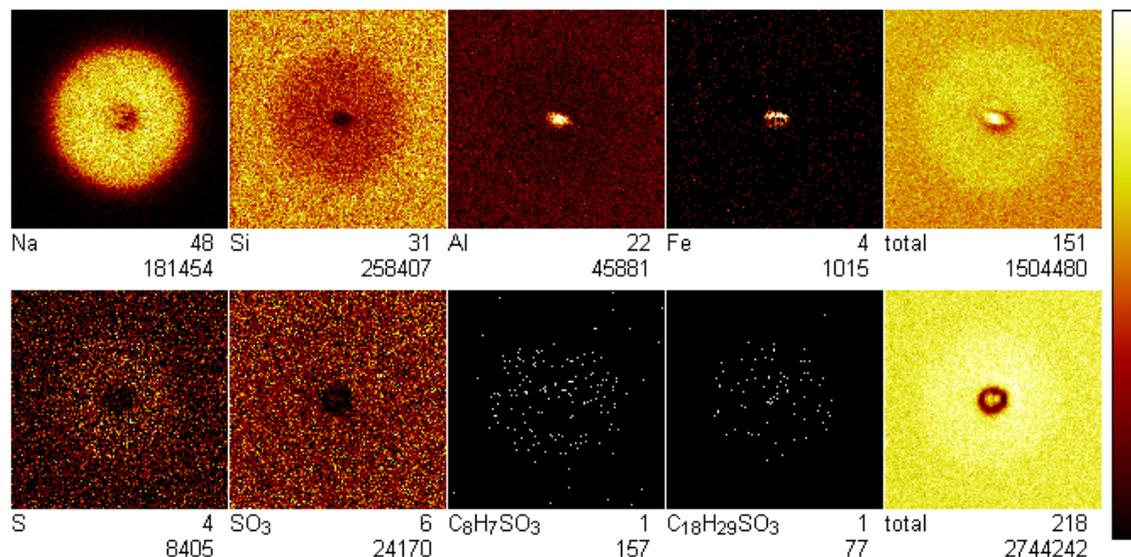


TOF-SIMS分析事例

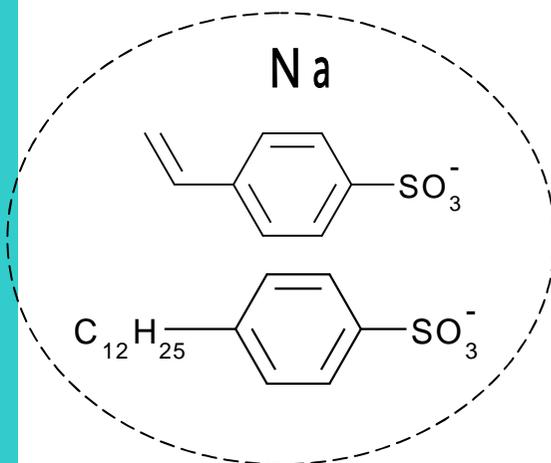


汚染異物光学写真

Field of view: 80.1 x 80.1 μm^2
└─┬ 20 μm

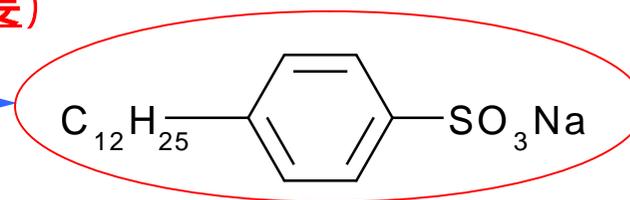


TOF-SIMSマッピングデータ



得られたピース

組み立て・解析(知見必要)



ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム
物質の特定



クロマト分析の原理

クロマトグラフを利用するもの

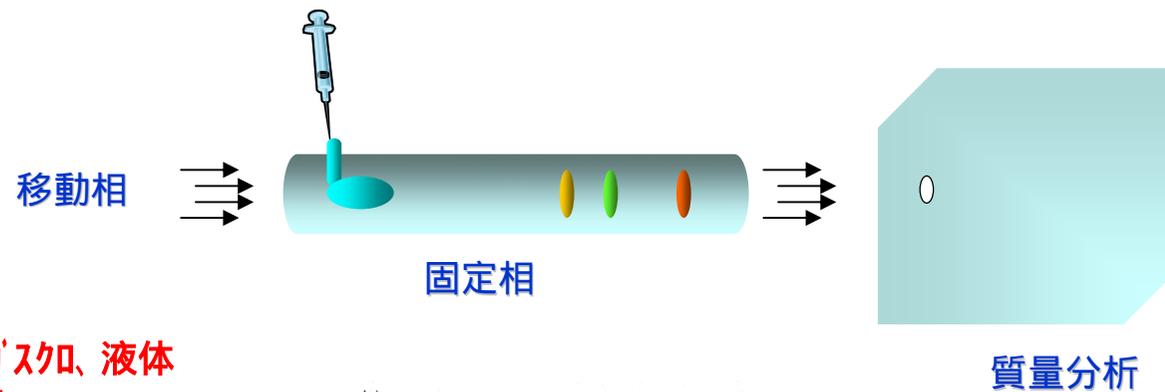
- ・ ガスクロマトグラフ + 質量分析器
- ・ 液体クロマトグラフ + 質量分析器

GC-MS

LC-MS、(GPC、イオンクロマト)

* クロマトグラフの役割: 混合物を単一物質に分ける

* 質量分析の役割: 単一物質ごとにイオン化し質量スペクトルを得る

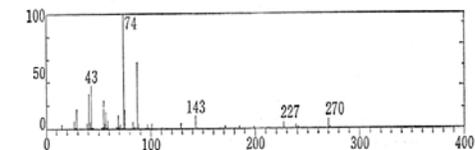
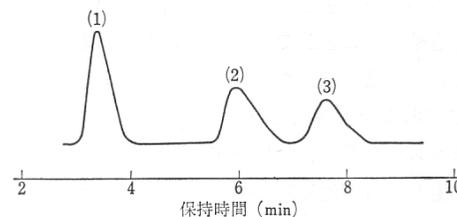


* 移動相:

ガスで流せば、ガスクロ、液体で流せば、液クロ

* 固定相:

