

明 細 書

発明の名称：

レーザーアブレーション ICP 分析方法及び分析装置

技術分野

[0001] 本発明は、レーザー光の照射により分析試料を蒸発・微粒子化させ、 ICP 質量分析するレーザーアブレーション ICP 分析方法及び分析装置に関する。

背景技術

[0002] 高周波誘導結合プラズマ (ICP) で分析試料を質量分析する方法として、分析試料の微小領域にレーザーを照射し、照射箇所の試料を蒸発・微粒子化して分析試料エアロゾルを生成し、その分析試料エアロゾルを ICP 質量分析するレーザーアブレーション ICP 分析方法が知られている。レーザーアブレーション ICP 分析方法では、分析試料表面の所定領域を高精度かつ連続的に質量分析できるため、半導体基板中の汚染物の分析や、地質試料中の元素分布や同位体比分析および生体材料 (樹皮や細胞等) に含まれる微量元素の分析等、幅広い分野で活用されている。

[0003] このレーザーアブレーション ICP 分析方法では、前述のとおり、分析試料にレーザーを照射して蒸発・微粒子化して分析試料エアロゾルを生成した後、分析試料エアロゾルを ICP 分析装置に導入して質量分析が行われる。このような分析方法としては、次のような様々な分析技術が提案されている。

[0004] 特許文献 1 には、底部に開口部を有するセルを分析試料に直に密着させてレーザー照射し、アルゴンガス流を利用して ICP 分析装置に分析試料エアロゾルを流入させる方法が開示されている。この方法では、分析試料の表面にセルを密着させつつ、アルゴンガスで分析試料エアロゾルを押し出すことで、 ICP 分析装置に対する分析試料の流入を促している。この特許文献 1 に開示された発明によれば、セルを分析試料上の任意箇所に移動させて分析

できるため、表面積の大きな分析試料の分析に対応できる。

[0005] また、特許文献2には、チャンバー内に配置した分析試料にレーザー光を照射し、レーザー光により微粒子化された分析試料を、キャリアガスで回収して誘導結合プラズマ質量分析するレーザーアブレーションICP分析方法において、微粒子化した分析試料をキャリアガスとともにチャンバー内から吸引排出して誘導結合プラズマ質量分析するレーザーアブレーションICP分析方法が提案されている。この特許文献2に開示された発明によると、微粒子化した分析試料のセル内の拡散を抑制し、高感度な分析が可能となる。

[0006] そして、特許文献3には、第1ガスの雰囲気の中で試料をレーザーアブレーション装置によって微粒子とし、前記第1ガスをキャリアガスとして、前記微粒子を前記レーザーアブレーション装置からガス置換装置まで搬送し、前記ガス置換装置によって、前記キャリアガスの少なくとも一部を前記第1ガスから第2ガスにガス置換し、そのガス置換されたキャリアガスによって前記微粒子を前記ガス置換装置からプラズマ分析装置まで搬送し、前記プラズマ分析装置によって前記微粒子の構成元素を分析する分析方法が提案されている。この特許文献3に開示された発明によると、第1ガスとしてヘリウムガス、第2ガスとしてアルゴンガスを用いることで、微粒子を搬送するキャリアガスの特性やレーザーアブレーションにより発生する気体成分により分析条件の最適化が妨げられるのを防止でき、操作性、迅速性、簡便性を損なうことなく、複数種類の元素を高感度かつ精度良く安定的に測定できる。

[0007] また、特許文献4には、レーザー発信器と固体試料が収容されるアブレーションチャンバーとからなるレーザーアブレーション装置（LA装置）と、このアブレーションチャンバーに流体連通し、気化された試料エアロゾルがキャリアガスとともに導入されて試料エアロゾルの質量分析がおこなわれる誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS装置）からなるレーザーアブレーション質量分析装置において、前記アブレーションチャンバーは外管と内管から構成される二重管構造の管路からなり、内管の内部が第1の流路、内管と外管の間の空間が第2の流路であり、内管の途中位置において第1の

流路と ICP-MS 装置を流体連通する導入路が設けてあり、前記アブレーションチャンバーは固体試料との間に隙間を設けた姿勢で固定され、レーザーアブレーションによって試料エアロゾルを生じさせ、前記第 1 の流路および第 2 の流路にキャリアガスを固体試料に向かう方向に導入し、第 2 の流路を流れるキャリアガスが固体試料表面で反射して第 1 の流路に導かれ、試料エアロゾルを導入路に導くようになっているレーザーアブレーション質量分析装置が提案されている。この特許文献 4 に開示された発明によると、固体試料による試料エアロゾルをアブレーションチャンバーから ICP-MS 装置にスムーズに提供することができ、しかもアブレーションチャンバー内の洗浄性能に優れたレーザーアブレーション質量分析装置となる。

[0008] さらに、特許文献 5 には、先端から分析液を吐出し、吐出した分析液で基板表面を掃引した後に分析液を吸引する基板分析用のノズルを用いた基板分析方法において、ノズルの先端と対向する位置に、吐出される分析液を受け止めるための液受止め板を配置し、先端から吐出した分析液をノズルの先端と液受止め板との間に保持し、ノズルの先端と液受止め板との間に、基板端部を挿入できるように基板を位置調整し、基板端部を、ノズルの先端と液受止め板との間に保持された分析液に接触させ、基板端部が分析液に接触した状態で、ノズルと液受止め板とを基板の周縁に沿って同時に移動させることにより、基板端部を分析するようにした基板分析方法が提案されている。この特許文献 5 に開示された発明によると、半導体ウェーハなどの基板端部の分析を、より簡易的な装置構造で、迅速に行ことが可能となり、より具体的には、基板端部におけるベベル部のみの分析、あるいはエッジ部の分析を迅速に行うことが可能となる。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献 1：特開 2001-13074 号公報

特許文献 2：特開 2016-40537 号公報

特許文献 3：国際公開 WO 2010/018738 号公報

特許文献4：特開2012-64523号公報

特許文献5：特開2020-106303号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] このように、レーザーアブレーションICP分析技術においては様々な先行技術が提案されているが、高感度な分析精度を維持しつつ、迅速な分析処理を実現することには満足できていない点が指摘されている。例えば、特許文献1においては、各種形状の試料に対し、試料の表面における任意の位置の分析が可能となるものの、セルを試料の表面に密着させるため、その接触部において分析試料表面の汚染が生じやすい。
- [0011] また、特許文献2においては、セル内に分析試料を配置する必要があり、迅速性の観点からみると、十分に満足できるものではない。そして、特許文献3においては、ガス交換器を必要とするためICP-MS装置に導入されるまでに試料が拡散されることで、微量の分析は難しい。
- [0012] そして、特許文献4においては、二重管或いは三重管構造のアブレーションチャンバーを固体試料との間に間隙を設けた姿勢で固定するため、接触による固体試料の汚染がなく、固体試料の任意位置を分析可能であるものの、アブレーションチャンバーに導入するキャリアガスにより、微粒子化した試料を押しこむようにしてICP分析装置に送り込む方法であるため、固体試料とアブレーションチャンバーとの隙間が変化することで微粒化した試料をICP分析装置に送り込む量に変化し、高精度な分析の点において十分なものとはいえない。そのため、この特許文献4の分析技術はレーザーアブレーションICP分析分野においてほとんど利用がされていないのが現状である。
- [0013] さらに、特許文献5によると、半導体ウェーハなどの基板端部の分析を、より簡易的な装置構造で、迅速に行ことが可能となるが、分析液を基板端部に接触させて、基板端部の不純物を分析液に溶解させて分析する方法であるため、極微量な不純物の分析を行うことが困難である。また、特許文献5の分析方法では、基板端部の局所的な部分の不純物を分析することは難しい。

- [0014] このような背景の下、本発明は、高感度な分析精度を維持しつつ、迅速な分析処理が可能となるレーザーアブレーション ICP 分析技術を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明は、分析試料にレーザー光を照射し、分析試料を微粒子化した分析試料エアロゾルを生成し、分析試料エアロゾルを回収して誘導結合プラズマ質量分析するレーザーアブレーション ICP 分析方法において、分析試料の一部を露出するための開口と、開口に露出した分析試料にレーザー光を照射するための石英製のガラス窓とを備える非密閉系チャンバーを、分析試料と非接触の状態で近接して配置し、アルゴンガスまたはアルゴンとヘリウムの混合ガスからなるチャンバー用不活性ガスを、非密閉系チャンバーに導入して非密閉系チャンバー内をチャンバー用不活性ガスの雰囲気にとともに開口からチャンバー用不活性ガスが漏出する状態にし、開口に露出した分析試料に向けてレーザー光を照射することにより分析試料エアロゾルを生成し、エジェクタ、ネブライザー又は真空ポンプの吸引により、分析試料エアロゾルをチャンバー用不活性ガスとともに非密閉系チャンバー内から排出して誘導結合プラズマ質量分析することを特徴とする。
- [0016] 本発明に係るレーザーアブレーション ICP 分析方法によれば、非密閉系チャンバーが分析試料と接触することがないため、分析試料の汚染が抑制でき、レーザー照射により生成される分析試料エアロゾルをエジェクタ、ネブライザー又は真空ポンプにより吸引して、非密閉系チャンバーから排出して誘導結合プラズマ質量分析することから、十分な量の分析試料エアロゾルが安定して誘導結合プラズマ分析に供されることになるため、高精度な分析を実現できる。そして、非密閉系チャンバーを用いているため、分析試料をセル内に配置する操作も必要なく、分析試料に非接触で近接して非密閉系チャンバーを配置することで分析できるため、様々な形態の分析試料に対して、迅速な分析処理が可能となる。
- [0017] 本発明に係るレーザーアブレーション ICP 分析方法において、エジェク