この相で混合物を分離する。





クロマト分析特徴

◆GC-MS

沸点の違う揮発性有機物の定性分析および定量分析に対応

◆LC-MS

溶剤に溶かし、極性有する低分子量有機物の定性分析、および定量分析に対応

◆GPC

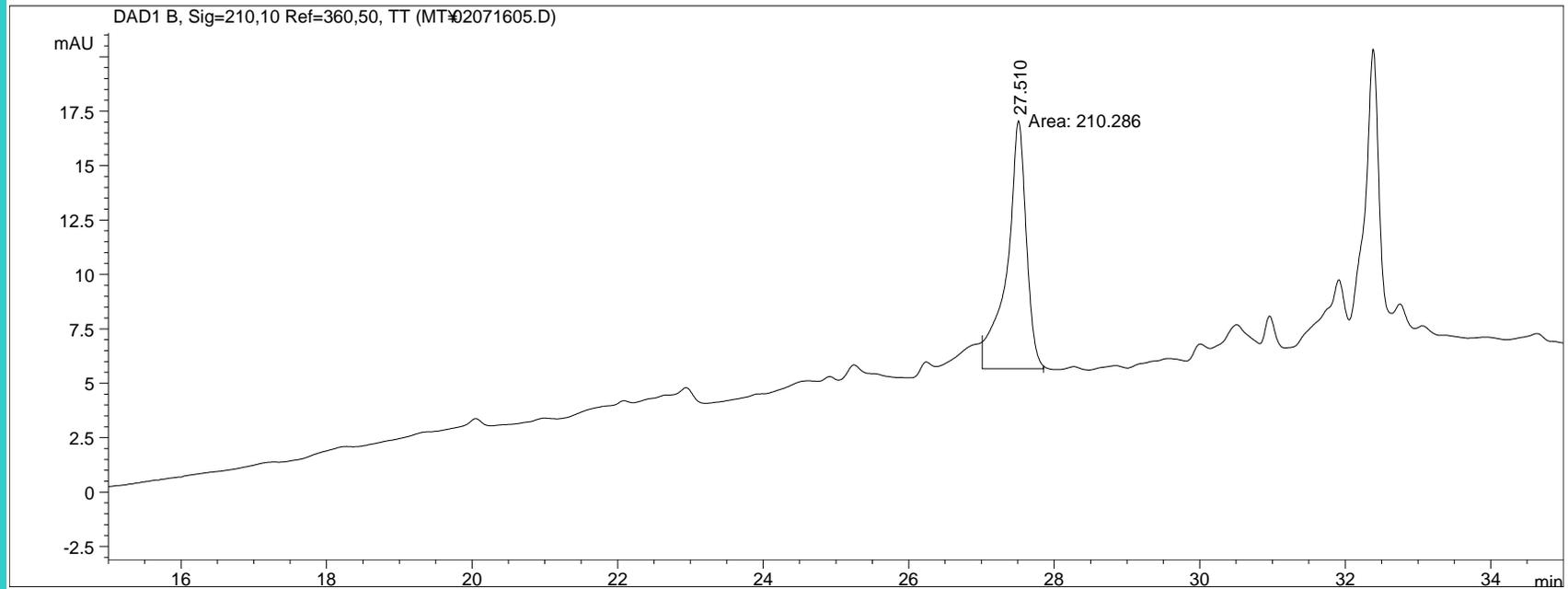
高分子材料で溶剤に溶かし、分子量分布測定が可能。

◆イオンクロマト

イオン性不純物の検出が可能。有機酸(キ酸、カルボン酸)にも対応可能。



LC - MS事例



液晶のLCクロマトグラム(液晶パネルムラ部)

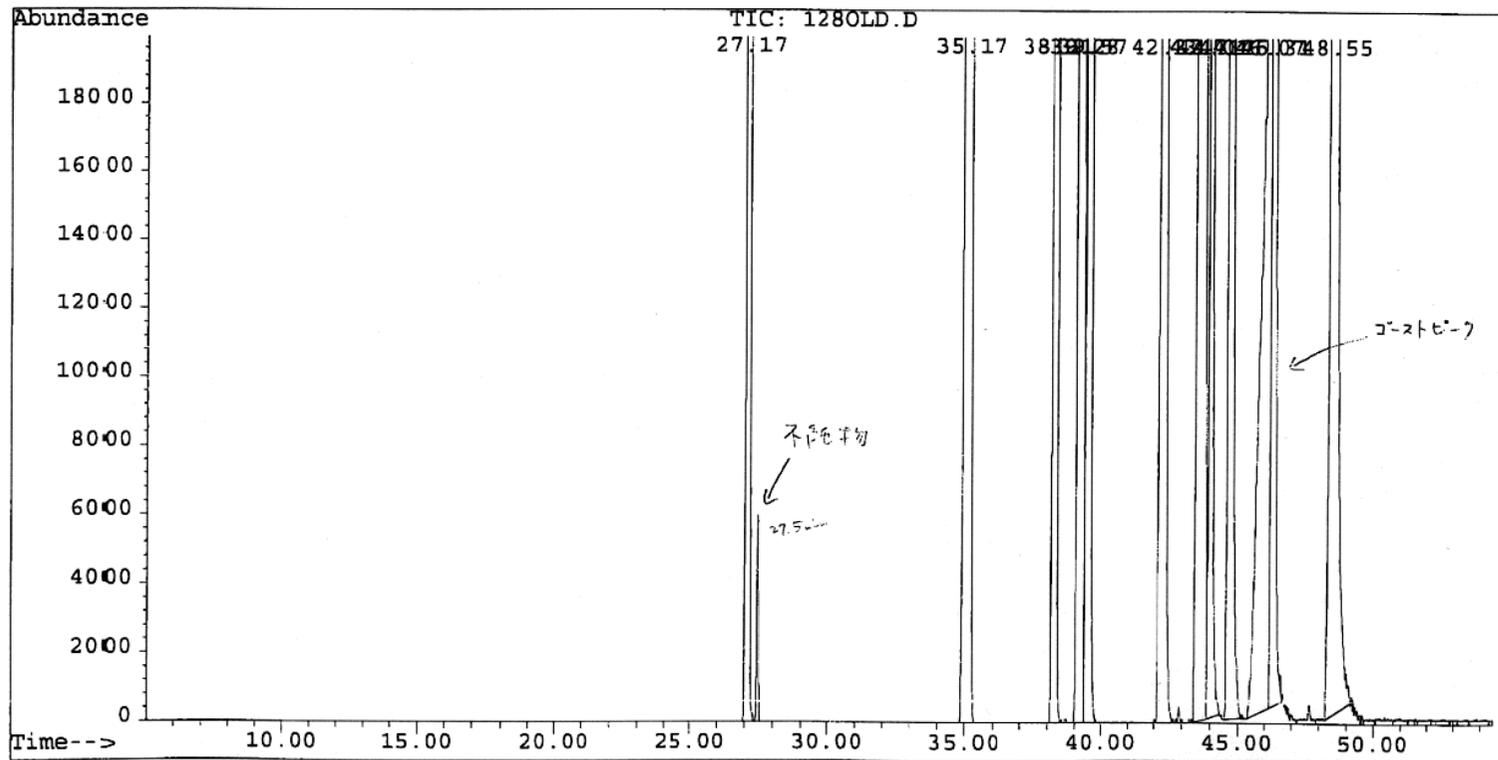


GC - MS事例

File : D:\HATTORI\LC\128OLD.D
Operator : k.hattori
Acquired : 22 Oct 98 4:42 pm using AcqMethod GCMSLC
Instrument : 5989 - In
Sample Name: 3.8V 98JA0128 Old
Misc Info :
Vial Number: 10

Fig. 8 GC-MS 7021754 (拡大図)