タ、ネブライザー又は真空ポンプの吸引の吸引量を、非密閉系チャンバーに導入するチャンバー用不活性ガスの導入量より小さくすることが好ましい。非密閉系チャンバーに導入するチャンバー用不活性ガスの導入量よりも、エジェクタ、ネブライザー又は真空ポンプの吸引の吸引が大きくなると、開口から大気が非密閉系チャンバー内に侵入してくることになり、誘導結合プラズマ質量分析装置のアルゴンプラズマを維持することが困難となる。エジェクタ、ネブライザー又は真空ポンプの吸引量は、非密閉系チャンバーに導入するチャンバー用不活性ガスの導入量の70%～90%にすることが望ましい。吸引量が70%未満であると、レーザー照射により生成される分析試料エアロゾルが非密閉系チャンバー内で拡散する傾向が強くなり。誘導結合プラズマ分析に十分な量の分析試料エアロゾルが吸引されなくなる。吸引量が90%を超えてくると、分析試料表面と開口との隙間が変化したときに外気が非密閉系チャンバー内に侵入する危険性が高くなる。

[0018] 本発明に係るレーザーアブレーションICP分析方法は、分析試料を配置して分析試料を移動させる試料移動手段と、分析試料にレーザー光を照射するレーザー照射手段と、ICP分析手段と、を備えるレーザーアブレーションICP分析装置において、開口が設けられた底板と、開口の上方位置に石英製のガラス窓とを備える非密閉系チャンバーと、非密閉系チャンバー内空間を吸引するためのエジェクタ、ネブライザー又は真空ポンプのいずれかに接続された吸引手段と、非密閉系チャンバーに、アルゴンガスまたはアルゴンとヘリウムの混合ガスからなるチャンバー用不活性ガスを供給するガス供給手段と、が備えられており、レーザー照射手段は、非密閉系チャンバーのガラス窓を通過して開口の中心位置にレーザー光を照射可能となっており、吸引手段の吸引口が、レーザー照射位置の近傍に配置されているレーザーアブレーションICP分析装置を用いることができる。

[0019] 本発明の分析方法及び分析装置においては、分析試料エアロゾルの吸引手段として、エジェクタ、ネブライザー又は真空ポンプを用いることができる。エジェクタは、アルゴンガスをノズルから噴流し、噴流部出口の負圧を利

用して非密閉系チャンバー内のアルゴンガスを吸引する流体ポンプである。ネブライザーは、ＩＣＰ分析装置への試料導入に使用されているものであり、アルゴンなどの不活性ガスをノズルから噴射することにより非密閉系チャンバー内のアルゴンガスを吸引できる。また、真空ポンプとしては、ドライポンプを利用できる。本発明では、エジェクタが好適である。真空ポンプを用いた場合、ポンプ内を分析試料が通過するため、ポンプ内でメモリー（内管等に分析試料エアロゾルが付着し、ロスが発生すること）や試料の拡散が生じやすいためである。

[0020] 本発明の分析方法及び分析装置においては、非密閉系チャンバーの形状やサイズに特に制限は無いが、チャンバー容量が小さすぎるとレーザー照射により生成された分析試料エアロゾルが、非密閉系チャンバーに導入されるチャンバー用不活性ガスにより拡散されすぎてしまう傾向となる。そのため、例えば円筒形の非密閉系チャンバーであれば内径５０ｍｍ、高さ２０ｍｍ以上であることが好ましい。実用的な円筒形の非密閉系チャンバーとしては、内径５０ｍｍ～２５０ｍｍ、高さ２０ｍｍ～１５０である。また、非密閉系チャンバーの開口は、直径１０ｍｍ以上の円形であることが好ましい。開口が小さすぎると、レーザー照射により生成された分析試料エアロゾルが開口から漏れ出しやすくなる。さらに、分析試料の表面に非密閉系チャンバーの開口を近接する際、分析試料の表面と開口との距離は０．５ｍｍ～１．５ｍｍにすることが好ましい。０．５ｍｍ未満であると、開口と分析試料の表面との接触の危険性が高くなり、１．５ｍｍを超えると、非密閉系チャンバーに導入するチャンバー用不活性ガスの開口からの漏出量が大きくなり、分析試料エアロゾルの開口からの漏れ出しが発生し易くなる。非密閉系チャンバーの大きさおよび開口の直径は、分析試料表面の平面度により適時最適化することが好ましい。

[0021] 本発明におけるレーザー光としては、Ｎｄ－ＹＡＧレーザー、エキシマレーザー、フェムト秒レーザー等の一般的なレーザー光として知られるものを利用できる。また、チャンバー用不活性ガスとしては誘導結合プラズマ質量

分析装置のプラズマに導入が可能であるガスを利用することができるが、一般的にはアルゴンガス或いはヘリウムガスである。

[0022] 本発明に係るレーザーアブレーション ICP 分析方法において、分析試料が基板で、基板の外周端部を分析する場合、分析試料を配置して分析試料を移動させる試料移動手段と、分析試料にレーザー光を照射するレーザー照射手段と、 ICP 分析手段と、を備えるレーザーアブレーション ICP 分析装置において、開口が設けられた底板と、開口の上方位置に石英製のガラス窓とを備える非密閉系チャンバーと、分析試料である基板の外周端部を載置するための基板用載置板が試料移動手段に備えられており、非密閉系チャンバー内空間を吸引するためのエジェクタ、ネブライザー又は真空ポンプのいずれかに接続された吸引手段と、非密閉系チャンバーに、アルゴンガスまたはアルゴンとヘリウムの混合ガスからなるチャンバー用不活性ガスを供給するガス供給手段と、が備えられており、レーザー照射手段は、非密閉系チャンバーのガラス窓を通過して開口の中心位置にレーザー光を照射可能となっており、吸引手段の吸引口が、レーザー照射位置の近傍に配置されているレーザーアブレーション ICP 分析装置を用いることで行うことができる。

[0023] 本発明に係るレーザーアブレーション ICP 分析方法では、分析試料が基板であって、その基板の外周端部を分析する場合、単に試料移動手段に配置された分析試料である基板に、非接触の状態で見接して移動し、非密閉系チャンバーの開口を基板の外周端部に配置させ、非密閉系チャンバーへチャンバー用不活性ガスを導入するとともに開口からチャンバー用不活性ガスが漏出する状態にし、開口に露出した分析試料の一部に向けてレーザー光を照射することにより分析試料エアロゾルを生成し、エジェクタ、ネブライザー又は真空ポンプの吸引により、分析試料エアロゾルをチャンバー用不活性ガスとともに非密閉系チャンバー内から排出しようとする、基板の外周端部よりも外側の空間から開口を通して、非密閉系チャンバー内に空気が取り込まれ、誘導結合プラズマ質量分析を行うことが困難であることが判明した。そのため、分析試料が基板で、その基板の外周端部を分析する場合、基板の外

周端部を載置するための基板用載置板を試料台に備えることにより、本発明に係るレーザーアブレーション ICP 分析方法を実施できるものとした。本発明の基板用載置板は、基板外周端部よりも外側に載置面が延在しているもので、外周端部に非密閉系チャンバーの開口を配置し、非密閉系チャンバーにチャンバー用不活性ガスを導入した際に、開口から漏出するチャンバー用不活性ガスが載置面に沿って外部に排出され、外部の空気を非密閉系チャンバー内に取り込まれることを防止する機能を有する。このような基板用載置板を備える試料移動手段を採用することで、分析試料である基板の外周端部の局所的な分析が可能となる。更に、レーザー光を照射しながら、基板を回転させることで、基板の外周端部の全周を一度に分析することも可能となる。

[0024] 本発明の基板用載置板は、その形状に特に制限はない。例えば、分析試料がウェーハ基板のような円形状基板の場合、その円形状基板よりも大きな直径の円形状の基板用載置板を用いることができる。また、ウェーハ基板のような円形状基板の外周端部の一部のみを分析する場合は、分析部分の外周端部のみを載置できる矩形状の基板用載置板を採用することもできる。そして、本発明の基板用載置板は、石英製または超高純度金属製のものを用いることができる。基板の外周端部の不純物が不明確な場合は、超高純度金属製の基板用載置板を用いることが好ましい。石英製の基板用載置板を用いると石英中の微量元素が分析精度に影響することがあるが、既知元素の超高純度金属製の基板用載置板を用いると、既知元素による分析精度への影響を考慮して分析することが可能となる。超高純度金属における高純度とは、純度 5 N (99.999%) 以上であることいい、金属としては金 (Au)、銅 (Cu)、アルミニウム (Al) などを採用することが好ましい。

[0025] 本発明に係るレーザーアブレーション ICP 分析方法において、分析試料が基板であって、その基板の外周端部のみを分析する場合、分析試料を配置して分析試料を移動させる試料移動手段と、分析試料にレーザー光を照射するレーザー照射手段と、ICP 分析手段と、を備えるレーザーアブレーション