98JA0128 使用済み品

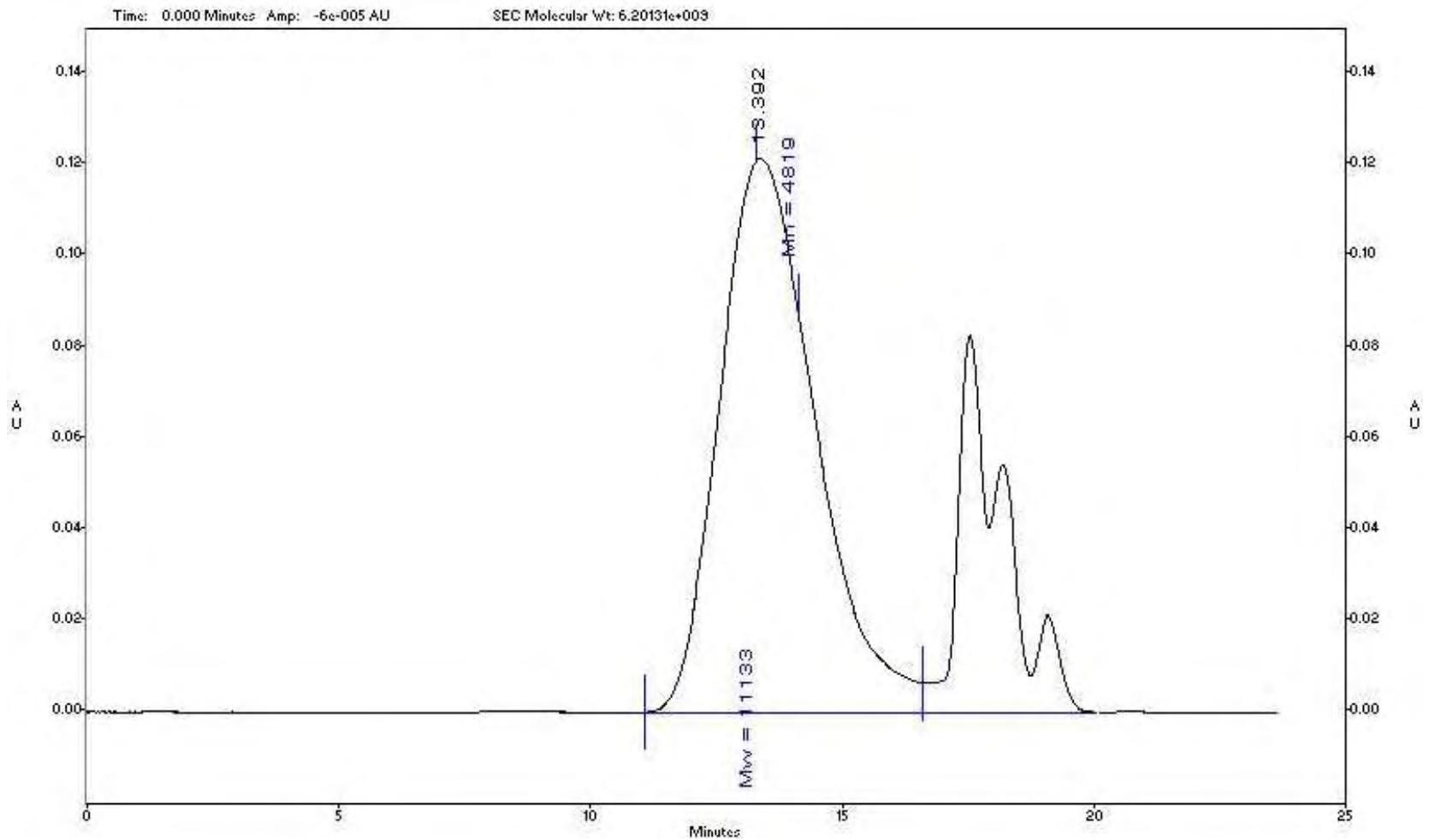


使用済み液晶のGC-MSスペクトル



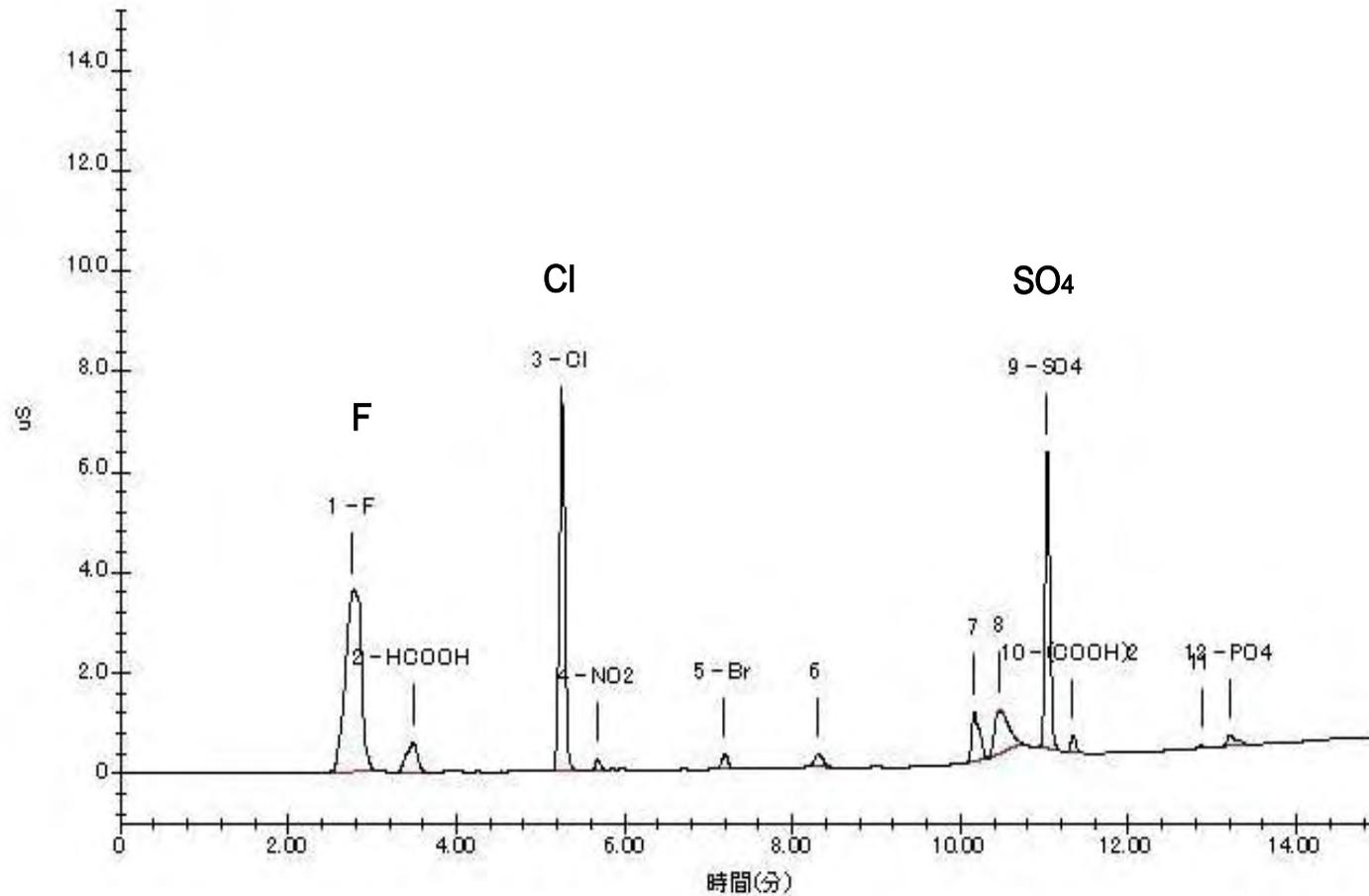
GPC分子量分布事例

- ・ポリマーサンプル アクリル
- ・重量平均分子量 11100
- ・数平均分子量 4800
- ・多分散度 2.31





イオンクロマト事例



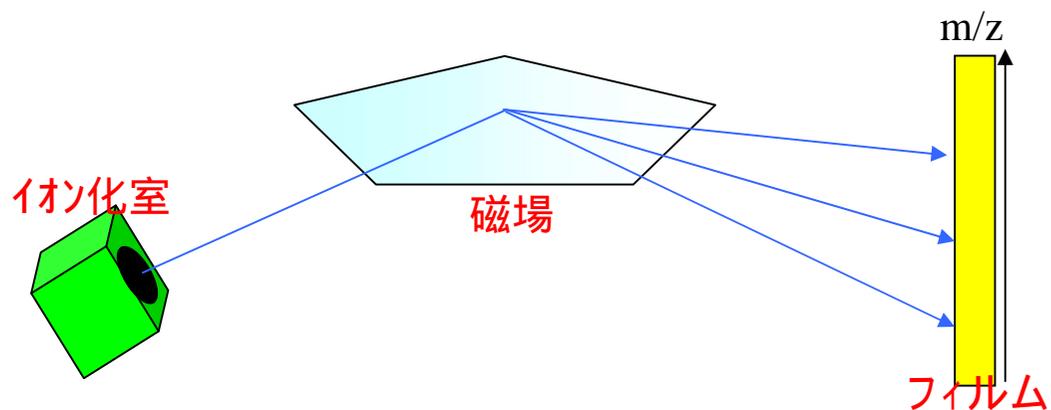
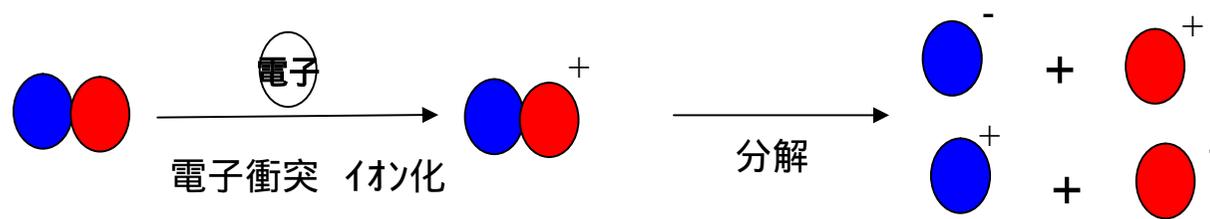
プロセス使用溶剤ボトル中のイオン分析の例

開放系のボトルでは溶剤が蒸発しやすく不純物が濃縮される場合もある。



質量スペクトル分析原理

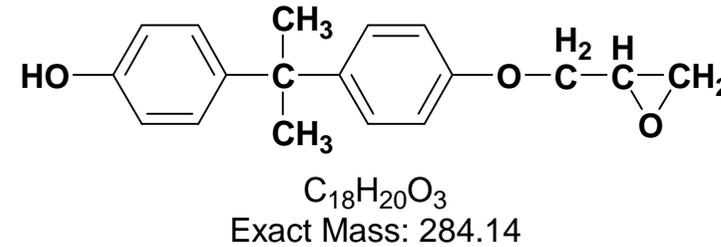
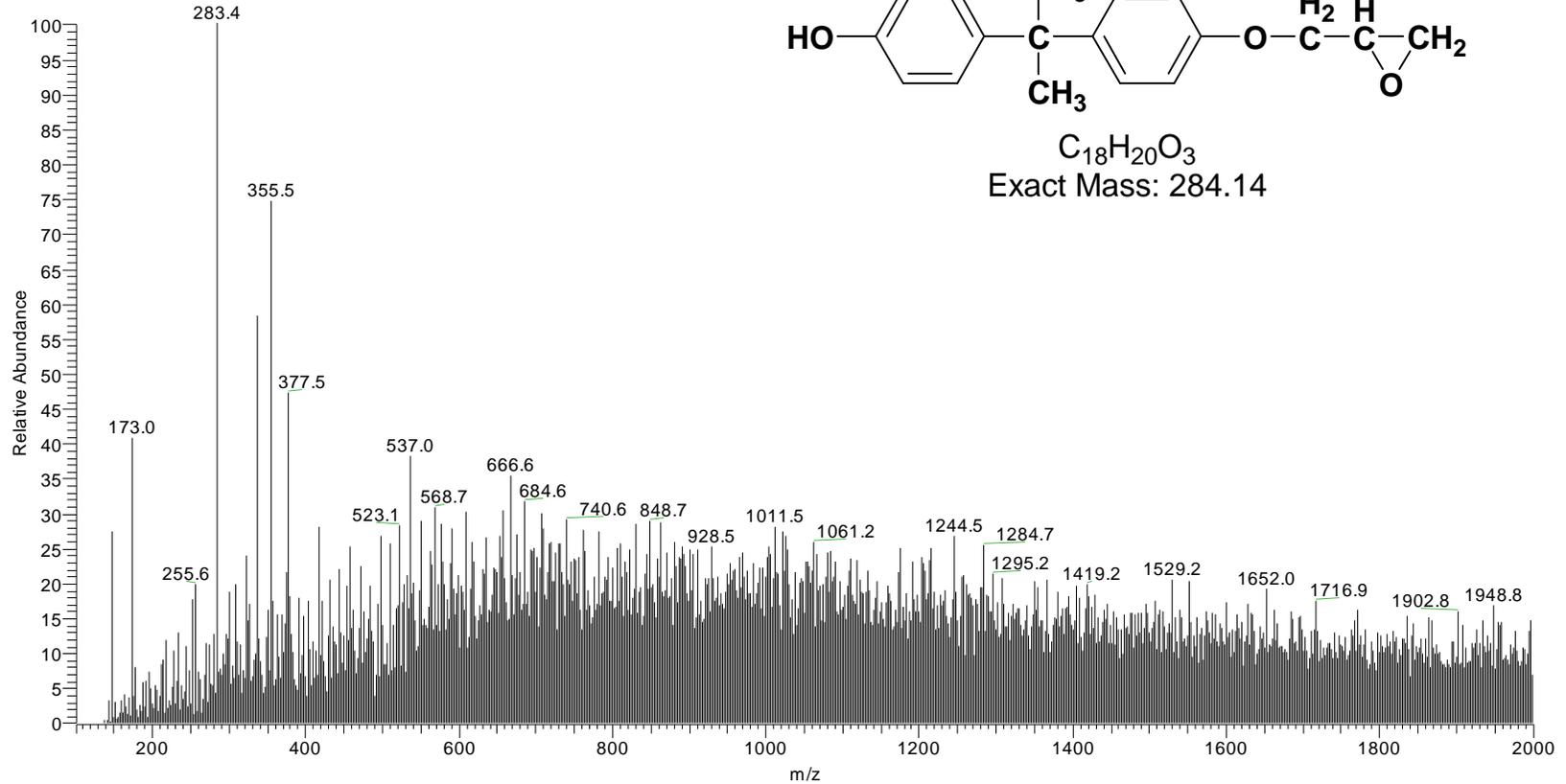
分子を真空のイオン室に入れ高速に加速した電子を衝突させると分子は電子を飛ばされ陽イオンになります。外部にマイナスに帯電したフィルムを設置しイオン室から飛び出してきた陽イオンがフィルムに衝突しフィルムを感光させます。イオンの飛ぶ経路に磁場を設置するとイオン経路は曲げられます。曲げられるレベルは、イオンの質量によって異なるためそれぞれのイオンはフィルムの異なった位置を感光させることとなります。式量が既知のものを基準として加えておくと、感光位置から各イオンの式量が分かります。式量が分子量と等しいのでこの分析により**分子量**が把握できます。





質量スペクトル分析事例

S#: 1-42 RT: 0.00-1.99 AV: 42 NL: 2.08E4
T: - c Full ms [100.00 - 2000.00]

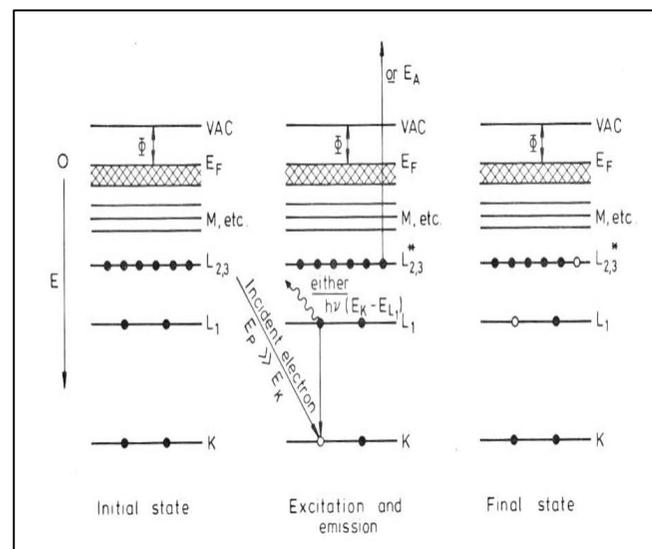
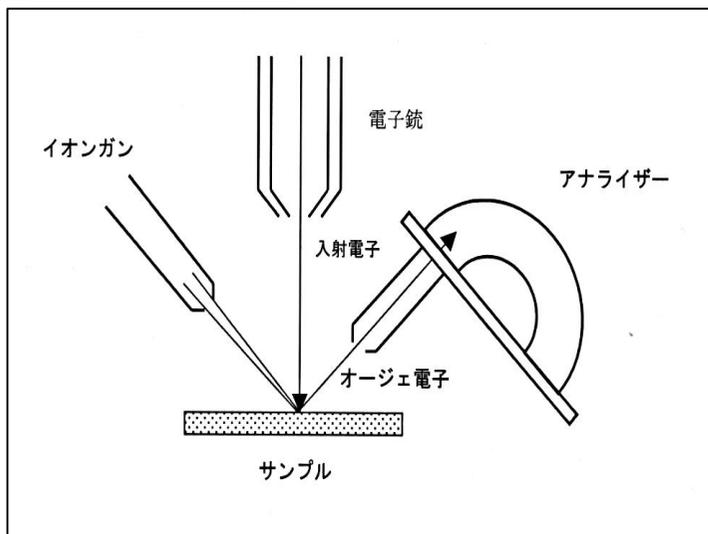