ション ICP 分析装置において、分析試料である基板を水平移動させることで、非接触の状態では基板を挿入でき、挿入された基板の外周端部を露出できる開口を有する基板挿入部と、開口から露出した基板の外周端部にレーザー光を照射するための石英製のガラス窓とを備える非密閉系チャンバーと、非密閉系チャンバー内空間を吸引するためのエジェクタ、ネブライザー又は真空ポンプもいずれかに接続された吸引手段と、非密閉系チャンバーに、アルゴンガスまたはアルゴンとヘリウムの混合ガスからなるチャンバー用不活性ガスを供給するガス供給手段と、が備えられており、レーザー照射手段は、非密閉系チャンバーのガラス窓を通過して開口から露出した基板の外周端部にレーザー光を照射可能となっており、吸引手段の吸引口が、レーザー照射位置の近傍に配置されていることを特徴とするレーザーアブレーション ICP 分析装置を採用することもできる。

[0026] 分析試料が基板であって、その基板の外周端部のみを分析する場合、基板外周端部のみにレーザー光を照射することができればよいので、非密閉系チャンバーの構造は、基板を水平移動させることで、非接触の状態では基板を挿入でき、挿入された基板の外周端部を露出できる開口を有する基板挿入部と、開口から露出した基板の外周端部にレーザー光を照射するための石英製のガラス窓とを備えるものとした。このような構造の非密閉系チャンバーを用いれば、水平移動させた基板を基板挿入部に、非接触の状態では挿入し、開口から基板の外周端部のみを露出させ、その状態で、非密閉系チャンバーにチャンバー用不活性ガスを供給し、非密閉系チャンバー内をチャンバー用不活性ガスの雰囲気にするとともに開口からチャンバー用不活性ガスが漏出する状態にし、開口に露出した基板の外周端部に向けてレーザー光を照射することにより分析試料エアロゾルを生成し、エジェクタ、ネブライザー又は真空ポンプの吸引により、分析試料エアロゾルをチャンバー用不活性ガスとともに非密閉系チャンバー内から排出して誘導結合プラズマ質量分析すると、基板の外周端部のみを分析を行うことができる。この場合においても、基板の外周端部の局所的な分析が可能であり、更に、レーザー光を照射しながら、

基板を回転させることで、基板の外周端部の全周を一度に分析することも可能となる。

発明の効果

[0027] 以上で説明したように、本発明のレーザーアブレーション ICP 分析方法によれば、高感度な分析精度を維持しつつ、迅速な分析処理が可能となる。また、非密閉系チャンバーを分析試料の表面に近接することで分析できるので、分析試料の形状や大きさに制限されることが少なく、高感度の精度で、迅速な分析処理を行うことができる。さらに、分析試料がウェーハなどの基板の外周端部の分析においても、高感度な分析精度を維持しつつ、迅速な分析処理が可能となる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]第一実施形態のレーザーアブレーション ICP 分析装置の概略断面図。
[図2]第一実施形態のレーザー照射した際の ICP 分析装置より得られた測定データ。
[図3]第二実施形態の基板外端部の分析用のレーザーアブレーション ICP 分析装置の概略断面図。
[図4]第三実施形態の基板外端部の分析用のレーザーアブレーション ICP 分析装置の概略断面図。
[図5]第二実施形態のレーザー照射した際の ICP 分析装置より得られた測定データ。
[図6]第二実施形態のレーザー照射した際の ICP 分析装置より得られた測定データ。
[図7]第二実施形態のレーザー照射した際の ICP 分析装置より得られた測定データ。

発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明における実施形態について説明する。

[0030] 第一実施形態：第一実施形態では、分析試料としてウェーハ基板の表面をレーザーアブレーション ICP 分析した場合について説明する。図 1 に、第一

実施形態のレーザーアブレーション ICP 分析装置の概略断面図を示す。非密閉系チャンバー 10 は、材質はアルミニウム製であり、底面が円型の円柱形状である。底面側には直径 10 mm の開口 11 が設けられており、開口 11 の反対側である非密閉系チャンバーの上面側には、レーザー照射が可能となるように、石英製のガラス窓 12 が取り付けられている。非密閉系チャンバー 10 の上方には、レーザー照射をするレーザー照射手段 20 が配置されている。

[0031] 試料移動手段 30 には、分析試料 W が配置される。試料台移動手段 30 は、X 軸ステージ 31、Y 軸ステージ 32、Z 軸ステージ 33、 θ 軸ステージ 34（回転用ステージ）から構成されており、分析試料 W は θ 軸ステージに配置されている。吸引手段 40 はエジェクタ 41 に接続されており、吸引口 42 が開口 11 の近傍に配置されている。また、吸引手段 40 は、非密閉系チャンバー 10 内に生成される分析試料エアロゾルを吸引して、その分析を行うための ICP 分析装置 50 に連結されている。図 1 中の G はチャンバー用不活性ガスを示しており、矢印箇所より導入されるようになっている。