検出された不純物 シール剤成分の一部

LC/MS負イオンスペクトル 液晶パネルシール近傍部

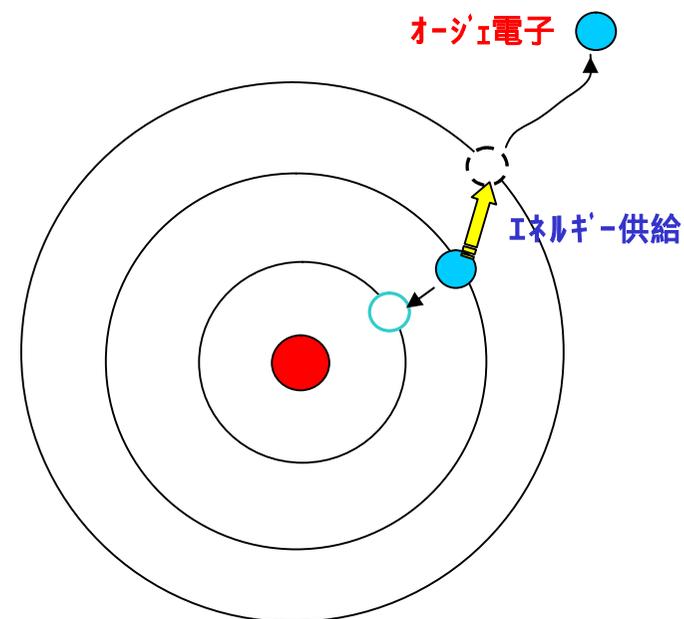


オーシエ分析原理



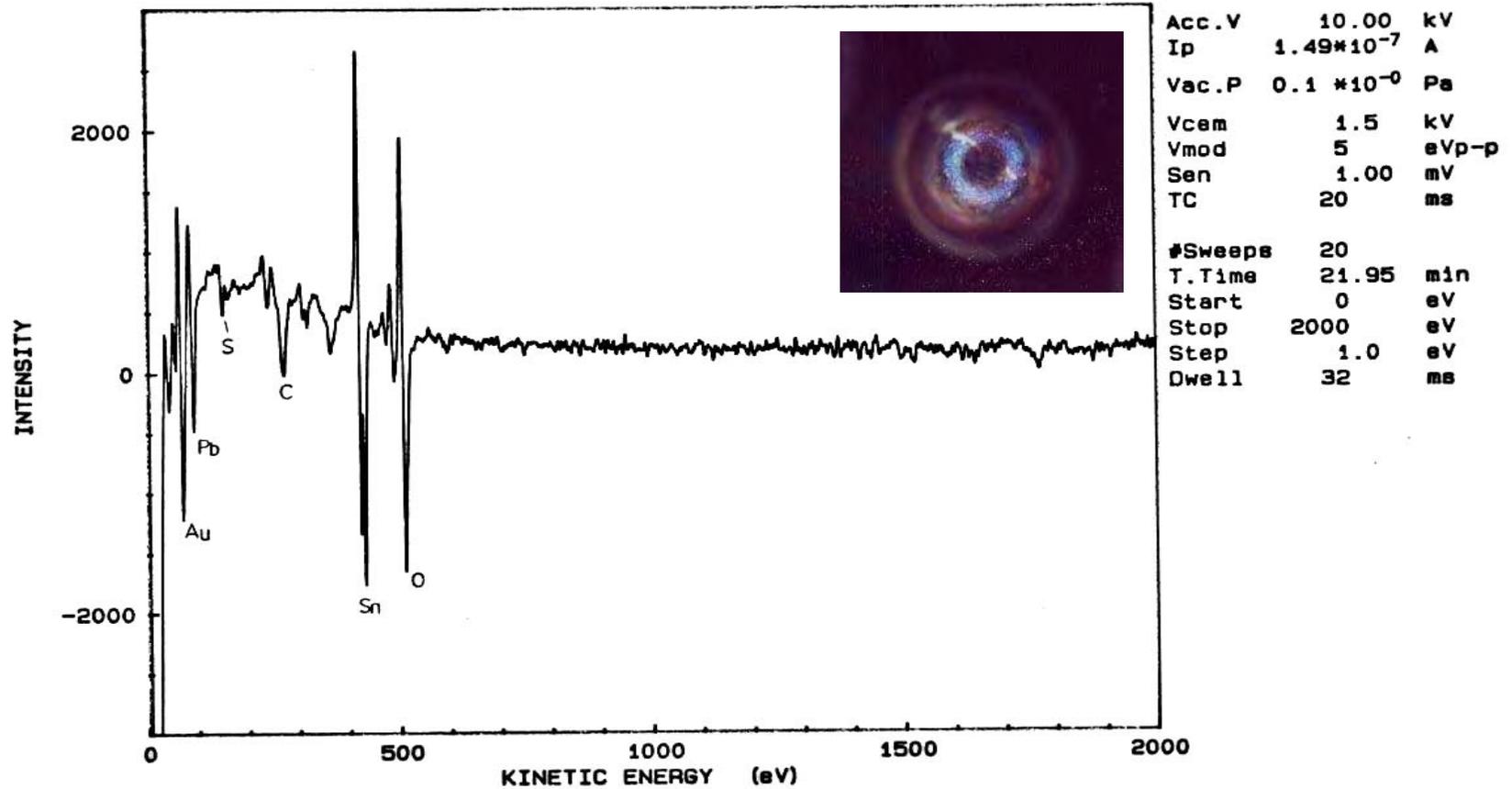
オーシエ電子

内殻電子がはじき出された後の軌道に外殻から電子が落ち、放出したエネルギーを受け取った別の電子が殻外へ飛び出す。飛び出した電子が**オーシエ電子**であり、その**エネルギー**から元素を特定します。





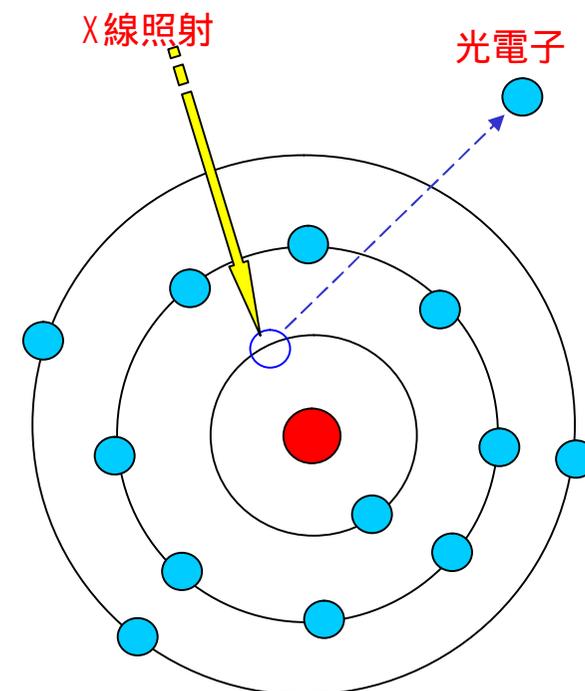
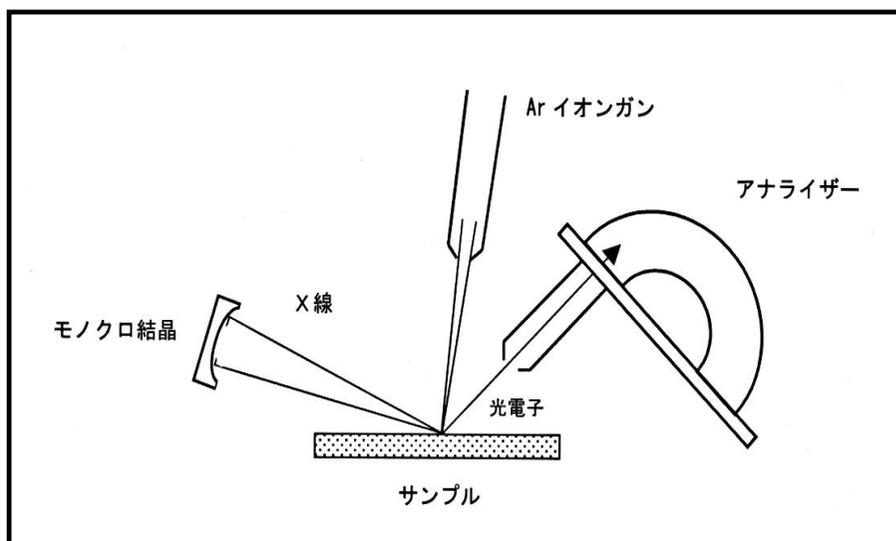
オージェ分析事例



変色したバンプ表面の元素分析スペクトル



XPS分析原理

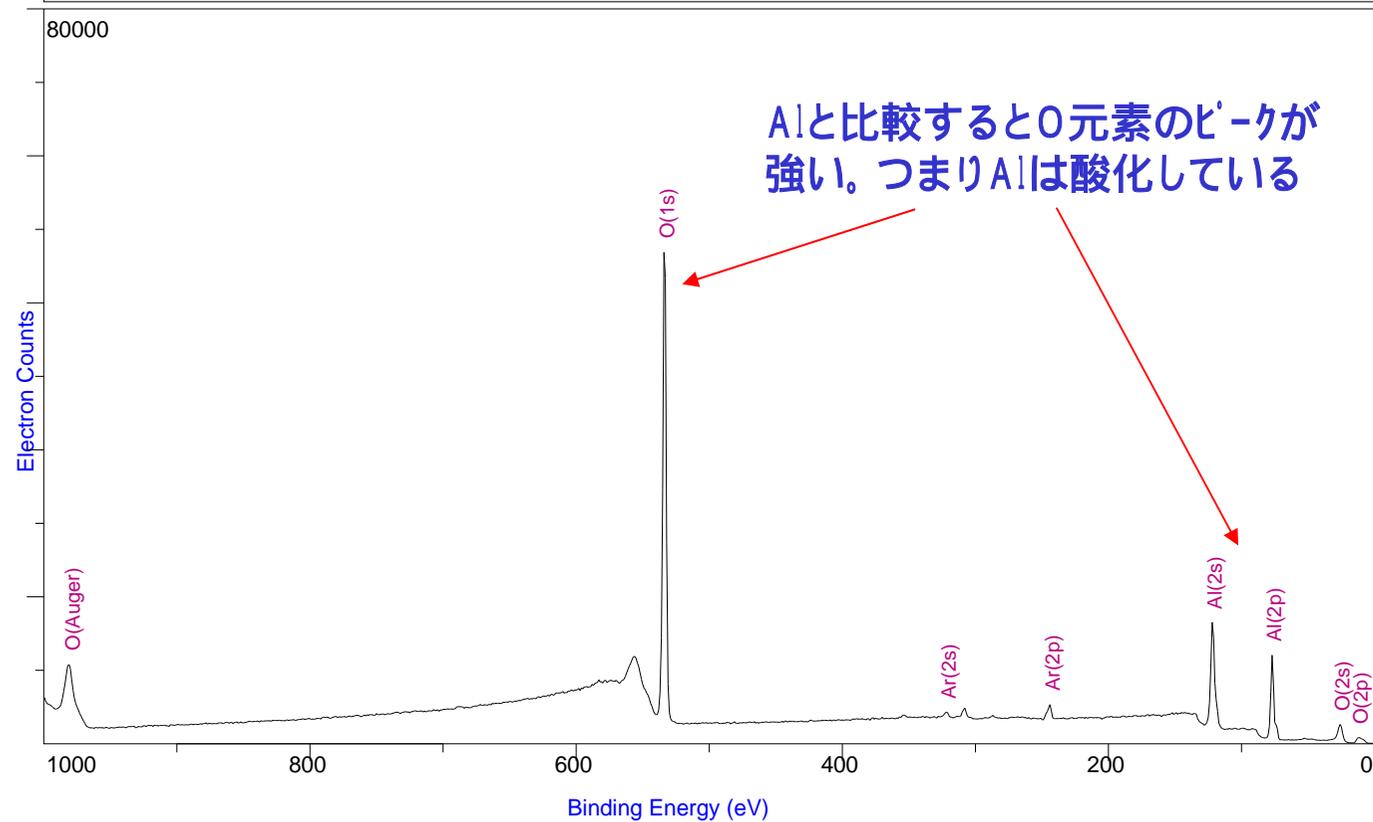


試料に特定波長のX線を照射し、照射したX線のエネルギーから光電子のエネルギーを差し引くと、**内殻電子の結合エネルギー**に等しくなります。内殻エネルギーは**元素により固有**なので元素分析が可能です。そして、ピークのエネルギーシフトから原子の**結合状態**が把握できます。



XPS分析事例1

File: AL001	Spot: 300	Flood Gun: Off	Data Points: 1001	Date: Dec 15 2000
Region: 1	Resolution: 4	Scans, Time: 20	Time/Point: 100	Operator: Y. Yamamo
Description: AL with Al-Ox.				



ITES Surface and Material Science

腐蝕したAL表面 Al(2p)
XPS Wide Spectrum

XPS分析事例2

Tue Dec 19 19:22:16

M-Probe ESCA Console

User ID: Y2000

Filename	Spot	Res	Flood eV	Scans	Description
AL001.MRS	300 μ	2		50	AL with Al-Ox.