[0032] 第一実施形態で説明した、レーザーアブレーション ICP 分析装置を用いて、基板の分析を行った。分析対象としては、0.1 ppb 標準溶液（含有元素 Fe、Cu、Pb、Na）をシリコンウェーハ基板の表面に、5 μ L 滴下し、そのシリコンウェーハ基板を自然乾燥したものをを用いた。

[0033] また、非密閉系チャンバーとしては、内径 50 mm、高さ 20 mm のアルミニウム製の円柱状筒体を用い、円柱状筒体の底部には直径 10 mm の開口があり、その反対の上部には石英製のガラス窓を配置している。また、この非密閉系チャンバーには、チャンバー用不活性ガスを供給するガス供給装置と、非密閉系チャンバー内に吸引口を備えたエジェクタとが取り付けられている。また、このエジェクタは、吸引したガスの ICP 分析が行えるように、ICP 分析装置（アジレント・テクノロジー(株)製モデル 8900）に接続されている。

[0034] 分析対象のシリコンウェーハ基板を、試料移動手段（X-Y-Z- θ ステ

ージ)に配置した後、シリコンウェーハ基板を移動させ、非密閉系チャンバーの底面から1mmの間隙のある状態に配置した。このとき非密閉系チャンバーの開口は、シリコンウェーハに標準溶液を滴下した部分の約5mm横に位置するようにした。

[0035] そして、非密閉系チャンバー内に、チャンバー用不活性ガスとしてのアルゴンガスを1L/minの流量で供給し、チャンバー用不活性ガスであるアルゴンガスで充満させた状態にし、エジェクタにアルゴンガスを導入し、非密閉系チャンバーから0.8L/minで分析試料エアロゾルを含むアルゴンガスを吸引した。エジェクタの吸引口は、レーザー照射がされる開口の近傍に配置させた。その後、非密閉系チャンバーの上方に配置したレーザーアブレーション器によりレーザーを照射しながら、試料を滴下した方向に、試料移動手段によりシリコンウェーハ基板を動かしながら分析した。レーザー条件は、レーザー周波数257nm、レーザー照射周波数10,000Hz、レーザービーム径13μmとした。

[0036] 図2には、レーザー照射した際のICP分析装置より得られた測定データを示す。図2に示す4つのグラフは、上から順番にNa、Cu、Fe、Pbの測定データで、縦軸が信号強度、横軸が時間である。標準溶液を滴下し乾燥した部分がレーザー照射されると、標準溶液に含まれる各元素についてシャープなピークが検出されることが判明した。

[0037] 第二実施形態：第二実施形態では、分析試料としてのウェーハ基板の外周端部をレーザーアブレーションICP分析する場合について説明する。図3に、第二実施形態のレーザーアブレーションICP分析装置の概略断面図を示す。

[0038] 図3のレーザーアブレーションICP分析装置では、分析試料W(ウェーハ基板)が基板用載置板60に載置されている点が第一実施形態と異なる。そして、これ以外の装置構成は第一実施形態と同様である。

[0039] この第二実施形態の試料移動手段30には、サポート部材61に支持された基板用載置板60が設置されており、この基板用載置板60の上面と、θ

軸ステージ34の上面とが面一となっている。この基板用載置板60の形態は、 θ 軸ステージが挿入できる穴を備えたドーナツ型で、その外径は分析試料W（ウェーハ基板）の外径よりも大きくなっている。そして、この第二実施形態では、基板用載置板の上に載置された分析試料Wを試料移動手段により移動することで、分析試料W（ウェーハ基板）の外周端部が非密閉系チャンバー10の開口11に位置させる。このような状態で、非密閉系チャンバー内にチャンバー用不活性ガスを供給し、チャンバー用不活性ガスの一部が開口から漏出するようにして、開口に露出した分析試料Wの外周端部にレーザー照射をして分析試料エアロゾルを生成させる。この分析試料エアロゾルをエジェクタ41に接続された吸引手段40により回収されて、ICP分析装置50により分析される。

[0040] 第三実施形態：第三実施形態では、分析試料としてのウェーハ基板の外周端部をレーザーアブレーションICP分析する場合であって、第二実施形態とは異なる非密閉系チャンバーを用いる場合について説明する。図4に、第三実施形態のレーザーアブレーションICP分析装置の概略断面図を示す。