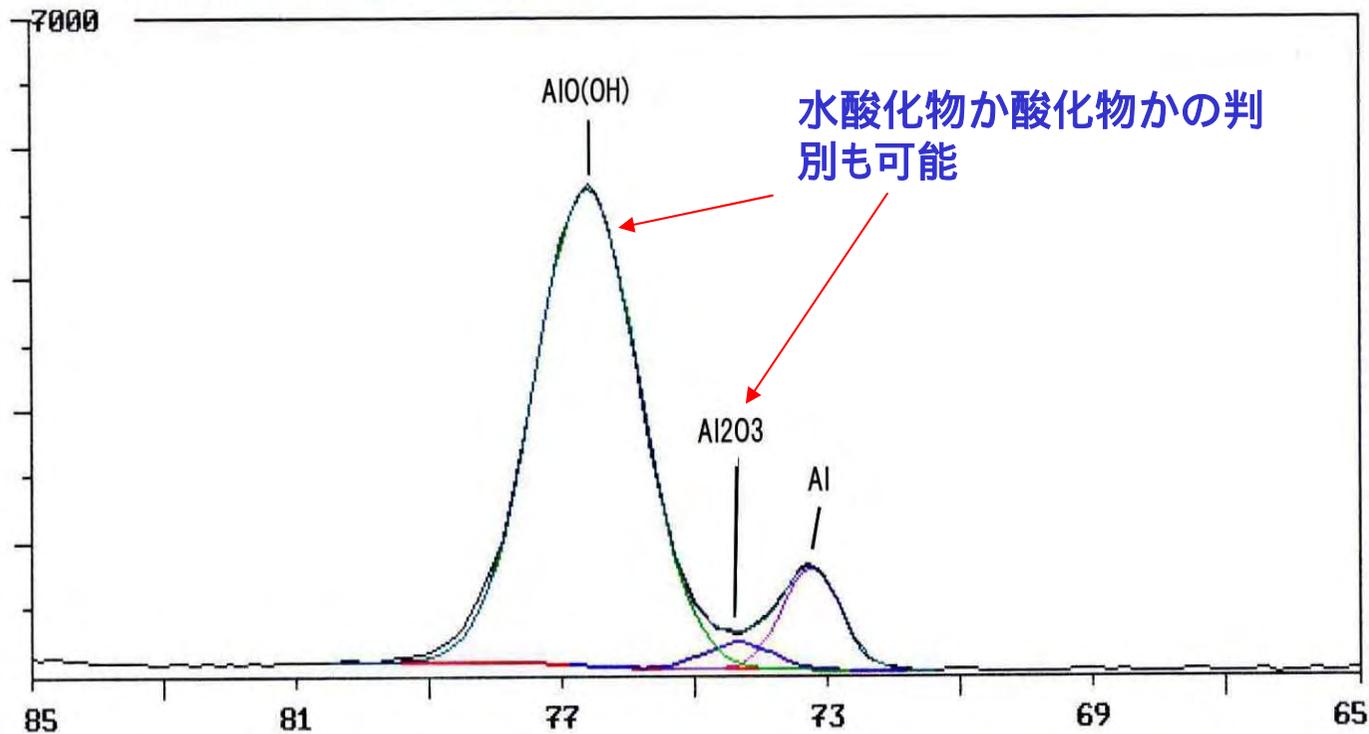
Baseline: 80.50 to 71.40 eV

1: 73.31 eV 1.04 eV 11904.26 cts 10.41%

2: 74.40 eV 1.20 eV 3678.33 cts 3.22%

3: 76.67 eV 1.83 eV 98824.33 cts 86.38%

10 iterations, chi square = 1.2309



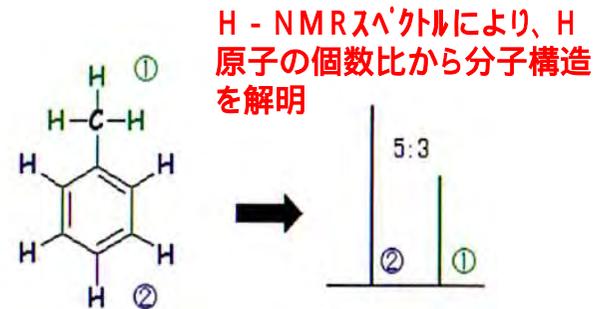
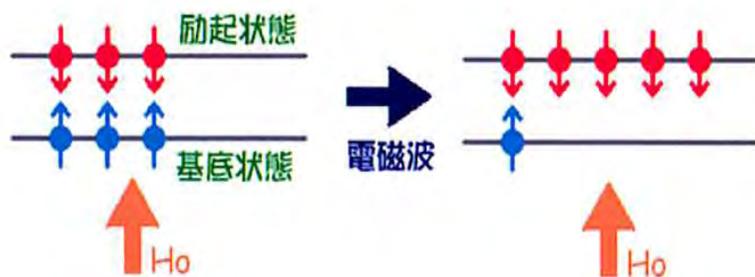
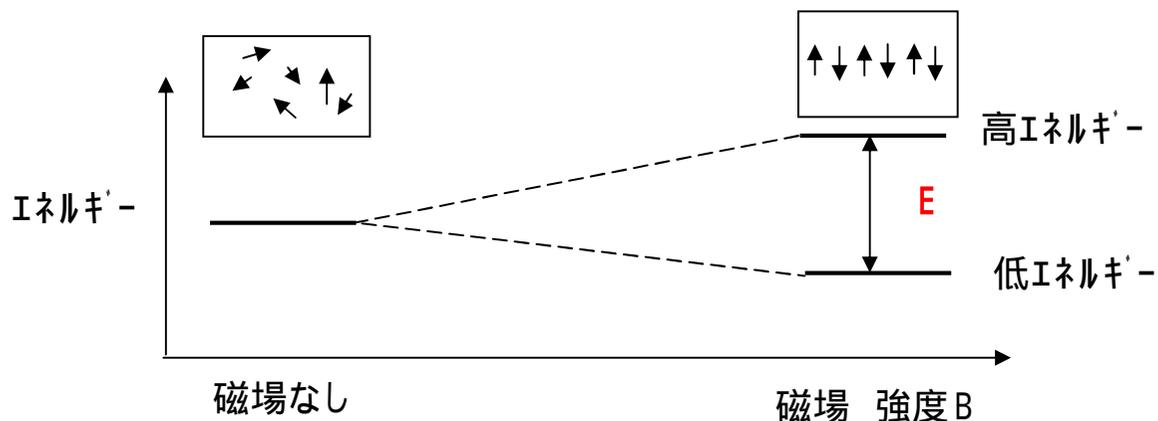
腐蝕したAL表面 Al(2p)XPS

Narrow Spectrum



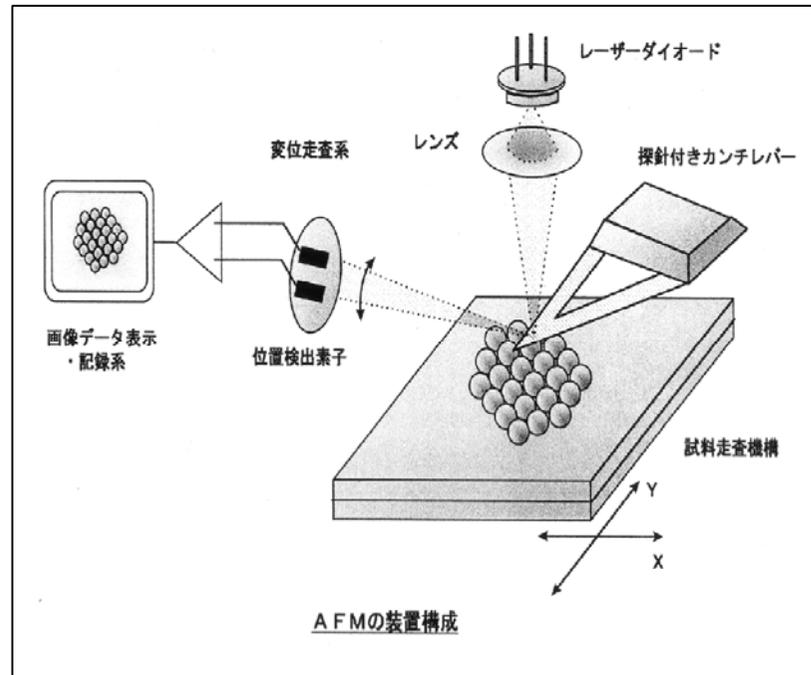
NMR原理

原子核は正の電荷を持って回転しています。電荷を持った粒子が回転すると磁気を帯びます。通常、原子核の磁気の方法は、ばらばらですが強力な磁場の中に入れると外部磁気の方法に合わせて安定化するものと不安定化するものとに分かれます。それらの持つエネルギーの差 E は外部磁場の大きさに比例します。この状態の原子にエネルギーを照射すると低エネルギー原子はエネルギーを吸収し、高エネルギー状態になります。そのエネルギーを測定したものが**NMRスペクトル**です。この分析により**有機物質の分子構造**が解明できます。





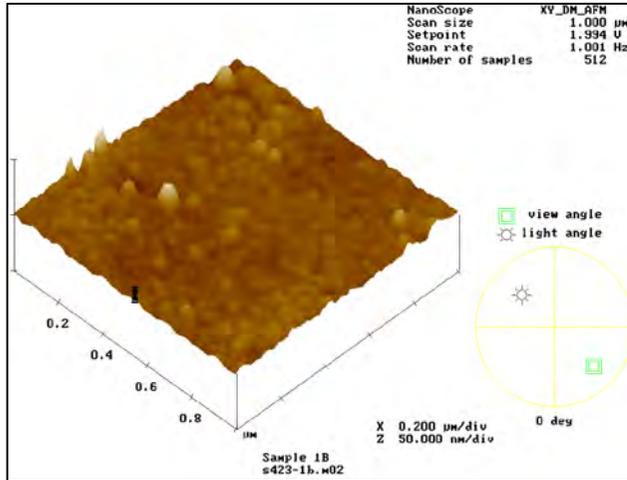
AFM原理



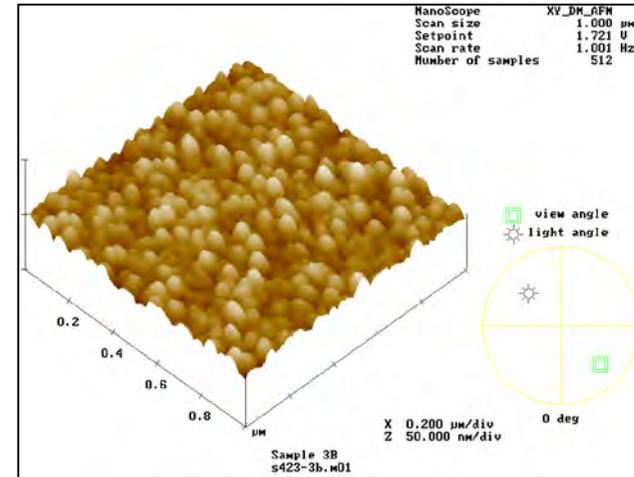
- 探針・試料間に働く力を測定し、試料表面の微細構造を観察
- 試料表面の微小凹凸形状の観察
- 深さ方向分解能: $> 1 \text{ nm}$
- 面方向分解能 : 10 nm 程度
- 適用対象:
ガラス、LCDパネル配向膜、ウェハ、フィルム、カラーフィルター、高分子など導電材料、絶縁材料の区別無く、各種電子材料表面の微細構造の観察が可能です。

AFM (Atomic Force Microscope) は探針と試料表面原子間の力を検出し画像を得ます。原子間力はあらゆる物質の間に生じるため、各種材料表面観察が可能です。

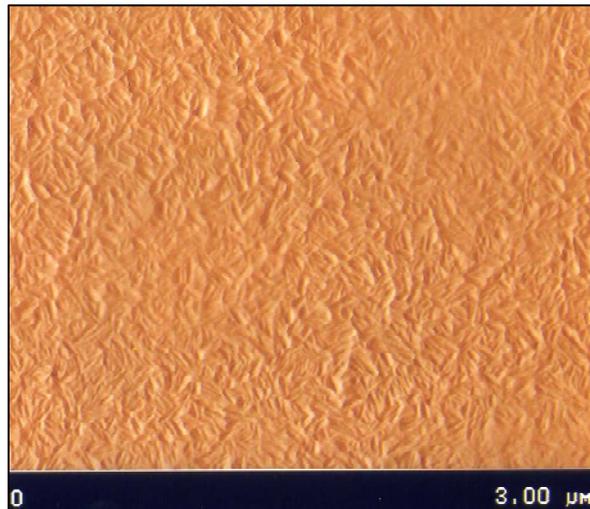
AFM事例



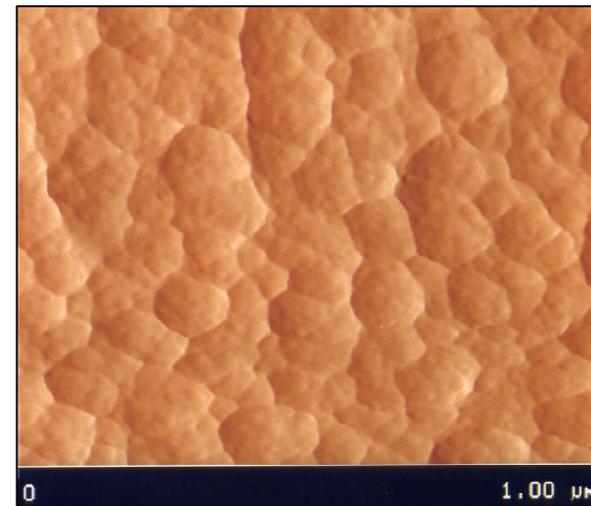
ガラス基板上ITO(成膜:約100 、1500Å)



ガラス基板上ITO(成膜:約200 、1500Å)



ガラス基板上 MoW



Siウェファ上SiN



物理分析の装置詳細(1)

	装置	特徴	応用例
物 理 分 析	走査型電子顕微鏡 SEM / FE-SEM	二次電子による表面形状観察 光学顕微鏡に比べ高倍率(数10 倍 ~ 30万倍程度)で焦点深度が 深い	各種表面形状観察、微小 形状の観察、ICチップ内部 や部品実装部分の断面作 製後の観察
	低真空走査型電子顕微鏡 LV-SEM	導電処理なしにSEM観察可能(1 万倍程度まで)	各種表面形状の観察(実装 部品の半田付け部分など)
	エネルギー分散型X線分析 装置 SEM+EDX / FE-SEM+EDX / LV-SEM+EDX	特性X線による元素分析(エネル ギー分散検出器) 面方向分解能 : 数um 深さ方向分解能 : 数um 検出下限 : 0.1 ~ 1%	異物などの元素分析
	電子線マイクロアナライザ EPMA / WDX	特性X線による微小領域の元素 分析(波長分散検出器、定量分 析) 面方向分解能 : 数um 深さ方向分解能 : 数um 検出下限 : 0.1 ~ 1%	実装部品の半田接合など の金属間化合物の元素分 析

物理分析の装置詳細(2)

	装置	特徴	応用例
物 理 分 析	透過型電子顕微鏡 TEM / FE-TEM	透過電子による形状観察 最大分解能：0.10nm (格子像) 、0.24nm (粒子像)	ICチップのビアやゲート酸化膜、LCDパネルのTFTなどの微小構造のナノレベルの観察
	エネルギー分散型X線分析装置 FE-TEM+EDS	特性X線による元素分析(エネルギー分散検出器) 面方向分解能：数10nm 深さ方向分解能：0.1um (TEM試料厚) 検出下限：0.1～1%	層構造構成元素の分析、異物などの元素分析
	電子線エネルギー損失分析装置 FE-TEM+EELS	エネルギーフィルタによる元素分析、EDXに比べ軽元素に有効 面方向分解能：数10nm 深さ方向分解能：0.1um (TEM試料厚) 検出下限：0.1～1%	層構造構成元素の分析、異物などの元素分析
	TEM試料加工装置	FIB、レプリカ装置、ディンプル装置、イオンリング装置、リフトアウト用マニピュレータ付光学顕微鏡やマイクロームなどTEM試料作製装置	断面および平面TEM観察用試料作製 リフトアウト法によるTEM試料作製





表面分析の装置詳細(1)

	装置	特徴	応用例
表面分析	オージェ電子分光分析装置 AES	試料の極表面元素分析 Arスパッタと組み合わせて深さ方向分析 面方向分解能：1um程度 深さ方向分解能：2nm程度 検出下限：0.1～1%	ICチップの極表面の元素分析/深さ方向分析、ボンディングパッドの分析、異物分析、金属表面の変色の分析
	X線光電子分光分析装置 XPS / ESCA	試料の表面元素分析/化学結合状態の分析 Arスパッタと組み合わせて深さ方向分析 面方向分解能：200um 程度 深さ方向分解能：2nm程度 検出下限：0.1～1%	試料表面の組成分析/結合状態分析、金属表面の変色の分析
	飛行時間型二次イオン質量分析装置 TOF-SIMS	試料の極最表面の有機物/無機物の定性分析(原子/分子) コールドフィンガと組み合わせて低温での分析可能 面方向分解能：5um程度 深さ方向分解能：1nm程度 検出下限：ppb～ppm	試料表面汚染物質の同定、Siウエハ上の洗浄剤および有機酸の分析、Siウエハ上の異物の分析、LCDパネルの表面汚染物質の分析



表面分析の装置詳細(2)

	装置	特徴	応用例
物 理 分 析	顕微赤外分光分析装置 μ FT-IR	有機化合物の定性分析 マイクロサンプリング技術と組み 合せて微小付着異物(20um程度 まで)の分析が可能	有機化合物の同定/構造解 析、付着異物の分析、LCD カラーフィルタ上の異物の 分析、LCDセル内の微小 異物の分析
	原子間力顕微鏡 AFM	試料表面の微小凹凸形状の観 察 深さ方向分解能：>1nm 面方向分解能：10nm程度	
	微小ダイナミック硬度計	微小な場所や数um程度の膜厚 の硬度測定	カラーフィルター硬度測定 、フォトスペーサ圧縮強度 試験



化学分析の装置詳細(1)

	装置	特徴	応用例
化学分析	原子吸光分析装置 AA	溶液中の微量金属の定性/定量分析 固体試料も溶液に溶かせば分析可能 分析元素：Na～W(金属) 検出下限：0.1～1ppb(溶液濃度)、 10^9 atoms/cm ² 程度(面積濃度)	微量金属の分析、ウエハなどの表面汚染の分析、環境分析
	容量結合高周波プラズマ発光分析装置 ICP-AES	溶液中の微量無機元素の定性/定量分析 固体試料も溶液に溶かせば分析可能 分析元素：ハロゲン/不活性ガス/H/C/N/Oを除く全元素 検出下限：1～10ppb(溶液濃度)	微量汚染物質の分析、ウエハなどの表面汚染の分析、環境分析
	ガスクロマトグラフ分析装置 GC	低分子量(揮発性)の有機化合物の定性/定量分析や構造解析	各種有機化合物の定性/定量分析や構造解析、環境分析

化学分析の装置詳細(2)



	装置	特徴	応用例
化学 分 析	イオンクロマトグラフ分析装置 IC	溶液中のイオン性微量不純物の定性や定量分析 検出カチオン：Li、Na、NH ₄ 、K、Mg、Caなど 検出アニオン：Cl、NO ₂ 、Br、NO ₃ 、SO ₄ 、PO ₄ 、有機酸(ギ酸、酢酸、シュウ酸)など 検出下限：0.1ppm程度(溶液濃度)(濃縮装置使用時は0.1ppb程度)	イオン性微量不純物の分析、環境分析
	ガスクロマトグラフ質量分析装置 GC-MS	低分子量(揮発性)の有機化合物の定性/定量分析や構造解析、質量分析器で分析 分子量：500程度まで 検出下限：10ppb～1ppm	各種有機化合物の定性/定量分析や構造解析、環境分析
	高速液体クロマトグラフ分析装置 HPLC	可溶性有機化合物の定性/定量分析 難揮発性試料や熱的に不安定な化合物も分析可能 検出下限：数ppm	各種有機化合物の定性/定量分析、LCDパネルの洗剤残渣の分析、実装基板のフラックス残渣の分析、環境分析

化学分析の装置詳細(3)

	装置	特徴	応用例
化学 分 析	液体クロマトグラフ質量分析装置 LC-MS	可溶性有機化合物の定性/定量分析 難揮発性試料や熱的に不安定な化合物も分析可能、質量分析器で分析 分子量：20～2000程度 検出下限：10ppb程度	各種有機化合物の定性/定量分析、LCDパネルの洗剤残渣の分析、実装基板のフラックス残渣の分析
	核磁気共鳴分析装置 NMR	有機化合物の同定/構造解析 必要試料量： ¹ H測定 数mg程度、 ¹³ C測定 100mg程度	各種有機物の同定/構造解析、LCDパネルの液晶配向用ポリイミドの構造解析