[0041] 図4のレーザーアブレーションICP分析装置では、分析試料W（ウェーハ基板）が非密閉系チャンバー10の基板挿入部13に挿入されている点が第二実施形態と異なる。そして、これ以外の装置構成は第二実施形態と基本的に同様である。

[0042] この第三実施形態の非密閉系チャンバー10は、分析試料W（ウェーハ基板）を挿入するための基板挿入部13が設けられており、この基板挿入部13には挿入された分析試料W（ウェーハ基板）の外周端部を露出するための開口11が設けられている。この第三実施形態では、試料移動手段31に配置された分析試料W（ウェーハ基板）を移動することで、分析試料W（ウェーハ基板）を非密閉系チャンバー10の基板挿入部13に非接触の状態で挿入し、外周端部が基板挿入部13の開口11に露出するように位置させる。このような状態で、非密閉系チャンバー内にチャンバー用不活性ガスを供給し、チャンバー用不活性ガスの一部が開口から漏出するようにして、開口に

露出した分析試料Wの外周端部にレーザー照射をして分析試料エアロゾルを生成させる。この分析試料エアロゾルをエジェクタ41に接続された吸引手段40により回収されて、ICP分析装置50により分析される。

[0043] 次に、第二実施形態で説明したレーザーアブレーションICP分析装置を用いてシリコンウェーハ基板の外周端部の分析について説明する。

[0044] 分析対象としてのシリコンウェーハ基板は直径12インチ、厚さ775 μ mのものを用いた。基板用載置板としては、純度5NのAl製の直径400mm、厚さ2mmのものを使用した。非密閉系チャンバー、アルゴンガスの供給、エジェクタでの吸引などの条件は、上記第一実施形態での分析条件と同様とした。

[0045] 外周端部の分析としては、汚染した外周端部にレーザー照射をして汚染物を除去し、汚染物が除去された外周端部に標準液を2か所滴下し、その外周端部を分析することで行った。汚染物除去後の分析対象としては、10ppb標準溶液（含有元素V、Mn、Fe、Cu、Rb、Ag、Cs、Pb）をシリコンウェーハ基板の外周端部の2か所に、1 μ L滴下し、その外周端部を分析した。

[0046] 外周端部の汚染物除去は、外周端部にレーザー照射を複数回行った。この汚染物除去のレーザー照射の際は、 θ 軸ステージを0.25mm/secで回転させ、外周端部の約0.25mmの部分の汚染物を除去した。図5には、外周端部の汚染物除去のための1回目のレーザー照射した際のICP分析装置より得られた測定データを示す。図5に示す9つのグラフは、上段の左からSi、V、Mn、中段の左からFe、Cu、Rb、下段の左からAg、Cs、Pbの測定データで、縦軸が信号強度、横軸が時間である。図5の測定データより、外周端部に汚染物が存在することが確認できた。このような汚染物除去のレーザー照射を外周端部の同一箇所に行った。図6には7回目のレーザー照射した際のICP分析装置より得られた測定データを示す。7回目のレーザー照射により汚染物がほぼ除去された。

[0047] 合計7回の汚染物除去のレーザー照射を行った外周端部の2か所に、10

p p b標準溶液（含有元素V、Mn、Fe、Cu、Rb、Ag、Cs、Pb）を、1 μ L滴下し、自然乾燥後、その外周端部を同様に分析した。図7にその測定データを示す。図7の上段のV、Mn、中段のFe、Cu、Rb、下段のAg、Cs、Pbの測定データを見るとわかるように、滴下した2か所の部分で標準溶液の各元素のピークが出現していることが判明した。

産業上の利用可能性

[0048] 本発明のレーザーアブレーションICP分析方法によれば、高感度な分析精度を維持しつつ、迅速な分析処理が可能となる。また、非密閉系チャンバーを分析試料の表面に近接することで分析できるので、分析試料の形状や大きさに制限されることが少なく、高感度の分析精度で、迅速な分析処理を行うことができる。

符号の説明

- [0049] 10 非密閉系チャンバー
- 11 開口
 - 12 ガラス窓
 - 13 基板挿入部
 - 20 レーザー照射手段
 - 30 試料台移動手段
 - 31 X軸ステージ
 - 32 Y軸ステージ
 - 33 Z軸ステージ
 - 34 θ 軸ステージ
 - 40 吸引手段
 - 41 エジェクタ
 - 42 吸引口
 - 50 ICP分析装置
 - 60 基板用載置板
 - 61 サポート部材

W 分析試料
G チャンバー用不活性ガス
L レーザー光
A r アルゴンガス

請求の範囲

- [請求項1] 分析試料にレーザー光を照射し、分析試料を微粒子化した分析試料エアロゾルを生成し、分析試料エアロゾルを回収して誘導結合プラズマ質量分析するレーザーアブレーション ICP 分析方法において、
- 分析試料の一部を露出するための開口と、開口に露出した分析試料にレーザー光を照射するための石英製のガラス窓とを備える非密閉系チャンバーを、分析試料と非接触の状態で近接して配置し、
- アルゴンガスまたはアルゴンとヘリウムの混合ガスからなるチャンバー用不活性ガスを、非密閉系チャンバーに導入して非密閉系チャンバー内をチャンバー用不活性ガスの雰囲気にするとともに開口からチャンバー用不活性ガスが漏出する状態にし、
- 開口に露出した分析試料に向けてレーザー光を照射することにより分析試料エアロゾルを生成し、
- エジェクタ、ネブライザー又は真空ポンプの吸引により、分析試料エアロゾルをチャンバー用不活性ガスとともに非密閉系チャンバー内から排出して誘導結合プラズマ質量分析することを特徴とするレーザーアブレーション ICP 分析方法。
- [請求項2] エジェクタ、ネブライザー又は真空ポンプの吸引の吸引量を、非密閉系チャンバーに導入するチャンバー用不活性ガスの導入量より小さくする請求項1に記載するレーザーアブレーション ICP 分析方法。
- [請求項3] 請求項1または2のいずれかに記載された分析方法に用いられ、分析試料を配置して分析試料を移動させる試料移動手段と、分析試料にレーザー光を照射するレーザー照射手段と、 ICP 分析手段と、を備えるレーザーアブレーション ICP 分析装置において、
- 開口が設けられた底板と、開口の上方位置に石英製のガラス窓とを備える非密閉系チャンバーと、
- 非密閉系チャンバー内空間を吸引するためのエジェクタ、ネブライザー又は真空ポンプのいずれかに接続された吸引手段と、

非密閉系チャンバーに、アルゴンガスまたはアルゴンとヘリウムの混合ガスからなるチャンバー用不活性ガスを供給するガス供給手段と、が備えられており、

レーザー照射手段は、非密閉系チャンバーのガラス窓を通過して開口の中心位置にレーザー光を照射可能となっており、

吸引手段の吸引口が、レーザー照射位置の近傍に配置されていることを特徴とするレーザーアブレーション ICP 分析装置。

[請求項4]

請求項 1 または 2 のいずれかに記載された分析方法に用いられ、分析試料が基板で、基板の外周端部を分析するためのものであり、分析試料を配置して分析試料を移動させる試料移動手段と、分析試料にレーザー光を照射するレーザー照射手段と、 ICP 分析手段と、を備えるレーザーアブレーション ICP 分析装置において、

開口が設けられた底板と、開口の上方位置に石英製のガラス窓とを備える非密閉系チャンバーと、

分析試料である基板の外周端部を載置するための基板用載置板が試料移動手段に備えられており、

非密閉系チャンバー内空間を吸引するためのエジェクタ、ネブライザー又は真空ポンプのいずれかに接続された吸引手段と、

非密閉系チャンバーに、アルゴンガスまたはアルゴンとヘリウムの混合ガスからなるチャンバー用不活性ガスを供給するガス供給手段と、が備えられており、

レーザー照射手段は、非密閉系チャンバーのガラス窓を通過して開口の中心位置にレーザー光を照射可能となっており、

吸引手段の吸引口が、レーザー照射位置の近傍に配置されていることを特徴とするレーザーアブレーション ICP 分析装置。

[請求項5]

請求項 1 または 2 のいずれかに記載された分析方法に用いられ、分析試料が基板で、基板の外周端部を分析するためのものであり、分析試料を配置して分析試料を移動させる試料移動手段と、分析試料

にレーザー光を照射するレーザー照射手段と、ＩＣＰ分析手段と、を備えるレーザーアブレーションＩＣＰ分析装置において、

分析試料である基板を水平移動させることで、非接触の状態で基板を挿入でき、挿入された基板の外周端部を露出できる開口を有する基板挿入部と、開口から露出した基板の外周端部にレーザー光を照射するための石英製のガラス窓とを備える非密閉系チャンバーと、

非密閉系チャンバー内空間を吸引するためのエジェクタ、ネブライザー又は真空ポンプもいずれかに接続された吸引手段と、

非密閉系チャンバーに、アルゴンガスまたはアルゴンとヘリウムの混合ガスからなるチャンバー用不活性ガスを供給するガス供給手段と、が備えられており、

レーザー照射手段は、非密閉系チャンバーのガラス窓を通過して開口から露出した基板の外周端部にレーザー光を照射可能となっており、

吸引手段の吸引口が、レーザー照射位置の近傍に配置されていることを特徴とするレーザーアブレーションＩＣＰ分析装置。